HAL
open science

Formation de l'interface Fe/SrTiO (001) : propriétés électroniques et structurales

Pierre Catrou

▶ **To cite this version:**

Pierre Catrou. Formation de l'interface Fe/SrTiO (001) : propriétés électroniques et structurales. Autre [cond-mat.other]. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S056 . tel-02053585

HAL Id: tel-02053585

https://theses.hal.science/tel-02053585v1

Submitted on 1 Mar 2019

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Physique

Par
Pierre CATROU

Formation de l'interface $Fe/SrTiO_3(001)$: propriétés électroniques et structurales

Thèse présentée et soutenue à Rennes le 26 novembre 2018
Unité de recherche : UMR 6251 IPR
Institut de Physique de Rennes, Département Matériaux Nanosciences

Composition du Jury :

Président :	Massimiliano MARANGOLO	Professeur, INSP Paris, Sorbonne Université
Rapporteurs :	Andrés F. SANTANDER-SYRO	Maitre de conférences, HDR, CSNSM, Université Paris Sud
	Nick BARRETT	Directeur de Recherche, LENSIS, CEA Saclay
Examinateurs :	Marie-Paule BESLAND	Directrice de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
	Bruno LÉPINE	Ingénieur de Recherche, IPR, Université de Rennes 1
Dir. de thèse :	Philippe SCHIEFFER	Professeur, IPR, Université de Rennes 1

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Nick Barrett et Andrés Santander-Syro d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Marie-Paule Besland, Massimiliano Marangolo et Bruno Lépine d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie également les deux personnes ayant été au poste de directeur de l'institut de Physique de Rennes au cours de ma thèse, Jean-Pierre Landesman et Jean-Christophe Sangleboeuf, de m'avoir accueilli au sein de leur structure, ainsi que Pascal Turban et Denis Morineau pour m'avoir accueilli au sein du département matériaux-nanosciences.

Je souhaite particulièrement remercier Philippe Schieffer, mon directeur de thèse, qui m'a fait bénéficier d'un excellent encadrement, et dont la passion pour la science est communicative et enthousiasmante. Je le remercie de sa patience et de la disponibilité sans faille dont il a fait preuve. Je remercie chaudement Bruno Lépine, qui a grandement participé à mon encadrement, et qui m'a également formé à l'Ultra-Vide. Il fut un soutien d'une rare qualité tout au long de ces trois années.

Je remercie également Pascal Turban, ainsi que Sylvain Tricot, qui se sont toujours rendus disponibles pour moi au cours de ma thèse, et qui m'ont apporté leur savoir et compétences à de nombreuses reprises.

Je tiens à remercier Arnaud Le Pottier pour son travail sur les dispositifs Ultra-Vide, sans quoi je n'aurais pu réaliser mon travail de thèse, Ludovic Frein, Steve Bouhier et Elfrich, ainsi que Guy Pécheul Pour la partie technique.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe de physique des surfaces, Sophie, Francine, Soraya, Jean-Christophe, Gabriel, Sylvain, Pascal, ainsi que les théoriciens, Didier, Sergio, Aziz et Alain G. pour les cafés, les discussions et autres partagés entre autres dans la salle « café ». Je remercie aussi en ce sens Denis, qui fut d'ailleurs le premier à m'accueillir lors de mon stage de master 1.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide pour les enseignements, en particulier Jean-René Thébault pour les TP, Gabriel Delhaye, Alain Gellé, Sophie Carles et Roman Bertoni.

Je remercie également toutes les personnes du couloir du bâtiment 11E, pour toutes les discussions intéressantes lors des pauses, Bruno B., Valérie, Véronique, Sylvie, Gilles, Ainsi qu'Alain M., qui fréquente assidument la salle « café » et également Laurent. Je remercie aussi Yvonnig, qui m'a accueilli très chaleureusement.

Je tiens également à remercier Damien et Simon, pour tous les moments passés ensemble durant ces trois années. Je remercie également les deux thésards de l'équipe Merwann et Jules et leur souhaite une bonne continuation pour la suite. Je remercie également tous les autres doctorants avec qui j'ai passé des bons moments, les collègues

représentants des doctorants avec moi Tanguy et Benjamin, et tous les autres, Olivier, Lucas, Nadia, Charlène, Ilham, Julien, Corentin, Theany, Serge, Lodovico, Rodrigo, Alexia, ainsi que les post-doctorants Enora, Adrien et Akihiro.

Merci également aux amis du master physique, Guillaume, Vivien, Romain, Yogen, pour les bons moments, les soirées passées et à venir.

Je remercie aussi les enseignants de la L3 physique de l'UBS, qui m'ont donné l'envie de me consacrer à la physique, et les enseignants du master de physique qui m'ont donné l'envie de continuer.

Je remercie mes parents, Ainsi que mes frères et sœur, André, Xavier, Anna et Gabriel, pour avoir été d'un soutien précieux durant ces trois années. Je remercie également tous mes amis, du groupe, du bagad et tous les autres pour les bons moments passés lors de ces trois années, qui peuvent être une respiration agréable en des temps difficiles.

Résumé

Les oxydes de métaux de transition sont prometteurs pour de nombreuses applications technologique, reposant en partie sur le développement de dispositifs nécessitant de les contacter avec des métaux. Ce travail de thèse, basé principalement sur la spectroscopie de photoélectrons, porte sur une étude détaillée de l'interface Fe/$SrTiO_3$ réalisée à température ambiante, dans laquelle nous nous sommes intéressés en particulier aux propriétés structurales et électroniques. Nous mettons en évidence une réaction du métal avec le substrat lors de la formation de l'interface qui se manifeste par la présence de titane réduit à l'interface, que nous associons à la présence de lacunes d'oxygène à l'interface Fe/$SrTiO_3$. Alors que la hauteur de barrière Schottky attendue pour une jonction abrupte Fe/$SrTiO_3$(001) est d'environ 1 eV pour les électrons, nous montrons que la présence des lacunes d'oxygène à l'interface abaisse cette hauteur à environ 0,05 eV. La création de lacunes d'oxygène lors du dépôt de fractions de monocouche de fer sur le $SrTiO_3$ conduit aussi à une métallisation de la surface de l'oxyde. Ce mécanisme est relié à la création d'états donneurs chargés positivement associés aux lacunes d'oxygène. Pour déterminer le profil de bande dans le substrat nous avons résolu l'équation de Poisson à une dimension dans une approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité modifiée, en tenant compte de la couche d'accumulation d'électrons. Confrontant ces calculs avec nos résultats de photoémission nous trouvons que le potentiel de surface présente des inhomogénéités spatiales parallèlement à la surface.

Abstract

Transition metal oxides are promising for many technological applications, especially based on the development of devices requiring contacting these oxides with metals. This thesis work, mainly based on photoemission spectroscopy, is a detailed study of the Fe/$SrTiO_3$ interface grown at room temperature in which we focus in particular on structural and electronic properties. We demonstrate that the metal reacts with the substrate during the formation of the interface which results in the presence of reduced titanium at the interface. We associate this reduction of titanium with the presence of oxygen vacancies at the Fe/$SrTiO_3$ interface. While the expected Schottky barrier height for a Fe/$SrTiO_3$(001) abrupt junction is about 1 eV for electrons, we show that the presence of oxygen vacancies at the interface lowers this Schottky barrier height to about 0.05 eV. The creation of oxygen vacancies during the deposition of fractions of iron monolayer on $SrTiO_3$ also leads to the metallization of the oxide's surface. This mechanism is related to the creation of positively charged donor states associated with oxygen vacancies during deposition. To determine the band profile in the substrate, we solved the one-dimensional Poisson equation in a modified approach of the density functional theory taking into account the electron accumulation layer. By comparing these calculations with our photoemission results, we find that the surface potential has spatial inhomogeneities parallel to the surface.

Table des Matières

Introduction **5**

Chapitre I : Généralités **9**

I.1 Propriétés générales des solides utilisés 9

I.1.1 Le titanate de strontium $SrTiO_3$(001) 9

I.1.2 Le fer métallique et l'oxyde de fer FeO 10

I.2 Mode de croissance des couches minces 11

I.3 L'environnement Ultra-Vide 14

I.3.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE) 15

I.3.2 Conditions de dépôt du fer 15

I.4 Techniques expérimentales 16

I.4.1 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) 16

I.4.2 Diffraction de photoélectrons (XPD) 24

Chapitre II : Procédé de préparation de la surface de $SrTiO_3$ **26**

II.1 Introduction 26

II.2 Protocole de préparation de $SrTiO_3$(001) 27

II.3 Analyse par microscopie à force atomique 28

II.3.1 Substrats dopé au niobium 28

II.3.2 Substrats non-dopés 29

II.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons 30

II.4.1 Pollution au carbone 31

II.4.2 Niveau de cœur du titane : Ti2p 32

II.4.3 Niveau de cœur du strontium : Sr3d 33

II.4.4 Niveau de cœur de l'oxygène : O1s 37

II.5 Analyse par diffraction d'électrons 39

II.6 Conclusion sur la préparation des surfaces 41

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques de l'interface Fe/$SrTiO_3$.. 42

III.1 Motivations 42
III.2 Fe/$SrTiO_3$: résultats de la littérature 43
III.3 Propriétés cristallines des films de fer sur $SrTiO_3$ 46
III.3.1 Analyse par diffraction d'électrons 46
III.3.2 Analyse par diffraction de rayons X 48
III.3.3 Analyse par diffraction de photoélectrons 52
III.4 Morphologie des films de fer 56
III.4.1 Analyse par microscopie à effet tunnel 56
III.4.2 Analyse par photoémission 58
III.5 Réactivité à l'interface Fe/$SrTiO_3$ 62
III.5.1 Procédure expérimentale 62
III.5.2 Réactivité du film de fer 62
III.5.3 Réactivité du substrat 64
III.6 Conclusion sur la physico-chimie à l'interface 73

Chapitre IV : Barrières Schottky Fe/$SrTiO_3$ 75

IV.1 Motivations 75
IV.2 Les jonctions métaux sur semi-conducteurs 75
IV.2.1 Modèle de Schottky-Mott 76
IV.2.2 Ancrage du niveau de Fermi 77
IV.2.3 États d'interface 79
IV.3 Jonction métaux/$SrTiO_3$ 80
IV.3.1 Étapes de formation de la barrière Schottky 81
IV.3.2 Barrière Schottky des jonctions métaux/$SrTiO_3$ 83
IV.3.3 Mesures expérimentales sur des jonctions métaux/$SrTiO_3$ 84
IV.4 Méthodes expérimentales 86
IV.4.1 Méthode de mesure de hauteur de barrière Schottky par photoémission 86
IV.4.2 Effets de charges 90
IV.4.3 Effet de photovoltage 92
IV.5 Barrière Schottky dans la jonction Fe/$SrTiO_3$ 93
IV.5.1 Mesure par photoémission 93

IV.5.2 Mesures de transport 95
IV.6 Lacunes d'oxygène à l'interface Fe/$SrTiO_3$ 96
IV.6.1 Modification de la hauteur de barrière Schottky induite par la présence de lacunes d'oxygène 97
IV.6.2 Estimation de la quantité de lacunes à l'interface 99
IV.6.3 Impact des lacunes d'oxygène sur la hauteur de barrière 103
IV.7 Modification de la barrière Schottky Fe/$SrTiO_3$ 104
IV.8 Conclusion sur les propriétés électroniques des jonctions Fe/$SrTiO_3$ 106

Chapitre V : Métallisation de la surface de $SrTiO_3$(001) 107

V.1 Introduction 107
V.2 Équation de Poisson et permittivité diélectrique 108
V.2.1 Équation de Poisson dans un semi-conducteur 108
V.2.2 Mesure de la permittivité diélectrique relative différentielle 110
V.2.3 Régime d'appauvrissement 112
V.2.4 Régime d'accumulation 115
V.3 Théorie de l'Approximation Locale de la Densité Modifiée (MLDA) 116
V.3.1 Le modèle MLDA 116
V.3.2 Résultats des simulations MLDA 121
V.4 Inhomogénéités de potentiel de surface 124
V.5 Conclusion 128

Conclusion et perspectives 130

Annexe A : Analyse XPS du Fe2p : réalisation des spectres de références d'oxydes de fer 133

Annexe B : Tableaux rassemblant les paramètres ajustés lors de la décomposition des spectres de photoélectrons 136

Références bibliographiques 140

Introduction

L'amélioration des performances des composants en micro-électronique a longtemps été dominée par l'usage du silicium et par une réduction de la taille des composants. Cependant, si cette logique a prévalu pendant des décennies, la technologie a atteint des limites (surtout en ce qui concerne la réduction de tailles des composants) et un changement d'approche est nécessaire pour poursuivre l'extraordinaire révolution apportée par l'émergence des outils numériques. L'une de ces approches consiste à utiliser des nouveaux matériaux présentant des propriétés non encore exploitées dans des composants alternatifs. Dans ce contexte les oxydes de métaux de transition tels que le $SrTiO_3$ pourraient présenter un grand intérêt : deux voies de recherche font actuellement l'objet d'un nombre important de travaux dans ce domaine.

La première concerne l'étude du phénomène de commutation de résistance, soit la modification de la résistance de certains matériaux diélectriques de façon réversible en réponse à l'application d'un fort champ électrique externe. On l'observe dans divers oxydes de métaux de transition tels que le PCMO ($Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$), le $SrZrO_3$ dopé Cr, le $SrTiO_3$ dopé Nb, le NiO, le TiO_2 ou encore le Cu_2O [1]. Étudié à partir du début des années 1960, le phénomène de commutation de résistance fera l'objet d'un nombre conséquent de recherches durant les années 1960 et 1970, mais notamment les difficultés à expliquer et à contrôler ce phénomène ont fait décliner l'intérêt de la communauté pour ce sujet dans les années 1980 et 1990, d'autant plus que des progrès exceptionnels étaient dans le même temps accomplis sur les composants à base de Si. Un regain d'intérêt est apparu à partir des années 2000, lorsqu'on a commencé à entrevoir la fin de l'ère de la réduction de la taille des composants, et qu'il a fallu envisager le futur de la micro-électronique. De ce fait, ces matériaux présentent un grand intérêt pour ses possibles applications pour la prochaine génération de mémoires vives non-volatiles RAM (*Random Access Memory*) de type ReRAM (pour Résistance RAM), car de tels dispositifs jouissent d'une structure simple permettant d'envisager des composants avec une haute densité de cellules de mémoire. Il est également possible d'utiliser la commutation de résistance pour réaliser des dispositifs de calcul [2].

Ces dispositifs sont généralement constitués de structures isolantes ou semi-conductrices entre deux électrodes métalliques présentant une commutation de résistance lors de l'application de tensions électriques. Différentes explications du phénomène ont été à ce jour proposées, et un large éventail de systèmes a été étudié [3]. Deux types de chemins de conductions existent et caractérisent la commutation de résistance. Le premier cas fait intervenir la présence de filaments de conduction, constitués en général de défauts comme les lacunes d'oxygène, celles-ci se comportant comme des systèmes donneurs d'électrons dans le $SrTiO_3$. Dans ce cas, la rupture et la formation de filaments à proximité de l'interface avec l'électrode métallique explique l'apparition de la commutation de résistance, comme illustré sur la Figure 1(a). Dans le deuxième cas le phénomène est causé par la présence de lacunes d'oxygène ou de porteurs libres à proximité de l'interface (cf. Figure 1(b)), qui vont faire varier

la résistance de contact [1]. On constate que dans les deux cas les phénomènes interfaciaux interviennent de façon importante.

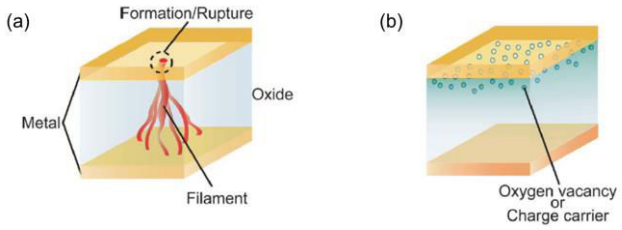

Figure 1 : Figure extraite de [1] illustrant les deux mécanismes de conduction pouvant intervenir dans les matériaux présentant une commutation de résistance. (a) Chemin de conduction induit par la présence de filaments de conduction (b) Phénomène interfacial de modification de la résistance de contact.

Les jonctions métal/$SrTiO_3$(001) dopé Nb ont été étudiées de manière intensive au cours de la dernière décennie. De récents travaux ont montré que l'effet de commutation de résistance dans des conditions de courant élevé dans un système tel que Pt/$SrTiO_3$(001) dopé Nb provient d'un mécanisme de commutation de résistance piloté par la présence de filaments de conduction [4], dont la formation est liée à la migration des ions oxygène dans le champ électrique [5]. En outre, il a été montré que les caractéristiques de commutation de résistance des jonctions à base de $SrTiO_3$ sont fortement influencées par les conditions d'élaboration des structures [6]. Cela met en évidence le rôle clé joué par les propriétés structurelles et électroniques ainsi que la morphologie interfaciale de telles interfaces dans le processus de commutation.

La deuxième voie de recherche concerne les interfaces entre oxydes polaires et non-polaires. Ces interfaces présentent des propriétés particulières comme de la supraconductivité [7], du ferromagnétisme [8] ou encore la présence d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres [9]. En particulier, ce gaz d'électrons libres suscite un grand intérêt depuis sa découverte en 2004 [9]. Deux mécanismes expliquent son apparition. Le premier est un phénomène de reconstruction électronique. La Figure 2 montre de façon schématique une interface entre le $LaAlO_3$ et le $SrTiO_3$(001) avec une terminaison TiO_2. La situation sans reconstruction est représentée en (a), et la situation après reconstruction électronique est représentée en (b). La densité de charge ρ, le champ électrique E et le potentiel électrique V sont représentés pour les deux situations. Le $LaAlO_3$ étant polaire, il est construit comme une alternance de plans chargés positivement et négativement. Le $SrTiO_3$ a, quant à lui, des plans neutres. Dans ce cas, le champ électrique sera non-nul et le potentiel électrique V divergera lorsqu'on s'éloignera de l'interface, comme schématisé sur la Figure 2(a). Pour éviter cela, le système va alors transférer 1/2 électron par maille élémentaire de $LaAlO_3$ vers le $SrTiO_3$, et dans ce cas le champ électrique va osciller autour de 0 et le potentiel électrique restera à une valeur finie, comme cela est schématisé sur la Figure 2.

Le deuxième mécanisme de formation du gaz bidimensionnel d'électrons libres réside dans la présence de lacunes d'oxygène à l'interface entre les deux oxydes. Cependant, leur présence dépend des conditions de dépôt, notamment de la pression partielle d'oxygène, comme cela est développé dans la référence [11].

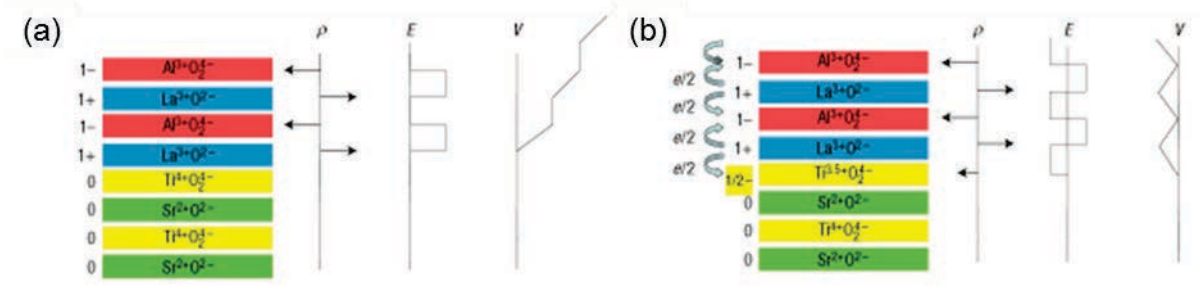

Figure 2 : Schéma extrait de [10] montrant une interface $LaAlO_3$(001)/$SrTiO_3$(001) terminé TiO_2 et la densité de charge ρ, le champ électrique E et le potentiel électrique V associés (a) pour une interface abrupte (b) après reconstruction électronique.

Ce gaz d'électrons possède des propriétés remarquables, il a en particulier une densité d'électrons de ~10^{12} à 10^{14}/cm^2 (en l'absence de lacunes d'oxygène) [12] et une mobilité électronique qui peut atteindre ~10^4cm^2.V^{-1}.s^{-1} [9] à basse température. Au regard de ces propriétés, ces matériaux offrent des possibilités de développement pour des dispositifs électroniques de taille nanométrique à fort potentiel applicatif [13]. Il est donc essentiel de contrôler les propriétés physiques et en particulier la conductivité électrique du gaz d'électrons à deux dimensions. L'opération de base pour commuter les états électriques du canal conducteur consiste à appliquer une tension de grille entre le $SrTiO_3$ et un contact métallique formé avec $LaAlO_3$. Plusieurs travaux récents ont montré que le métal utilisé pour l'électrode de grille affecte fortement les propriétés électroniques du système $LaAlO_3$/$SrTiO_3$ [14–17]. Le travail de sortie du métal déposé et l'enthalpie de formation de l'oxyde métallique apparaissent comme des paramètres clés pour le contrôle des propriétés électroniques de ce type de système.

Dans les deux situations, il apparaît primordial d'avoir une compréhension fine de la formation des interfaces métaux/$SrTiO_3$. Cependant, nous n'avons trouvé que peu de travaux concernant cet aspect dans la littérature (les résultats expérimentaux et théoriques existant sur le sujet seront discutés dans le Chapitre III). Mon projet de thèse vise à pallier le manque de connaissance sur ces interfaces. Il a pour objet l'étude détaillée des propriétés électroniques et structurales de l'interface Fe/$SrTiO_3$. Une autre motivation qui nous a conduits à étudier la structure Fe/$SrTiO_3$ c'est que ce système pourrait présenter un intérêt pour des applications dans le domaine de la magnétotronique à travers l'exploitation des couplages magnéto-élastiques ou magnéto-électriques à l'interface. De tels couplages sont observés dans des structures multiferroïques extrinsèques telles que les systèmes métaux ferromagnétiques/$BaTiO_3$(001) [18–24] (le $BaTiO_3$ est un matériau ferroélectrique à température ambiante). Ces systèmes appartiennent à la classe des matériaux qui possèdent simultanément plusieurs propriétés ferroïques telles que le ferromagnétisme et la ferroélectricité avec les propriétés de couplage entre le matériau ferroélectrique et le matériau ferromagnétique qui peuvent dépendre, par exemple, de la température ou de la mise en forme et de la qualité/état structural des matériaux [25]. Le $SrTiO_3$ ne présente pas naturellement de propriétés ferroélectriques à température ambiante. L'idée ici est de modifier les propriétés structurales et électroniques de l'interface Fe/$SrTiO_3$ en modulant la distribution des lacunes d'oxygène à l'interface par l'application d'un champ électrique afin de modifier l'anisotropie

magnétique de la couche de fer par couplage magnéto-élastique ou magnéto-électronique. Ce type de recherche nécessite de connaitre en détail les propriétés d'interface ce qui est le but de la présente étude. Nous pensons que le système Fe/$SrTiO_3$ peut servir de système modèle pour étudier l'impact des lacunes d'oxygène sur les propriétés magnétiques d'interfaces de systèmes métaux ferromagnétiques/pérovskites. Faute de temps, cette partie du projet n'a pu être abordée au cours de la thèse.

Ma thèse s'est déroulée à l'Institut de Physique de Rennes, au sein de l'axe « Surfaces et Interfaces » du département « Matériaux – Nanosciences ». Une partie des activités de recherche de cette équipe est consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques et électroniques aux interfaces, notamment dans les oxydes, thématique développée dans les thèses de J.C. Le Breton [26] et T. Jaouen [27], qui ont étudié en détail la formation d'interfaces MgO/GaAs(001) et MgO/Ag(001) respectivement. Mon travail a permis d'élargir le champ de recherche exploré par l'équipe sur les interfaces métaux/oxydes en m'intéressant à l'oxyde complexe $SrTiO_3$.

Mon manuscrit de thèse comprend 5 chapitres. Le chapitre I introduira les notions essentielles à la compréhension de ce travail de thèse. Il expose des généralités sur les matériaux utilisés, des notions théoriques sur la croissance de couches minces, ainsi que la description du principe des différentes techniques expérimentales utilisées dans cette thèse. Le chapitre II exposera l'étude expérimentale de l'influence du protocole de préparation des surfaces de $SrTiO_3$(001) sur la qualité de celles-ci. Cette étude nous a permis d'avoir une bonne maîtrise de la qualité des surfaces. Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sur les interfaces Fe/$SrTiO_3$(001) :

- Dans le chapitre III, nous exposerons l'étude expérimentale de la croissance épitaxiale des films de fer sur le substrat de $SrTiO_3$ et des propriétés physico-chimiques de l'interface Fe/$SrTiO_3$(001). Cette étude nous a permis de montrer qu'une réduction du substrat est induite par le dépôt du métal. Ce fait a des conséquences très importantes sur les propriétés électroniques du système.

- Nous détaillerons dans le chapitre IV les propriétés électroniques de la jonction Schottky Fe/$SrTiO_3$(001), et comparerons nos résultats à ceux de la littérature. Nous verrons que la réduction du substrat a un rôle majeur sur la hauteur de barrière Schottky. La présence de lacunes d'oxygène conduit à rendre le contact ohmique pour les jonctions de type n.

- Enfin, nous avons observé que le dépôt de fractions de monocouche de fer menait à une métallisation de la surface du $SrTiO_3$(001), une couche d'électrons se formant à la surface du $SrTiO_3$(001). Nous étudierons en détail dans le chapitre V les propriétés de la couche d'accumulation d'électrons en croisant les résultats de photoémission avec des profils de bande issus de la résolution de l'équation de Poisson à une dimension dans le cadre d'un modèle modifié de densité d'états électroniques locaux (MLDA, pour *Modified Local Density of State*). L'analyse des résultats expérimentaux suggèrent que cette couche d'accumulation d'électrons est soumise à des inhomogénéités latérales de potentiel.

Chapitre I : Généralités

Ce chapitre a pour but d'introduire les notions essentielles à la compréhension de ce manuscrit. Nous présenterons les propriétés des matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse, les éléments théoriques liés à la croissance de matériaux solides sous ultra vide, ainsi que les principes de bases des techniques expérimentales utilisées.

I.1 Propriétés générales des solides utilisés

I.1.1 Le titanate de strontium $SrTiO_3$(001)

Le titanate de strontium, de formule $SrTiO_3$ est un oxyde de structure type pérovskite dont la maille à température ambiante est cubique simple et son paramètre de maille a_{STO} est de 3,905 Å. On peut représenter sa maille élémentaire comme sur la Figure I-1. L'ion Ti^{4+} se trouve au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par 6 ions O^{2-}, tandis que les ions Sr^{2+} se trouvent aux sommets du cube.

Le $SrTiO_3$ est constitué d'une alternance de plans neutres SrO et TiO_2 dans la direction [001]. Les substrats de $SrTiO_3$(001) clivés sous vide présentent des surfaces constituées de terminaisons partiellement SrO et partiellement TiO_2 [28]. Il est néanmoins possible d'obtenir des terminaisons uniquement TiO_2 (cf. Chapitre II) ou SrO [29,30].

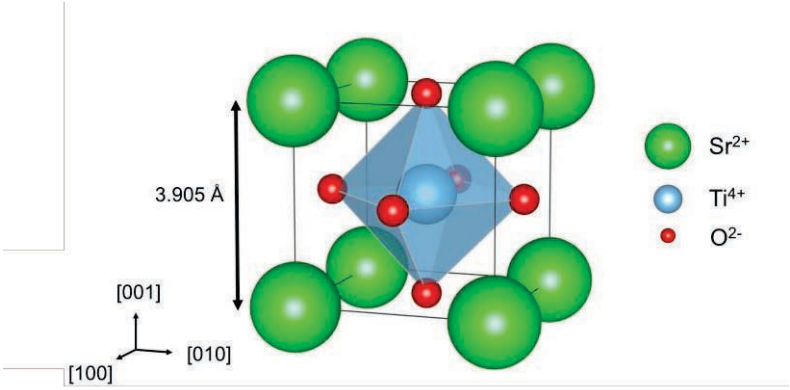

Figure I-1 : Schéma représentant la maille élémentaire cubique simple du $SrTiO_3$ à température ambiante.

Le $SrTiO_3$ est un matériau isolant, avec une bande interdite indirecte de 3,25 eV [31]. Il est possible de le doper avec des électrons (dopage *n*) en remplaçant des cations Ti^{4+} par des cations Nb^{5+} comme cela sera le cas dans notre étude lorsque les substrats sont dopés *n*, ou en remplaçant des cations Sr^{2+} par des cations La^{3+}. Une sous stœchiométrie en oxygène du $SrTiO_3$ a également pour effet de doper *n* ce matériau [32,33]. Nous détaillerons les propriétés des lacunes d'oxygène et la littérature à ce sujet dans le chapitre IV. Il est également possible de doper *p* cet oxyde en remplaçant des cations Ti^{4+} par des cations Fe^{3+} [34]. Les bandes de

valence et de conduction du $SrTiO_3$ sont respectivement constituées des orbitales 2p de l'oxygène et des orbitales 3d du titane. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé des substrats non-dopés, dopés fer et dopés nobium, fournis par le fabricant SurfaceNet. Les taux de dopages sont spécifiés en pourcentage massique (%m). Les substrats dopés fer (dopage *p*) avaient un taux de dopage de 0,022%m, correspondant à une densité de fer dans le $SrTiO_3$ de $1{,}21.10^{19}$ /cm³. Cependant, les substrats dopés *p* ont une conduction très mauvaise à température ambiante, et par conséquent présentent des effets de charge lors de leur étude par photoémission [35,36]. Pour les échantillons dopés *n*, les différents types de dopage au Nb utilisés au cours de ce travail sont détaillés dans le Tableau I-1.

pourcentage massique de niobium (%m)	densité de niobium dans le $SrTiO_3$ (cm^{-3})
0,5	$1{,}66.10^{20}$
0,028	$9{,}29.10^{18}$
0,02	$6{,}63.10^{18}$
0,015	$4{,}97.10^{18}$

Tableau I-1 : Taux de dopage des différents types de substrats dopés nobium utilisés au cours de ce travail.

I.1.2 Le fer métallique et l'oxyde de fer FeO

Le fer est un métal de transition cristallin dont la maille à température ambiante est cubique centrée (phase α) au paramètre de maille a_{Fe} de 2,8664 Å (cf. Figure I-2). Puisque la structure cristalline du fer comporte un plan d'atome intermédiaire, l'épaisseur d'une monocouche atomique de fer orienté (001) sera de ~1,43 Å. La densité surfacique d'atomes de fer dans ce cas est de $1{,}22.10^{15}$ Fe/cm².

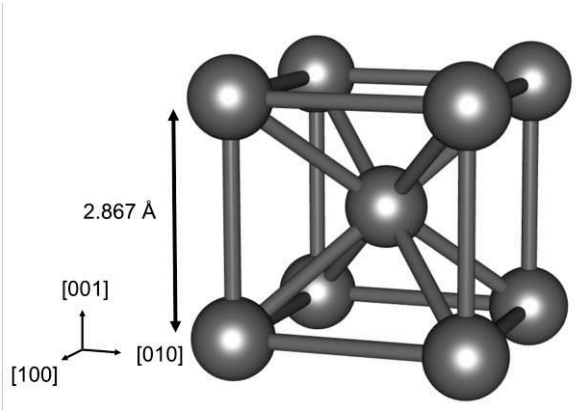

Figure I-2 : Schéma représentant la maille cubique centrée du fer dans laquelle il se trouve à température ambiante.

Le fer est un élément à valence mixte, il peut exister sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+}. Plusieurs formes d'oxydes de fer peuvent ainsi être observées. L'oxyde de fer observé au cours de ce travail est le FeO (Wüstite). Dans cet oxyde, le fer est présent sous sa forme Fe^{2+}. Il cristallise dans une maille cubique face centrée de structure type NaCl avec un paramètre de maille de ~4,3 Å [37].

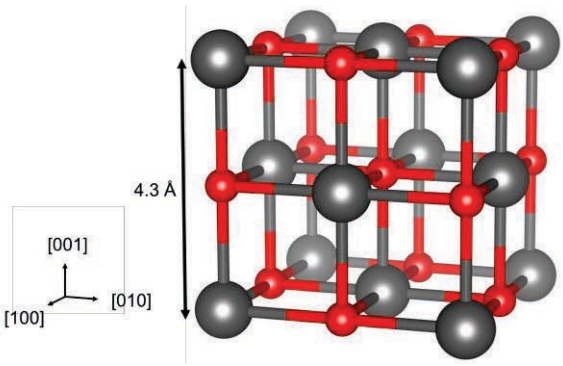

Figure I-3 : Schéma représentant la maille cubique de structure type NaCl du FeO. Les atomes rouges (les plus petits) représentent les atomes O et les atomes gris ceux de fer.

Les autres oxydes de fer les plus courants sont le Fe_2O_3 (le fer est alors sous sa forme Fe^{3+}) et le Fe_3O_4, qui contient des cations Fe^{2+} et Fe^{3+}.

I.2 Mode de croissance des couches minces

Nous allons détailler dans cette partie différents aspects relatifs à la croissance épitaxiale de couches minces sur un substrat monocristallin, pour ensuite introduire le modèle thermodynamique de croissance de métaux sur oxydes réductibles proposé par Hu *et al.* [38].

La croissance est dite épitaxiale lorsque l'orientation cristalline du film monocristallin et celle du substrat sont reliées par ce qu'on appelle une relation d'épitaxie. Dans le cas de la croissance d'une couche mince de même nature que le substrat, on parle d'homoépitaxie, tandis que dans le cas de la croissance d'une couche mince de nature différente du substrat on parle d'hétéroépitaxie. Dans ce cas, le paramètre de maille du film peut être différent de celui du substrat. Le désaccord paramétrique Δ_d est défini comme :

$$\Delta_d = \frac{a_{film} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \qquad (1)$$

Lorsque le substrat et le film ont tous deux une symétrie cubique, la relation d'épitaxie la plus simple est cube sur cube. Parfois, le film prend une autre orientation afin de réduire le désaccord paramétrique. Ainsi, celui-ci est de -27% si le fer croît sur le $SrTiO_3$ cube sur cube, et est de +4% si la maille de fer tourne de 45°. On considère en effet dans ce cas le désaccord de maille entre la direction [100] du $SrTiO_3$ et la direction [110] du fer.

Trois modes de croissance de films minces sont possibles [39] : Frank-Van der Merwe (FM) soit 1D ou couche par couche, Volmer Weber (VW), soit 3D ou en îlots, et Stranski-Krastanov (SK), soit 2D-3D, croissance dans un premier temps couche par couche puis en îlots. La Figure I-4 donne une représentation schématique des trois modes de croissance pour des épaisseurs de dépôts compris entre 0 et 3 monocouches (MC).

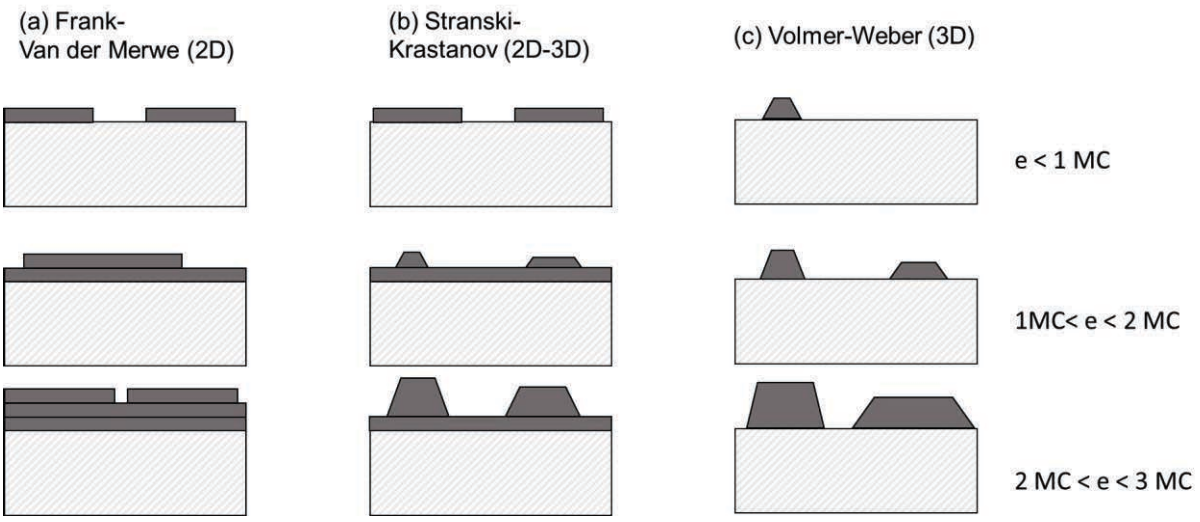

Figure I-4 : Illustration schématique des 3 modes de croissance de couches minces pour une épaisseur « e » comprise entre 0 et 3 monocouches (MC).

En utilisant une approche thermodynamique simple il est possible de prédire le mode de croissance du film déposé. Pour ce faire, considérons l'énergie de surface d'un matériau, définie comme la moitié de l'énergie nécessaire pour cliver ce matériau, c'est-à-dire créer deux nouvelles surfaces [39]. Pour mettre en contact un film mince sur un substrat, il faut considérer leur énergie de surface par unité de surface respectives γ_{film} et $\gamma_{substrat}$, ainsi que l'énergie d'adhésion β qui correspond à l'énergie nécessaire pour séparer le film du substrat. L'énergie d'interaction entre les deux matériaux $\gamma_{film-substrat}$ à l'interface est définie par la relation de Dupré :

$$\gamma_{film-substrat} = \gamma_{film} + \gamma_{substrat} - \beta \qquad (2)$$

On peut évaluer le mode de croissance avec le critère de Bauer [39] $\Delta\gamma$, cette grandeur désignant la variation d'énergie de surface induite par le dépôt du film :

$$\Delta\gamma = 2\gamma_{film} - \beta = \gamma_{film} + \gamma_{film-substrat} - \gamma_{substrat} \qquad (3)$$

Si $\Delta\gamma < 0$ la croissance est 2D.
Si $\Delta\gamma > 0$ la croissance est 3D.
La croissance dans le mode Stranski-Krastanov peut s'expliquer si le signe de $\Delta\gamma$ varie avec l'épaisseur en étant pour les premières couches négatif et positif au delà d'une épaisseur critique, correspondant en général à la relaxation des contraintes pour une croissance épitaxiale.

Intéressons-nous maintenant au cas particulier de la croissance de métaux sur oxydes réductibles. Différentes études assez complètes ont été effectuées, résumées notamment dans un article de revue par Wagner et Fu [40]. U. Diebold a également publié un article de revue sur les propriétés de surface du TiO_2 et la croissance de métaux sur cet oxyde [41]. Hu *et al*. [38] ont publié un article dans lequel le mode de croissance de métaux sur TiO_2 est discuté dans

une approche thermodynamique qui est, d'après les auteurs, applicable pour la croissance de métaux sur tout oxyde réductible. C'est le cas du $SrTiO_3$, c'est pourquoi nous avons appliqué ce modèle à la croissance du fer sur le $SrTiO_3$.

En premier lieu l'énergie de surface de la plupart des métaux est comprise entre 0,1 et 4,0 J/m² [42], elle est en général plus élevée que celle d'oxydes comme le $SrTiO_3$ ou le TiO_2. L'énergie de surface du $SrTiO_3$(001) est de ~0,9 J/m² [43], celle du TiO_2(110) est d'environ 0,3-0,4 J/m² [44]. D'après [42], l'énergie de surface des plans Fe(001) est de ~2,2 J/m². Hu *et al.* [38] relèvent que l'énergie de surface du TiO_2 étant faible devant l'énergie de surface de la plupart des métaux considérés, l'énergie de surface du TiO_2 (110) peut être négligée. On ne considère alors que l'énergie de surface des métaux et le terme d'interaction. Si l'on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction $\gamma_{film-substrat}$, alors la croissance de la plupart des métaux sur de tels oxydes devrait être 3D. Pour obtenir une croissance 2D, il faut que le terme d'interaction $\gamma_{film-substrat}$ ait une valeur négative suffisamment élevée pour compenser le terme γ_{metal}. Dans le cas envisagé ici de croissance de métaux sur oxydes réductibles, ce terme d'interaction correspond à une oxydo-réduction intervenant à l'interface.

Il est cependant difficile d'évaluer la valeur de l'énergie d'interaction. Hu *et al.* [38] ont proposé de remplacer ce terme par une grandeur thermodynamique expérimentale, l'enthalpie de formation de l'oxyde métallique par mole de métal ou d'oxyde. Le terme $\gamma_{metal-substrat}$ est approximé par l'enthalpie de formation de l'oxyde métallique associé au film par mole de métal, noté $\Delta_f H^0_{oxide\ of\ M}$. Le terme γ_{metal} est supposé équivalent à $-\Delta_f H^0_{metal,\ per\ mol\ of\ metal}$, avec $\Delta_f H^0_{metal,\ per\ mol\ of\ metal}$ l'enthalpie de sublimation du métal, car cette grandeur représente l'intensité des forces latérales métal-métal.

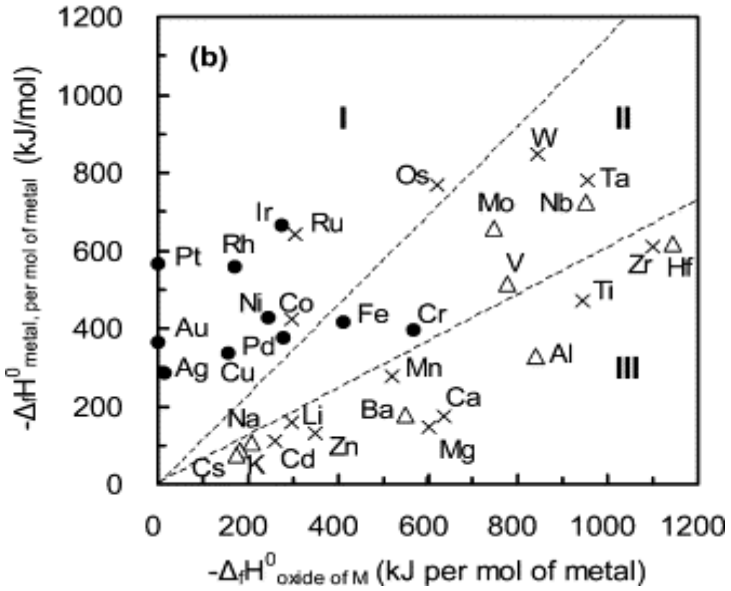

Figure I-5 : Image extraite de [38] montrant $-\Delta_f H^0_{oxide\ of\ M}$ en fonction de $-\Delta_f H^0_{metal,\ per\ mol\ of\ metal}$. Les points noirs et les triangles correspondent respectivement à une croissance en îlots et à une croissance couche par couche observées expérimentalement, les croix représentant les métaux dont le mode de croissance n'avait pas été déterminé.

La Figure I-5, extraite de [38], représente $-\Delta_f H^0{}_{metal,\,per\,mol\,of\,metal}$ en fonction du terme associé $-\Delta_f H^0{}_{oxide\,of\,M}$ pour chaque métal. La figure est séparée en trois zones. La zone I correspond au cas où le terme associé aux interactions métal-métal sera dominant sur le terme d'interaction métal-oxyde, et par conséquent le métal aura une croissance 3D, tandis que la partie III représente la situation inverse, auquel cas le métal montrera une croissance 2D. La zone II est une zone intermédiaire dans laquelle la croissance peut se faire soit en îlots soit couche par couche. Nous pouvons voir que le fer se situe dans la zone II, et une croissance en îlots a été observée. Cependant, le fait que le fer soit dans cette zone intermédiaire signifie que le terme d'interaction métal/oxyde est suffisamment élevé pour conduire à un mouillage convenable du substrat. Nous verrons les détails de la croissance du fer sur $SrTiO_3$ dans le chapitre III. A contrario, l'or se trouve dans la zone I, qui correspond à une croissance en îlots. Ce cas a également été étudié dans le chapitre III.

I.3 L'environnement Ultra-Vide

L'environnement ultra-vide, aussi appelé UHV (de l'anglais *Ultra High Vacuum*) correspond à des pressions inférieures à 10^{-9} mbar. Cet environnement permet de minimiser la pollution des surfaces analysées, souvent sensibles à l'humidité de l'air, ainsi qu'aux autres polluants potentiels pouvant s'y trouver. À une pression de ~10^{-6} mbar avec un taux d'adhésion de 1 (chaque molécule entrant en contact avec la surface y adhère), la formation d'une monocouche de polluants (si celle-ci a une densité surfacique de ~10^{15} atomes/cm^2) en surface est réalisée en ~1 seconde à température ambiante. On définit ainsi l'unité d'exposition d'une surface à un gaz : 1s d'exposition à une pression partielle de ce gaz de 1.10^{-6} Torr ($1{,}33.10^{-6}$ mbar) correspond à 1 L (Langmuir). Afin d'avoir des taux de contamination acceptables, il faut donc descendre plusieurs ordres de grandeurs en dessous de cette pression. Notre enceinte présente la particularité de relier sous ultra-vide des modules de dépôt, de préparation des surfaces et d'analyse. Cela nous permet d'éviter de recourir à un système d'encapsulation des échantillons et nous garantit une excellente qualité des surfaces [27].

Nous disposons également d'une chambre[1] permettant de faire des recuits jusqu'à ~750°C dans un environnement riche en O_2. Cette étape s'est révélée indispensable dans la préparation des surfaces de $SrTiO_3$, comme nous le verrons dans le chapitre consacré à la préparation des surfaces. Pour pouvoir réaliser ces recuits, nous avons utilisé des porte-échantillons de 2 pouces de diamètre constitués de l'alliage Inconel 600 (composé principalement de nickel, de chrome et de fer) réalisés par l'entreprise Vinci Technologies qui peuvent résister aux environnements fortement oxydants. Différents modules de dépôts sont disponibles dans l'enceinte, mais nous avons, dans ce travail, uniquement utilisé le module de dépôt des métaux par épitaxie par jets moléculaires, qui contient une cellule d'or et une cellule de fer.

[1] Cette chambre est nommée chambre PLD car elle est destinée à réaliser des dépôts d'oxydes en environnement riche en oxygène par ablation laser pulsée (En anglais *Pulsed Laser Deposition*)

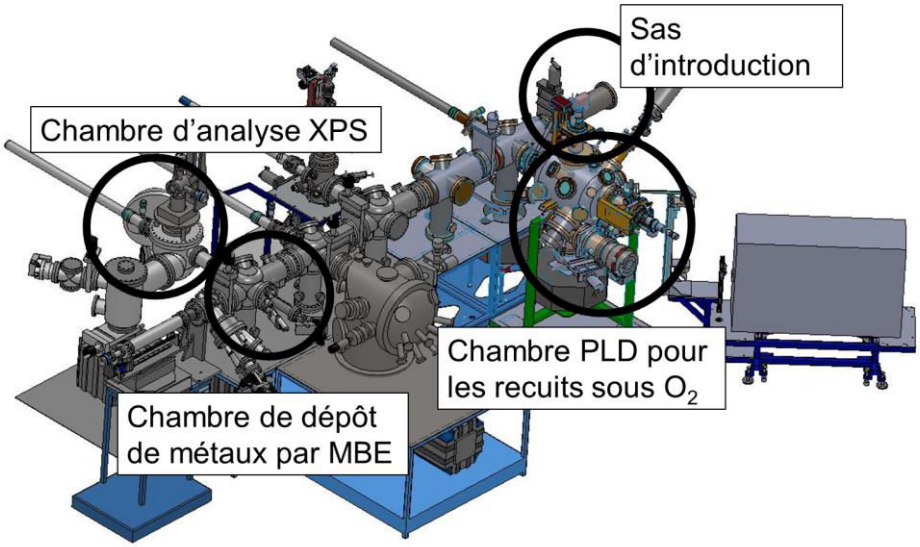

Figure I-6 : Configuration expérimentale de l'enceinte ultra-vide utilisée dans ce travail.

I.3.1 L'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Plusieurs techniques de dépôts de couches minces en environnement ultra-vide existent. L'une des plus répandues, permettant la croissance de films d'excellente qualité, consiste à condenser des espèces chimiques préalablement portées en phase gazeuse sur la surface d'un échantillon solide. L'usage de substrats monocristallins permet dans certains cas d'obtenir des couches minces monocristallines dont l'orientation est reliée à celle du substrat, c'est-à-dire une croissance épitaxiale. On parle dans ce cas de dépôt par épitaxie par jets moléculaires (MBE, de l'anglais *Molecular Beam Epitaxy*) [45]. Pour atteindre la phase gazeuse, nous avons utilisé des cellules à effusion, qui évaporent une source solide ou liquide contenue dans un creuset chauffé par un filament, qu'on appelle cellule de Knudsen. L'environnement ultra-vide permet aux espèces de parcourir la distance qui sépare la cellule de la surface du substrat sans interaction avec le gaz environnant. Pour atteindre ces conditions, il faut que le libre parcours moyen des particules soit grandement supérieur à la distance séparant la cellule de l'échantillon. Enfin, la vitesse de dépôt dépend du flux des espèces sur la surface. On mesure cette vitesse avec une microbalance à cristal de quartz.

I.3.2 Conditions de dépôt du fer

Les dépôts de fer ont été effectués par MBE sous ultra-vide, à température ambiante, à des vitesses de dépôt de 0,1-0,3 nm/min. Les épaisseurs effectives déposées dépendent des techniques d'analyse utilisées, de 0,07 à 3 nm pour la photoémission et de 8 à 35 nm pour la diffraction de rayons X.

I.4 Techniques expérimentales

Cette partie est consacrée à la description des principales techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Nous détaillerons le principe de la spectroscopie de photoélectrons et de la diffraction de photoélectrons.

I.4.1 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

Cette partie s'inspire de certaines parties des thèses de J.C. Le Breton [26], T. Jaouen [27] et A. Junay [46], effectuées au laboratoire. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique de spectroscopie basée sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'excitation d'électrons sous l'impact d'un faisceau de photons X. Lorsque les rayons X ont une énergie inférieure à 2 keV, les photoélectrons analysés proviennent alors majoritairement de profondeurs inférieures à ~10 nm [47] ce qui rend cette technique particulièrement appropriée pour l'analyse des surfaces.

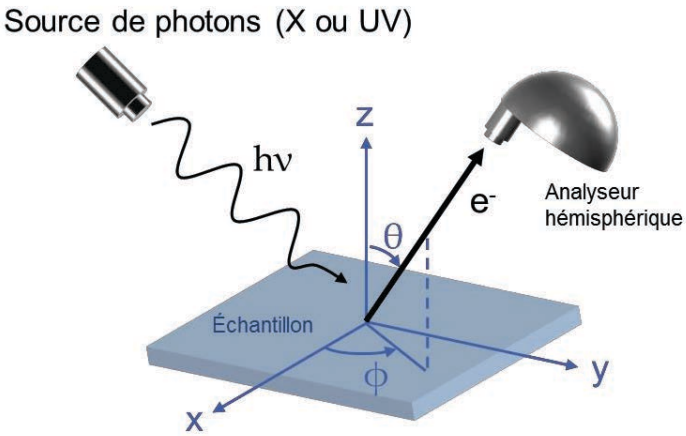

Figure I-7 : Schéma illustrant la géométrie d'une expérience de photoémission.

La Figure I-7 représente schématiquement la géométrie d'une expérience de photoémission. La source de photons éclaire l'échantillon et provoque l'échappement d'électrons de sa surface. La direction d'émission des électrons est définie par les angles θ et φ. L'angle θ donne l'angle d'émission des électrons par rapport à la direction normale à la surface de l'échantillon. Lorsque l'émission des électrons se fait à θ élevé (~60°), on parle alors d'émission rasante. La projection de la direction d'émission dans le plan de surface fait un angle φ avec la direction Ox, qui correspond en général à un axe cristallographique lorsque l'échantillon analysé est un monocristal.

La source d'excitation peut être des UV (on parle alors d'UPS, pour *ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) ou des rayons X dans notre cas (on parle alors d'XPS, pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Cette technique d'analyse consiste à éclairer un échantillon avec une source de photons dont l'énergie est suffisamment élevée pour arracher les électrons aux éléments en présence. Mesurer l'énergie cinétique E_{cin} de ces photoélectrons permet de connaître leur énergie de liaison E_L, par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{cin} = h\nu - E_L - \phi_{éch} \quad (4)$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident et $\phi_{éch}$ le travail de sortie du matériau. Cette technique permet d'analyser les niveaux électroniques liés à une énergie inférieure à $h\nu$, c'est-à-dire les électrons de cœur et de valence des systèmes physiques étudiés. Des électrons Auger sont également émis. L'ionisation d'un niveau de cœur laisse un trou qui sera comblé par la désexcitation d'un électron d'une couche électronique supérieure. L'excédent d'énergie peut alors être transféré de manière non-radiative à un électron d'une couche supérieure, qui va alors être éjecté de l'atome à une énergie cinétique caractéristique dépendant des différentes transitions. Les photoélectrons sont ensuite collectés dans un analyseur hémisphérique qui permet de séparer selon leur énergie cinétique les électrons. Pour des échantillons conducteurs en contact électrique avec le spectromètre, il s'établit un équilibre thermodynamique entre les deux systèmes qui aboutit à un alignement du niveau de Fermi de l'échantillon avec celui du spectromètre. Pour cette raison, le niveau de Fermi constitue l'énergie de référence en photoémission. La Figure I-8 représente schématiquement l'échantillon et l'analyseur, ainsi que leurs niveaux d'énergie respectifs.

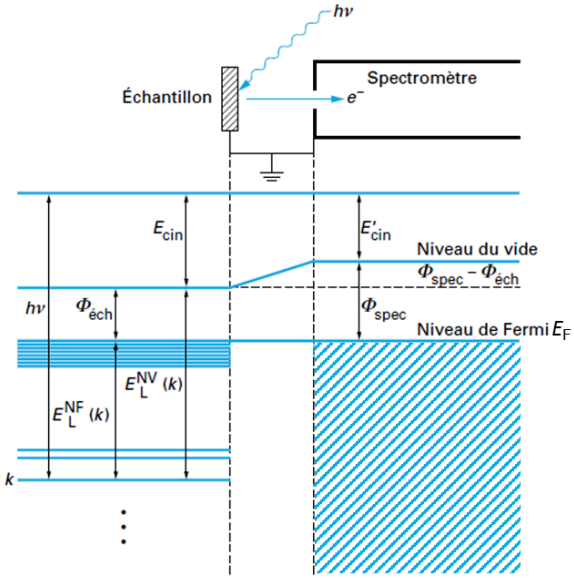

Figure I-8 : Figure extraite de [48]. Le terme E_L^{NF} correspond à l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi, tandis que E_L^{NV} correspond à l'énergie de liaison par rapport au niveau du vide.

L'analyseur ayant son propre travail de sortie, il mesurera une énergie cinétique E'_{cin} avec $h\nu = E'_{cin} + E_L + \phi_{spec}$. Pour connaître ϕ_{spec} il faut donc mesurer l'énergie cinétique correspondant à E_F dans un métal (qui possède des électrons à cette énergie), E_F constituant l'énergie de référence, considérée à 0 eV. Plutôt que de mesurer directement la position du niveau de Fermi, nous avons mesuré la position du niveau de cœur Au4f$_{7/2}$ dont l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi est de 84,00 eV [49] avec la raie d'excitation MgKα, et dans ce cas $\phi_{spec} \approx 4.9$ eV.

I.4.1.1 Géométrie d'analyse et contributions de surface

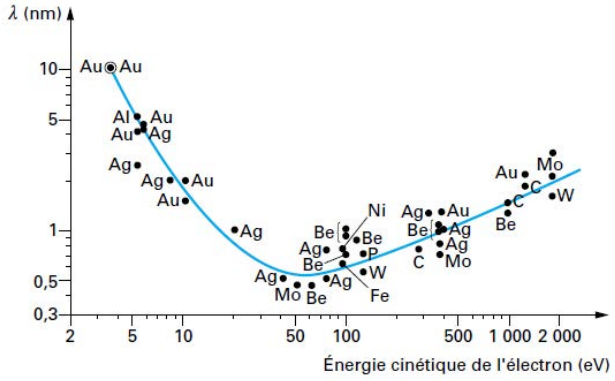

Figure I-9 : Figure extraite de [50] montrant la longueur effective d'atténuation des électrons dans différents matériaux en fonction de leur énergie cinétique.

Enfin, l'XPS est une technique d'analyse des surfaces. En effet, les photoélectrons peuvent subir des collisions élastiques et inélastiques dans la matière. Cela a pour conséquence que plus les électrons doivent traverser une grande épaisseur de matière, moins ils ont de chance de parvenir jusqu'au détecteur sans avoir subi de perte d'énergie, et donc de perte d'information. Les photoélectrons parvenant jusqu'au détecteur sont donc ceux qui se trouvent dans les plans proches de la surface. La profondeur sondée dépend du terme d'atténuation λ, qui correspond à la longueur effective d'atténuation EAL [51] (de l'anglais *Effective Attenuation Lenght*), qu'on peut considérer comme la longueur caractéristique que parcours un électron dans un matériau entre deux collisions. Cette longueur varie entre quelques dixièmes et quelques dizaines de nm selon l'énergie cinétique des photoélectrons et la nature du matériau traversé.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le logiciel délivré par le NIST (*National Institute of Standards and Technology*) qui permet de calculer l'EAL théorique dans un matériau donné en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron [52]. Si l'on note I_0 l'intensité de photoélectrons délivrée par un atome se trouvant en surface, alors l'intensité de photoélectrons I provenant d'un atome situé à une profondeur d d'un matériau sera notée :

$$I = I_0\, e^{-d/\lambda} \qquad (5)$$

De manière générale, la géométrie de l'expérience influe sur l'intensité de photoélectrons et sur la profondeur sondée, et l'utilisation d'un analyseur comme le nôtre ayant une résolution angulaire d'environ 1° permet d'exploiter ces effets. La Figure I-10 illustre une expérience de photoémission dans laquelle les électrons émis proviennent de la couche claire d'épaisseur dz, et doivent traverser la couche plus sombre d'épaisseur z se situant au-dessus. La Figure I-10(a) présente cette expérience dans une géométrie où l'émission des électrons vers l'analyseur se fait dans la direction parallèle à la normale de la surface de l'échantillon, et la Figure I-10(b) dans une géométrie où l'émission des électrons se fait dans la

direction faisant un angle θ par rapport à la normale de la surface. À la normale, la surface de l'échantillon analysée est notée S, et les électrons doivent traverser le matériau sur une épaisseur z pour atteindre le vide. Dans le deuxième cas, la surface analysée devient $S/\cos\theta$ et l'épaisseur de matériau traversée devient $z/\cos\theta$.

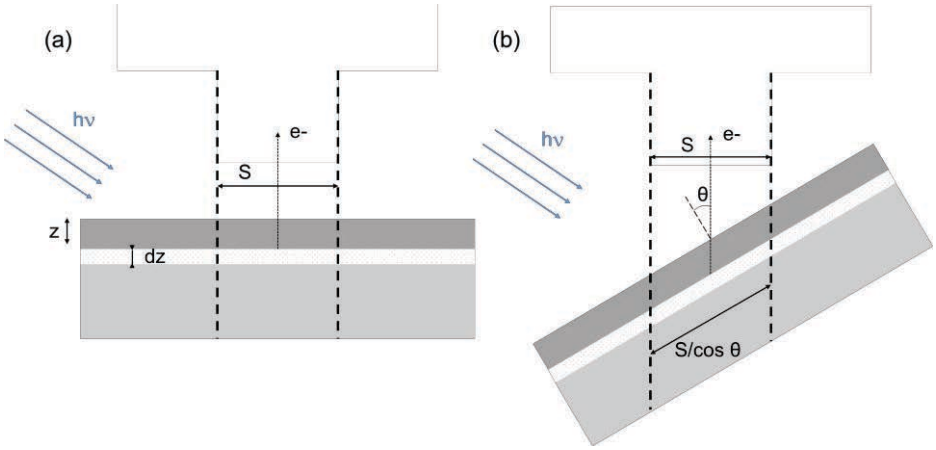

Figure I-10 : Schéma de la géométrie d'une expérience de photoémission pour laquelle la bande claire est analysée. Elle est surmontée d'une épaisseur de matériau dans lequel les photoélectrons ont un EAL de λ. (a) Quand l'analyseur est dans la direction parallèle à la normale de la surface de l'échantillon (b) Quand l'analyseur est dans la direction faisant un angle θ par rapport à la normale de la surface de l'échantillon.

L'intensité de photoémission dI provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z se note [50] :

$$dI(z,\theta) = \phi N_{volume} \frac{S}{\cos\theta} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_O L\, T\, D\, e^{-\frac{z}{\lambda\cos\theta}} dz \qquad (6)$$

Avec ϕ le flux de photons, N_{volume} le nombre d'atomes par unité de volume, $S/\cos\theta$ la surface de l'échantillon analysée, $d\sigma/d\Omega$ la section efficace de photoionisation différentielle, Ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur, L l'anisotropie d'émission, T le facteur de transmission de l'analyseur et D l'efficacité de détection de l'analyseur, ces deux termes dépendant de l'énergie cinétique des photoélectrons et de l'énergie de passage de l'analyseur (cf. partie instrumentation ci-après).

Pour un échantillon d'épaisseur Z, on obtient I en intégrant dI sur toute l'épaisseur du matériau :

$$I(Z,\theta) = \phi N_{volume} S\lambda \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_O L\, T\, D \left(1 - e^{-\frac{Z}{\lambda\cos\theta}}\right) \qquad (7)$$

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, le terme $e^{-\frac{Z}{\lambda\cos\theta}}$ devient négligeable et on a alors :

$$I_\infty = \phi N_{volume} S\lambda \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_O L\, T\, D \qquad (8)$$

Un échantillon est considéré comme infini lorsque son épaisseur est bien supérieure à λ. On peut alors simplifier la relation précédente par :

$$I(Z,\theta) = I_\infty \left(1 - e^{-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}}\right) \tag{9}$$

Dans le cas de structures monocristallines, les émetteurs se trouvent sur des plans bien définis de concentration surfacique $N_{surface}$, et on peut sommer de façon discrète les contributions de chaque plan. On note I_{at} la contribution au signal de photoémission d'un atome dont le signal n'est pas atténué. Dans le cas d'un échantillon composé de n plans atomiques espacés d'une distance a, alors l'intensité de photoémission se note :

$$I(\theta) = \sum_{i=0}^{n-1} N_{surface} I_{at} \frac{S}{\cos\theta}\, e^{-\frac{ia}{\lambda \cos\theta}} \tag{10}$$

Si le terme $N_{surface}$ est le même pour chaque plan, on peut alors simplifier l'expression précédente par :

$$I(\theta) = N_{surface} I_{at} \frac{S}{\cos\theta} \frac{1 - e^{-\frac{na}{\lambda \cos\theta}}}{1 - e^{-\frac{a}{\lambda \cos\theta}}} \tag{11}$$

Dans le cas d'une contribution se trouvant sur un nombre très réduit de plans $I_{surface}$ (composante de surface ou d'interface), c'est-à-dire si n est petit, alors l'intensité sera plus forte quand l'angle augmentera par rapport à l'intensité à la normale. Ainsi, si $n = 1$:

$$\frac{I_{surface}(\theta)}{I_{surface}(\theta = 0)} = \frac{1}{\cos\theta} \tag{12}$$

Cet effet est moins marqué à mesure que le nombre de plans augmente. Pour une contribution de volume (*i.e.* $n \to \infty$) I_{volume} on aura :

$$\frac{I_{volume}(\theta)}{I_{volume}(\theta = 0)} = \frac{1}{\cos\theta} \frac{1 - e^{-a/\lambda}}{1 - e^{-a/\lambda \cos\theta}} \tag{13}$$

Le terme supplémentaire est lié à l'atténuation des espèces se trouvant sous la surface. Lorsque θ augmente, ce terme tend vers $1 - e^{-a/\lambda}$. Ainsi, le rapport d'intensité entre une contribution de surface et une contribution de volume va être modifié lorsqu'on modifie l'angle d'analyse. La contribution de surface prendra alors plus d'importance aux forts angles. Dans un cas réel, d'autres phénomènes comme la modification de l'éclairement en fonction de l'angle peuvent modifier l'intensité de photoémission en fonction de la géométrie, et on parle dans ce cas de fonction d'appareil.

I.4.1.2 Déplacement chimique

L'énergie de liaison d'un électron correspond à l'énergie nécessaire pour l'arracher de son atome. Celle-ci est principalement déterminée par la nature de l'élément chimique, mais plusieurs phénomènes physiques vont faire varier cette énergie de liaison. Il faut ainsi prendre en compte le fait d'étudier des solides et non des atomes isolés, et des effets de relaxation dus à l'expérience de photoémission en elle-même. L'un des intérêts de la spectroscopie de photoélectrons est que l'énergie de liaison de photoélectrons d'une même espèce chimique provenant d'atomes différents dans un solide est variable. Cette variation est appelée « déplacement chimique ». Plusieurs facteurs peuvent provoquer un tel déplacement, comme un changement de l'état d'oxydation, une différence d'environnement moléculaire, une différence de position dans le réseau cristallin, etc. [47].

L'énergie de liaison E_L d'un électron est définie comme l'énergie à fournir pour éjecter un électron. On peut la noter ainsi [53] :

$$E_L = E_{final}(N-1) - E_{initial}(N) \tag{14}$$

Avec $E_{final}(N-1)$ et $E_{initial}(N)$ les énergies totales du système, respectivement dans l'état final, pour lequel un électron a été arraché au système, et dans l'état initial, à N électrons. La valeur de l'énergie de liaison mesurée en photoémission provient donc à la fois de l'état initial, mais aussi d'effets dans l'état final, qui traduisent une relaxation du système après l'éjection de l'électron.

On peut donc exprimer le déplacement chimique ΔE_L comme la somme de deux contributions [50] :

$$\Delta E_L = \Delta(-\varepsilon_{HF}) + \Delta E_{relax} \tag{15}$$

Le premier terme traduisant les variations d'énergie sur l'état initial, que l'on peut obtenir avec l'approximation de Hartree-Fock, et tient compte de l'environnement du photoélectron. Le deuxième terme traduit les variations d'énergies sur l'état final qui interviennent lors de la relaxation du système.

Le modèle de potentiel de charge illustre sur des bases électrostatiques les principes de base de l'effet de déplacement chimique. Ce modèle ne prend en compte que les effets d'états initiaux, et ne tient par conséquent pas compte des effets d'états finaux. Une description plus complète des déplacements d'énergie de liaison est abordée dans l'article de revue d'Egelhoff [53]. L'énergie de liaison d'un électron est exprimée par :

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \tag{16}$$

Avec E_i l'énergie de liaison d'un niveau de cœur sur un atome i, E_i^0 l'énergie de référence de ce niveau de cœur, q_i la charge se trouvant sur cet atome et la somme désigne le potentiel à l'atome i dû aux variations de charges sur les atomes environnants. Le terme kq_i

correspondant aux variations d'énergies de liaison causées par une variation du nombre d'électrons de valence sur l'atome (changement de l'état d'oxydation). Le deuxième terme traduit une variation de l'environnement de l'atome étudié. Ainsi, les atomes situés en surface peuvent subir un déplacement chimique du fait de l'absence de certaines liaisons par rapport aux mêmes atomes situés en volume, ce qui va donner lieu à la présence d'une composante supplémentaire dans le spectre XPS. Ce fait permet d'étudier avec précision les changements intervenant sur une espèce donnée dans un solide.

Il est également possible de mesurer les alignements de bande dans les semi-conducteurs, soit en mesurant la position en énergie du haut de bande de valence, généralement en UPS, soit en connaissant la position relative d'un niveau de cœur au haut de bande de valence. On considère alors que le potentiel varie de la même manière pour les niveaux de cœur et pour la bande de valence. C'est la méthode que nous avons employée.

I.4.1.3 Méthode d'analyse des spectres XPS

Dans un échantillon, une même espèce est en général dans différents environnements, et la résolution instrumentale ainsi que la largeur intrinsèque des pics conduisent à une superposition de différentes composantes dans le spectre XPS final. Pour réaliser une analyse détaillée des spectres, il faut donc les déconvoluer, ce qui permet de séparer les contributions données par chaque environnement. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de simulation numérique IGOR. La décomposition des pics nécessite de soustraire au préalable le fond continu par la méthode de Shirley [54]. Ensuite, les profils des pics sont en général définis comme des fonctions de Voigt, c'est-à-dire le produit de convolution d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne. Le nombre de composantes est défini par l'utilisateur, et plusieurs paramètres d'ajustement sont disponibles. Les paramètres d'ajustement des pics sont la hauteur, la largeur, la part Lorentzienne de la fonction, et des éventuelles asymétries. Les doublets spin-orbite peuvent être ajustés simultanément en contraignant l'intensité relative des deux pics ainsi que leur écart en énergie. Ces paramètres peuvent être fixés, bornés ou libres. L'ajustement est ensuite fait selon la méthode des moindres carrés.

Pour certains niveaux de cœur, la complexité des spectres rend ardue leur déconvolution par de telles fonctions, par exemple dans le cas de métaux dont le spectre peut être fortement asymétrique. Nous avons alors réalisé des spectres de référence de ces niveaux de cœur pour des échantillons dont l'état est connu, en particulier le degré d'oxydation de l'élément. Des ajustements peuvent ensuite être réalisés avec ces spectres de référence. Ces spectres peuvent être élargis en réalisant le produit de convolution de leur profil avec une fonction Gaussienne.

I.4.1.4 Instrumentation

Afin de connaître l'énergie cinétique des électrons, nous avons utilisé un analyseur hémisphérique OMICRON EA 125. Le principe de fonctionnement de cet analyseur est schématisé sur la Figure I-11. Les électrons à l'entrée de l'analyseur sont collectés avec un système de lentilles électromagnétiques. Ensuite un potentiel eV_a est appliqué à l'entrée de

l'hémisphère afin que les électrons ayant une énergie cinétique E'_{cin} à l'entrée de l'analyseur soient à une énergie E_p appelée énergie de passage :

$$E_p = E'_{cin} - eV_a \tag{17}$$

Les hémisphères concentriques de rayons de courbure R_1 et R_2 sont portés respectivement aux potentiels +V et –V ce qui tend à accélérer les électrons suivant une trajectoire circulaire, dont le rayon de courbure dépend de leur énergie cinétique. L'énergie de passage est donnée par :

$$eV = E_p\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right) \tag{18}$$

Seuls les électrons entrant dans l'hémisphère avec une énergie cinétique proche de E_p vont donc traverser l'hémisphère, avec une trajectoire ayant un rayon de courbure R. Les électrons ayant une énergie cinétique supérieure (resp. inférieure) à E_p vont être absorbés par l'hémisphère externe (resp. interne). Dans la pratique, les électrons traversant l'hémisphère ont une certaine dispersion en énergie ΔE, qui détermine la résolution de l'instrument. Celle-ci dépend uniquement de l'énergie de passage et de la géométrie de l'analyseur :

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{W_1 + W_2}{2R} + (\delta\alpha)^2 \tag{19}$$

Avec W_1 et W_2 la taille des fentes d'entrées et $\delta\alpha$ l'angle maximum de divergence des électrons leur permettant de traverser l'analyseur. La résolution instrumentale est donc améliorée en diminuant l'énergie de passage. L'intensité dépend également de l'énergie de passage, et diminue avec E_p. Pour notre étude, nous avons utilisé une énergie de passage de 22 eV qui est un bon compromis entre résolution et intensité. Pour les spectres XPS ayant une faible largeur en énergie, nous avons parfois utilisé une énergie de passage de 14 eV.

À l'extrémité de l'hémisphère se trouvent 5 channeltrons qui amplifient le courant collecté. Les électrons d'énergie E_p vont être collectés par le channeltron central, et ceux placés de part et d'autre de celui-ci détectent les électrons ayant une énergie suffisamment proche de E_p leur permettant de traverser l'hémisphère. Les cinq channeltrons détectent donc respectivement des électrons d'énergie $E_p - 2\delta E$, $E_p - \delta E$, E_p , $E_p + \delta E$ et $E_p + 2\delta E$. Le système d'acquisition tient compte de la correction en énergie δE, ce qui permet d'accélérer la prise de données par rapport à un système avec un détecteur unique.

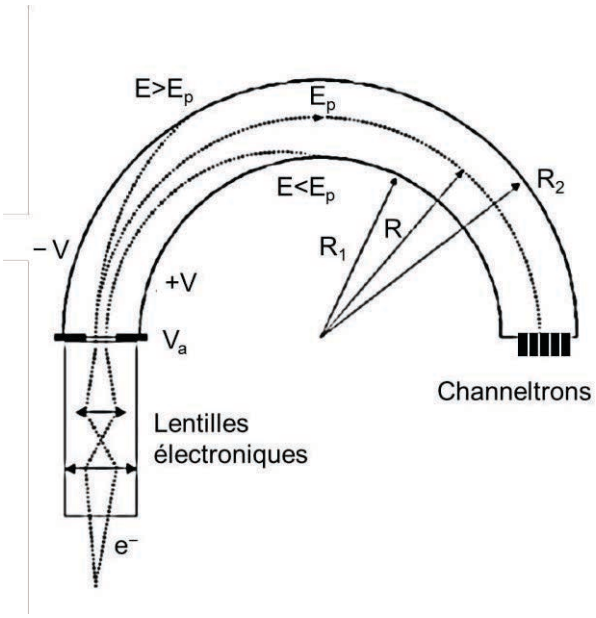

Figure I-11 : Représentation schématique de l'analyseur hémisphérique OMICRON EA 125 utilisé dans ce travail. D'après [26].

En plus d'exciter les niveaux de cœur et de valence du matériau, la spectroscopie de photoélectrons produit également des électrons Auger. Changer la longueur d'onde d'excitation permet de modifier l'énergie cinétique des pics associés aux niveaux de cœur sans modifier celle des pics associés aux transitions Auger. Sans monochromateur, la largeur de la raie MgKα, de 0,7 eV, est légèrement plus faible que celle de la raie AlKα (0,85 eV). Il est donc préférable de travailler avec la première, qui offre une meilleure résolution. Cependant, il arrive que certaines transitions Auger donnent des électrons ayant une énergie cinétique très proche de celle d'un niveau de cœur. Puisque l'énergie cinétique des électrons Auger dépend uniquement des transitions entre niveaux d'énergie impliqués, alors que celle des photoélectrons provenant de niveaux de cœur dépend, elle, de l'énergie des photons incidents. Utiliser une source différente permet d'éviter une telle superposition.

I.4.2 Diffraction de photoélectrons (XPD)

L'émission de photoélectrons ou d'électrons Auger dans une structure monocristalline produira des modulations d'intensité en fonction de l'angle d'émission. Ce phénomène est appelé diffraction de photoélectrons. Les modulations d'intensité sont causées par les interférences (constructives ou destructives) entre les différentes composantes cohérentes des fonctions d'onde d'un photoélectron [47]. Pour des énergies cinétiques supérieures à ~200 eV, les motifs de diffraction sont dominés par la diffusion vers l'avant des photoélectrons par les centres atomiques. Par conséquent, la figure de diffraction analysée sera constituée principalement de pics se trouvant dans les directions cristallographiques contenant le plus d'atomes. L'intensité relative des pics dépendra alors principalement du nombre de diffuseurs présents sur le parcours de l'électron. Deux facteurs principaux influencent la forme des motifs de diffraction étudiés dans ce travail. La présence de défauts cristallins et le nombre de couches étudiées. La présence en couche mince d'une espèce réduit le nombre de diffuseurs et donc

l'anisotropie des pics de diffraction, le cas limite correspondant à une monocouche atomique se trouvant en surface, pour laquelle aucun diffuseur n'est présent, ce qui entraînera une absence de pics de diffraction. Entre les pics principaux se trouvent des structures causées par des interférences plus complexes, que nous n'avons pas analysées dans ce travail.

Notre analyseur ayant une résolution angulaire de 1°, ce type de mesure est réalisable. L'enregistrement des données peut se faire de deux manières. La première, la plus rapide, consiste à mesurer pour chaque angle le nombre de photoélectrons à l'énergie maximum du pic associé à un niveau de cœur et à mesurer le nombre de photoélectrons à la base de ce pic. La deuxième méthode consiste à réaliser un spectre complet du pic associé au niveau de cœur analysé pour chaque angle étudié. Dans le cas de spectres multi-composantes, cela permet d'analyser l'environnement cristallographique des différentes composantes, notamment dans le cas de la présence de composantes de surface.

L'intensité relative des pics est nommée anisotropie, notée A et nous la définissons comme suit :

$$A = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \tag{20}$$

Avec I_{max} l'intensité au maximum du pic et I_{min} l'intensité au pied du pic. Pour notre étude, nous avons étudié l'anisotropie des pics se trouvant à un angle θ=0°.

Chapitre II : Procédé de préparation de la surface de $SrTiO_3$

Avant d'étudier la croissance de fer sur $SrTiO_3$, nous avons mené une étude préalable sur la préparation de la surface de ces substrats afin de bien en maitriser la qualité. Notre protocole s'inspire fortement des travaux de Koster *et al.* [55] et se décompose en quatre étapes. Après un rapide aperçu bibliographique sur les procédés de préparation de ce type de surface, nous présenterons notre protocole de préparation puis nous analyserons les étapes clés de ce protocole, essentiellement par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), mais également par microscopie à force atomique (AFM) pour les recuits et en diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (de l'anglais *Reflection High Energy Electron Diffraction*) pour la surface finale prête à la croissance.

II.1 Introduction

Dans la croissance de couches minces, la qualité de surface du substrat (contamination, type de terminaison, morphologie ...) a une influence considérable sur la qualité et les propriétés du film déposé. Le $SrTiO_3$ étant utilisé comme substrat pour la croissance d'hétérostructures diverses (cuprates supraconducteur, étude des gaz bidimensionnels d'électrons libres, etc. [56,57]), de nombreuses études ont été consacrées à sa préparation de surface.

L'élimination des contaminants à sa surface peut être effectuée par bombardement ionique avec des gaz rares comme l'argon, mais il a été montré que cela altère l'intégrité chimique, la stœchiométrie ainsi que la qualité cristalline de la surface [58,59]. La solution est donc d'effectuer des recuits à haute température (>700°C) [58].

De plus, le $SrTiO_3$ orienté (001) est constitué d'une alternance de plans SrO et TiO_2 dans la direction [001]. Dans cette orientation, deux terminaisons de surfaces sont donc possibles, mais pour obtenir un film mince avec des propriétés homogènes sur toute la surface du substrat, il est important d'obtenir une surface à terminaison unique, soit TiO_2 soit SrO, constituée de terrasses plates à l'échelle atomique. Kawasaki *et al.* [60] ont montré en 1994 qu'il était possible d'obtenir une terminaison de surface uniquement TiO_2 en réalisant une attaque au BHF (acide fluorhydrique HF tamponné avec du fluorure d'ammonium NH_4F afin d'avoir une solution au pH de 4,5), qui se fait préférentiellement sur les terminaisons SrO. C'est une attaque longue (10 min) qui, en plus de sélectionner la terminaison TiO_2, permet de structurer la surface en terrasses si elle ne l'était pas à l'état initial (dans la majorité des cas suivant les fournisseurs). Mais l'ajustement du pH est assez critique. Koster *et al*. [55] ont proposé une méthode alternative en décomposant ces 2 étapes. Ils commencent par structurer la surface en

terrasses en recuisant *ex-situ* les substrats à haute température sous oxygène (950°C-1100°C). Puis ils font une attaque courte au BHF (30 secondes) pour obtenir la terminaison TiO_2. Cette dernière étape est précédée d'un bain à l'eau dé-ionisée pour hydroxyler les terminaisons SrO à éliminer et ainsi augmenter la sélectivité de l'attaque acide. La durée de l'attaque peut être considérablement réduite (moins de défauts secondaires) et la méthode est moins sensible au pH de la solution.

Avant la croissance d'une couche mince sur $SrTiO_3$ que ce soit pour un métal à température ambiante ou un oxyde à haute température, la surface du substrat doit être recuite *in-situ* (sous ultra-vide ou pression partielle d'oxygène) afin d'éliminer les traces de contamination résiduelle en surface. Il a été montré que ce dernier traitement entraînait la migration de strontium à la surface des substrats de $SrTiO_3$ et à la formation d'agrégats de SrO disséminés sur la surface [61–63]. Il apparaît donc difficile d'obtenir une surface de $SrTiO_3$ prête à la croissance totalement exempte de SrO. Il faudra simplement s'assurer qu'il reste en quantité limitée.

II.2 Protocole de préparation de $SrTiO_3$(001)

Les substrats $SrTiO_3$(001) que nous avons utilisés proviennent du fournisseur allemand SurfaceNet (cf. Chapitre I). Ils sont polis sur une face et leur surface initiale n'est pas structurée en terrasses. Notre protocole de préparation de la surface de ces substrats s'inspire fortement des travaux de Koster *et al.* et se décompose en quatre étapes détaillées ci-dessous :

1- Nettoyage des substrats à l'acétone puis au propanol (5 min aux ultra-sons pour chaque bain), pour éliminer d'éventuelles contaminations grossières en surface (graisses et résidus de polissage).
2- Recuit *ex-situ* à haute température à l'air ambiant (950°C pour les substrats dopés Nb, 1100°C pour les non-dopés) pour structurer la surface en terrasses.
3- Attaque acide pour obtenir une terminaison unique TiO_2 :
    a. Bain d'eau dé-ionisée (10 min aux ultra-sons) : hydroxylation des terminaisons SrO pour améliorer la sélectivité de l'attaque acide.
    b. Attaque BHF 30 secondes (solution HF à 49% tamponnée NH_4F à 40% dans un rapport volumique de 1:7 donnant un pH de ~ 4,5).
    c. Rinçage eau dé-ionisée (3 min aux ultra-sons)
    d. Séchage sous flux d'azote.
4- Recuit *in-situ* sous atmosphère d'oxygène pour éliminer toutes traces de contaminations de surface par le carbone tout en préservant la stœchiométrie en oxygène du substrat (650°C 1h à 6.6 Pa O_2).

II.3 Analyse par microscopie à force atomique

Étudions dans un premier temps l'état de surface des substrats par AFM à chaque étape de préparation. Précisons tout d'abord que cette étude présente des tendances globales obtenues sur des échantillons représentatifs, mais que nous avons observé une grande variabilité dans la structuration et la qualité des surfaces sur l'ensemble des échantillons étudiés. En effet, la méthode de croissance des monocristaux de $SrTiO_3$, la méthode de Verneuil [58], est bien moins maîtrisée que la croissance des semi-conducteurs. Nous avons par ailleurs relevé une différence dans la qualité des surfaces entre les substrats dopés Nb, que nous étudierons dans un premier temps, et les substrats non-dopés, ces derniers étant globalement de meilleure qualité après le traitement de la surface, et que nous verrons dans un second temps.

II.3.1 Substrats dopé au niobium

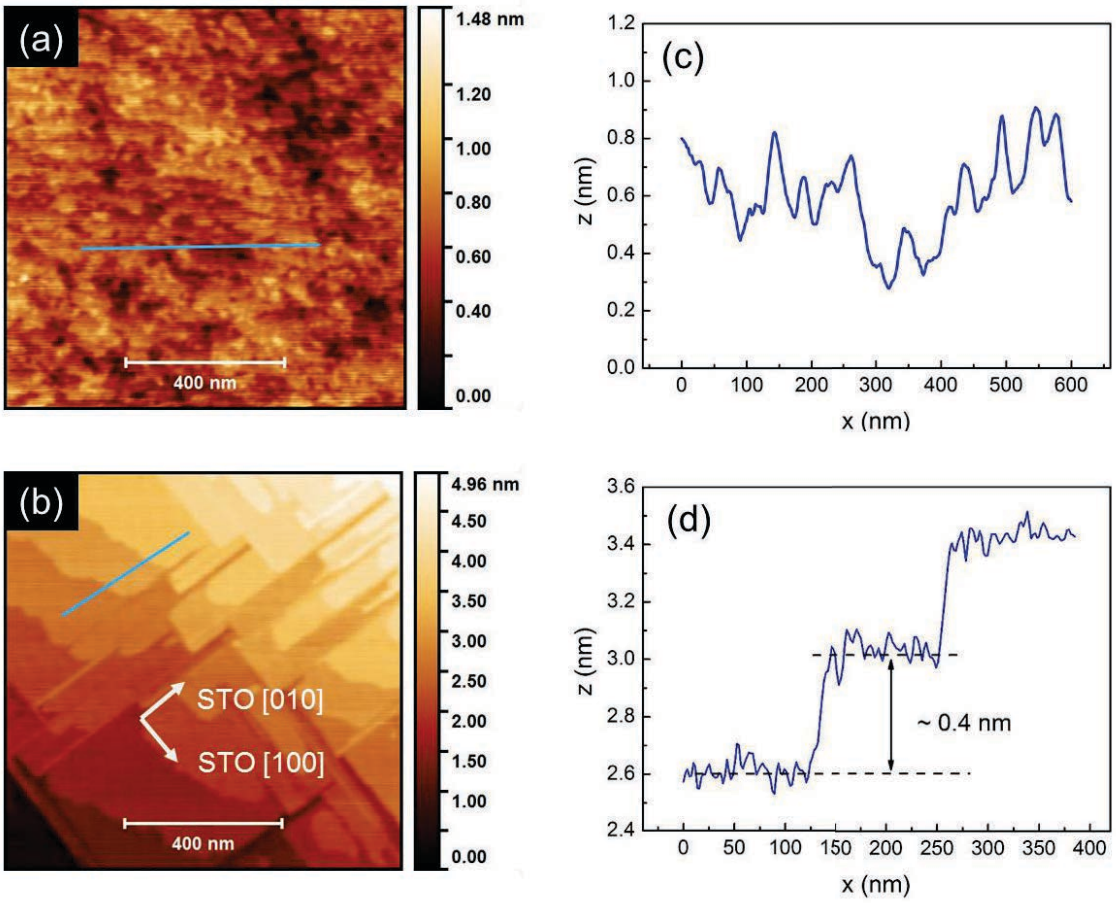

Figure II-1 : Images AFM 1×1 µm² d'une surface de $SrTiO_3$ dopé *n* à 6,6.10^{18} Nb/cm³ (a) Après traitement à l'acétone et propanol (b) Après recuit à 950°C. Les profils correspondant à la ligne bleue tracée sur les deux images sont affichés à droite, respectivement en (c) et (d).

La Figure II-1 présente deux images de microscopie à force atomique (AFM) ainsi que des profils de hauteur extraits de ces images d'une surface de $SrTiO_3$(001) dopé *n* à

6,6.10^{18} Nb/cm^3, en (a) avant recuit, et en (b) après le recuit à l'air à 950°C. Avant le recuit, la surface a une rugosité pic-pic d'environ 0,4 nm, mais aucune structuration de la surface n'est visible. Après recuit, on constate que la surface est structurée en terrasses avec une très faible rugosité. La taille des terrasses se situe autour de 100 nm et la surface présente de nombreuses irrégularités. Deux types de bords de marches sont visibles, des bords de marches organisés préférentiellement dans les directions cristallographiques [100] et [010], et d'autres irréguliers n'ayant pas d'orientation privilégiée. Le recuit à haute température a donc bien pour effet de structurer les surfaces de $SrTiO_3$ en terrasses planes à l'échelle atomique.

L'écart de hauteur entre deux terrasses sur le profil tracé en (d) est de 0,4 nm, soit la hauteur d'une maille cristalline de $SrTiO_3$. Nous avons également observé des écarts de hauteur entre deux terrasses d'un nombre entier de fois la taille d'une maille de $SrTiO_3$. Les images AFM obtenues après l'attaque BHF sont en général similaires à celles observées après le recuit *ex-situ*. Une étude en photoémission est donc nécessaire pour s'assurer de l'élimination complète des terminaisons SrO après attaque BHF (voir paragraphe II.4.3.2), l'étude AFM ne permettant pas de conclure sur ce point.

II.3.2 Substrats non-dopés

Pour les substrats non-dopés, la qualité des surfaces après le recuit *ex-situ* est en général meilleure que celle des substrats dopés au niobium.

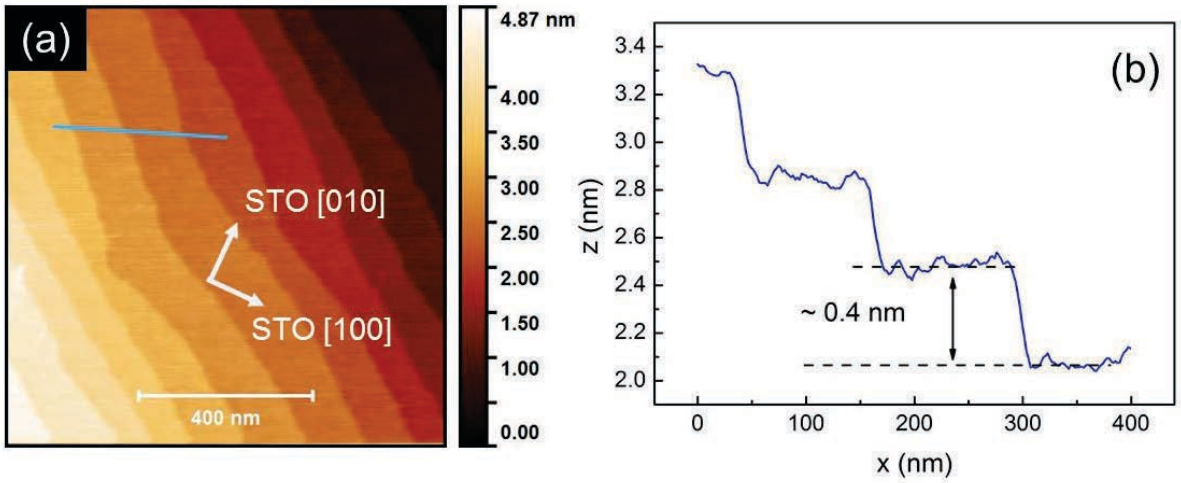

Figure II-2 : (a) Image AFM 1×1 µm² obtenue sur un substrat de $SrTiO_3$(001) non-dopé, après l'étape de recuit *ex-situ*. (b) Profil correspondant à la ligne tracée en bleu sur l'image.

La Figure II-2 présente une image AFM prise sur une surface d'un substrat de $SrTiO_3$ non-dopé après recuit *ex-situ* à 1100°C. La surface est organisée en terrasses planes à l'échelle atomique et de très faible rugosité. Les terrasses ne présentent pas d'irrégularités comme cela est observé sur les substrats dopés, et les bords de marches ne suivent pas d'orientation particulière. La différence de hauteur entre deux marches est de ~ 0,4 nm, ce qui correspond à la hauteur d'une maille cristalline de $SrTiO_3$. Bien que cela suggère la présence d'une terminaison unique TiO_2, nous allons voir par la suite que les mesures de photoémission

montrent la présence d'agrégats de SrO en surface après recuit *ex-situ* à l'air et après recuit *in-situ*, ce qui signifie que nos images AFM ne permettent pas de conclure sur la présence ou non de tels agrégats.

Les substrats non-dopés sont donc structurés de manière plus homogène que les substrats dopés. Cependant, les mesures de photoémission sont similaires sur les deux types de substrats, que ce soit dans l'étude de la physico-chimie de l'interface (chapitre III) ou sur les propriétés électroniques (chapitre IV et V).

II.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons

Afin d'obtenir des informations sur l'influence du protocole de préparation des substrats sur l'état de surface du $SrTiO_3$, nous avons réalisé une étude par XPS à chaque étape de préparation. En premier lieu, il convient de sélectionner les niveaux de cœur d'intérêt pour l'étude par photoémission du $SrTiO_3$. Par la suite, les spectres XPS présentés seront, sauf mention contraire, pris sur des substrats de $SrTiO_3$ dopés *n*, conducteurs, afin d'éviter la présence d'effets de charge (cf. Paragraphe IV.4.2).

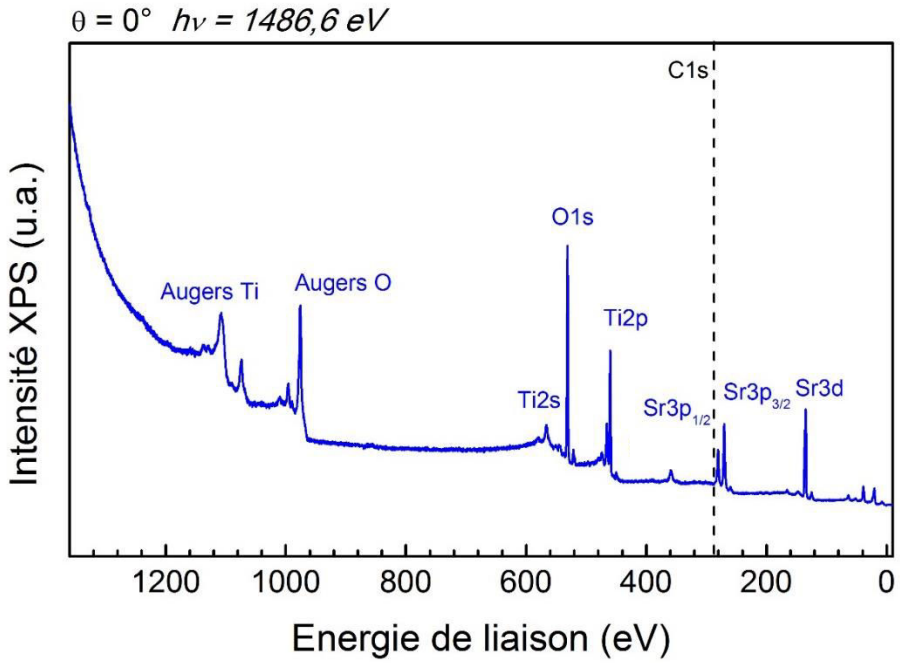

Figure II-3 : Spectre de photoélectrons pris avec la raie d'émission AlKα (hν = 1486,6 eV) en émission normale sur une surface propre de $SrTiO_3$. Les principaux pics y sont identifiés.

La Figure II-3 représente un spectre de photoélectrons du $SrTiO_3$(001) dopé Nb obtenu avec une énergie de photon hν = 1486,6 eV (raie d'excitation AlKα). Le spectre est représenté en énergie de liaison, c'est-à-dire l'énergie relative à l'énergie de Fermi E_F de l'analyseur, prise comme énergie de référence. Les principaux pics visibles ont été indiqués, ainsi que la position du niveau de cœur C1s (non-détectable sur ce spectre). Pour étudier le substrat, nous avons travaillé avec les niveaux de cœur Ti2p, Sr3d et O1s, ces niveaux étant respectivement les plus

intenses pour chaque élément chimique présent dans le $SrTiO_3$. Le pic du C1s a également été étudié. Sa présence étant associée à une pollution de la surface, elle doit donc être minimisée. Nous étudierons dans un premier temps l'évolution du signal du C1s au cours des étapes de préparation, puis celle des niveaux de cœur du substrat Ti2p, Sr3d et enfin O1s.

II.4.1 Pollution au carbone

La présence du pic correspondant au C1s dans les spectres de photoélectrons traduit la présence d'espèces carbonées en surface, qui sont considérées comme des pollutions de la surface de $SrTiO_3$. Ces espèces forment une couche à la surface qui va considérablement affecter les propriétés physiques de la surface de $SrTiO_3$(001). L'élimination des contaminants au carbone par des recuits supérieurs à 600°C réalisés dans des enceintes ultra-vide a par ailleurs déjà été observée dans la littérature [64].

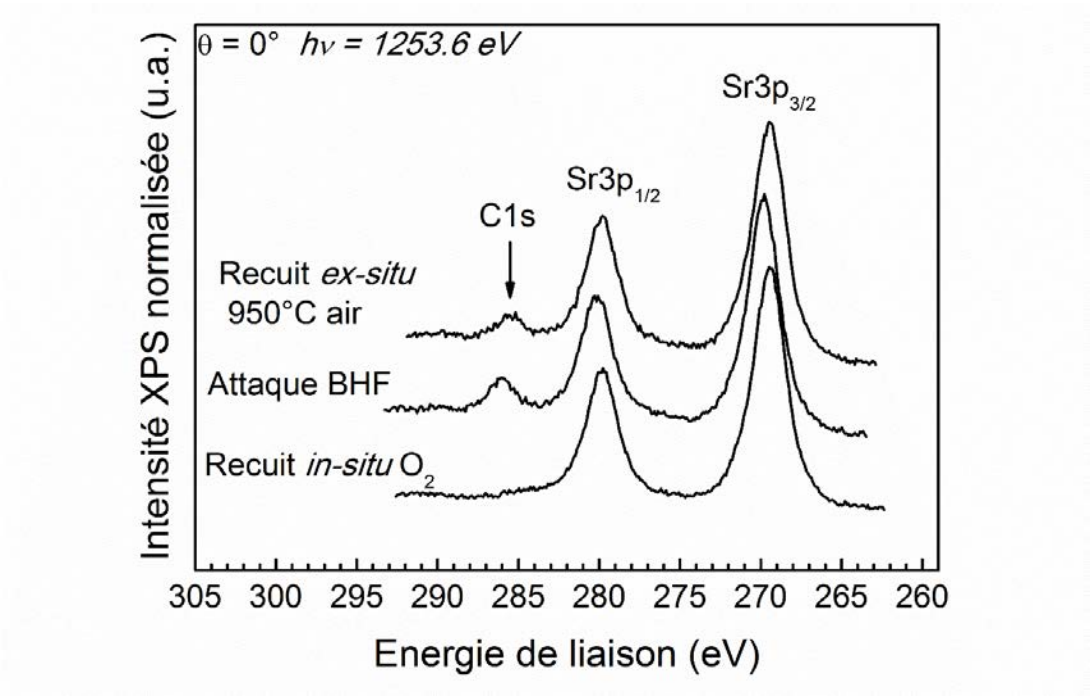

Figure II-4 : Spectres de photoélectrons normalisés pris avec la raie d'émission MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale des niveaux de cœur C1s et Sr3p pris sur des substrats de $SrTiO_3$(001) dopés Nb à différentes étapes du processus de préparation de la surface. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de visibilité.

La Figure II-4 présente les spectres de photoélectrons pris aux différentes étapes de préparation de la surface dans une fenêtre d'énergie contenant le C1s ainsi que le Sr3p, constitué du doublet $Sr3p_{1/2}$ et $Sr3p_{3/2}$ provenant de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite. Le C1s se trouve à une énergie de liaison de ~ 286 eV. La position en énergie des pics Sr3p et C1s varie légèrement en fonction du traitement de surface. Cette variation est probablement causée par une modification de la courbure de bande en surface induite par une variation de la quantité d'espèces contaminantes. La réorganisation de la surface de SrTiO3(001) durant le traitement thermique sous oxygène peut également être responsable de la modification la courbure de bande. Nous ne sommes cependant pas, à ce

stade, en mesure d'identifier les états de surface (associés à la contamination ou aux défauts/nature de surface de SrTiO3(001)) responsables de la courbure de bande observée expérimentalement.

Le spectre du niveau de cœur C1s a un pic bien visible après le recuit *ex-situ* à 950°C, et il voit son intensité augmenter après l'attaque à l'acide BHF. Cela signifie que des espèces carbonées se sont adsorbées à la surface lorsque celle-ci est exposée à l'air. Après le recuit *in-situ* sous O_2, le pic associé au C1s n'est plus détectable par photoémission à la sensibilité de la technique, ce qui signifie que le recuit a éliminé la plus grande partie, si ce n'est la totalité, du carbone présent en surface. Recuire dans une enceinte sous vide avec une pression partielle d'O_2 permet donc de faire disparaître de la surface les espèces carbonées.

Étudions maintenant les spectres de photoélectrons des niveaux de cœur associés au $SrTiO_3$.

II.4.2 Niveau de cœur du titane : Ti2p

Le niveau de cœur Ti2p a été étudié avec la raie d'excitation AlKα pour permettre une étude angulaire sans que le pic ne soit perturbé par les électrons Auger LMM du Ni provenant du porte échantillon[2].

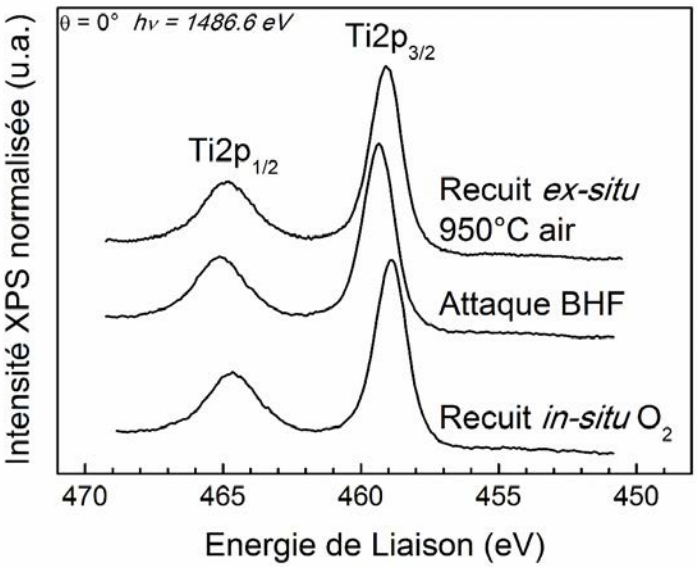

Figure II-5 : Spectres de photoélectrons normalisés pris avec la raie d'excitation AlKα (hν = 1486,6 eV) en émission normale du Ti2p aux trois étapes de préparation. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

[2] Avec la source MgKα, la fenêtre du niveau de cœur Ti2p (énergies de liaison comprises entre 450 et 470 eV) se superpose à la fenêtre de l'Auger LMM du Nickel (énergies de liaison comprise entre 450 et 500 eV) et en émission rasante le porte échantillon devient visible en raison de la petite taille de nos substrats de $SrTiO_3$ (10x10 mm^2) et de la surface vue par l'analyseur. Dans nos expériences (fente d'entrée de l'analyseur de diamètre 6 mm et résolution angulaire de l'analyseur de 1°) l'aire analysée par le spectromètre correspond à la surface d'un disque de 6 mm de diamètre.

La Figure II-5 présente les spectres de photoélectrons du niveau de cœur Ti2p obtenus aux différentes étapes de préparation des surfaces de $SrTiO_3$. Ce niveau de cœur présente deux pics, le $Ti2p_{1/2}$ et le $Ti2p_{3/2}$, dégénérescence causée par le couplage spin-orbite. La forme de ces spectres est caractéristique du degré d'oxydation 4+ du titane présent dans le $SrTiO_3$. Ces spectres ont strictement la même forme quelle que soit l'étape de préparation de la surface, par conséquent aucune modification du degré d'oxydation du titane n'est observable à la sensibilité de l'expérience de photoémission. D'autre part, les spectres pris en émission rasante se superposent strictement à ceux pris en émission normale. Aucune composante de surface n'affecte donc les spectres du Ti2p à aucune étape de préparation[3]. En particulier, une terminaison entièrement TiO_2 obtenue après l'attaque BHF puis recuit *in-situ* sous O_2 ne donne lieu à aucune composante de surface [62]. Nous avons donc utilisé le spectre du Ti2p après l'étape de recuit sous O_2 comme spectre de référence pour le Ti^{4+} pour ajuster les spectres du Ti2p lors de l'étude de la réactivité du système Fe/STO au chapitre III.

Enfin, l'intensité des pics augmente progressivement après les deux dernières étapes de préparation (~ +15% après l'attaque BHF et +11% après le recuit O_2). Cette augmentation provient de l'élimination progressive d'une couche de pollution présente en surface qui atténue le signal du substrat.

II.4.3 Niveau de cœur du strontium : Sr3d

Intéressons-nous maintenant à l'évolution du niveau de cœur Sr3d au cours des étapes de préparation des surfaces. Nous avons utilisé la raie d'excitation MgKα pour étudier ce niveau de cœur. La largeur à mi-hauteur des pics étant faible, il était pertinent d'utiliser une énergie de passage $E_p = 14$ eV plus faible qu'à l'accoutumée, pour avoir une résolution en énergie optimale.

II.4.3.1 Après recuit *ex-situ*

La Figure II-6 présente les spectres de photoélectrons normalisés du niveau de cœur Sr3d pris en émission rasante ($\theta = 60°$) et normale ($\theta = 0°$) sur un substrat de $SrTiO_3$. Le Sr3d présente un doublet bien résolu $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ provenant de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite. On peut constater la présence d'un épaulement à gauche du spectre, qui est exalté en émission rasante, signe de la présence d'une composante de surface dans le spectre. Des ajustements ont été réalisés après correction du fond avec une procédure des moindres carrés, en utilisant une fonction Lorentzienne convoluée avec une fonction gaussienne pour représenter les composantes $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ (leur écart énergétique a été fixé à 1,74 eV et leur rapport d'intensité à la valeur statistique de 3:2). La largeur à mi-hauteur des pics est d'environ 1,0 eV. La composante de surface (verte, en pointillé fin) se trouve à ~ 1,0 eV de la composante de volume (bleue, en tirets) vers les plus grandes énergies de liaison. Selon

[3] A la sensibilité de l'XPS avec une source de rayons X de laboratoire. Car avec un rayonnement synchrotron permettant de travailler à faible énergie cinétique pour être très sensible à la surface, Kobayashi *et al.* [62] ont montré que le Ti2p présentait une très faible composante de surface après les traitements à l'air ambiant et plus aucune après recuit *in-situ*.

des travaux effectués en diffraction de photoélectrons [65] et en spectroscopie de photoélectrons [60–62], cette composante est associée à des îlots de SrO présents en surface, qui se forment lorsque le $SrTiO_3$ est recuit à haute température.

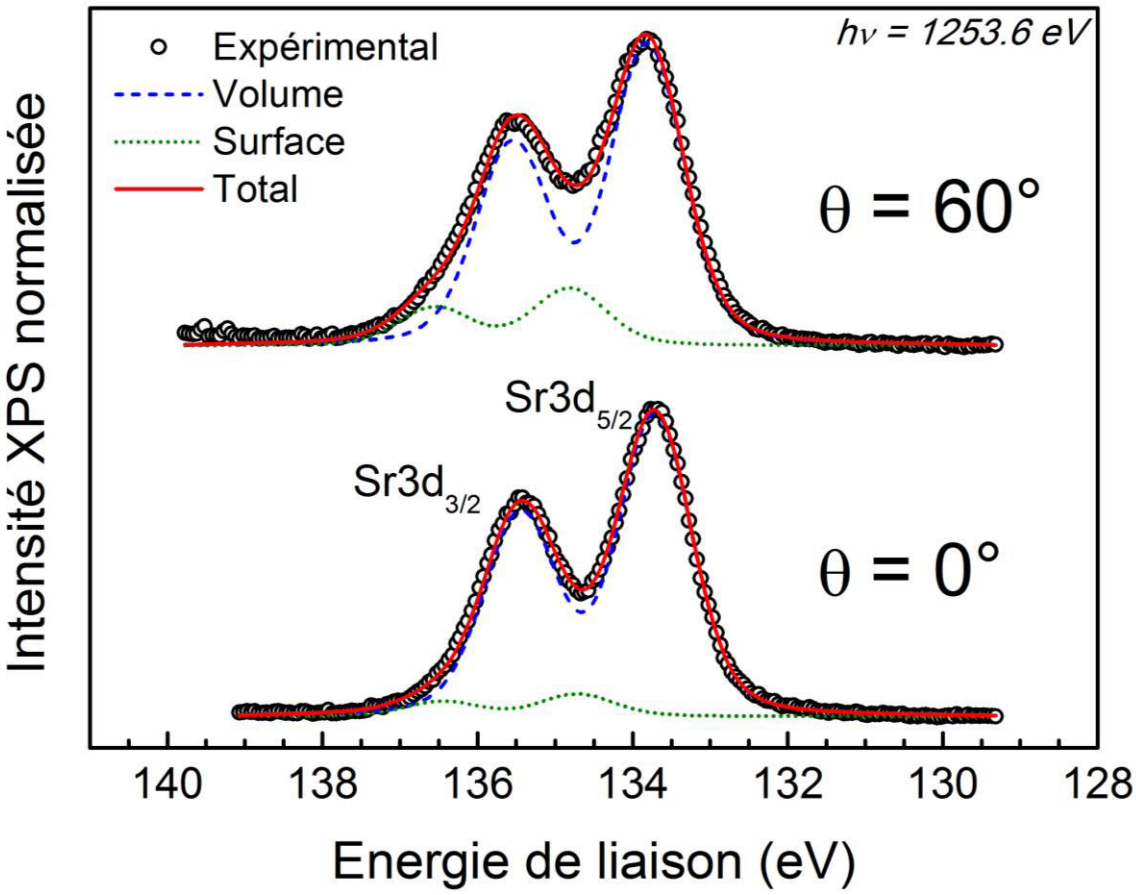

Figure II-6 : Spectres de photoélectrons normalisés après soustraction du fond pris avec la raie d'excitation MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale et rasante du niveau de cœur Sr3d sur un substrat de $SrTiO_3$ conducteur ayant été recuit à 950°C à l'air. Le spectre du haut a été pris en émission rasante (θ = 60°) et celui du dessous en émission normale (θ = 0°). Deux composantes ont été utilisées pour l'ajustement des spectres (paramètres dans le Tableau B-1 en annexe B).

II.4.3.2 Après attaque BHF

La Figure II-7 présente les spectres de photoélectrons du niveau de cœur Sr3d pris après avoir réalisé une attaque à l'acide BHF de la surface à la suite du recuit *ex-situ*. Les spectres ont été ajustés en réutilisant les mêmes composantes qu'à l'étape précédente. Seule la composante de volume est nécessaire pour ajuster les spectres, en émission normale et rasante. Cela signifie que la composante de surface n'est plus présente. L'attaque à l'acide BHF a donc bien pour effet d'éliminer le SrO présent en surface, ce que nous ne pouvions pas confirmer avec l'analyse des images AFM.

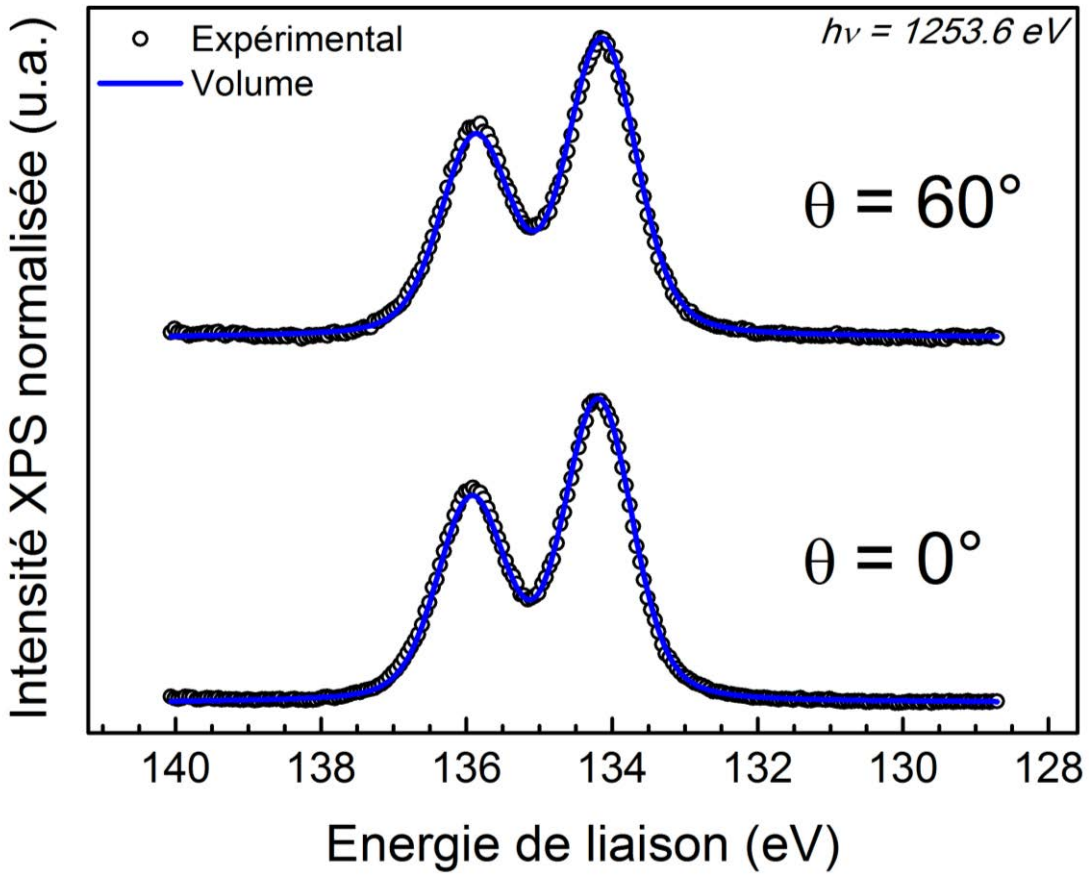

Figure II-7 : Spectres de photoélectrons normalisés après soustraction du fond pris avec la raie d'excitation MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale et rasante du niveau de cœur Sr3d sur un substrat de $SrTiO_3$ dont la surface a subi une attaque à l'acide BHF. Le spectre du haut a été pris en émission rasante (θ = 60°) et celui du bas en émission normale (θ = 0°). Une seule composante a été utilisée pour réaliser l'ajustement de ces deux spectres (paramètres dans le Tableau B-2 en annexe B).

II.4.3.3 Après recuit *in-situ* O2

La Figure II-8 présente les spectres de photoélectrons du niveau de cœur Sr3d après que le substrat de $SrTiO_3$ ait été recuit *in-situ* à ~ 650°C sous une pression d'O_2 de 6,6 Pa. L'ajustement des spectres doit à nouveau se faire avec deux composantes ayant les mêmes attributs que celles utilisées pour l'ajustement des spectres du Sr3d après le recuit *ex-situ* à 950°C à l'air. De la même manière, la deuxième composante (verte, en pointillé) est exaltée en émission rasante, ce qui signifie que le strontium qui lui est associé est présent en surface. À nouveau, le recuit à haute température a donc provoqué la ségrégation de strontium en surface. L'intensité de la 2e composante est plus faible comparée à la situation après recuit à 950°C (en émission normale, $I_{surface}/I_{volume} = 5\%$). Une quantité moindre de Sr a donc ségrégé en surface, probablement dû au fait que la température de recuit est plus faible.

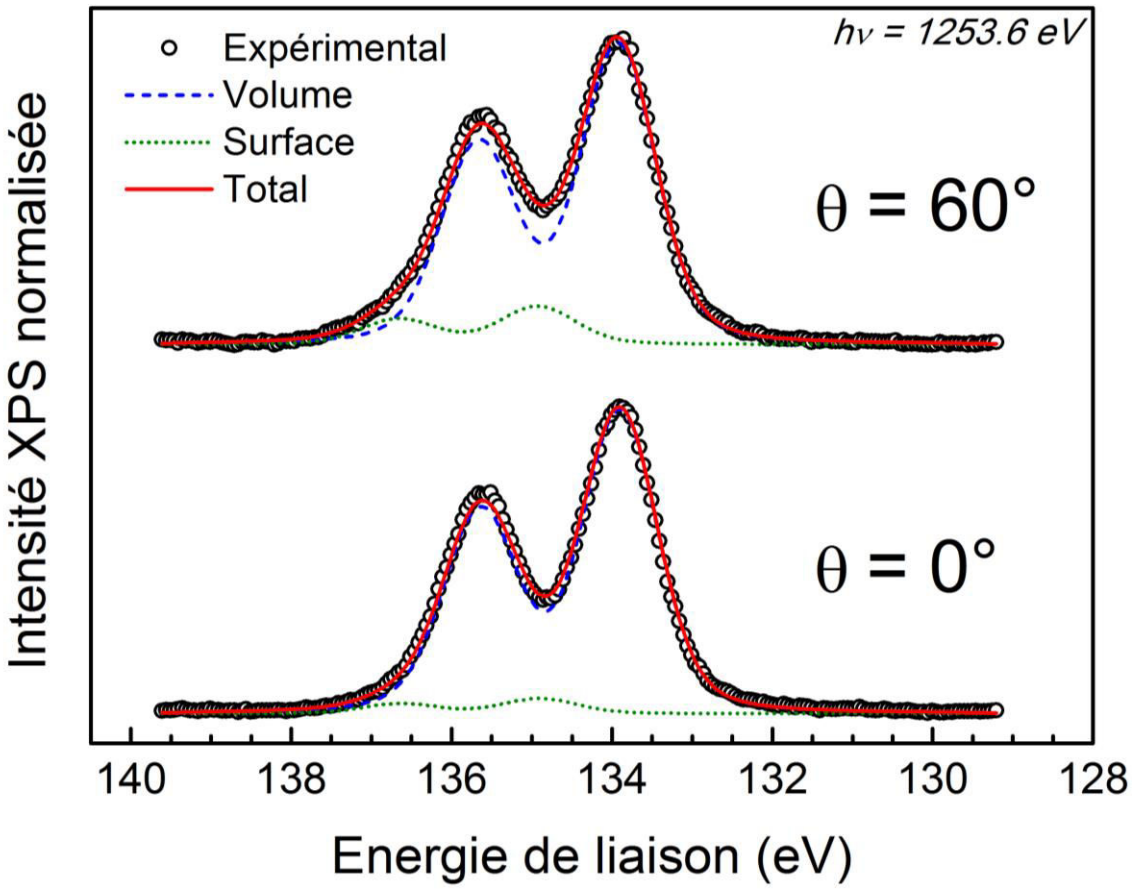

Figure II-8 : Spectres de photoélectrons normalisés après soustraction du fond pris avec la raie d'excitation MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale et rasante du niveau de cœur Sr3d sur un substrat de $SrTiO_3$ ayant été recuit *in-situ* à ~ 650°C sous une pression d'O_2 de 6,6 Pa. Le spectre du haut a été pris en émission rasante (θ = 60°) et celui du dessous en émission normale (θ = 0°). Deux composantes ont été utilisées pour l'ajustement des spectres (paramètres dans le Tableau B-3 en annexe B).

Nous avons ensuite estimé la proportion de surface couverte par les agrégats de SrO après que le substrat ait subi toutes les étapes du protocole de préparation de surface, sans tenir compte des effets de photodiffraction qui induisent une erreur typique d'environ +30%. Pour cela, nous avons comparé, en émission normale, l'intensité I_{SrO} de la composante de surface à l'intensité I_{plan} d'un plan SrO dans le $SrTiO_3$ (de densité surfacique $6{,}56.10^{14}$Sr/cm^2). I_{plan} est obtenu à partir de l'intensité I_{volume} d'un film infini de $SrTiO_3$ terminé TiO_2. L'atténuation par la couche de SrO en surface a été négligée.

$$I_{volume} = e^{-a/2\lambda}\left(I_{plan} + I_{plan}e^{-a/\lambda} + I_{plan}e^{-2a/\lambda} + \cdots\right) = \frac{e^{-a/2\lambda}}{1 - e^{-a/\lambda}} I_{plan} \qquad (21)$$

Avec a la distance entre deux plans SrO du $SrTiO_3$ (soit le paramètre de maille du $SrTiO_3$) et λ la longueur effective d'atténuation des photoélectrons du Sr3d dans le $SrTiO_3$. Le facteur $e^{-a/2\lambda}$ provient de l'atténuation par le plan TiO_2 de surface.

Si on fait l'hypothèse que l'intensité de la composante de surface du Sr3d I_{SrO} provient d'agrégats sur un seul plan atomique, on aura alors :

$$I_{SrO} = p_1 I_{plan} \tag{22}$$

Avec p_1 la proportion de la surface couverte par les agrégats. Cependant, l'étude par diffraction de photoélectrons réalisée par Pancotti *et al.* [65] a montré que le SrO était présent dans des agrégats de 3 monocouches d'épaisseurs.

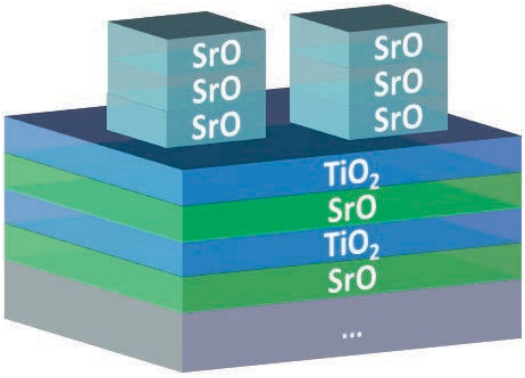

Figure II-9 : Représentation schématique des agrégats de SrO à la surface du $SrTiO_3$ lorsqu'ils se trouvent sur 3 plans.

En supposant que les 3 plans ont la même extension spatiale (cf. schéma Figure II-9) l'intensité de photoémission de la composante I_{SrO} peut également être déduite de la relation suivante :

$$I_{SrO} = p_3 I_{plan}\left(1 + e^{-d/\lambda_{SrO}} + e^{-2d/\lambda_{SrO}}\right) \tag{23}$$

Avec d la distance entre deux plans SrO de l'agrégat, qui est de ~2,6 Å, λ_{SrO} la longueur effective d'atténuation dans les agrégats de SrO pour le niveau de cœur Sr3d et p_3 la part de surface couverte par le SrO lorsqu'il est sur trois plans. On obtient alors respectivement des taux de couverture $p_1 = 26\%$ et $p_3 = 11\%$ pour des agrégats sur un et trois plans SrO.

II.4.4 Niveau de cœur de l'oxygène : O1s

La Figure II-10 présente les spectres de photoélectrons normalisés du niveau de cœur O1s pris sur une surface de $SrTiO_3$ à différentes étapes de préparation de la surface. Ce niveau de cœur présente un pic principal à une énergie de liaison de ~ 531 eV correspondant à l'oxygène du $SrTiO_3$ [66]. On distingue clairement un épaulement aux fortes énergies de liaison après l'étape de recuit à l'air à 950°C. Cela traduit l'existence d'une composante supplémentaire. Cet épaulement, qui est plus faible après l'attaque BHF, n'est presque plus visible après le recuit *in-situ*. Cette composante est plus intense en émission rasante, elle est donc associée à de l'oxygène présent en surface.

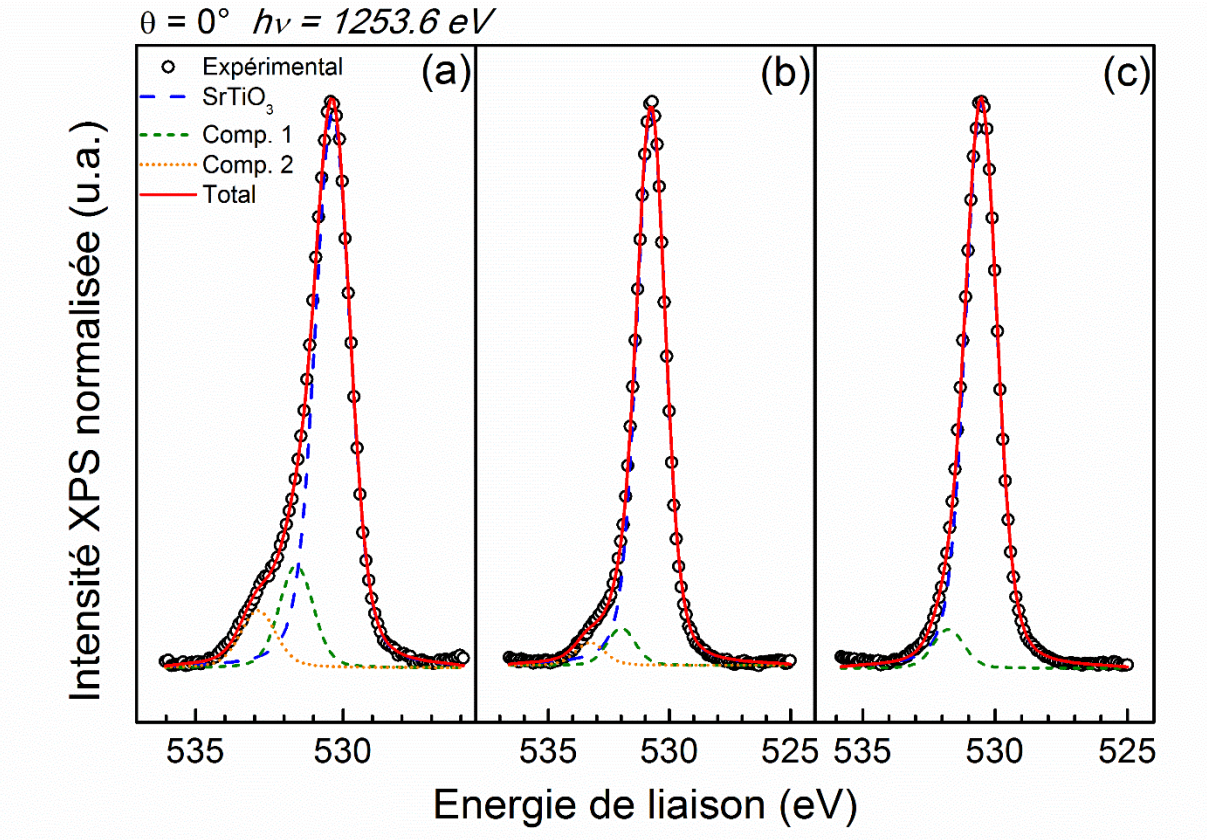

Figure II-10 : Spectres de photoélectrons normalisés après soustraction du fond pris avec la raie d'excitation MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale de l'O1s à différentes étapes de préparation sur la surface d'un même échantillon de $SrTiO_3$. Les spectres ont été ajustés avec 3 composantes, la composante principale étant associée au $SrTiO_3$ (paramètres dans le Tableau B-4 en annexe B). (a) Après recuit *ex-situ* à 950°C à l'air, (b) Après attaque de la surface à l'acide BHF et (c) Après recuit *in-situ* sous une pression d'O_2 de $6{,}7.10^{-2}$ mbar.

Afin de réaliser une étude quantitative, nous avons réalisé une décomposition des spectres en utilisant la méthode des moindres carrés avec des fonctions Lorentziennes convoluées avec des fonctions gaussiennes. L'ajustement des spectres a nécessité non pas une composante supplémentaire (en plus de la composante $SrTiO_3$) mais deux composantes supplémentaires pour garder une cohérence sur les 3 étapes (largeur et position constantes). Leur largeur a été fixée comme identique à celle de la composante du $SrTiO_3$. Leur position a été obtenue par l'ajustement du spectre (a) dans lequel elles sont les plus intenses, puis a été maintenue constante pour l'ajustement des deux spectres suivants. Ces composantes se trouvent à 1,23 eV (Comp. 1, verte, tirets fins) et 2,52 eV (Comp. 2, jaune, pointillé fins) de la composante principale vers les plus grandes énergies de liaison. Ces deux composantes sont attribuées par Szot *et al.* [58] à des groupes HO et CO_2. Sur le spectre (a), l'intensité de ces composantes représente 21% de l'intensité de la composante du $SrTiO_3$ (composante de volume). Sur le spectre (b), elles ne représentent plus que 11% de la composante de volume, avant de descendre à 6% sur le spectre (c). La composante 2 n'est plus visible après le recuit sous O_2, alors que la composante 1 n'est presque pas affectée par le recuit sous oxygène.

Il est possible d'estimer la quantité d'atomes d'oxygène associés à la composante correspondant à la contamination résiduelle en fin de traitement du substrat avec un

raisonnement similaire à celui effectué pour estimer la quantité de SrO en surface. De la même manière, on compare, en émission normale, l'intensité $I_{O,surface}$ de la composante de surface à l'intensité $I_{O,plan}$ correspondant à la contribution au signal total de la composante de volume du $SrTiO_3$ des atomes d'oxygène provenant d'un plan TiO_2. Le terme $I_{O,plan}$ se déduit de l'intensité de la composante de volume $I_{O,volume}$ du $SrTiO_3$ terminé TiO_2 par la relation suivante (on néglige l'atténuation du signal de volume par la couche de pollution surface) :

$$\begin{aligned} I_{O,volume} &= I_{O,TiO2} + I_{O,SrO} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} I_{O,plan} e^{-na/\lambda} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{O,plan}}{2} e^{-a/2\lambda} e^{-na/\lambda} \\ &= I_{O,plan} \frac{1 + \frac{1}{2} e^{-a/2\lambda}}{1 - e^{-a/\lambda}} \end{aligned} \quad (24)$$

Avec $I_{O,TiO2}$ et $I_{O,SrO}$ la part de l'intensité donnée par les ions oxygène lorsqu'ils sont situés respectivement dans un plan TiO_2 et dans un plan SrO, n étant un nombre entier désignant le nombre de plans situés sous la surface, a le paramètre de maille du $SrTiO_3$ et λ la longueur effective d'atténuation des photoélectrons de l'O1s dans le $SrTiO_3$.

En supposant que l'oxygène de pollution se trouve sur un seul plan à la densité de l'oxygène dans les plans TiO_2 du $SrTiO_3$, la densité surfacique d'atomes d'oxygène de pollution en surface est donnée par la relation suivante :

$$n_{O,surface} = \frac{I_{O,surface}}{I_{O,plan}} n_{TiO_2} \quad (25)$$

Avec $I_{O,surface}$ l'intensité de la composante de surface, et $n_{TiO_2} = 1{,}31.10^{15}$ O/cm² la densité surfacique d'atomes d'oxygène dans un plan TiO_2 du $SrTiO_3$. À la dernière étape de notre protocole de préparation de surface, la pollution résiduelle se limite à $n_{O,surface} = 4{,}59.10^{14}$ O/cm², soit 0,35 MC d'oxygène.

Il est donc primordial de réaliser l'attaque BHF, qui, outre le fait que cette étape de préparation est indispensable pour obtenir une terminaison TiO_2, permet également d'éliminer une grande partie de la pollution de surface.

II.5 Analyse par diffraction d'électrons

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED est une technique de surface donnant principalement des informations sur la structure cristalline de la surface (en particulier, la formation de surstructure) mais aussi des informations qualitatives sur la cristallinité et la rugosité de surface. Un schéma de principe de notre système RHEED est donné à Figure II-11.

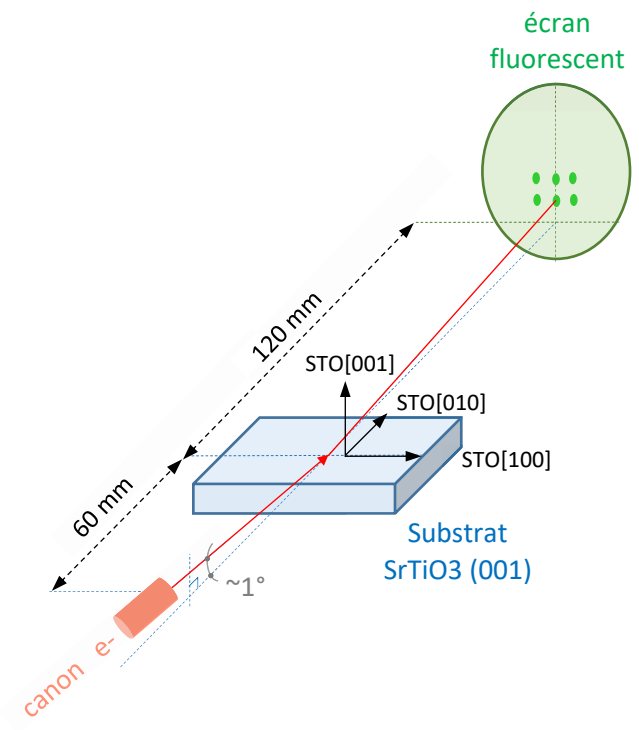

Figure II-11 : Schéma de principe de notre système RHEED. Le faisceau incident d'électrons (35 kV) arrive sur la surface du substrat $SrTiO_3$ (STO) avec une incidence rasante (environ 1°). Le diagramme de diffraction collecté sur un écran fluorescent est enregistré avec une caméra vidéo. Dans cet exemple d'orientation du substrat, le diagramme de diffraction correspond à l'azimut $SrTiO_3$[010] (la projection du faisceau incident sur le plan STO(001) est parallèle à l'axe cristallographique STO[010]).

Intéressons-nous donc au diagramme RHEED d'une surface propre de $SrTiO_3$ *i.e.* à la fin de notre protocole de préparation de la surface, après recuit *in-situ* sous O_2. La Figure II-12 présente les clichés de diffraction RHEED pris sur une surface propre de $SrTiO_3$ dans ses directions [010] et [110]. Ces diagrammes RHEED sont constitués de taches de diffractions disposées en arc de cercle, comme attendu pour un monocristal, dont la surface est plane à l'échelle atomique et sur des distances latérales supérieures à la longueur de cohérence du faisceau (de l'ordre de 10 nm à 35 keV). Dans ce cas, le réseau réciproque associé est un réseau de tiges et son intersection avec la sphère d'Ewald donne cette figure caractéristique. On notera également un fort contraste entre l'intensité de ces taches et celle du fond continu, signe d'une bonne cristallinité et d'une faible pollution résiduelle de surface.

Les tiges du réseau réciproques associées à ces taches de diffraction ont été indexées sur la base d'un réseau carré pour lequel on retrouve bien un facteur $\sqrt{2}$ sur les distances entre tiges des azimuts [010] et [110]. Sur l'ensemble des substrats que nous avons utilisés (dopés Nb et non dopés), notre protocole de préparation conduit à des surface majoritairement non reconstruites (ou avec des taches de sur-structure très faibles lorsque cette tendance est présente).

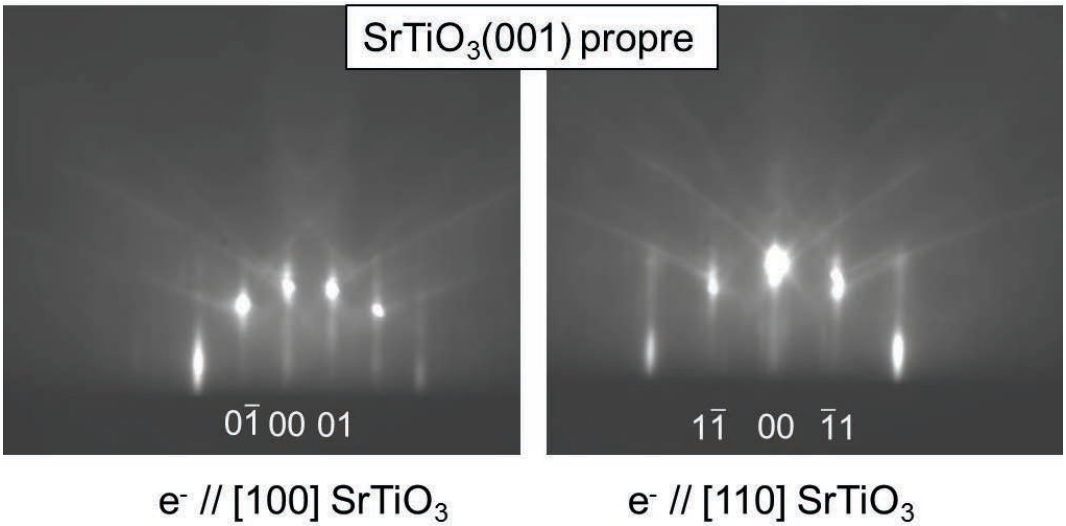

Figure II-12 : Diagrammes RHEED à 35 keV pris sur une surface propre de $SrTiO_3$ dans les azimuts [100] et [110] du $SrTiO_3$(001). Les tiges de diffraction ont été indexées par rapport à la tache spéculaire, notée 00.

II.6 Conclusion sur la préparation des surfaces

Nous avons montré que le traitement de surface consistant en un recuit *ex-situ* à l'air, une attaque BHF, et enfin un recuit *in-situ* sous $6{,}7.10^{-2}$ mbar d'O_2 permet d'obtenir des surfaces de $SrTiO_3$(001) constituées de terrasses planes à l'échelle atomique, terminées principalement TiO_2 et avec une quantité minimale de contaminants de surface. Ce protocole pourrait encore être optimisé (recuit *ex-situ* sous O_2, exposition à l'ozone, durée d'attaque, multiplication de cycles attaque/recuit *in-situ*) mais en l'état, il permet d'obtenir l'épitaxie à température ambiante des films de fer déposés par MBE, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques de l'interface Fe/$SrTiO_3$

III.1 Motivations

Dans la perspective de mesurer les alignements de bande de métaux sur $SrTiO_3$, il est primordial de caractériser la croissance et la morphologie des films. Nous verrons dans le chapitre IV qu'il est nécessaire de couvrir entièrement la surface avec le métal pour mesurer convenablement les positions des bandes à l'interface par photoémission, sans quoi une partie du signal proviendra toujours de la surface nue. Nous nous sommes donc intéressés ici au mode de croissance et à la morphologie des films de fer, afin de s'assurer que les alignements de bande du système Fe/$SrTiO_3$(001) peuvent bien être étudiés par photoémission. Pour favoriser un mode de croissance 2D, nous avons déposé nos films de fer à température ambiante. En effet, déposer des métaux à haute température ou effectuer un recuit après dépôt sur ce type d'oxyde peut améliorer les propriétés cristallines du film, mais va favoriser une croissance en îlots (si le terme d'énergie de surface du métal est supérieur à celui de l'oxyde, cf. paragraphe I.2), la mobilité des atomes en surface étant plus élevée, ceux-ci auront plus facilement tendance à se regrouper, laissant de plus grands espaces entre îlots. Nous aborderons aussi succinctement le mode de croissance de films d'or déposés sur $SrTiO_3$, car leur caractérisation nous donne des éléments de comparaison permettant une meilleure compréhension de la croissance de fer sur $SrTiO_3$.

Pour comprendre les propriétés électroniques d'interface, il est également nécessaire d'en connaître précisément les propriétés physico-chimiques. En effet, nous étudierons dans le chapitre IV des calculs théoriques de hauteur de barrière Schottky pour des jonctions métaux/$SrTiO_3$ (001) réalisés par Mrovec *et al.* [67] qui nous ont servis de références. Dans ces calculs, l'interface métal/$SrTiO_3$ est toujours abrupte. Nous allons voir que la réalité est tout autre, et que cela a une influence majeure sur les propriétés électroniques de l'interface.

Nous entamerons ce chapitre par un rappel bibliographique des travaux menés sur les propriétés physico-chimiques du système Fe/$SrTiO_3$. Puis nous présenterons nos résultats expérimentaux en commençant par les propriétés cristallines des films de fer (épitaxie, état de contrainte, qualité cristalline) au moyen de techniques de diffraction (RHEED, XRD, XPD) puis nous nous intéresserons à l'évolution de leur morphologie en fonction de leur épaisseur (par STM et XPS) avant de finir sur leur réactivité à l'interface avec le substrat de $SrTiO_3$ (par XPS).

III.2 Fe/$SrTiO_3$: résultats de la littérature

Nous allons présenter dans cette partie les principaux résultats de la littérature sur la croissance de fer sur le $SrTiO_3$, les propriétés cristallines des films de fer sur $SrTiO_3$, la morphologie des films et la réactivité de l'interface. Nous allons aussi profiter de cette partie pour présenter quelques résultats sur le système Cr/$SrTiO_3$ dont les propriétés électroniques sont très proches de celles du système Fe/$SrTiO_3$. Nous donnerons également quelques résultats sur un système de référence, Au/$SrTiO_3$(001).

- **Propriétés cristallines Fe/$SrTiO_3$(001)**

Des études ont montré que le fer s'épitaxiait cube sur cube avec une rotation de 45° sur le $SrTiO_3$ à température ambiante [68,69] et à plus haute température (473 K) [70]. Cela correspond à la relation d'épitaxie Fe(001)[100]//$SrTiO_3$(001)[110]. M. Tanaka a pour sa part observé en plus de cette relation d'épitaxie le variant d'orientation minoritaire Fe(012)[1$\bar{2}$1]//$SrTiO_3$(001)[110] lors de dépôts de fer à température ambiante [71]. Enfin la thèse de S.K. Srivastava [69] mentionne que des dépôts de fer sur $SrTiO_3$(001) faits à des températures autour de 450°C entrainent l'apparition d'un variant d'orientation Fe(211).

- **Mode de croissance du fer sur $SrTiO_3$(001)**

L'approche thermodynamique appliquée à la croissance de métaux sur TiO_2 développée par Hu *et al.* [38] exposé dans le paragraphe I.2 , qui permet de prédire le mode de croissance à température ambiante de différents métaux, est présentée par les auteurs comme une approche valide pour la croissance de métaux sur tout oxyde réductible. Le $SrTiO_3$ et le TiO_2 en font partie du fait de la valence mixte possible du Ti (on peut le trouver sous forme 4+, 3+ ou 2+). Il est attendu dans cette approche que les métaux réducteurs (comme le fer ou le chrome) ont une croissance plutôt bidimensionnelle du fait de leur interaction avec le substrat, tandis que les métaux réfractaires à l'oxygène (comme l'or) auront une croissance tridimensionnelle [72].

Quelques groupes ont étudié la croissance du fer sur le $SrTiO_3$ à température ambiante. Une étude par STM de Chien *et al.* [28] sur du $SrTiO_3$(001) clivé sous vide[4] a montré que le fer croissait en îlots de forme circulaire de diamètre d'environ 2 nm à 10 MC déposées (cf. Figure III-1 (a) et (b)). Le film ainsi créé est supposé continu et la surface est entièrement couverte.

D'après cette étude la densité de nucléation des îlots ne dépend pas de la terminaison de surface (SrO ou TiO_2). En revanche, comme on peut le voir sur la Figure III-1(c) et (d) la taille des îlots augmente fortement lorsque le film est recuit pendant 10 min à 650°C. Deux régions distinctes composées de "points" et de "disques" forment des bandes que l'on peut clairement observer. Les disques présentent des plateaux avec des diamètres allant de 10 à 15 nm, tandis que les points n'ont pas de plateaux et ont des diamètres de 8 nm. L'analyse des images STM montrent que les régions avec les "points" ("disques") sont induites par les régions sous-jacentes avec une terminaison SrO (TiO_2) du $SrTiO_3$. Les auteurs de ces travaux concluent que

[4] Une surface de $SrTiO_3$ clivée présente des bandes de TiO_2 et SrO à la surface.

ce comportement s'explique par le fait que l'énergie de l'interface Fe/SrO doit être supérieure à l'énergie de l'interface Fe/TiO_2. On constate aussi que le substrat se découvre lorsque le film est recuit ce qui n'est pas favorable à la réalisation de l'interface métal/oxyde uniforme. Dans nos travaux nous nous limiterons à des dépôts réalisés à température ambiante afin de favoriser le mouillage de la surface de $SrTiO_3$ par le métal.

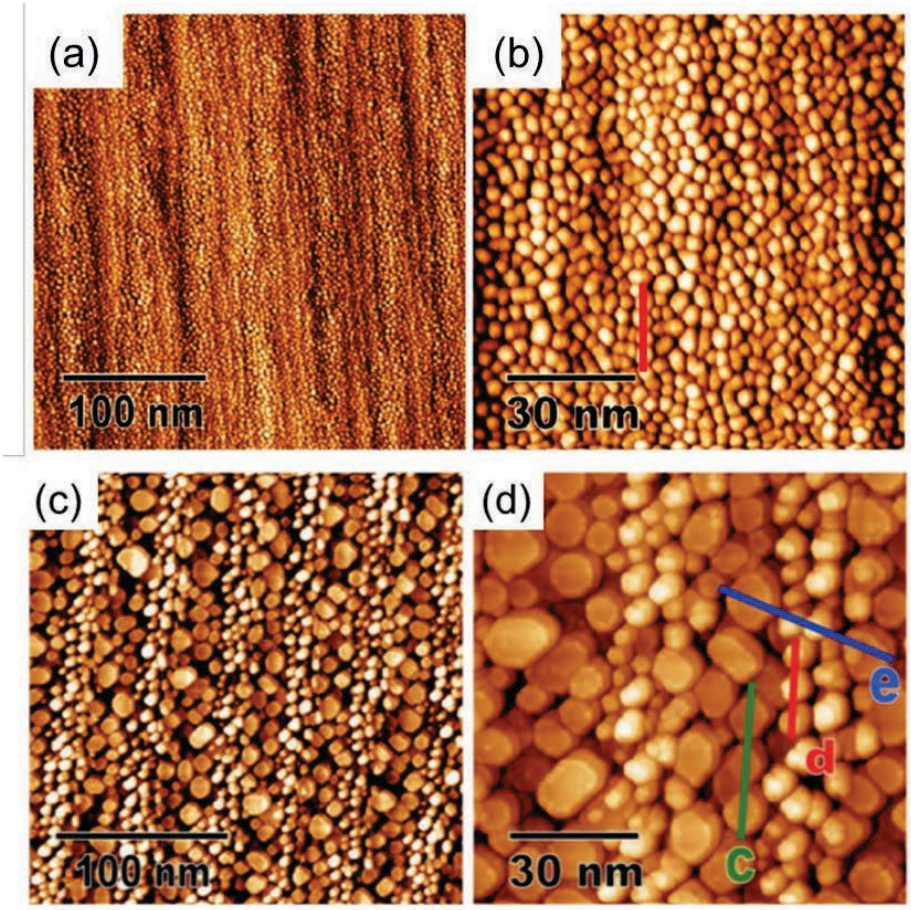

Figure III-1 : Figure extraite de [28] montrant des images STM d'une couche de fer de 10 MC déposée sur $SrTiO_3$(001) dopé Nb et fracturé sous vide. (a) – (b) Après dépôt à température ambiante. (c) – (d) Après recuit à 650°C.

D'autres groupes ont étudié des couches de fer sur le $SrTiO_3$ dans des conditions différentes. Ainsi, Castell *et al.* ont étudié des îlots de fer déposés à température ambiante et recuits à 360°C [73]. Chambers *et al.* ont pour leur part déposé leurs films de fer à 550°C [74]. La morphologie du film est dans ce cas plus tridimensionnelle qu'à température ambiante, car les atomes du métal diffusent plus facilement à ces températures, et se rassemblent pour former des îlots 3D de plus grande taille.

- **Similitudes entre les systèmes Cr/$SrTiO_3$ et Fe/$SrTiO_3$**

Mrovec *et al.* [67] ont étudié les propriétés électroniques d'un système voisin du Fe/$SrTiO_3$, le Cr/$SrTiO_3$. Le Cr présente la même structure cristalline (cubique centrée) que le fer et un paramètre de réseau très proche de celui du fer (2,91 Å pour le chrome et 2,867 Å pour le fer). Les travaux de sortie de ces deux éléments sont également très proches (4,5 eV). En raison de ces similitudes on s'attend à ce que leurs propriétés électroniques soient comparables.

L'enthalpie de formation de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de fer ainsi que les interactions métal-métal Cr-Cr et Fe-Fe sont relativement proches (cf. partie généralité sur la croissance), ce qui suggère que la croissance de ces deux métaux sur oxydes réductibles doivent être similaires. Ces deux systèmes sont donc comparables, et l'on peut s'attendre plus généralement à ce que les propriétés physiques des interface Fe/$SrTiO_3$ et Cr/$SrTiO_3$ soient similaires.

Il y a aussi de nombreuses similitudes dans le mode de croissance et la réactivité entre le fer et le chrome sur TiO_2(110) [75].

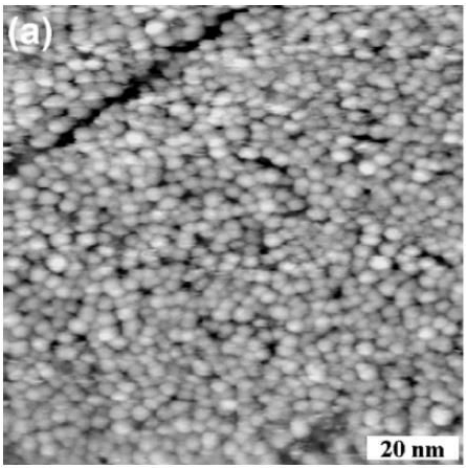

Figure III-2 : Figure extraite de [76]. Image STM 100×100 nm^2 d'une surface de $SrTiO_3$(001) recouverte d'un dépôt de 0,1 nm de chrome.

À partir de ces constatations nous proposons que les propriétés de croissance (mouillage, densité de nucléation, réactivité) du fer et du chrome sur $SrTiO_3$(001) doivent être très proches. À cet égard nous présentons dans la Figure III-2 des résultats de STM obtenus après dépôt de 0,1 nm de Cr sur $SrTiO_3$ à température ambiante [11-13]. Le Cr croît dans un mode de type Volmer-Weber avec une densité d'îlots très élevée comme on peut le constater sur la Figure III-2. La densité d'îlots dans des gammes d'épaisseur de 0,1-0,6 nm est de l'ordre de $4.10^{12}/cm^2$. Le chrome ne semble pas s'épitaxier sur le $SrTiO_3$ pour des températures de croissance inférieures à 100°C [77]. On verra plus tard dans ce chapitre que le mode de croissance du fer sur $SrTiO_3$ est très similaire à celui observé avec le Cr. Le dépôt du fer à des températures plus élevées permet de diminuer la densité d'îlots mais cela conduit à un moins bon mouillage de la surface par le métal [11]. C'est encore un fait expérimental qui nous a conduit à réaliser nos dépôts de fer à température ambiante.

- **Le système de référence Au/$SrTiO_3$(001)**

Dans nos travaux expérimentaux nous avons souvent utilisé le système Au/$SrTiO_3$ comme système de référence. Ici je propose une présentation succincte des propriétés de mouillage de l'or sur le $SrTiO_3$.

Nous avons vu que d'après l'approche de Hu [38], l'or doit être en îlots à température ambiante sur les oxydes réductibles, puisque son enthalpie de formation d'oxyde est proche

de 0. Une étude de Mitsuhara *et al.* [72] réalisée par MEIS (*Medium Energy Ion Spectroscopy*, spectroscopie d'ions d'énergie moyenne) a montré que la croissance d'or sur $SrTiO_3$ était effectivement 3D, et que la surface n'était couverte qu'à 45% par le film après un dépôt de 5 MC d'or, soit une épaisseur de ~1,2 nm (1 MC Au =2,35 Å à la densité surfacique des plans Au(111)). Le film d'or ne mouille donc pas le substrat de $SrTiO_3$.

- **Réactivité à l'interface Fe/$SrTiO_3$**

Concernant les problèmes de réactivité à température ambiante du fer avec le $SrTiO_3$ nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études détaillées sur cette question. Seules deux études par spectroscopie Auger [68] et XPS [78] montrent que le fer ne réagit apparemment pas avec le $SrTiO_3$ à température ambiante pour des dépôts relativement important de fer (supérieurs à quelques MC). En revanche il y a la formation d'un oxyde de fer lorsque les mêmes films sont recuits à des températures supérieures à 810°C. Pour des dépôts de fer réalisés à 550°C sur $SrTiO_3$ il a été montré que des atomes fer interdiffusaient à l'interface et substituaient des ions Ti dans le réseau de $SrTiO_3$ à l'interface [74]. Au regard de ces résultats il est clair que pour limiter la réaction entre le métal et l'oxyde il est préférable de déposer le fer à des températures aussi basses que possible. Il faut également éviter de recuire les films à posteriori à des températures élevées (800°C). Il faut cependant que ces températures restent compatibles avec des conditions favorables à la croissance épitaxiale. La température ambiante (la température la plus basse accessible dans notre dispositif expérimental) semble convenir pour obtenir l'épitaxie.

III.3 Propriétés cristallines des films de fer sur $SrTiO_3$

Pour rappel, les dépôts ont été effectués par épitaxie par jets moléculaires (MBE) sous ultra-vide, à température ambiante et à des vitesses de dépôt de 0,1-0,3 nm/min. Les épaisseurs déposées sont de 0,07 à 3 nm pour la photoémission et de 8 à 35 nm pour la diffraction de rayons X. Dans cette partie nous allons présenter les propriétés cristallines des films de fer déposés sur le $SrTiO_3$(001) terminé TiO_2 pour des dépôts de métal réalisés à température ambiante. Les résultats sont obtenus à partir d'analyses par RHEED et XPD complétées de mesures *ex-situ* par diffraction de rayons X.

III.3.1 Analyse par diffraction d'électrons

Afin de connaître les propriétés cristallines du film de fer, nous avons eu recours dans un premier temps à la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED.

La Figure III-3 présente les clichés de diffraction RHEED du $SrTiO_3$ et d'une couche de fer de 8 nm dans les directions [100] et [110] de $SrTiO_3$. Le diagramme RHEED de $SrTiO_3$ avant dépôt de fer est caractéristique d'une surface non reconstruite et plane à l'échelle atomique et sur des distances latérales supérieures à la longueur de cohérence du faisceau (de l'ordre de 10 nm à 35 keV). La description détaillée de cette figure a été faite dans le chapitre II. En

revanche, celui du fer se compose de spots associés à un réseau réciproque 3D typique d'une surface rugueuse à petite échelle. L'indexation de ces spots permet de remonter à la relation d'épitaxie du fer sur $SrTiO_3$ illustrée sur la Figure III-4 : Fe(001)[100]//$SrTiO_3$(001)[110]. Ainsi, le mode d'épitaxie observé correspond à une croissance cube sur cube avec une rotation de 45°.

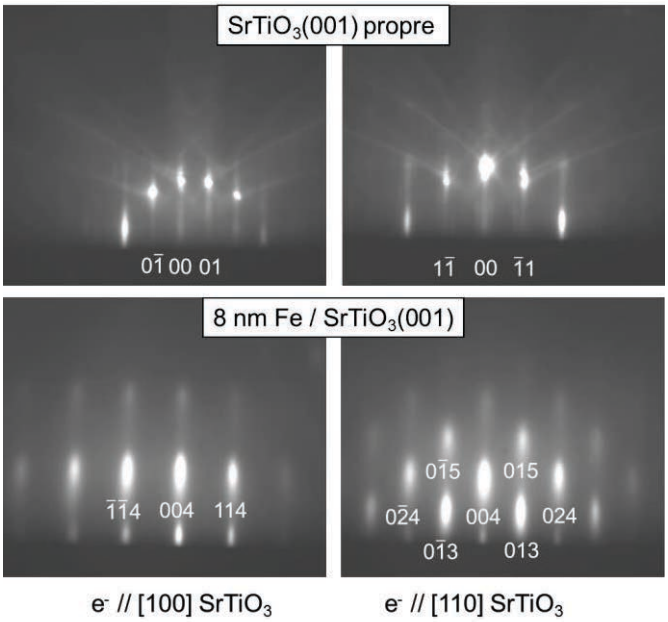

Figure III-3 : Diagrammes RHEED pris sur la surface propre de $SrTiO_3$ et sur une couche de 8 nm de fer dans les azimuts [100] et [110] du $SrTiO_3$.

Cette relation d'épitaxie est la même que celle observée par les autres groupes ayant étudié le système Fe/$SrTiO_3$(001) à température ambiante [68] ou à plus haute température (env. 200°C) [70]. Dans ce cas de figure, le désaccord paramétrique entre le fer (de paramètre de maille a_{Fe}) et le substrat de $SrTiO_3$ (de paramètre de maille a_{STO}), défini comme $\Delta_d = \frac{\sqrt{2}a_{Fe} - a_{STO}}{a_{STO}}$ est de +3,8%. Nous étudierons au paragraphe suivant l'état de contrainte résiduelle d'un film épais de fer (35 nm) à travers les déformations de sa maille cristalline déterminées par diffraction de rayons X.

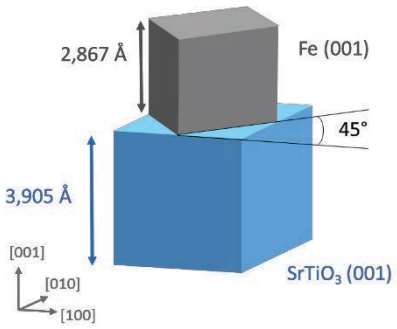

Figure III-4 : Représentation schématique de la relation d'épitaxie du fer déposé sur le $SrTiO_3$(001). La couche de fer est épitaxiée cube sur cube avec une rotation de 45°.

Nous avons suivi l'évolution des diagrammes RHEED du fer en fonction de l'épaisseur déposée. Aux premiers stades de croissance, l'intensité du diagramme RHEED du substrat

décroit progressivement au profit d'un fond diffus. Le diagramme du substrat disparait complètement pour un dépôt de 2 MC, suggérant que dans cette gamme d'épaisseurs le film de fer couvre presque entièrement le substrat. Le RHEED de la couche de fer n'apparaît qu'à partir de 4 MC et il augmente progressivement en intensité jusqu'à 10 MC.

III.3.2 Analyse par diffraction de rayons X

Cette analyse a été réalisée sur un diffractomètre 4 cercles (Bruker D8 Discover) à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Un schéma des 4 axes de rotation du goniomètre Bruker est représenté sur la Figure III-5. Pour protéger les couches de fer d'une oxydation à l'air ambiant, les échantillons ont été recouverts d'un film d'or protecteur de 4 nm, comme cela a déjà été utilisé dans l'équipe (par exemple dans la référence [79]).

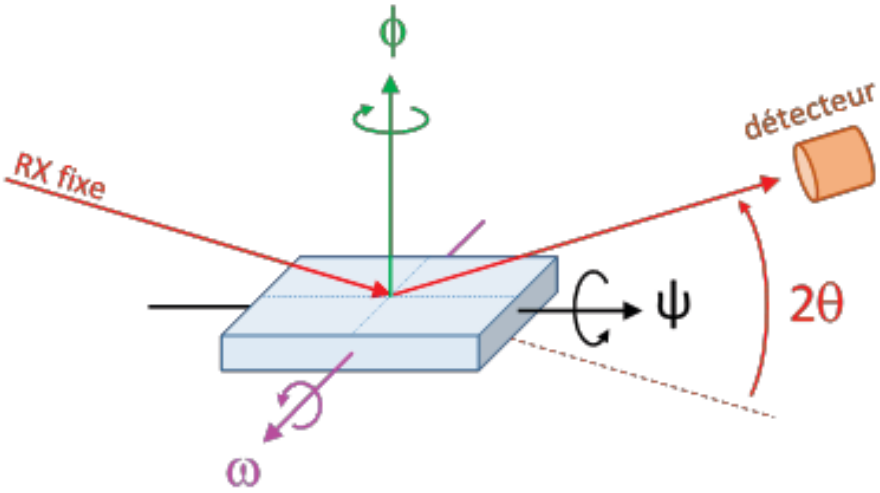

Figure III-5 : Représentation schématique des 4 axes de rotation du goniomètre Bruker D8.

Nous avons focalisé cette étude sur une couche épaisse de fer de 35 nm[5] de manière à avoir suffisamment de matière pour pouvoir travailler avec une source de rayons X monochromatisée en haute résolution, avec une précision optimale sur la détermination des paramètres cristallins. Nous commencerons par contrôler la relation d'épitaxie du fer sur $SrTiO_3$(001) établie par RHEED puis nous déterminerons les paramètres cristallins de cette couche de fer perpendiculairement et parallèlement au plan de sa surface pour en déduire l'état de contrainte résiduelle.

La Figure III-6 représente le diagramme de diffraction en mode θ-2θ d'une couche de 35 nm de fer sur $SrTiO_3$(001). Dans ce mode, seuls les plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon peuvent se trouver en condition de Bragg pour diffracter le faisceau incident dans la direction 2θ. Nous pouvons voir clairement la raie correspondant aux plans Fe(002) au côté de la raie de substrat $SrTiO_3$(003). Un balayage plus large nous permet de dire

[5] Avec des RX de longueur d'onde 0,15406 nm (CuKα1, 8 keV) utilisés lors de cette étude, le volume total du film de 35 nm est sondé. A cette énergie, la longueur de demi-atténuation du faisceau RX dans le fer est de 1,8 µm.

que seule la famille de plans Fe{001} est parallèle à la surface[6] *i.e.* aux plans $SrTiO_3${001}. Nous reviendrons un peu plus loin sur la position angulaire de la raie Fe(002) lorsque nous nous intéresserons aux paramètres cristallins du fer. A ce stade, on notera que la « *rocking curve* » sur ces plans Fe(002) caractérisant la mosaïcité de la couche de fer, a une largeur à mi-hauteur de 1.0° (dispersion d'orientation des grains autour d'un axe parallèle à la surface).

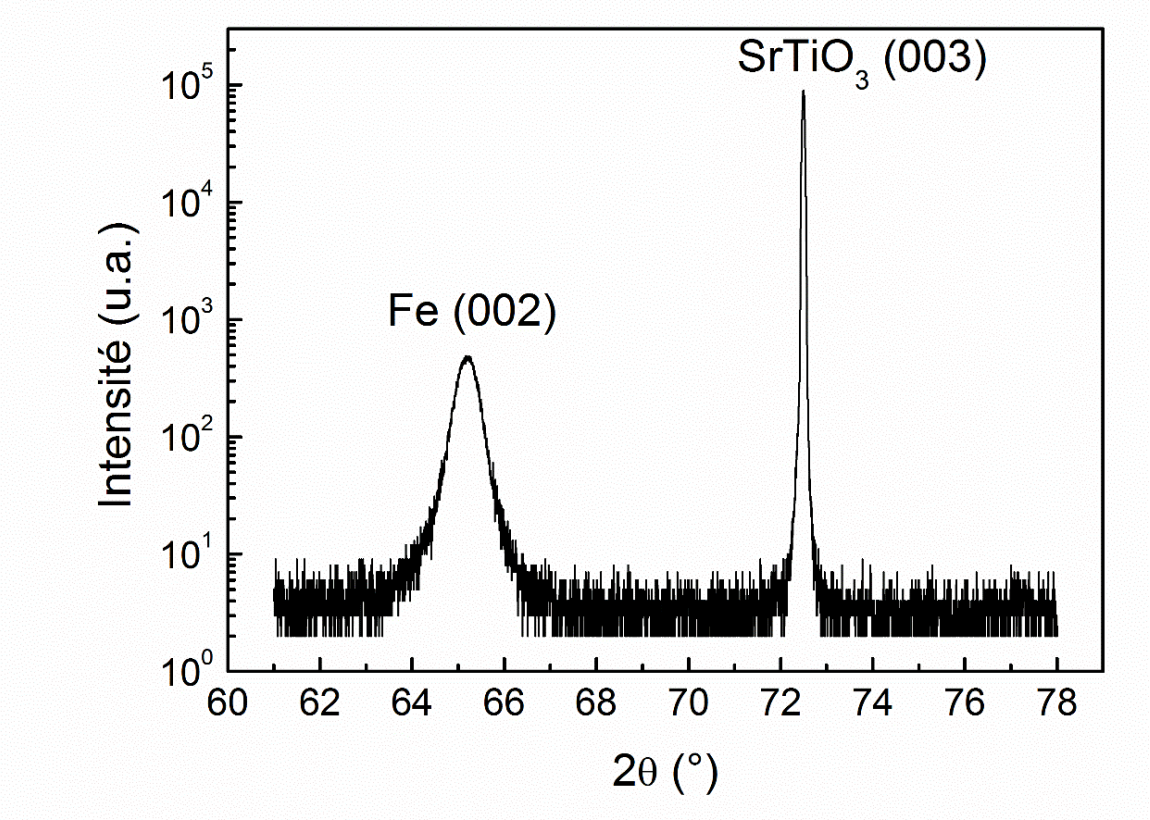

Figure III-6 : Diagramme de diffraction en mode θ-2θ d'une couche de 35 nm de fer sur $SrTiO_3$(001) (rayonnement CuKα monochromatisé, échelle semi-logarithmique).

La maille de fer est donc positionnée cube sur cube sur la maille de $SrTiO_3$ avec une orientation dans le plan que nous allons déterminer à l'aide d'une figure de pôles sur les plans Fe{110}. Cette figure est obtenue en positionnant le diffractomètre en condition de Bragg sur la famille de plans Fe{110} et en scannant l'angle azimutal φ (axe de rotation normale à la surface) sur 360° pour des valeurs croissantes de l'angle polaire ψ (axe de rotation dans le plan de surface) comprises entre 0° et 90° (la normale à la surface étant respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'analyse). Cette figure donne donc la distribution d'orientations des plans Fe{110} en fonction de φ et ψ. Sa représentation (Figure III-7) montre clairement la présence de 4 raies correspondant aux plans Fe{101} dont la normale est à un angle ψ de 45° par rapport à la surface et dont les décalages en φ sont de 90° en accord avec l'orientation des plans Fe(001) parallèle à la surface. Leur position en φ à $-40° + n \times 90°$ (n entier) coïncide

[6] Sur un scan large, nous observons des raies supplémentaires $SrTiO_3$(00ℓ) et Au(00ℓ) correspondant uniquement au substrat $SrTiO_3$ et au cap d'or de 4nm qui est épitaxié sur le film de fer suivant la relation Au(001)[100] // Fe(001)[110].

avec les directions cristallographiques $SrTiO_3$ <110> du substrat. Les directions Fe<100> sont donc parallèles à ces directions du substrat.

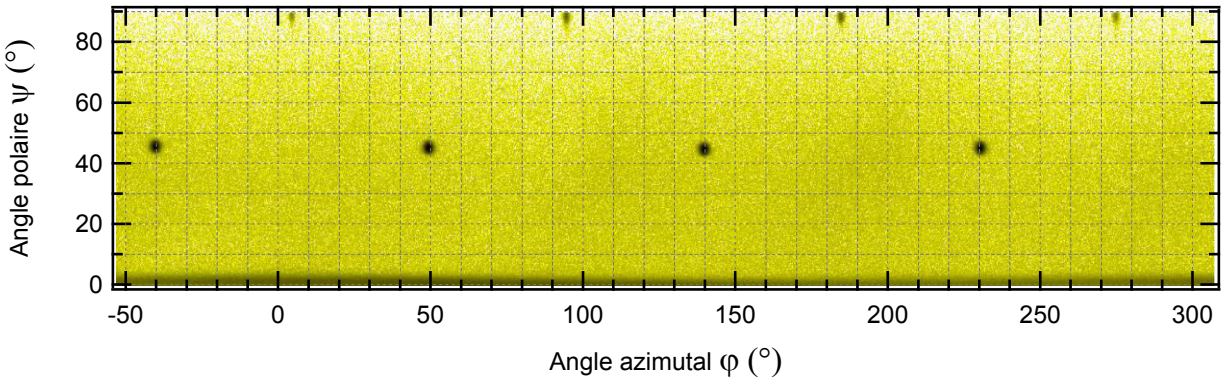

Figure III-7 : Distribution d'orientations de la famille de plans Fe{101} sur une couche de 35 nm de fer sur $SrTiO_3$(001) (rayonnement CuKα non monochromatisé). Les intensités sont représentées en échelle logarithmique par des niveaux de couleur croissants du jaune au noir. Les directions $SrTiO_3$<110> du substrat sont en $\varphi = -40° + n \times 90°$.

On notera également la présence des raies correspondant aux plans Fe{110} perpendiculaires à la surface ($\psi = 90°$) dont la position en φ est bien décalée de 45° par rapport à celle des plans Fe{101}. Leur intensité est plus faible en raison de leur auto-collimation en rasant (plan de surface parallèle au plan d'analyse). On observe également un excès d'intensité en $\psi = 0°$ qui n'est pas associé à des plans Fe{110} parallèles à la surface mais aux plans Au(002)[7] du cap d'or de 4nm ainsi qu'aux plans $SrTiO_3$(002)[8] du substrat qui ont une valeur de 2θ proche de celle de ces plans.

On retiendra donc l'absence de tout autre variant d'orientation (ou macles) et nous confirmons bien la relation d'épitaxie établie en RHEED : Fe(001)[100]//$SrTiO_3$(001)[110] (cube sur cube avec une rotation de 45° dans le plan de surface)

Intéressons-nous maintenant aux paramètres cristallins de la maille de fer perpendiculairement et parallèlement à la surface respectivement $a_\perp$ et $a_{//}$ (encore appelés paramètres hors plan et dans le plan).

A partir de la position angulaire de la raie Fe(002) (Figure III-6) nous pouvons calculer la distance réticulaire de ces plans et en déduire la valeur de $a_\perp$ = 0,2857 nm. Cette valeur inférieure au paramètre libre de contrainte du fer pur (a_o = 0,2866 nm) montre que la couche de fer présente une contrainte résiduelle. Cependant, la contrainte dans le plan de la couche serait en tension et non en compression comme on aurait pu s'y attendre à partir du signe du désaccord paramétrique entre le fer et le $SrTiO_3$ ($\frac{\Delta a}{a} = \frac{\sqrt{2}a_{Fe} - a_{STO}}{a_{STO}} = +3{,}8\%$). Nous reviendrons sur l'origine de cette contrainte un peu plus loin.

[7] L'or est épitaxié sur le fer avec la relation suivante : Au(001)[100] // Fe(001)[110], l'accord paramétrique se faisant entre les plans Au(200) et les plans Fe(110). Sur la Figure III-7, les plans Au(002) diffractent en $\psi = 0°$ et les plans Au(200) en $\psi = 90°$, donnant une contribution superposée à celle des plans Fe(110).
[8] On sonde le pied de pic de cette raie de substrat.

La valeur du paramètre dans le plan $a_{//}$ a été déterminée à partir d'une cartographie du réseau réciproque autour des nœuds $SrTiO_3$(203) et Fe(112) (Figure III-8). Ce type de cartographie est obtenu en positionnant le diffractomètre en mode asymétrique ω-2θ et en scannant ces 2 angles pour balayer une surface de l'espace réciproque. Les plans analysés ne sont plus parallèles à la surface. Ils présentent un angle β par rapport à celle-ci dont il faut corriger l'angle d'incidence ω (ω=θ-β avec β en valeur algébrique) de manière à placer ces plans en condition de Bragg. Sur la Figure III-8, nous avons repéré par une croix rouge la position de la raie Fe(112) pour du fer non contraint. Pour la couche de fer de 35 nm, le centroïde de cette raie est légèrement décalé vers les valeurs de L plus forte (paramètre hors plan $a_{\perp}$ plus faible) et les valeurs de H plus faible (paramètre dans le plan $a_{//}$ plus fort). Pour déterminer sa position en L et H, nous avons projeté les intensités sur chacun des axes puis nous avons ajusté le profil résultant à l'aide d'une fonction gaussienne. Les paramètres hors plan et dans le plan sont calculés avec les expressions suivantes :

$$a_{\perp Fe} = 2\frac{a_{STO}}{L} \quad \text{et} \quad a_{//Fe} = \sqrt{2}\frac{a_{STO}}{H} \tag{26}$$

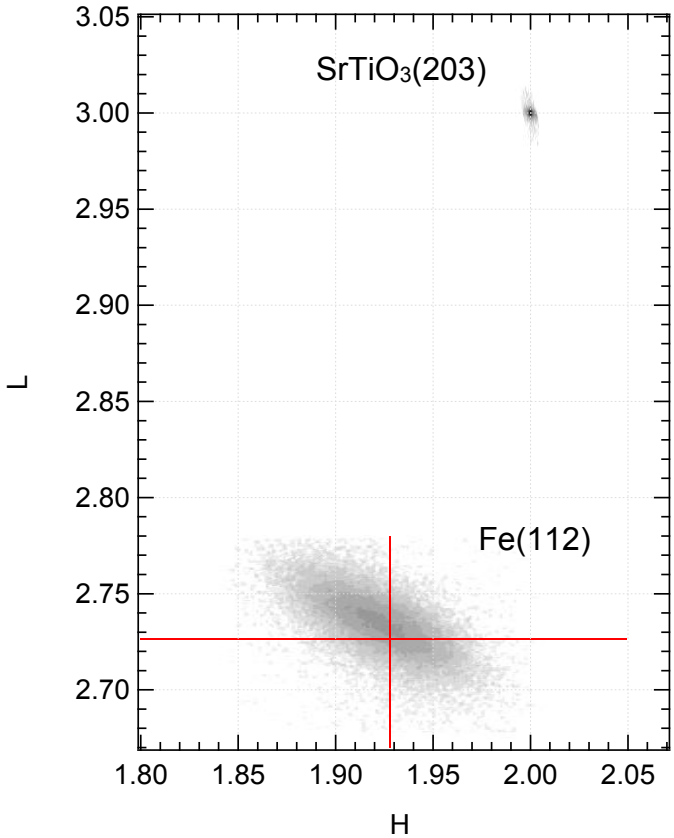

Figure III-8 : Cartographie du réseau réciproque autour des nœuds $SrTiO_3$(203) et Fe(112) (rayonnement CuKα monochromatisé et détecteur 1D). Les intensités sont représentées en échelle logarithmique par des niveaux de gris croissants du blanc au noir. Les axes sont gradués en unité d'indice de Miller (H, L) du substrat $SrTiO_3$. La croix rouge correspond à la position du nœud Fe(112) pour du fer non contraint.

Pour avoir une estimation des incertitudes, nous avons enregistré une nouvelle cartographie autour des nœuds Fe(-112) et $SrTiO_3$(023) de la même famille que les précédents mais décalés en φ de 90°. Au final, nous pouvons donner les paramètres suivants pour cette couche de fer de 35 nm :

$a_{\perp Fe}$ = 0.2857 ± 0.0001 nm et $a_{//Fe}$ = 0.2874 ± 0.0002 nm $\left(\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{//} - a_o}{a_o} = +0.3\%\right)$

On notera que la valeur de $a_{\perp Fe}$ déterminée par cette méthode est en bon accord avec celle obtenue avec la mesure en θ-2θ sur les plans Fe(002). Et la valeur de $a_{//Fe}$ est également en bon accord avec celle que l'on pourrait déduire des constantes élastiques du fer et des valeurs de $a_{\perp Fe}$ et du paramètre non contraint a_o [80][9].

Nous confirmons donc une déformation quadratique de la maille de fer, dans le sens d'une contrainte en tension dans le plan de surface avec une augmentation de $a_{//Fe}$ de +0.3%. De plus, ce résultat est reproductible et a été observé sur 3 autres échantillons analysés simplement en mode θ-2θ.

Concernant l'origine de cette contrainte en tension, nous avons vu que l'accommodation des paramètres cristallins entre couche et substrat ne donnerait pas une contrainte dans le bon sens. Pour l'instant, nous ne pouvons faire que des hypothèses sur son origine. Mais à partir des résultats qui seront présentés ultérieurement, nous pouvons en suggérer deux. L'une fait appel à la formation de l'oxyde de fer FeO à l'interface. Cet oxyde de structure type NaCl a un paramètre cristallin supérieur à celui du fer (désaccord paramétrique $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\sqrt{2}a_{Fe} - a_{FeO}}{a_{FeO}} = -5{,}3\%$ avec $a_{FeO} = 0{,}428$ nm). Il pourrait donc générer une contrainte en tension. Cependant, il se trouve en faible quantité (probablement < 1 MC). S'il est lui-même contraint par le substrat de $SrTiO_3$, il devra avoir relaxé plus de 42% de cette contrainte pour avoir un paramètre dans le plan supérieur ou égal à celui de la couche de fer. L'autre hypothèse fait appel au mode de croissance du fer. Comme nous le verrons par la suite, celle-ci commence par la nucléation d'îlots en forte densité (~10^{13}/cm^2) qui finissent par coalescer aux environs de 6 MC puis se poursuit sur un mode quasi bidimensionnel avec une rugosité de surface. La coalescence des îlots au cours de la croissance pourrait également être une source de contrainte en tension dans la mesure où la création d'un joint de grains au dépend de deux surfaces libres peut être énergétiquement plus favorable [81,82].

III.3.3 Analyse par diffraction de photoélectrons

Il est possible d'obtenir des informations complémentaires sur la cristallinité des couches de fer et leur évolution en fonction de l'épaisseur grâce à la diffraction de photoélectrons X

[9] Le rapport des déformations parallèlement $\varepsilon_{//}$ et perpendiculairement $\varepsilon_{\perp}$ à la surface s'exprime en fonction des constante élastiques du fer C_{12} = 134.6 GPa et C_{11} = 231.4 GPa : $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{a_{\perp Fe} - a_o}{a_{//Fe} - a_o}$

(XPD). La Figure III-9 montre les diagrammes XPD du $Fe2p_{3/2}$ dans le plan d'analyse Fe(010) pour des couches de fer sur $SrTiO_3$ d'épaisseur allant de 0,14 nm (1 MC) à 40 nm (280 MC). Ces diagrammes ont été normalisés à leur intensité à 0° et décalés verticalement. Ils sont comparés à celui d'une référence de 10 MC de fer sur GaAs. Le système Fe/GaAs(001) a déjà été étudié en détail dans l'équipe il y a une quinzaine d'années [80,83,84] et il est bien maitrisé. Dans ce système, le fer s'épitaxie également cube sur cube mais sans rotation de 45°. Le fer est contraint en compression (désaccord paramétrique de +1.4%), et il reste totalement contraint (pseudomorphe) jusqu'à environ 2 nm [84], ce qui lui confère une qualité cristalline optimale (en terme des défauts structuraux et mosaïcité). Les films de fer sont continus et le front de croissance est faiblement rugueux [85].

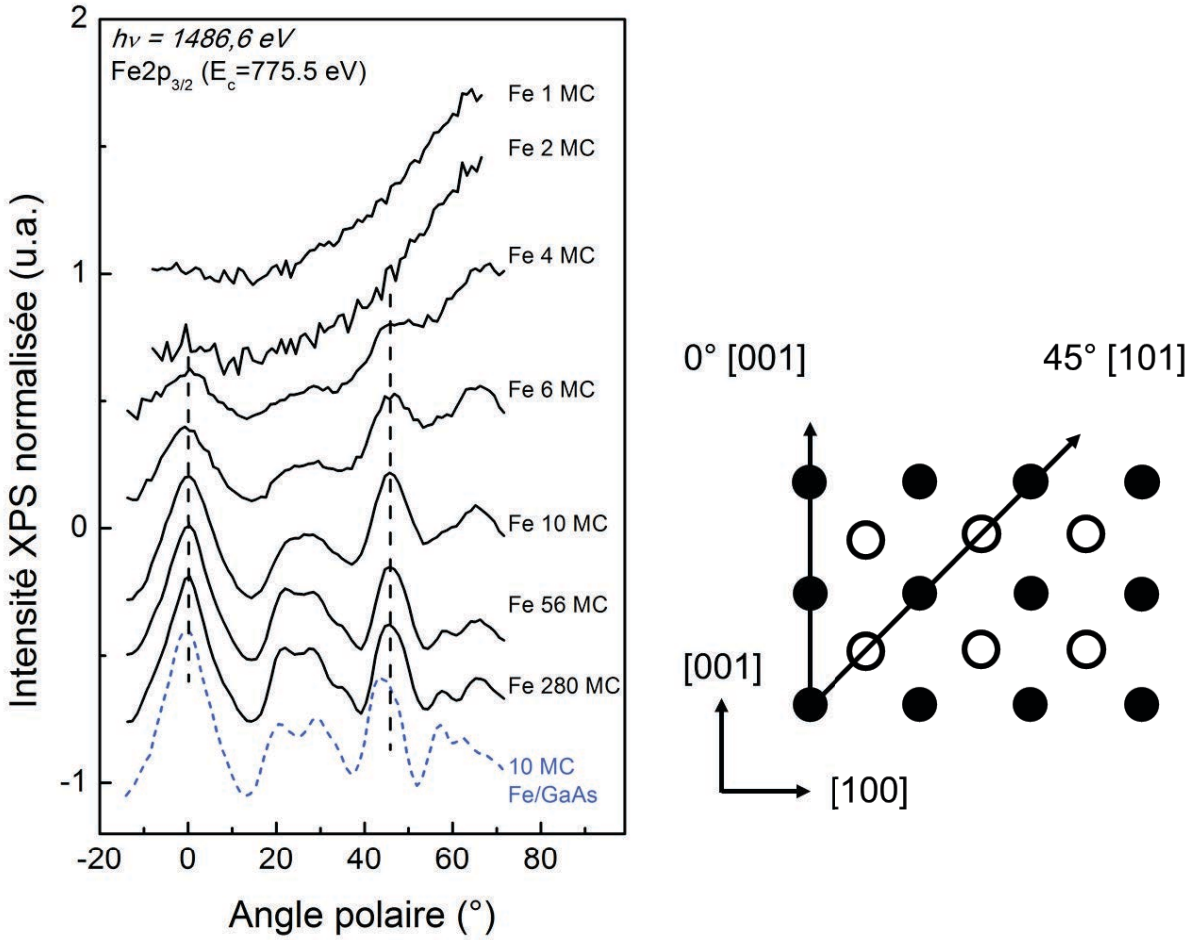

Figure III-9 : Diagrammes XPD du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ dans le plan d'analyse Fe(010), pris à différentes épaisseurs de fer sur $SrTiO_3$. Le diagramme d'un film de 10 MC de fer déposé sur GaAs(001), est également montré à titre de référence (courbe du bas, en pointillé bleu). Tous ces diagrammes ont été normalisés à l'intensité à 0°, et décalés verticalement. Le schéma à droite illustre l'organisation des atomes de fer dans les plans (010). Les cercles pleins représentent les atomes aux sommets de la maille cubique centrée, et les cercles vides, les atomes au centre de cette maille.

Pour des dépôts de fer sur $SrTiO_3$ de 1 et 2 MC, l'intensité de photoémission ne présente pas d'anisotropie en fonction de l'angle polaire, mais simplement une augmentation du signal

aux grands angles, qui s'explique par le fait que le fer soit en couche mince. A partir de 4 MC, des renforcements d'intensité apparaissent à 0° et 45°, associés à la diffusion vers l'avant des photoélectrons le long des directions cristallographiques [001] et [101] du fer. Cette étape coïncide avec l'apparition du diagramme RHEED du fer et confirme la relation d'épitaxie du fer sur $SrTiO_3$ déterminée en RHEED. A ce stade, on notera que 3 MC de fer sont suffisantes pour commencer à voir les pics à 0° et 45° (voir schéma sur la Figure III-9). À 6 MC la hauteur relative de ces pics augmente, et deux pics larges apparaissent autour de 25° et 65°. Ces pics sont associés à la superposition d'interférences d'ordre élevé et de pics de diffusion vers l'avant sur des voisins lointains. À mesure que l'épaisseur de fer augmente, toutes ces structures augmentent également en intensité relative mais il faut déposer 21 à 70 MC (3 à 10 nm) pour obtenir le profil XPD caractéristique de la structure cubique centrée du fer (avec en particulier les 3 structures fines autour de 25°). Sur la référence Fe/GaAs, ces structures fines apparaissent clairement dès 10 MC soit 1,4 nm.

Pour évaluer la qualité cristalline des couches par XPD, on peut suivre l'anisotropie du pic à 0° en fonction de leur épaisseur. L'anisotropie est définie par la relation suivante (cf. Chapitre I) :

$$A = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \tag{27}$$

où I_{max} et I_{min} sont respectivement les intensités au sommet et au pied du pic à 0°.

Cette anisotropie est sensible au désordre structural mais aussi au nombre d'émetteurs en présence d'un ou plusieurs diffuseurs à 0°. Pour différentier ces 2 effets lors de la construction du profil XPD aux faibles épaisseurs, nous avons comparé le système Fe/$SrTiO_3$ à la référence Fe/GaAs considérée comme parfaitement ordonnée jusqu'à 2 nm (14 MC) car pseudomorphe avec une qualité cristalline que l'on suppose optimale. Nous avons reporté dans la Figure III-10 l'évolution en fonction de l'épaisseur de fer, de l'anisotropie du pic à 0° sur le profil XPD du $Fe2p_{3/2}$ dans le plan d'analyse Fe(010) pour ces 2 systèmes.

Intéressons-nous d'abord au système Fe/GaAs. Aux premiers stades de dépôt, on observe une augmentation de son anisotropie avec un maximum à 10 MC. Si on considère que le fer est parfaitement ordonné dans cette gamme d'épaisseur, on attribuera cette augmentation d'anisotropie essentiellement à l'augmentation du nombre d'émetteurs concernés par cette diffusion vers l'avant (de 50% à 4 MC à 80% à 10 MC). Il faut en fait déposer une épaisseur minimum de fer pour obtenir le profil XPD caractéristique de la structure cubique centrée avec les anisotropies optimales. Au-delà de 10 MC, l'anisotropie décroit lorsque la couche de fer commence à relaxer les contraintes, ce qui se traduit en général par l'apparition de défauts structuraux de type dislocations et mosaïcité.

Concernant le système Fe/$SrTiO_3$ on retrouve également 2 régimes en fonction de l'épaisseur déposée. Entre 4 et 10 MC, l'anisotropie augmente de la même manière que Fe/GaAs mais avec une réduction d'anisotropie d'environ 20%. Au-delà de 10 MC,

l'anisotropie augmente plus lentement. Si on considère que le système Fe/GaAs est une bonne référence en qualité structurale entre 4 et 10 MC (où il est pseudomorphe), alors la différence d'anisotropie avec le système Fe/$SrTiO_3$ peut être attribuée à un fort désordre structural à l'échelle atomique (pouvant aller jusqu'à la présence de résidu amorphe) ou entre grains de matière (type mosaïcité). Au-delà de 10 MC, la réduction de cette différence suggère une correction des défauts structuraux en fonction de l'épaisseur déposée.

Concernant l'état de contrainte résiduelle du système Fe/$SrTiO_3$ aux faibles épaisseurs (<8 nm), le profil XPD peut apporter des informations dans la mesure où la déformation quadratique de la maille de fer a un effet immédiat sur la position angulaire du pic associé à la direction Fe[101] ($\theta_{101} = \arctan(a_{//}/a_{\perp})$). Sur la référence 10 MC Fe/GaAs, ce pic est à une position θ_{101}~43,3° en accord avec le sens de la contrainte et les paramètres cristallins de l'alliage $FeGa_x$ formé à 10 MC [80]. Mais dans le cas de Fe/$SrTiO_3$, de 4 à 20 MC la position de ce pic reste constante, égale à 45° sur cette gamme d'épaisseur.

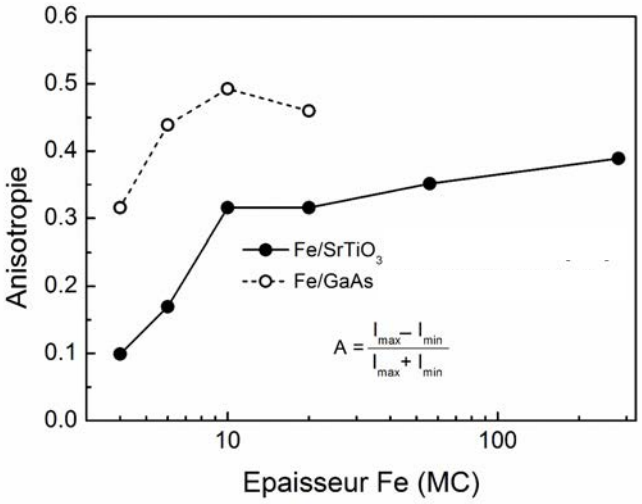

Figure III-10 : Anisotropies relevées sur le pic à 0° du diagramme XPD du $Fe2p_{3/2}$ dans le plan d'analyse Fe(010), en fonction de l'épaisseur de fer déposée sur $SrTiO_3$ et sur GaAs. Graphique en échelle semi logarithmique.

Avant de conclure sur l'état de contrainte du fer sur $SrTiO_3$, nous devons évaluer la sensibilité de la technique aux déformations quadratiques de la maille de fer. À partir des constantes élastiques du fer, nous pouvons calculer la position attendue du pic associé à la direction Fe[101] pour différents états de contraintes de la couche définis à partir de la variation relative du paramètre du fer ($\Delta a/a = \frac{a_{//Fe} - a_{o\,Fe}}{a_{o\,Fe}}$ avec $a_{0\,Fe}$ le paramètre du fer non contraint). Une couche totalement contrainte en compression par le substrat de $SrTiO_3$ ($\Delta a/a = -3{,}7\%$) donnerait un pic à 42,7°, une couche partiellement relaxée ($\Delta a/a = -1{,}5\%$) à 44.0° et une couche non contrainte ($\Delta a/a = 0\%$) à 45,0°. Si l'on considère que l'incertitude sur la position de ce pic est de l'ordre de 1°, on peut dire qu'à 6 MC, la couche de fer n'est pas pseudomorphe et que si elle est passée par cet état, elle a déjà relaxé plus de 50% des contraintes. En couche épaisse, les mesures XRD montre que le fer présente une contrainte résiduelle non pas en compression mais en tension avec un désaccord ($\Delta a/a = +0{,}3\%$)

probablement générée lors de la percolation des îlots de fer entre 6 et 10 MC. Dans ce cas le pic apparaîtrait à 45,2°, une valeur non différenciable d'une couche non contrainte. Néanmoins, nous pouvons dire que cette contrainte en tension ne génère pas de variation paramétrique supérieure à +1,5% (46,0°) aux faibles épaisseurs.

En conclusion sur les propriétés cristallines des films de fer sur $SrTiO_3$, nous avons montré en RHEED que le fer est épitaxié sur le $SrTiO_3$ avec une relation d'épitaxie cube sur cube avec une rotation de 45°, ce qui a été confirmé par les mesures XPD et XRD. Le manque d'anisotropie dès les premiers stades de croissance est probablement dû à un fort désordre structural qui se corrige progressivement quand l'épaisseur croît. Il faut déposer entre 3 et 10 nm pour que ce désordre ne masque plus les structures fines du profil XPD et déposer 40 nm pour que l'anisotropie maximale correspondant à une « *rocking curve* » de 1° soit atteinte. La contrainte en tension observée en XRD ne génère pas de variation paramétrique supérieure à +1.5% (46.0°) aux faibles épaisseurs.

III.4 Morphologie des films de fer

Intéressons-nous maintenant à la morphologie et au mode de croissance des films de fer, que nous avons étudiées par microscopie à effet tunnel et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

III.4.1 Analyse par microscopie à effet tunnel

Afin de connaître précisément la morphologie des films de fer sur le $SrTiO_3$, nous avons réalisé des images de la surface par microscopie à effet tunnel (STM, de *Scanning Tunneling Microscopy*). Plutôt que de travailler avec des substrats dopés Nb pour lesquels la qualité de la structuration en terrasses n'est pas optimale, nous avons fait le choix de travailler sur des substrats non dopés. Cependant la microscopie à effet tunnel ne permet pas de travailler avec des échantillons isolants électriques. Pour contourner ce problème, nous avons dopé *n* ces substrats par création de lacunes d'oxygène lors de recuits haute température sous UHV (700-950°C).

Le microscope dont nous disposons dans l'équipe se trouve dans une enceinte ultra-vide reliée à une chambre de préparation permettant de faire des dépôts de métaux par MBE et des recuits haute température mais pas sous atmosphère d'oxygène. Cette dernière étape importante dans le protocole de préparation des substrats a donc été remplacée par un recuit sous UHV (nécessaire pour le dopage) pour lequel nous avons vérifié en XPS que la décontamination de surface était aussi satisfaisante (disparition du C1s et composante de surface sur O1s à un niveau inférieur à 10%). Nous avons également contrôlé par diffraction d'électrons lents (LEED, de l'anglais *Low Energy Electron Diffraction*) que le fer était bien épitaxié suite à cette modification dans le protocole de préparation des substrats de $SrTiO_3$. Les images présentées ci-dessous ont été obtenues avec une tension de polarisation de l'échantillon comprise entre 2,5 et 3,3 V, et un courant tunnel compris entre 10 et 30 pA.

La Figure III-11 montre des images STM prises à épaisseur croissante. De 0,5 à 3 MC, on observe que la surface est recouverte de manière homogène par des îlots de forme circulaire en forte densité, en accord avec les analyses de Chien *et al.* sur ce système. La densité d'îlots, de l'ordre de $1,5.10^{13}$ cm^{-2} à 0,5 et 1 MC, diminue d'un facteur 2 à 3 MC, au profit du rayon des îlots qui augmente. À partir de 6 MC, on peut observer des structures de forme allongée qui font penser à un recouvrement d'îlots et que nous interprétons comme un début de coalescence de ces îlots, qui se confirme à 10 MC. Enfin, à 20 MC on peut très clairement observer des structures de forme rectangulaire présentant une orientation préférentielle (cotés parallèles aux directions <110> $SrTiO_3$). Ces résultats sont à mettre en regard des mesures XPD et du RHEED. En effet, l'apparition des diagrammes XPD et RHEED du fer semble coïncider avec le début de la coalescence des îlots. La morphologie observée par STM ici justifie le fait que le diagramme RHEED du substrat disparaît dès le dépôt de 2 MC. La dernière étape à 20 MC montre une structuration de la surface de fer qui pourrait également être corrélée à une correction du désordre structural observé en XPD lorsque l'épaisseur de fer augmente (même si elle a été observée à plus forte épaisseur, au-delà de 20 MC).

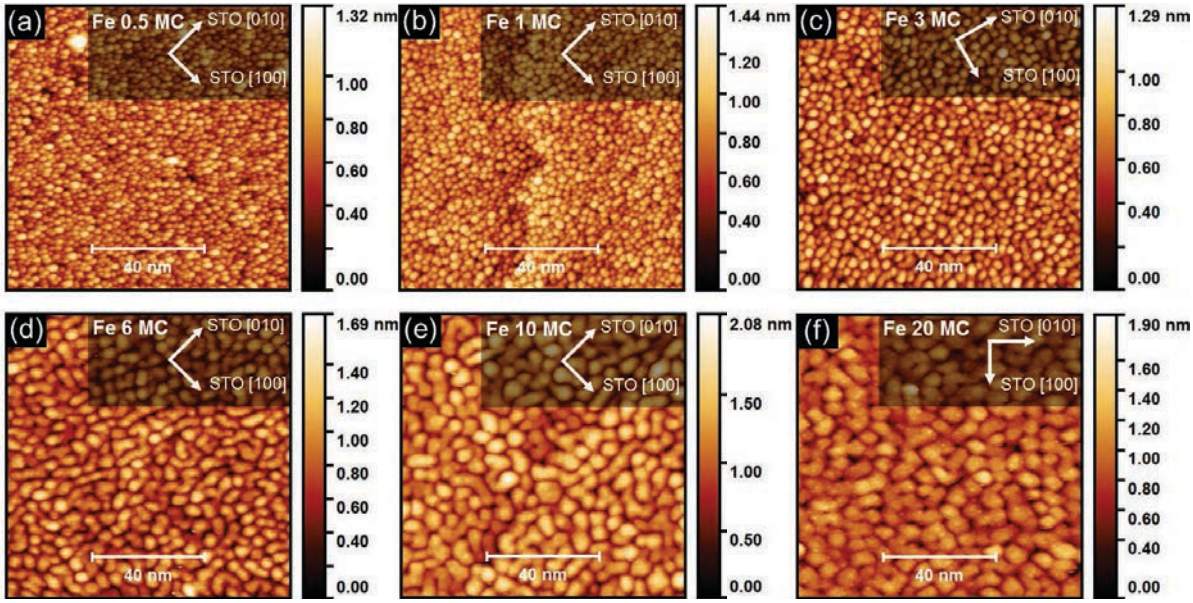

Figure III-11 : Images STM 100*100 nm^2 de la surface de $SrTiO_3$ recouverte de films de fer à des épaisseurs allant de 0,5 à 20 MC. Les directions cristallographiques du $SrTiO_3$ (noté STO) sont indiquées sur chaque image.

Comme nous l'avons déjà présenté en introduction de ce chapitre, pour étudier les propriétés électroniques du système Fe/$SrTiO_3$ et en particuliers la hauteur de barrière Schottky, il est important de savoir si le substrat fini par être entièrement recouvert par le fer, autrement dit à partir de quelle épaisseur on pourra considérer l'interface Fe/$SrTiO_3$ formée (taux de couverture du substrat de 100%). Le taux de couverture du substrat est très difficile à déterminer par STM lorsque la densité d'îlots est élevée (quelques $10^{13}/cm^2$). Dans ce cas, le rayon de courbure de la pointe est du même ordre de grandeur (voire plus grand) que le rayon des îlots. La construction de l'image STM résulte alors de la convolution de la forme des îlots par celle de la pointe. Les îlots sont donc en réalité plus petits que ce que les images ne le suggèrent. De plus, lorsque l'écart entre îlots devient trop faible, la pointe ne peut plus

descendre jusqu'à la surface du substrat et on ne peut plus faire la distinction entre la présence d'îlots et une rugosité de surface sur une couche recouvrant totalement le substrat.

Nous pouvons néanmoins essayer de tirer des informations de ces images STM. À 0,5 MC, nous savons que le taux de couverture est forcément inférieur ou égal à 50%, situation la plus favorable pour supposer que la pointe sonde bien la hauteur totale des îlots (écart suffisant entre îlots). Dans ce cas, on obtient une hauteur moyenne d'environ 0,35 nm soit environ 2 à 3 plans de fer. Si on suppose que les îlots ont une forme cylindrique (chaque couche de fer de même dimension donnant le taux de couverture le plus pessimiste), alors le taux de couverture serait d'environ 17 à 25%[10], que nous arrondirons à 20%. A 6 MC, nous observons une coalescence des îlots. Nous pouvons donc supposer que les îlots ont suffisamment augmenté en diamètre pour arriver en contact les uns des autres. On peut alors estimer le taux de couverture dans le cas idéal où les îlots sont de même diamètre et ordonnés suivant un réseau carré ou hexagonal, respectivement 78% et 91%[11]. Nous retiendrons un taux moyen de 85% dans la mesure où les îlots présentent une distribution de taille en faveur d'un comblement des interstices entre îlots. Entre 6 et 10 MC, on peut supposer que si les îlots ont percolé, les interstices entre îlots se comblent et la couche finit par recouvrir entièrement le substrat. Les images STM montrent alors la rugosité de surface de cette couche.

Pour en savoir plus sur le taux de couverture du substrat, nous avons fait appel à la photoémission qui est sensible à une couverture partielle du substrat dans une certaine gamme d'épaisseurs.

III.4.2 Analyse par photoémission

Il est possible d'obtenir des informations sur la morphologie des films de fer par XPS. En effet, l'intensité du signal de photoémission provenant du substrat dans la direction normale à la surface I_{sub} dépend de l'épaisseur d du film de fer traversé. Dans le cas où ce film est bidimensionnel et recouvre entièrement le substrat, l'intensité s'écrit simplement de la manière suivante :

$$I_{sub} = I_0\, e^{-d/\lambda} \qquad (28)$$

[10] Dans le cas le plus simple d'ilots de forme cylindrique, tous les plans d'un même ilot ont la même surface. Ainsi, pour une distribution d'ilots cylindriques de même hauteur, le taux de couverture de ces ilots sera simplement inversement proportionnel au nombre de plans de fer par ilot. Pour des ilots d'une hauteur égale à 1 plan, le taux de couverture sera de 50% (car l'épaisseur effective est de 0.5 MC). Pour des ilots de 2 et 3 plans, le taux sera respectivement 2 et 3 fois plus faible (respectivement 25% et 17%).

[11] Dans le cas d'ilots cylindriques (de même diamètre) en contact formant un réseau à maille carrée de côté « a », le taux de couverture « τ » calculé sur une maille est donné par le rapport de la surface occupée par les ilots (1 ilot par maille) sur celle d'une maille, $\tau = \pi(a^2/4)/a^2 = \pi/4 = 78\%$. Pour un réseau à maille hexagonale, la relation devient, $\tau = \pi(a^2/4)/(a^2.3^{1/2}/2) = \pi/(2.3^{1/2}) = 91\%$.

Avec I_0 l'intensité du substrat nu, et λ la longueur effective d'atténuation (EAL) d'un électron se propageant dans le film de fer d'épaisseur d . Lorsqu'on trace I_{sub}/I_0 en échelle logarithmique on observe donc dans ce cas une droite caractéristique de pente $-1/\lambda$.

Intéressons-nous donc à l'évolution de l'intensité des photoélectrons provenant du substrat $SrTiO_3$ [12]. La Figure III-12 représente l'évolution de l'intensité intégrée du Sr3d en fonction de l'épaisseur de fer traversée. Dans cette représentation en échelle semi-logarithmique, l'atténuation du Sr3d est quasiment linéaire, et en bon accord avec la courbe théorique (en rouge) tracée à partir de la relation (28) pour un modèle de croissance couche par couche et avec une valeur de λ=1,4 nm calculée avec le logiciel NIST [52]. Cela signifie que le fer mouille convenablement la surface de $SrTiO_3$, et que sa croissance est proche d'un modèle de croissance bidimensionnelle.

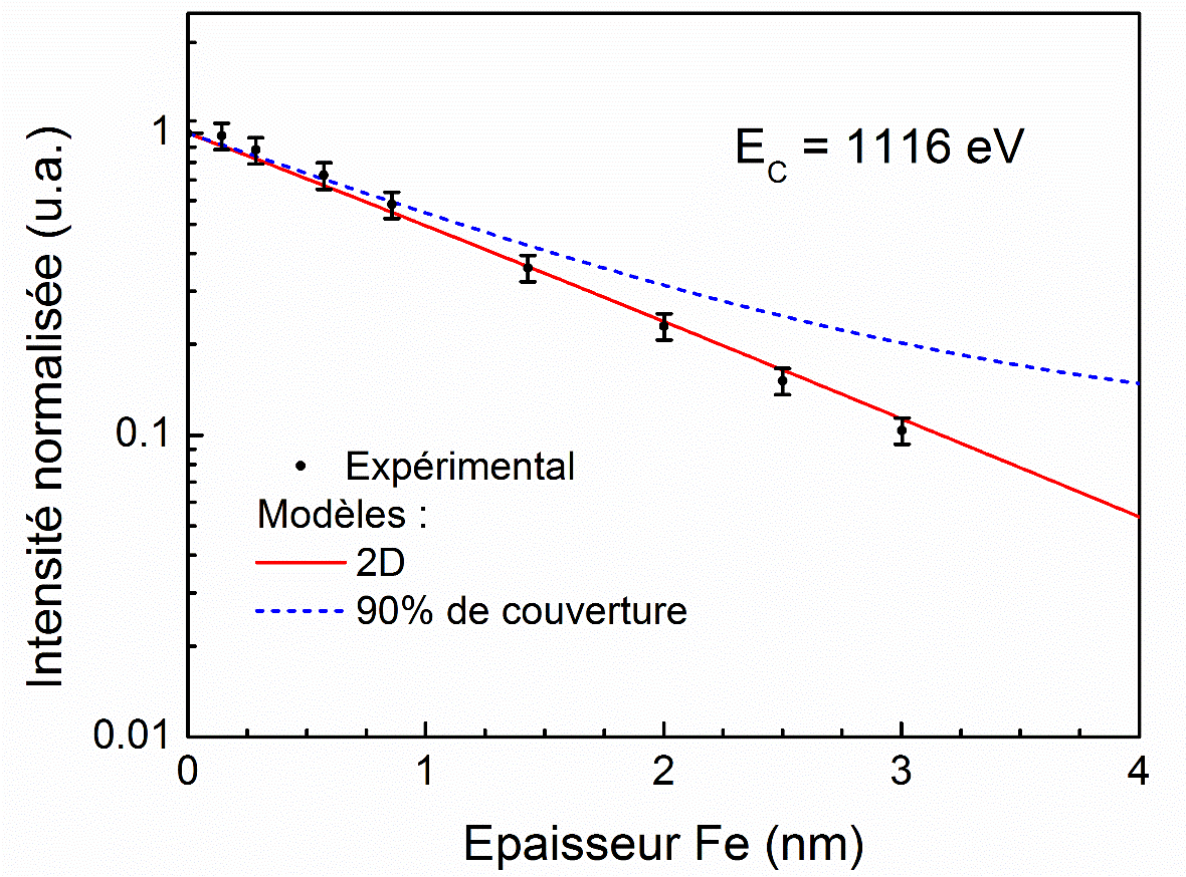

Figure III-12 : Évolution en fonction de l'épaisseur de fer déposée sur un substrat de $SrTiO_3$, de l'intensité I_{sub} de photoémission du niveau de cœur Sr3d obtenue en émission normale à une énergie cinétique E_C = 1116 eV (en MgKα), normalisée à sa valeur sur la surface propre de $SrTiO_3$ correspondant à I_0 dans la relation (28). Graphique en échelle semi-logarithmique. Les mesures expérimentales sont représentées par des points, les simulations théoriques par les courbes en trait plein et pointillé. En trait plein rouge, un film de fer bidimensionnel recouvrant totalement la surface du substrat (taux de couverture de 100%) ; en pointillé bleu, un film recouvrant partiellement le substrat (90%) pour simuler une croissance en îlots.

[12] L'analyse complète du niveau Sr3d est faite dans le paragraphe III.5.3.1 et on admettra pour le moment que l'intensité totale de ce pic est bien représentative du substrat (sans démixtion).

Pour apprécier la sensibilité de cette méthode, nous avons simulé l'effet d'une couverture partielle de la surface du substrat, à l'aide d'un modèle très simple. Pour une épaisseur de fer déposée d, on note $(1-p)$ la proportion de surface non couverte et p la proportion de surface couverte à une épaisseur d/p, afin de conserver le volume de matière déposée. Dans ce cas, le signal de photoémission provenant du substrat représente la somme des signaux provenant des surfaces découvertes et couvertes :

$$I_{sub,p} = (1-p)I_0 + pI_o\, e^{-d/p\lambda} \qquad (29)$$

Sur la Figure III-12, la courbe en pointillé bleu illustre une couverture partielle du substrat à 90%, constante quelle que soit l'épaisseur de fer. Dans cette représentation semi-logarithmique l'intensité $I_{sub,p}$ ne varie pas linéairement. On peut remarquer qu'un écart marqué n'apparaît entre $I_{sub,p}$ et I_{sub} que pour des épaisseurs supérieures à 2 nm. Cela montre le peu de sensibilité pour les faibles épaisseurs que présente cette méthode (basée sur l'évolution de l'intensité en fonction de l'épaisseur) au mode de croissance. De manière complémentaire nous pouvons simuler l'évolution de l'intensité de photoémission en prenant le taux de couverture déduit des analyses STM. Ce taux est de 20% à 0,5 MC et de 90% à 6 MC. Dans ce cas, on obtient une courbe restant dans les barres d'incertitudes des points expérimentaux.

Ce mode de croissance du fer avec une très forte densité d'îlots n'est donc pas différentiable d'un mode de croissance bidimensionnel en XPS. Mais, nous pouvons cependant dire que pour des dépôts supérieurs à 2 nm, l'interface est formée et la hauteur de barrière Schottky mesurée (cf. Chapitre IV) en sera représentative.

1.1.1 Dépôts de films d'or sur $SrTiO_3$

À titre de comparaison nous présentons dans cette section l'évolution d'un système où le métal ne mouille pas de manière satisfaisante le substrat : le système Au/$SrTiO_3$(001) (cf. paragraphe III.2). La Figure III-13 représente en échelle semi-logarithmique l'intensité des spectres du Sr3d en fonction de l'épaisseur d'or déposée. Dans cette représentation l'atténuation de l'intensité est à nouveau quasiment linéaire, comme dans le cas du fer, mais est très éloignée du comportement attendu avec le modèle théorique de croissance 2D (représenté par la courbe en rouge, avec λ=1,0 nm calculée avec le logiciel NIST [52]). Comme nous l'attendions, le mode de croissance de l'or sur $SrTiO_3$ n'est donc pas bidimensionnel.

Nous avons donc simulé un modèle de croissance 3D (courbe en pointillé bleu) en utilisant la relation (29), pour laquelle nous avons considéré que la part de la surface couverte p croissait de manière exponentielle en fonction de l'épaisseur déposée. Nous avons utilisé une relation pour p qui permette d'avoir un taux de couverture de ~30% à 1,4 MC[13] (0,33 nm) et de ~45% à 5 MC (1,18 nm) pour un modèle de croissance 3D tel qu'observé par Mitsuhara *et al.* [72], et qui donne une courbe théorique d'atténuation proche des points expérimentaux. On

[13] 1 MC Au(111) = 0,235 nm

peut voir sur l'insert de la Figure III-13 qu'à 8 nm d'or déposé 10% de la surface reste encore découverte dans ce modèle.

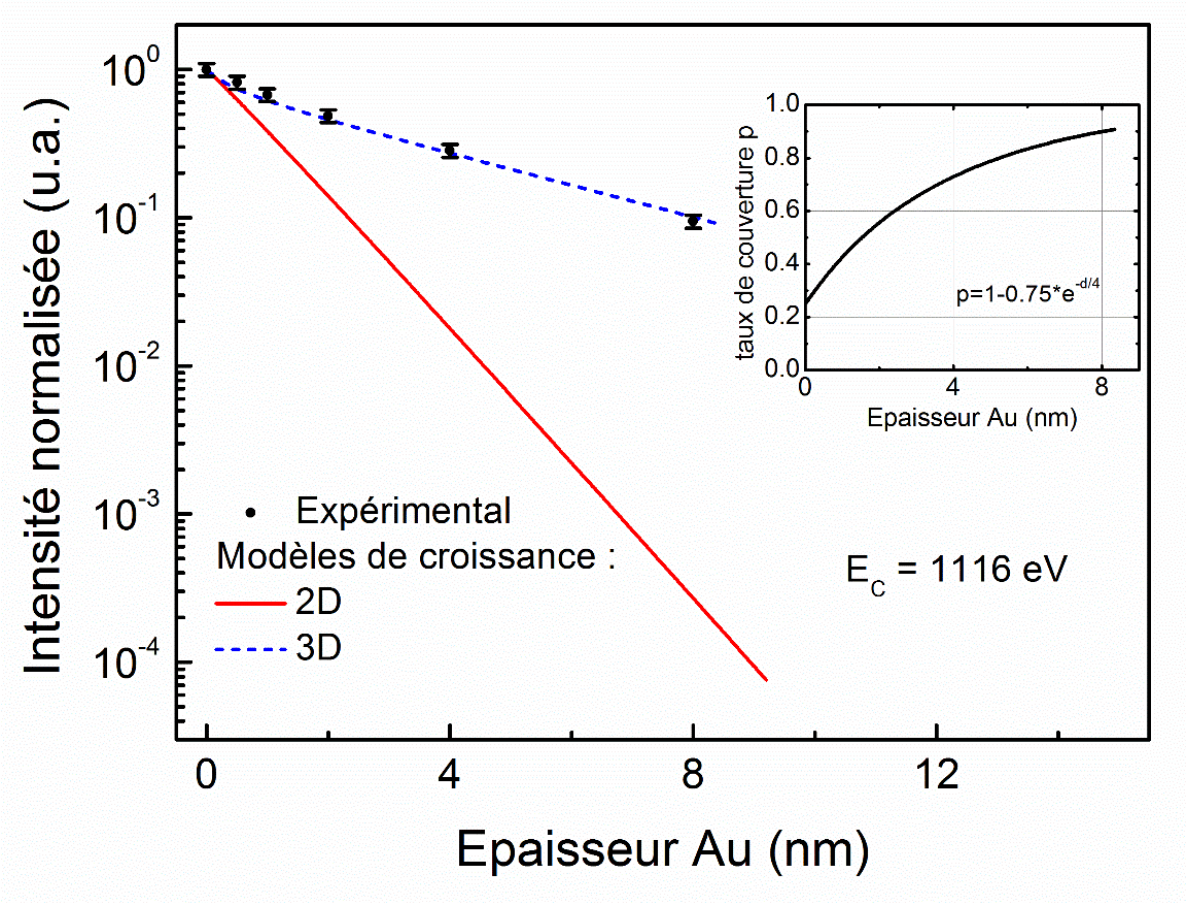

Figure III-13 : Évolution en fonction de l'épaisseur d'or déposée sur un substrat de $SrTiO_3$ de l'intensité de photoémission I_{sub} du niveau de cœur Sr3d obtenue en émission normale à une énergie cinétique de 1116 eV (en MgKα), normalisée à sa valeur sur la surface propre de $SrTiO_3$ notée I_0. Le graphique est en échelle semi-logarithmique. Les mesures expérimentales sont représentées par des points, les simulations théoriques par les courbes en trait plein et pointillé. En trait plein rouge, un film d'or bidimensionnel recouvrant totalement la surface du substrat (taux de couverture de 100%). En pointillé bleu, un film recouvrant partiellement le substrat, en utilisant la relation (29) avec p(d) pour simuler une croissance de l'or en îlots. Insert : évolution du taux de couverture p en fonction de d, l'épaisseur nominale d'or déposée.

III.5 Réactivité à l'interface Fe/$SrTiO_3$

Intéressons-nous maintenant à la réactivité à l'interface, c'est-à-dire aux changements intervenant dans la composition du film de fer et du substrat lors de la formation de l'interface. La photoémission est une technique parfaitement adaptée pour ce type d'analyse, car elle fournit une analyse physico-chimique quantitative de l'interface par le biais de la décomposition de spectres.

III.5.1 Procédure expérimentale

La méthode utilisée pour étudier la réactivité à l'interface Fe/$SrTiO_3$ consiste à faire des dépôts successifs de fer sur le substrat et à enregistrer les spectres de photoélectrons de niveaux de cœur associés au film et au substrat à chaque étape du dépôt. Dans un premier temps nous exposerons les résultats relatifs à la réaction du fer sur le substrat de $SrTiO_3$, et dans un second temps nous montrerons les modifications induites par le dépôt de fer sur le $SrTiO_3$.

III.5.2 Réactivité du film de fer

Intéressons-nous maintenant aux spectres de photoélectrons provenant de la couche de fer en fonction de l'épaisseur du film. Les spectres ont été obtenus avec la raie d'excitation AlKα, car les électrons Auger KLL de l'oxygène se trouvent très proches du pic du lorsqu'on utilise la raie d'excitation MgKα, ce qui modifie la forme du spectre et perturbe l'analyse.

La Figure III-14 (a) montre les spectres normalisés et décalés verticalement du Fe2p obtenus à 3 épaisseurs de fer sur $SrTiO_3$ (0,5, 4 et 10 MC). À 10 MC, on peut observer que la forme du Fe2p est identique à celle du fer volumique métallique (Figure III-14(b), référence 10 nm Fe). Le Fe2p est constitué de deux pics séparés d'environ 13 eV, provenant de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite ($Fe2p_{3/2}$ à ~707 eV et $Fe2p_{1/2}$ à ~720 eV). On peut également distinguer une petite structure entre ~693 et ~703 eV provenant des répliques du pic Fe2p causées par la source de rayons X non-monochromatisée. Pour les recouvrements les plus bas, la forme du spectre est dominée par la composante métallique avec un élargissement asymétrique vers les plus fortes énergies de liaison. Cela indique la présence d'une composante Fe2p supplémentaire dont la position en énergie suggère la formation d'un oxyde de fer.

Sur la Figure III-14(b), nous avons reporté les spectres de référence du Fe2p pour les différents oxydes de fer connus : FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3. La référence de Fe_3O_4 est extraite de la littérature [86]. En revanche, les références de FeO et Fe_2O_3 ont été réalisées *in-situ* en couche mince sur $SrTiO_3$ (respectivement 1,5 MC et 1,0 MC à la densité du Fe(001), cf. Annexe A) et les spectres XPS ont été enregistrés avec notre analyseur dans les mêmes conditions que pour les échantillons Fe/$SrTiO_3$ et la référence de 10 nm de fer. Les positions en énergie de ces références par rapport au fer métallique sont donc bien définies et respectivement à 2,8 et 4,0 eV. On peut également noter que les spectres du Fe2p pour ces 3 oxydes sont plus larges que

pour le fer métallique et leur forme est caractéristique du degré d'oxydation du fer, Fe^{3+} dans Fe_2O_3 et Fe^{2+} dans FeO [86–90]. Quant à Fe_3O_4, c'est un oxyde de valence mixte dans lequel 2/3 des sites de fer sont occupés par du Fe^{3+} et 1/3 par du Fe^{2+}. Le spectre résultant peut donc être vu comme une combinaison linéaire des 2 spectres de références précédents. La position et la forme de ces spectres de référence doivent donc permettre de discriminer la nature de l'oxyde de fer formé lors du dépôt de fer sur $SrTiO_3$.

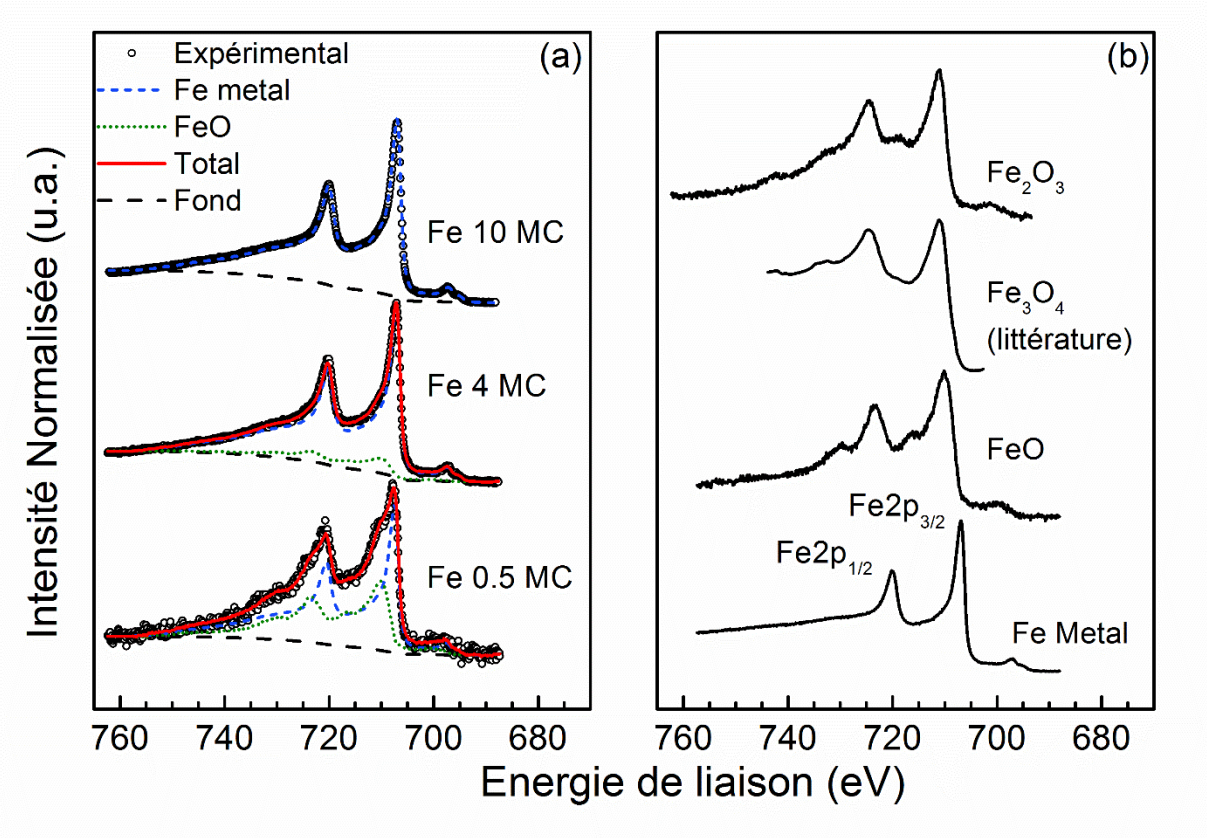

Figure III-14 : Spectres XPS en rayonnement Al Kα (hν = 1486.6 eV) du niveau de cœur Fe2p normalisés et décalés. (a) Spectres pris à différentes épaisseurs de fer sur $SrTiO_3$: 0,5 MC, 4 MC et 10 MC. Les ajustements (Tableau B-5 de paramètres en annexe B) réalisés après soustraction du fond (en pointillé noir) ont été obtenus avec les spectres expérimentaux des références de FeO et fer métallique (Figure III-14(b)). (b) Spectres de référence pour du fer métallique massif et trois oxydes de fer : FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3. Les références de FeO et Fe_2O_3 ont été réalisées *in-situ* sur des couches ultra minces déposées sur $SrTiO_3$ (cf. Annexe A).

À 0,5 MC, nous avons vu que le spectre expérimental présentait un épaulement révélateur de la présence d'une nouvelle composante située à environ +2,7 eV du fer métallique. Cette position en énergie suggère donc la formation de l'oxyde FeO que nous avons confirmée lors de l'ajustement de ce spectre avec les spectres expérimentaux des références de fer métallique et de FeO. Entre 0,5 et 6 MC, l'intensité de la composante FeO augmente légèrement. Au-delà, son intensité décroit et n'est plus détectable à 10 MC.

Le dépôt de fer conduit donc à la formation de l'oxyde FeO en quantité limitée qui finit par s'enterrer sous la couche de fer. Il y a donc oxydation partielle du fer à l'interface Fe/$SrTiO_3$. L'analyse quantitative manque rapidement de précision au-delà de 4 MC quand la

contribution du signal FeO au signal total devient inférieure à 10%. Nous ne donnerons donc qu'une estimation de la quantité d'atomes de fer sous forme FeO : entre 2 et 5.10^{14} Fe/cm^2 soit l'équivalent de 0,2 à 0,4 MC à la densité surfacique du Fe(001).

Concernant la source d'oxygène à l'origine de cette oxydation, nous rappelons que les dépôts de fer sont réalisés sous ultra-vide ($P < 6{,}7.10^{-10}$ mbar) mais pour écarter toute hypothèse de pollution par l'atmosphère résiduelle en oxygène, nous avons fait un dépôt de 1 MC de fer sur GaAs(001) dans les mêmes conditions. Le spectre de Fe2p présente alors une seule composante typique du fer métallique. On peut donc en conclure que la source d'oxygène provient du substrat $SrTiO_3$ et que l'on s'attend donc à une réduction des ions Ti^{4+}, ce que nous allons démontrer dans l'analyse des spectres du niveau de cœur Ti2p par photoémission.

III.5.3 Réactivité du substrat

Intéressons-nous maintenant à la réaction du substrat après dépôt de fer. Nous étudierons l'influence du dépôt du métal sur la forme des spectres de photoélectrons des niveaux de cœur Sr3d et Ti2p.

III.5.3.1 Analyse du niveau de cœur Sr3d

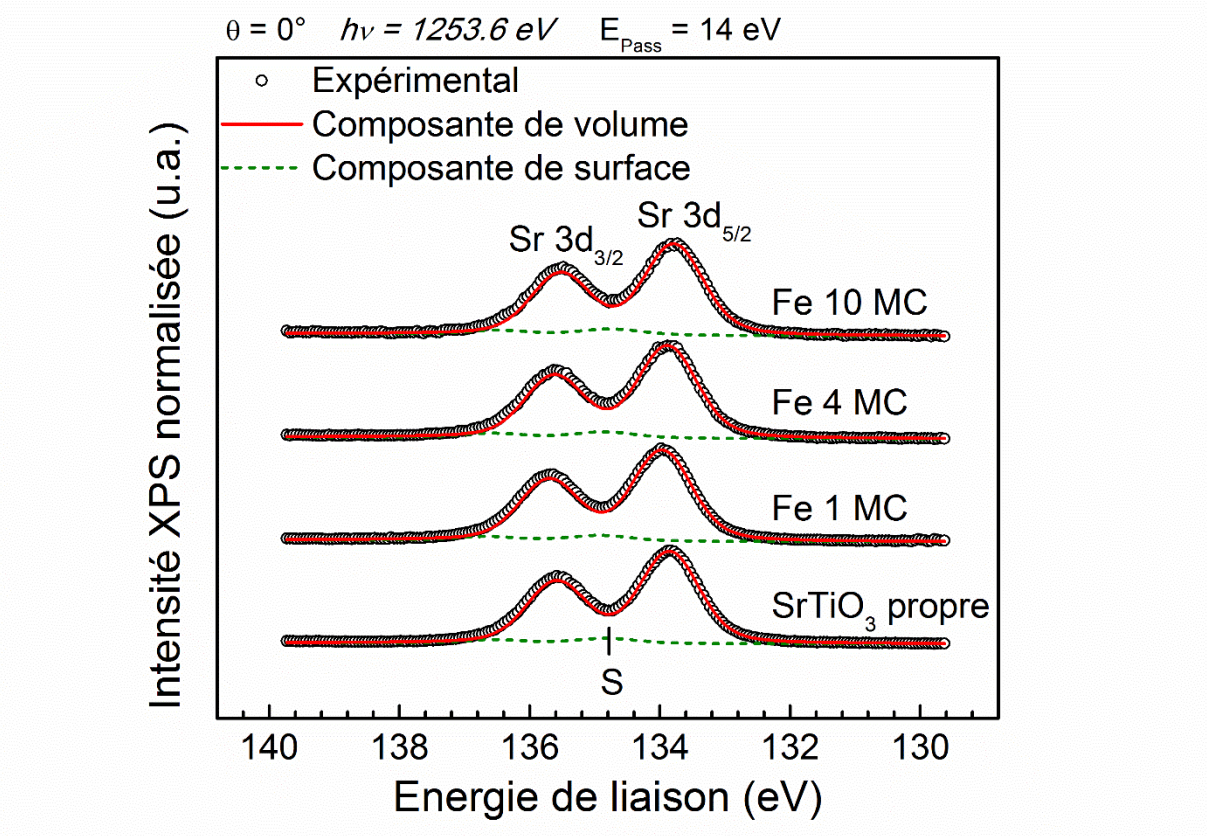

Figure III-15 : Spectres de photoélectrons normalisés du Sr3d pris en émission normale avec la raie d'excitation MgKα sur la surface propre et à trois épaisseurs de fer déposées : 1, 4 et 10 monocouches. Les spectres ont été ajustés avec deux composantes après soustraction du fond continu (Tableau B-6 de

paramètres en annexe B), de la même manière qu'au chapitre II. La position de la composante de surface est indiquée par le S.

La Figure III-15 présente les spectres de photoélectrons normalisés du Sr3d avant dépôt et à différentes épaisseurs de fer. Nous pouvons observer que la forme du spectre n'est pas affectée par le dépôt du métal. Au chapitre précédent, nous avons montré que sur la surface propre de $SrTiO_3$, le Sr3d présentait deux composantes, l'une associée au substrat de $SrTiO_3$ et l'autre à des agrégats de SrO en surface. Après dépôt de fer, les ajustements (réalisés après soustraction du fond continu) sont strictement identiques à ceux réalisés sur la surface propre. Le dépôt de fer n'affecte donc pas l'environnement chimique des atomes de strontium.

La position des pics varie légèrement au cours du dépôt. Cela est causé par une modification de la courbure de bande induite par le métal. Nous étudierons en détails ces aspects dans les chapitres suivants.

III.5.3.2 Analyse du niveau de cœur Ti2p

Nous allons maintenant étudier l'influence du dépôt de fer sur les spectres de photoélectrons du niveau de cœur Ti2p.

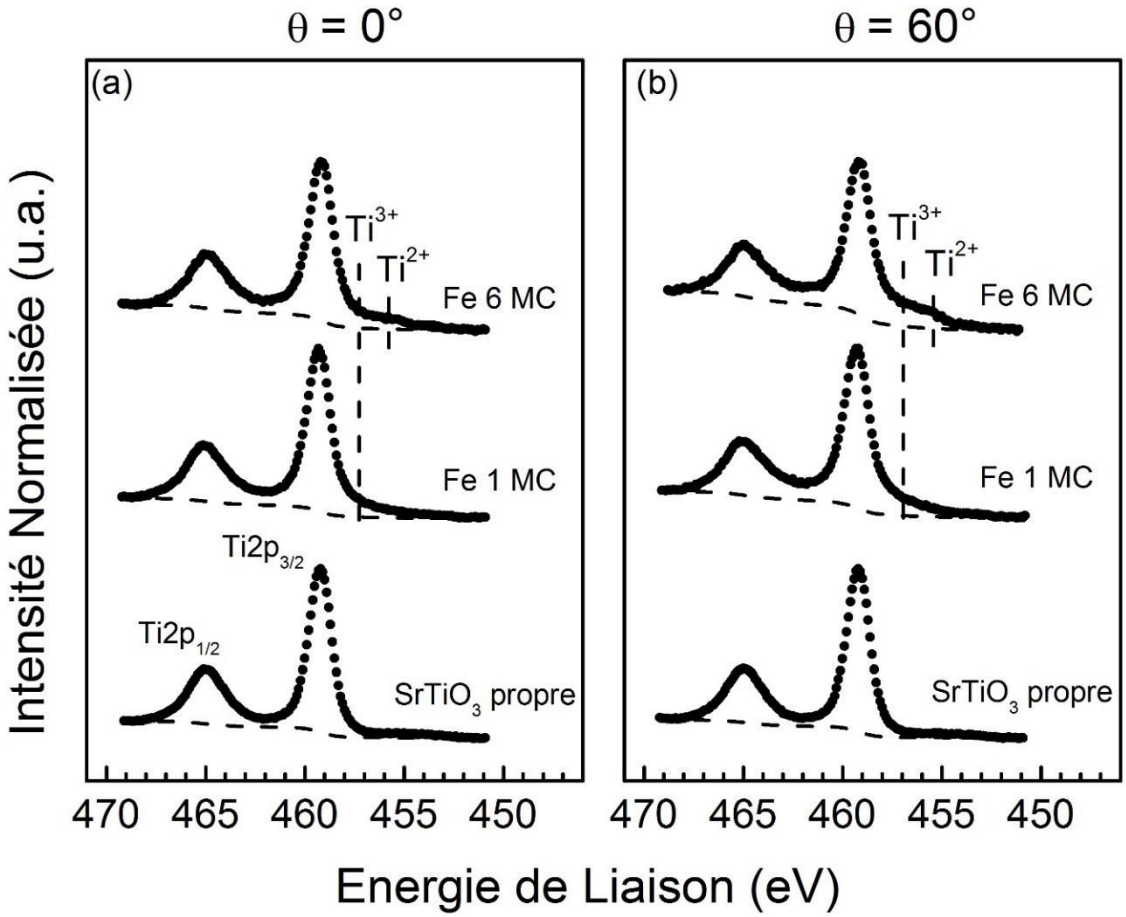

Figure III-16 : Spectres XPS en rayonnement AlKα (hυ=1486,6 eV) du Ti2p du $SrTiO_3$ pris sur la surface propre et à deux épaisseurs de fer, en émission normale (a) et rasante (b). Les spectres sont normalisés

et décalés pour plus de clarté. Le fond continu est indiqué en pointillé (ces spectres ont été ajustés avec les paramètres du Tableau B-7 en annexe B).

La Figure III-16 montre les spectres du Ti2p pris en AlKα sur la surface propre de $SrTiO_3$, puis après dépôt de 1 MC et 6 MC de fer. Les spectres ont été pris (a) en émission normale (θ=0°), et (b) en émission rasante (θ=60°). Le niveau de cœur Ti2p présente un doublet spin-orbite bien résolu $Ti2p_{1/2}$ et $Ti2p_{3/2}$ à des énergies de liaison respectivement d'environ 465,0 eV et 459,2 eV. Sur la surface propre, les spectres sont parfaitement identiques quel que soit l'angle d'émission. Comme nous l'avons déjà vu au chapitre précédent, aucune composante de surface n'est décelable. La forme de ce spectre est donc caractéristique du degré d'oxydation Ti^{4+} du titane dans le $SrTiO_3$. Dès 0,5 MC de fer déposé, un épaulement apparaît vers les plus basses énergies de liaison, à une énergie caractéristique de l'état d'oxydation Ti^{3+} [91–93]. Jusqu'à 2 MC, la forme du spectre n'évolue pas, puis à 4 MC un épaulement supplémentaire apparaît vers des énergies de liaison encore plus faibles, décalé de -3,8 eV par rapport à la composante Ti^{4+}. Cette composante est associée à du titane dans un état d'oxydation Ti^{2+} [91–93]. On observe que les composantes de Ti^{3+} et Ti^{2+} dans le spectre sont plus importantes en émission rasante qu'en émission normale vis-à-vis du Ti^{4+}, ce qui signifie que ces composantes sont présentes à l'interface Fe/$SrTiO_3$ sur quelques plans atomiques.

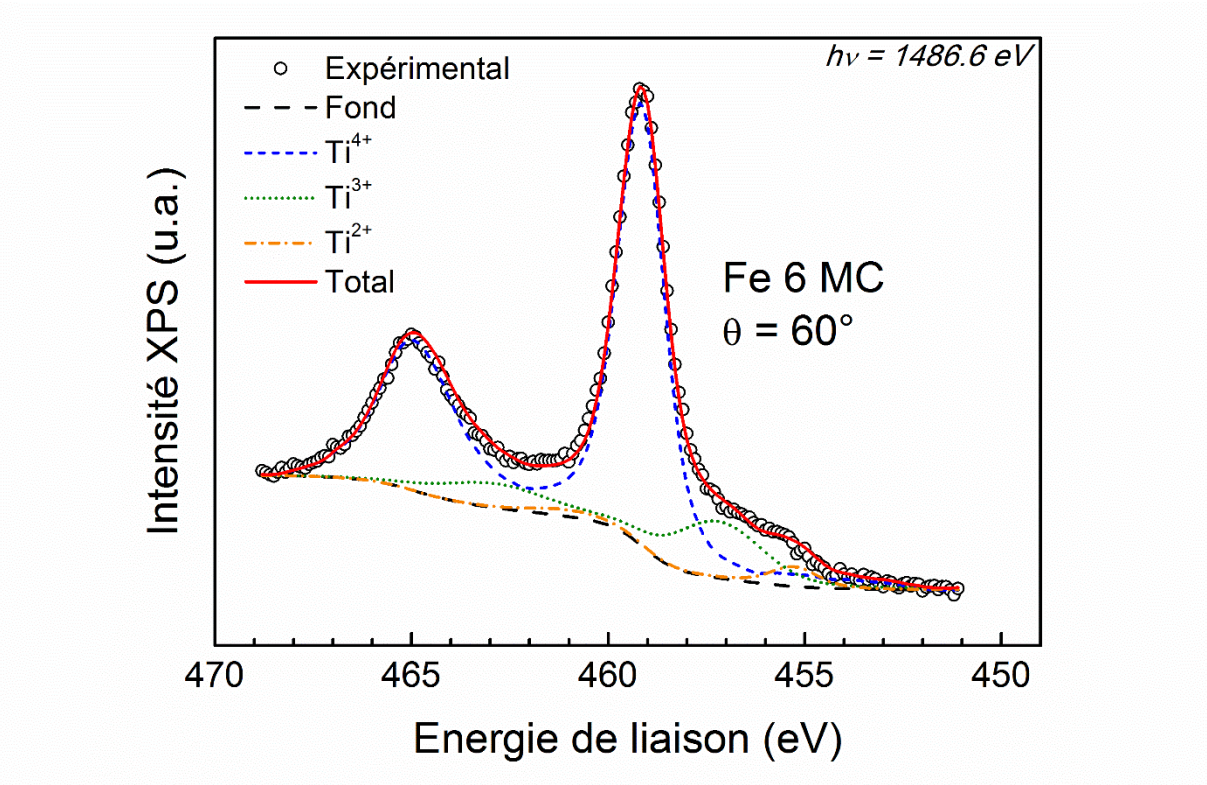

Figure III-17 : Spectre XPS du Ti2p pris en émission rasante sur le $SrTiO_3$ après dépôt de 6 MC de fer. Un fond a été soustrait afin de réaliser l'ajustement (Tableau B-7 de paramètres en annexe B).

Afin de mener une étude détaillée de ces spectres, nous avons réalisé des ajustements avec la méthode des moindres carrés, en soustrayant un fond avec la méthode de Shirley [54,94]. La Figure III-17 montre un exemple d'ajustement avec 3 composantes correspondant aux 3 degrés d'oxydation du titane que nous avons mentionnés précédemment.

Chaque composante a été simulée à l'aide du spectre expérimental de référence pris sur la surface propre. Pour les composantes Ti^{3+} et Ti^{2+}, il a simplement été décalé en énergie respectivement d'environ – 2 eV et – 3,8 eV et élargi par convolution avec une fonction gaussienne de largeur variable (en particulier pour la composante Ti^{3+}). L'élargissement de la composante Ti^{3+} est intrinsèque à la nature de l'ion Ti^{3+} dans le $SrTiO_3$, et a été maintes fois observé [91,92].

Le dépôt de fer conduit donc à une réduction du degré d'oxydation de titane principalement sous forme Ti^{3+} (le Ti^{2+} n'excédant jamais plus de 15% du Ti réduit). Nous verrons par la suite que cette réduction est associée à la présence de lacunes d'oxygène.

De la même manière que ce que nous avons observé lors de l'analyse des spectres Sr3d, un déplacement de la position des pics de quelques dixièmes d'eV a été observé. Ce décalage en énergie est associé à une modification de la courbure de bande, qui sera discutée dans le chapitre suivant. Intéressons-nous maintenant à l'évolution de l'intensité des composantes du Ti2p en fonction de l'épaisseur de fer.

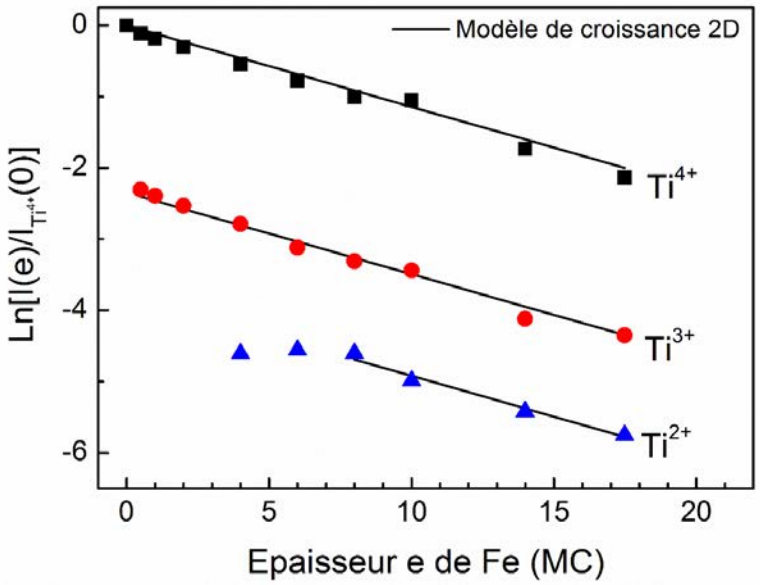

Figure III-18 : Intensité de photoémission (échelle semi-logarithmique) des différentes composantes issues de la décomposition des spectres Ti2p du $SrTiO_3$ en fonction de l'épaisseur « e » de fer déposée, normalisées à l'intensité relevée sur la composante Ti^{4+} avant dépôt (e = 0). Les lignes noires représentent les atténuations dans un modèle de croissance du fer couche par couche avec $\lambda_{Ti,Fe}$ = 1,3 nm pour E_c ($Ti2p_{3/2}$) = 1023 eV.

La Figure III-18 montre en échelle semi-logarithmique l'évolution en fonction de l'épaisseur « e » de fer déposée, de l'intensité des composantes du Ti2p divisée par l'intensité de la composante Ti^{4+} sur la surface nue (e = 0). Les évolutions des intensités des composantes Ti^{4+} et Ti^{3+} sont similaires, linéaires en échelle semi-logarithmique. Elles sont en bon accord avec les simulations théoriques (en trait plein) pour une croissance bidimensionnelle de fer et une longueur effective d'atténuation dans le fer $\lambda_{Ti,Fe}$ de 1,3 nm (calcul NIST [52]) pour les photoélectrons Ti2p à une énergie cinétique de 1023 eV. Elles confirment les observations faites sur le Sr3d à la section 2 sur la morphologie des films de fer. La composante de Ti^{2+} n'apparaît

qu'à partir de 4 MC. Elle est constante jusqu'à 8 MC, puis décroît avec une pente similaire à celle des deux autres composantes.

Ces observations montrent que la quantité de Ti^{3+} ne semble pas augmenter avec l'épaisseur de fer déposée (l'essentiel étant formé dès 0,5 MC de fer). Nous reviendrons plus précisément sur ce point par la suite. Le comportement de la composante Ti^{2+} nous montre que l'interface n'est réellement formée que pour des recouvrements supérieurs à 6-8 MC ce qui est en accord avec les conclusions issues de l'analyse STM.

À ce stade, il est d'ores et déjà possible de conclure sur plusieurs points concernant la réactivité lors de la formation de l'interface. Nous avons en effet observé une oxydation partielle de la couche de fer sous forme Fe^{2+} dont la source d'oxygène provient du substrat. Le Sr conservant le même environnement chimique, on peut écarter l'hypothèse d'une démixtion du substrat sous la forme SrO + TiO_x. D'autre part, nous n'avons pas observé la formation de Ti métallique, il n'y a donc pas de diffusion de titane dans le fer pour former un alliage métallique FeTi. Enfin, il a été observé par d'autres groupes (notamment dans les références [95–97]) que le dépôt de métaux réducteurs sur le $SrTiO_3$ conduit en général à la formation de lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$ et à la réduction du degré d'oxydation du Ti présent dans le $SrTiO_3$ à l'interface.

Afin d'avoir des informations sur l'environnement cristallin du titane réduit, nous avons réalisé des expériences de diffraction de photoélectrons (XPD) sur le Ti2p en prenant le spectre complet du Ti2p pour une série d'angles polaires. L'ajustement des spectres avec les composantes Ti^{4+} et Ti^{3+} permet d'obtenir le diagramme de diffraction associé à chaque composante.

La Figure III-19 présente les profils XPD polaires dans le plan d'analyse $SrTiO_3$(010), des composantes Ti^{4+} et Ti^{3+} du Ti2p obtenus pour un dépôt d'une monocouche de fer sur $SrTiO_3$(001). Sur la Figure III-19(a) (scan large [-15°, 65°]), le profil de la composante Ti^{4+} a été comparé au profil de référence sur la surface nue de $SrTiO_3$ avant dépôt de fer. La ligne de base est légèrement décroissante en raison de l'atténuation par la couche de fer. Mais les principales structures à 0° et 45° correspondant aux directions cristallines $SrTiO_3$[001] et $SrTiO_3$[101] sont conservées. Cependant, on peut noter que les structures au voisinage de 20° et 62° sont nettement moins marquées après dépôt de fer. A ce stade, il est difficile de savoir si cet effet est dû à l'atténuation par la couche de fer ou à une modification de l'environnement cristallin suite à la formation du Ti^{3+}, c'est-à-dire à la présence de lacunes d'oxygène.

Concernant le profil XPD de la composante Ti^{3+} on peut constater que sa ligne de base (la ligne moyenne autour de laquelle les modulations apparaissent) en pointillé sur la Figure III-19(a)) croît en fonction de l'angle alors que ce n'est pas le cas pour la composante Ti^{4+}. Ceci confirme que la composante Ti^{3+} est associée à l'émission d'électrons émanant d'atomes de Ti qui se trouvent proches de l'interface. Le profil de la composante Ti^{3+} présente une structure bien marquée à 0° et d'autres structures aux forts angles (en particuliers à 40°) qui démontre que la composante Ti^{3+} est liée à des atomes de Ti qui se trouvent dans un environnement ordonné. Il faut signaler ici que pour le même échantillon le profil XPD du Fe2p (intégrant la composante Fe métal et FeO) ne présente aucune modulation. Par conséquent, ces atomes de

Ti (ceux qui donnent la composante Ti^{3+}) ne sont pas dans une phase ordonnée avec le fer. Le titane ne diffuse pas dans le fer et le fer ne semble pas s'incorporer dans le $SrTiO_3$.

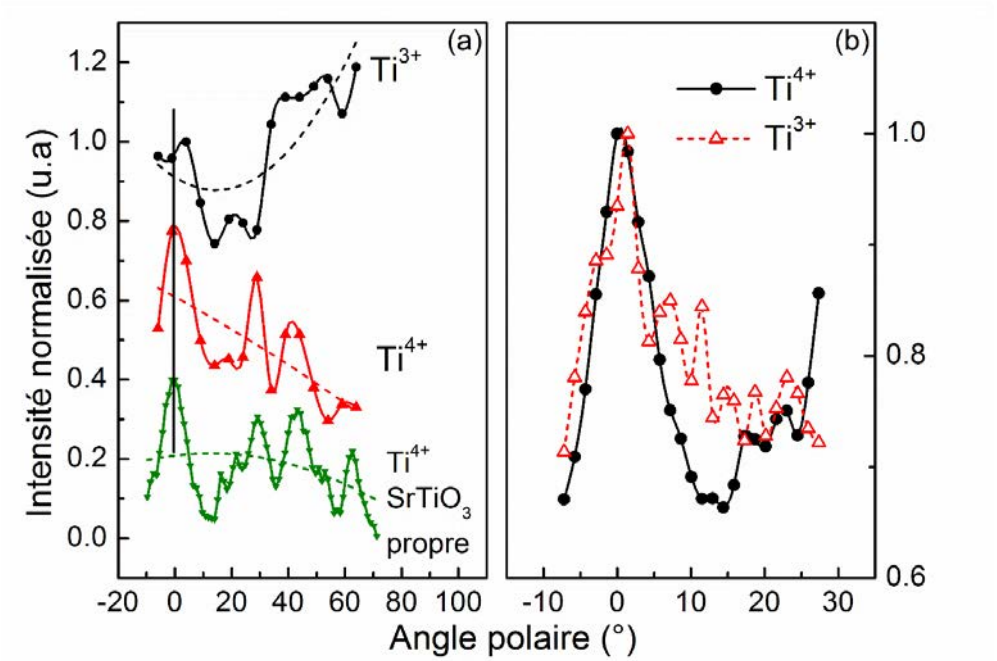

Figure III-19 : Profil XPD polaire, dans le plan d'analyse $SrTiO_3$(010), des deux composantes Ti^{4+} et Ti^{3+} du Ti2p après dépôt d'une monocouche de fer sur $SrTiO_3$. (a) Scan large [-15°, 65°] avec un pas de 5° du Ti^{3+}(noir) et du Ti^{4+}(rouge), et ajout du profil XPD de référence de la surface nue de $SrTiO_3$ (vert) enregistrée dans un mode rapide avec un pas fin de 1.08°. Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil. (b) Scan étroit autour de 0° [-10, 30°] avec un pas fin de 1,44°.

Les diagrammes XPD pour les deux composantes Ti^{3+} et Ti^{4+} présentent des différences. Par exemple le pic à 0° (Figure III-19(b)) semble plus marqué et plus fin pour la composante Ti^{4+} que pour la composante Ti^{3+}. Ceci confirme que les atomes responsables des modulations ne sont pas dans des environnements équivalents, ce qui est logique dans le sens où la composante Ti^{3+} est liée à des atomes de Ti localisés à proximité de l'interface. Nous ne commenterons pas les différences de modulation aux forts angles en raison du fait que le rapport signal sur bruit aux grands angles n'était pas satisfaisant pour ces diagrammes. Nous souhaitons, dans l'avenir, reprendre ces expériences en améliorant la qualité des mesures. Des simulations XPD avec le code MsSpec [98,99] sont prévues pour déterminer précisément l'environnement des atomes responsables de la composante Ti^{3+}.

Les observations XPS sur les niveaux Sr3d et Ti2p combinées à ces résultats XPD sont donc en accord avec les résultats établis dans la littérature avec d'autres métaux réducteurs tels que le Ti, Al ou Eu déposés sur $SrTiO_3$ [95–97] : le dépôt du métal conduit à la formation de lacunes d'oxygène dans le substrat de $SrTiO_3$ (cf. paragraphe IV.6.2) qui se traduit par la réduction du degré d'oxydation du titane en Ti^{3+} voire Ti^{2+}.

III.5.3.3 Quantité de Titane réduit à l'interface

Afin de déterminer la quantité de titane réduit présent à l'interface en fonction de l'épaisseur de fer déposé, nous devons exprimer l'intensité du signal de photoémission provenant des ions Ti^{3+} et Ti^{2+}. Pour simplifier le calcul, nous allons considérer que la couche de fer déposée est bidimensionnelle (en accord avec notre étude de la morphologie) et que le titane réduit est localisé sur *n* plans TiO_2 du $SrTiO_3$ proches de l'interface avec une concentration constante sur chaque plan (nous verrons par la suite que la précision des données expérimentales ne permet pas d'affiner ce modèle en introduisant un gradient de concentration en titane réduit). Dans ce cas, le signal Ti2p provenant du titane réduit sous une épaisseur *d* de fer et à un angle d'émission θ s'écrit (cf. Chapitre I) :

$$I_r(d,\theta) = \left[\sum_{i=0}^{n-1} c_r I_{Ti} \frac{S}{\cos\theta} e^{-\frac{i\, a_{STO}}{\lambda_{STO}\cos\theta}}\right] e^{-d/\lambda_{Fe}cos\theta} \qquad (30)$$

Le premier terme entre crochet représente le signal provenant du substrat et le second terme son atténuation par la couche de fer d'épaisseur d ; I_{Ti} représente l'intensité émise par un atome de titane ; *n* le nombre de plans occupés par le titane réduit avec une concentration constante c_r (par unité de surface) ; $S/\cos\theta$ la surface analysée, qui pourrait être remplacée par une fonction d'appareil A(θ) prenant également en compte une surface d'échantillon limitée et de géométrie particulière, mais aussi les différences d'éclairement de l'échantillon en fonction de θ ; λ_{Fe} et λ_{STO} les longueurs effectives d'atténuation (EAL) des électrons Ti2p à 1023 eV dans respectivement le fer et le $SrTiO_3$ (valeurs NIST).

Après simplification de la suite numérique (cf. Chapitre I) :

$$I_r(d,\theta) = \left[c_r\, I_{Ti}\, \frac{S}{\cos\theta}\, \frac{1-q^{n/cos\theta}}{1-q^{1/cos\theta}}\right] e^{-d/\lambda_{Fe}cos\theta} \quad \text{avec} \quad q = e^{-\frac{a_{STO}}{\lambda_{STO}}} \qquad (31)$$

Pour s'affranchir de certains termes, il est intéressant de comparer ce signal à celui émis par tous les atomes de titane, où dans l'expression précédente, il suffit de faire tendre *n* vers l'infini et en remplacer c_r par c_T la concentration totale en titane dans les plans TiO_2 (par unité de surface).

$$I_T(d,\theta) = \left[c_T\, I_{Ti}\, \frac{S}{\cos\theta}\, \frac{1}{1-q^{1/cos\theta}}\right] e^{-d/\lambda_{Fe}cos\theta} \qquad (32)$$

On peut ainsi exprimer le rapport $\frac{I_r}{I_T}(\theta)$ que nous appellerons l'intensité relative en titane réduit à un angle d'émission θ ainsi que le rapport de ces intensités relatives à 60° (en rasant) et à 0° (à la normale) :

$$\frac{I_r}{I_T}(\theta) = \frac{c_r}{c_T}\left(1-q^{n/cos\theta}\right) \qquad (33)$$

$$R = \frac{\frac{I_r}{I_T}(60°)}{\frac{I_r}{I_T}(0°)} = \frac{1-q^{2n}}{1-q^n} \quad (34)$$

Le rapport R à une épaisseur donnée de fer, permet donc de déterminer la profondeur (en nombre n de plans TiO_2) sur laquelle le titane réduit se forme. L'intensité relative à la normale ou en rasant permet de déterminer la quantité totale de titane réduit [$Ti_{réduit}$] = $n.c_r$. On peut remarquer que l'intensité relative ne dépend pas de la fonction d'appareil.

A partir des ajustements des spectres expérimentaux du Ti2p, nous avons déterminé les intensités relatives en Ti réduit (I_{Ti3+} + I_{Ti2+}) /$I_{Ti\ total}$ en fonction de l'épaisseur de fer déposé à la normale et en rasant (Figure III-20).

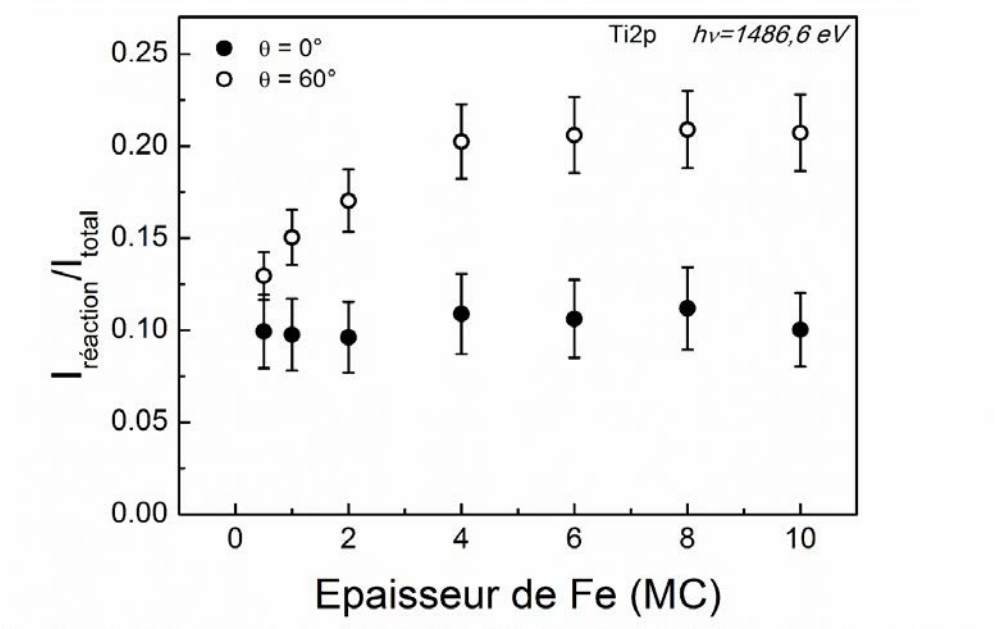

Figure III-20 : Rapports d'intensités $I_{réaction}/I_{total}$ du Ti2p en émission normale (θ=0°) et rasante (θ=60°).

On peut constater qu'en émission normale l'intensité relative est globalement constante, ce qui indiquerait que l'interface est formée dès les premiers dépôts et n'évolue que très peu par la suite. L'intensité relative en émission rasante (θ=60°) est supérieure à celle de l'émission normale (θ=0°), et augmente pour les premiers dépôts, avant d'atteindre un palier à 4 monocouches. L'augmentation de l'intensité relative en émission rasante dans les premiers stades de dépôts est inattendue, puisque d'après les données prises en émission normale, la quantité de titane réduit n'évolue apparemment pas au cours du dépôt. Nous n'avons pas encore déterminé l'origine de ce comportement. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

1- Une évolution du gradient de concentration du titane réduit en profondeur, dans le sens d'une augmentation lorsque l'épaisseur croît.

2- Une sensibilité à une couverture partielle du substrat dans cette gamme d'épaisseur. Les zones non couvertes augmentent artificiellement le signal de Ti^{4+} et le rapport

$I_{réaction}/I_{total}$ serait alors plus faible qu'attendu en émission rasante. Cependant, on devrait également observer cet effet à la normale, ce qui n'est pas le cas.

3- Des effets de diffraction de photoélectron dont il faudrait tenir compte. Nous avons en effet observé une surintensité sur la composante de Ti^{4+} en rasant sur la surface nue et aux faibles épaisseurs de fer qui pourrait être due à la diffraction des photoélectrons. La démodulation des interférences des photoélectrons provenant du substrat par le film de fer atténue cette surintensité à mesure que l'épaisseur de fer augmente.

4- Comme on le verra dans la suite de cette thèse (dans le Chapitre V), pour les dépôts les plus fins (0-1 MC) une couche d'accumulation d'électrons se forme sur quelques nanomètres sous la surface de $SrTiO_3$. L'apparition de cette couche est liée à la création de lacunes d'oxygène à proximité de la surface. Un atome d'oxygène, en quittant le substrat, va laisser deux électrons, qui vont se recombiner avec les ions titane (cf. paragraphe IV.6.2). C. Lin et A.A. Demkov [100] ont étudiés via des calculs théoriques les corrélations électroniques liées à la création d'une lacune d'oxygène. Ils ont conclu qu'un des deux électrons est localisé sur les ions titane autour de la lacune, et que l'autre se trouve dans la bande de conduction du $SrTiO_3$. Ainsi pour les dépôts les plus fins une partie de l'intensité du Ti^{3+} proviendra des ions (voisins des lacunes) situés très près de la surface et une autre contribution proviendra d'atomes de Ti qui baignent dans le gaz d'électrons, plusieurs nanomètres sous la surface. On peut signaler ici que des mesures de photoémission avec des rayons X « durs » ont été conduites sur le Ti^{3+} et Ti^{4+} sur le système $LaAlO_3/SrTiO_3(001)$ pour étudier l'extension spatiale du gaz d'électrons qui apparaît à l'interface $LaAlO_3/SrTiO_3(001)$ [101]. Ce que montre cette étude c'est que la présence d'un gaz d'électrons va donner une contribution Ti^{3+} qu'il faut prendre en compte dans notre analyse. On pourra aussi remarquer que si cette hypothèse peut être retenue alors l'évolution du rapport d'intensité en émission rasante entre 1 et 6 MC de fer donnera une image de l'évolution de la couche d'accumulation d'électrons à l'interface $Fe/SrTiO_3(001)$.

Nous ne pouvons pas, à ce stade, privilégier l'une ou l'autre des hypothèses, car des études complémentaires sont nécessaires notamment pour tout ce qui concerne les effets de diffraction de photoélectrons. Des études à ce sujet sont en cours. Nous allons considérer pour la suite uniquement les épaisseurs à partir desquelles l'intensité relative en rasant est constante, ce qui est cohérent avec une distribution qui n'évolue pas au cours du dépôt. Dans ce cas, le rapport des intensités relatives entre émission rasante et normale peut être estimée : $R \sim 2{,}0 \pm 0{,}5$. Nous pouvons comparer cette valeur à celle attendue (relation (34)) pour une répartition du Ti réduit sur n plans de même concentration. Le Tableau III-1 ci-dessous donne pour une valeur de n donnée, la valeur de ce rapport R, la concentration en Ti réduit par plan c_r / c_T (relation (33)) et la concentration totale en titane réduit sur n plans.

Le Tableau III-1 donne les valeurs du rapport R, de c_r/c_T et de la concentration totale en titane réduit en fonction du nombre de plans n contenant du titane réduit. Il nous montre que lorsque n augmente la concentration de Ti réduit par plans c_r diminue. Cela a pour effet de diminuer la valeur de R. Enfin la concentration totale de Ti réduit augmente légèrement

lorsque *n* augmente, ce qui indique que bien qu'une incertitude subsiste quant à la répartition spatiale de Ti réduit, cela n'influence que très peu l'estimation de la quantité totale de Ti réduit.

n	R	c_r/c_T (MC)	$[Ti_{réduit}] = n.c_r$(10^{14} at/cm^2)
1	1,81	0,54	3,5
2	1,66	0,30	3,9
3	1,54	0,22	4,3
4	1,44	0,18	4,7
5	1,36	0,16	5,1
6	1,29	0,14	5,6

Tableau III-1 : Calcul des valeurs du rapport R (relation (34)), de la concentration en titane réduit par plan c_r / c_T (relation (33) avec une intensité relative à la normale de 0,10) ainsi que de la concentration totale en titane réduit sur *n* plans [$Ti_{réduit}$], en fonction du nombre *n* de plans contenant du titane réduit (c_T= 6,5. 10^{14} Ti/cm2).

Au regard de l'incertitude sur R et en prenant en compte le résultat XPD indiquant une répartition du Ti^{3+} sur au moins les 2 premiers plans TiO_2 du $SrTiO_3$, nous pouvons estimer que la concentration totale en Ti réduit est de l'ordre de 4.10^{14} Ti/cm^2 (soit 0,6 MC à la densité du Ti dans les plans TiO_2) répartie sur les 2-3 premiers plans TiO_2 du $SrTiO_3$.

III.6 Conclusion sur la physico-chimie à l'interface

Au vu des observations faites en RHEED, en diffraction de rayons X et en diffraction de photoélectrons, nous concluons que les films de fer déposés à température ambiante sur le $SrTiO_3$ sont épitaxiés cube sur cube avec une rotation de 45° avec un seul variant d'orientation. Cela correspond globalement à ce qui a été observé dans la littérature. La qualité cristalline des films n'est pas optimale en comparaison d'une croissance pseudomorphe, mais s'améliore avec l'épaisseur. Nous avons en outre observé que l'état de contrainte était en tension, et non en compression comme on peut l'attendre au vu du désaccord de maille entre le fer et le $SrTiO_3$. Nous proposons alors deux hypothèses : soit la présence de l'oxyde de fer, au paramètre de maille plus élevé modifie l'état de contrainte du fer, soit cet état de contrainte est créé par la coalescence des îlots.

Les mesures STM ont montré que les films croissent en îlots avec une forte densité de nucléation (10^{13} îlots/cm^{-2}), ce qui est conforme à la littérature sur le sujet, et conforme à la croissance de Cr sur $SrTiO_3$ [28,38,75–77,102]. Ce mode de croissance n'est pas distinguable d'un mode de croissance bidimensionnel en XPS. Ces observations, ainsi que celles faites sur la croissance 3D de l'or sur $SrTiO_3$ sont en accord avec le modèle proposé par Hu *et al.* [38]. Les îlots deviennent très rapidement jointifs (dès 6 MC), et la surface se trouve entièrement couverte au-delà de 10 MC. Cela est d'une importance cruciale pour l'étude des propriétés électroniques de l'interface, comme nous l'expliquerons par la suite.

L'analyse des spectres de photoélectrons du niveau de cœur Fe2p a montré qu'une réaction d'oxydo-réduction prenait place à l'interface, dans les premières étapes de dépôt. Une partie de la couche de fer s'oxyde pour créer du FeO avec les atomes d'oxygène provenant du substrat. Nous avons observé que le substrat était réduit par le dépôt du fer. Les ions titane du $SrTiO_3$ voient ainsi leur degré d'oxydation passer de 4+ à 3+ et 2+. Les analyses faites par XPS et XPD ont montré qu'une démixtion du substrat pouvait être exclue, et qu'il faut plutôt considérer une réduction de certains ions Ti sur quelques plans à l'interface. La présence de titane réduit est en général associée à la présence de lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$, comme nous le détaillerons dans chapitre suivant. Nous verrons dans les deux chapitres suivant que la présence de ces lacunes l'oxygène à l'interface a un impact important sur les propriétés électroniques de la jonction.

Chapitre IV : Barrières Schottky Fe/$SrTiO_3$

IV.1 Motivations

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques des jonctions Fe/$SrTiO_3$. Nous avons considéré ces interfaces comme un système modèle pour l'étude des interfaces métaux/$SrTiO_3$, parce que le fer mouille convenablement les couches de $SrTiO_3$, comme nous l'avons précédemment développé. L'objectif ici était de comparer nos résultats aux prédictions théoriques d'une étude assez complète de la formation de barrière Schottky de métaux de transition sur $SrTiO_3$ [67]. Nous verrons que la formation de la barrière Schottky sur le $SrTiO_3$ dépend des propriétés réductrices du métal déposé. En effet, la création de lacunes d'oxygène induites par le dépôt de tels métaux va entraîner l'apparition de dipôles à l'interface, modifiant les propriétés électroniques de la jonction. Nous allons voir ici dans quelle mesure la présence de ces lacunes modifie le comportement électronique de la jonction.

Nous verrons dans un premier temps les aspects théoriques généraux liés à l'étude des propriétés électroniques des jonctions métaux sur semi-conducteurs, puis nous nous intéresserons aux études théoriques et expérimentales de la littérature ayant trait aux interfaces métaux/$SrTiO_3$. Dans un second temps, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des jonctions Fe/$SrTiO_3$, et nous les comparerons aux prédictions théoriques développées précédemment. Enfin, nous développerons dans un dernier temps les aspects liés à la présence des lacunes d'oxygène à l'interface.

IV.2 Les jonctions métaux sur semi-conducteurs

Toute cette partie est inspirée du travail de la thèse de T. Jaouen [27] réalisée au laboratoire, et en reprend les principaux aspects.

La mise en contact d'un métal avec un matériau diélectrique semi-conducteur va entraîner la création d'une barrière de potentiel pour les porteurs libres (électrons et trous) à l'interface que l'on nomme barrière Schottky. La hauteur de barrière Schottky pour les électrons ϕ_{Bn} est définie comme la différence d'énergie potentielle entre le bas de bande de conduction du semi-conducteur et le niveau de Fermi du métal. Pour les trous, la barrière Schottky ϕ_{Bp} est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et le haut de bande de valence du diélectrique. Ces deux grandeurs sont complémentaires, leur somme correspondant à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur E_g : $\phi_{Bn} + \phi_{Bp} = E_g$. La Figure IV-1 donne une vue schématique du diagramme de bandes d'énergie d'un métal et d'un diélectrique en contact.

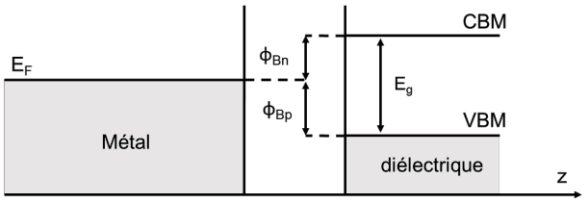

Figure IV-1 : Diagramme de bandes d'énergie montrant à gauche le niveau de fermi du métal E_F et à droite le haut de bande de valence (VBM) et le bas de bande de conduction (CBM) du diélectrique. Le diagramme montre également la bande interdite du semi-conducteur E_g, les hauteurs de barrière Schottky pour les électrons ϕ_{Bn} et pour les trous ϕ_{Bp}.

La hauteur de barrière Schottky est une grandeur fondamentale qui décrit les alignements de bande électroniques des interfaces métaux/diélectriques. Sa détermination est donc cruciale pour la compréhension de la structure électronique de ce type d'interfaces. Différents modèles ont été proposés afin de prédire la hauteur de la barrière en fonction de la nature du métal et du semi-conducteur, dont les principaux sont résumés dans le livre de Mönch [103] et dans deux articles de revue de Tung [104,105]. Nous allons maintenant présenter succinctement les concepts nécessaires à la compréhension des résultats présentés par la suite.

IV.2.1 Modèle de Schottky-Mott

La première tentative de décrire les alignements de bande des jonctions métaux sur semi-conducteurs fut celle donnée par le modèle de Schottky-Mott à la fin des années 30 [106,107].

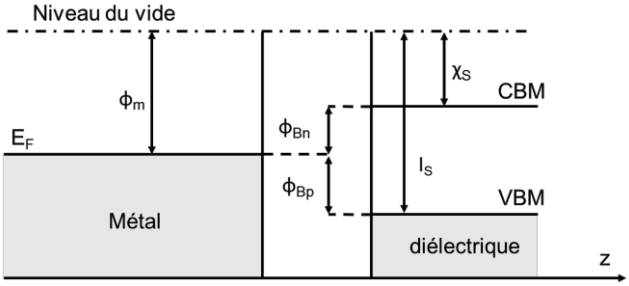

Figure IV-2 : Diagramme de bandes d'énergie d'une jonction métal/diélectrique, dans le modèle de Schottky-Mott. ϕ_m : travail de sortie du métal. χ_S : affinité électronique du diélectrique. I_S : potentiel d'ionisation du diélectrique.

Le modèle de Schottky-Mott est un modèle phénoménologique qui considère qu'aucun transfert de charges n'intervient lors de la formation de l'interface. La barrière Schottky est dans ce modèle une grandeur qui dépend uniquement des propriétés électroniques en volume du métal et du semi-conducteur. La formation de la barrière Schottky est ainsi pilotée par la différence d'énergie entre le travail de sortie du métal ϕ_m (différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du métal) et l'affinité électronique du semi-conducteur χ_S (différence d'énergie entre le bas de bande de conduction du diélectrique et le niveau du vide) ou le potentiel d'ionisation I_S (différence d'énergie entre le haut de bande de valence et le

niveau du vide) comme cela est illustré sur la Figure IV-2. Dans ce cas, la hauteur de barrière Schottky est :

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_S \text{ et } \phi_{Bp} = I_S - \phi_m \quad (35)$$

IV.2.2 Ancrage du niveau de Fermi

Les mesures expérimentales de hauteurs de barrières Schottky ont cependant montré que ce modèle n'était malheureusement pas valable, les hauteurs de barrière réelles étant en général beaucoup moins dépendante du travail de sortie du métal que dans le modèle de Schottky-Mott. Ce phénomène est appelé ancrage du niveau de Fermi. Le modèle exposé précédemment suppose qu'aucun transfert de charges n'intervient à l'interface, et néglige la présence d'états d'interface. Or il est apparu que ces deux phénomènes sont responsables de la présence de dipôles à l'interface qui modifient les alignements de bande de la jonction. Divers modèles ont alors été proposés prenant en compte la présence de dipôles d'interface pour expliquer le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi.

IV.2.2.1 Modèle de Bardeen

L'écart entre les données expérimentales et le modèle de Schottky-Mott amena J. Bardeen [108] à concevoir une vision opposée, basée sur la présence d'états d'interface dans la jonction métal/semi-conducteur. La présence de tels états va considérablement modifier la formation de la barrière Schottky en introduisant un dipôle supplémentaire à l'interface. Si la densité d'états à l'interface est suffisamment grande, le niveau de Fermi va s'ancrer à une position identique quelle que soit le métal. La hauteur de barrière Schottky sera alors constante, complètement déterminée par ces états d'interface :

$$\phi_{B,n} = \phi_0 \quad (36)$$

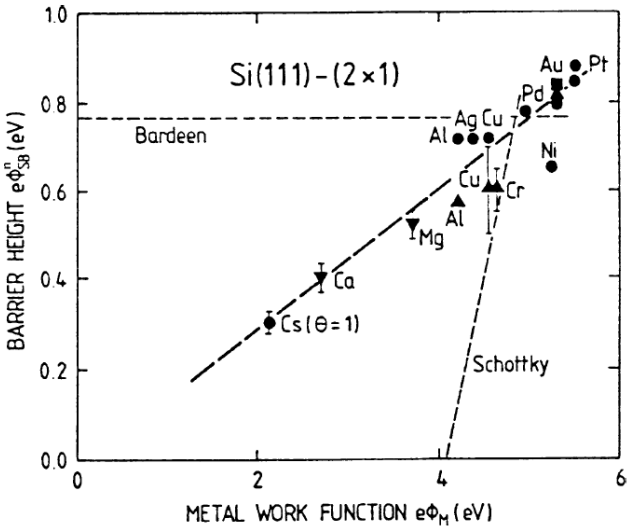

Figure IV-3 : Figure extraite de [45] montrant des mesures expérimentales de hauteur de barrière Schottky de jonctions métaux/Si(111)-(2 × 1) pour les électron $e\phi_{SB}^{n}$ en fonction du travail de sortie des différents métaux $e\phi_M$. Les modèles de Schottky-Mott et Bardeen sont représentés en pointillés.

La Figure IV-3 extraite de la référence [45] compare les hauteur de barrière Schottky en fonction du travail de sortie des métaux mesurées pour des jonctions métaux/Si(111)-(2 × 1) avec les modèles théoriques de Schottky-Mott et de Bardeen. Les points sont situés sur une droite dont le coefficient directeur est appelé le paramètre de pente S, avec $S = \frac{\partial \phi_{Bn}}{\partial \phi_M}$. Dans le modèle de Schottky-Mott, S vaut 1, et dans le modèle de Bardeen S vaut 0. On peut constater que la réalité se situe entre les deux. Le paramètre S traduit donc le degré d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal semi-conducteur. Une relation empirique a été donnée pour S par Mönch [109] en la reliant à la constante diélectrique optique ε_∞ :

$$S = \frac{1}{1 + 0{,}1(\varepsilon_\infty - 1)^2} \tag{37}$$

IV.2.2.2 Modèle de Cowley-Sze

La déviation au modèle de Schottky-Mott provient de l'apparition de charges et de dipôles supplémentaires à l'interface. La distribution des charges dans le modèle de Schottky-Mott doit en effet se réarranger pour minimiser l'énergie d'interface. Le réarrangement des charges va alors conduire à l'apparition d'un dipôle d'interface supplémentaire.

En présence de charges à l'interface, on aura alors la relation suivante [67] :

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_S + eV_{int} \tag{38}$$

Avec eV_{int} l'énergie potentielle associée à la présence de charges à l'interface métal/semi-conducteur. Toute la difficulté réside dans le fait qu'il est difficile d'accéder à cette grandeur et connaître son origine. Le modèle phénoménologique de Cowley-Sze développé en 1965 [110] constitue une première synthèse quantitative des deux approches précédentes, en donnant la dépendance de la hauteur de barrière en fonction du travail de sortie du métal et des états d'interface dans le semi-conducteur. Cette approche suppose la présence d'un continuum d'états d'interface ayant une densité d'états constante dans le semi-conducteur, et un niveau de neutralité de charge, noté ϕ_0 (souvent abrégé en CNL pour *Charge Neutrality Level*), c'est-à-dire une énergie en dessous de laquelle tous les états d'interface doivent être remplis pour remplir la condition de neutralité de charge à la surface libre du diélectrique. Il est possible de montrer que la hauteur de barrière Schottky de type *n* est [110] :

$$\phi_{Bn} = \gamma(\phi_m - \chi_S) + (1 - \gamma)\left(E_g - \phi_0\right) - \Delta\phi \tag{39}$$

Avec $\gamma = \frac{\varepsilon_{int}}{\varepsilon_{int} + e d_{int} D_{int}}$, ε_{int} la constante diélectrique associée à la couche interfaciale, *e* la charge électrique, d_{int} la taille de la couche interfaciale et D_{int} la densité d'états d'interface. On peut ainsi associer γ au paramètre de pente S. $\Delta\varphi$ correspond à l'abaissement de la barrière Schottky par force image (cette dernière quantité est d'ordinaire négligée, généralement $|\Delta\phi|$ < 20 meV)

En réalité, la relation de Cowley-Sze donnée précédemment est une approximation valable lorsque l'on néglige les charges constituées par les dopants dans le semi-conducteur. Cette approximation est valable pour des taux de dopages $N_D \leq 10^{18}$ cm^{-3}. Pour des taux supérieurs, il faut en tenir compte et la relation est alors [110,111] :

$$\phi_{Bn} = \left[\gamma(\phi_m - \chi_S) + (1-\gamma)\left(E_g - \phi_0\right) - \Delta\phi\right] + \left\{\frac{\gamma^2 C}{2} - \gamma^{\frac{3}{2}}\left[C(\phi_m - \chi_S) + (1-\gamma)\left(E_g - \phi_0\right)\frac{C}{\gamma} - \frac{C}{\gamma}(\xi + k_B T) + \frac{C^2\gamma}{4}\right]^{1/2}\right\} \quad (40)$$

Avec $\xi = E_{CBM} - E_F$ la position du niveau de Fermi dans le volume du semi-conducteur, E_g la valeur de la bande interdite du semi-conducteur et $C = \frac{2e\varepsilon_{SC}N_D d_{int}^2}{\varepsilon_{int}^2}$, ε_{SC} étant la constante diélectrique dans le volume du semi-conducteur.

IV.2.3 États d'interface

Différents modèles ont été proposés pour donner l'origine physique de ces dipôles d'interface, le plus largement répandu étant le modèle des MIGS (de l'anglais *Metal Induced Gap States*), proposé à partir de 1965 par Heine [112] que nous présentons ci-après. Nous discuterons également succinctement le modèle de polarisation des liaisons proposé par Tung en 2000 [113,114], qui est utilisé à titre de comparaison dans un travail théorique de calculs *ab-initio* d'alignements de bandes de métaux/$SrTiO_3$ (cf. paragraphe IV.3.2).

IV.2.3.1 Modèle des MIGS

La présence d'états d'interface dans les jonctions métaux/semi-conducteur s'explique souvent par le modèle dit des MIGS. Dans ce modèle, des états dans la bande interdite du semi-conducteur sont induits par la présence du métal à l'interface, du fait de l'évanescence de la fonction d'onde des électrons du métal dans le semi-conducteur, comme schématisé dans la Figure IV-4. Les MIGS proviennent des états formant les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur, et portent une charge nette dont le signe dépend de la position du niveau de Fermi par rapport au point de rebroussement (*branch point*), c'est-à-dire l'énergie à laquelle le type d'état passe de donneur à accepteur. Par conséquent, la présence des MIGS induit l'apparition d'un dipôle d'interface intrinsèque. Le point de rebroussement des MIGS peut également être décrit comme un niveau de neutralité de charge.

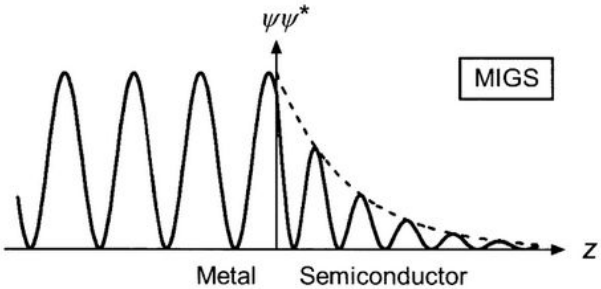

Figure IV-4 : Figure extraite de [115] montrant schématiquement la fonction d'onde électronique à l'interface métal/semi-conducteur.

Les états créés dans la bande interdite peuvent être soit accepteurs s'ils sont proches de la bande de valence soit donneurs s'ils sont proches de la bande de conduction. L'énergie à laquelle le type d'état passe de donneur à accepteur est appelée le niveau de neutralité de charges (CNL, pour *Charge Neutrality Level*). Connaître le niveau de neutralité de charge permet d'estimer la valeur du paramètre de pente S. On peut le calculer via des modèles théoriques [27]. Une description détaillée du modèle des MIGS est donnée dans le livre de Mönch [115].

IV.2.3.2 Modèle de Tung de la polarisation des liaisons [114]

Le modèle des MIGS a cependant certaines limites, en particulier le fait que ce modèle est indépendant de la structure cristalline de l'interface. C'est pourquoi Tung proposa un modèle alternatif, la théorie des liaisons polarisées, qui tient compte des liaisons créées entre le métal et le semi-conducteur à l'interface. Cette théorie suppose que la majeure partie des réarrangements de charges prend son origine dans la formation de liaisons polarisées à l'interface entre les deux matériaux. Le dipôle d'interface est alors considéré comme une molécule unique, et à l'aide de techniques de chimie-physique largement développées sur les molécules, il est possible d'estimer la charge induite par la polarisation des liaisons, en utilisant une vision simple de transferts de charge. Ainsi, le dipôle d'interface crée une différence de potentiel à l'interface V_{int} (cf. équation (38)) qui dans ce modèle est donnée par :

$$V_{int} = \frac{q_{int} d_{int} N_B}{\varepsilon_{int}} \tag{41}$$

Avec q_{int} la charge transférée entre les atomes participant aux liaisons, d_{int} la distance séparant les deux matériaux à l'interface, N_B la densité surfacique de liaisons et ε_{int} la constante diélectrique de la région interfaciale.

En exprimant la charge transférée avec les propriétés volumiques des deux matériaux, Tung a obtenu une dépendance de la barrière Schottky en fonction du travail de sortie du métal [114] :

$$\phi_{Bn} = \gamma_B(\chi_S - \phi_m) + (1 - \gamma_B)\frac{E_g}{2} \tag{42}$$

Ce modèle donne donc une relation similaire aux précédents, en remplaçant le niveau de neutralité de charge par la moitié de la valeur de la bande interdite. Le paramètre S est dans ce cas différent de celui des modèles précédents. Ici, il s'exprime sous la forme $\gamma_B = 1 - \frac{e^2 N_B d_{MS}}{\varepsilon_{it}(E_g+\kappa)}$. κ est la somme de toutes les interactions de saut (*hopping interactions*), et d_{MS} est la distance entre le métal et les atomes du semi-conducteur à l'interface.

IV.3 Jonction métaux/$SrTiO_3$

Les jonctions métaux de transition sur $SrTiO_3$ ont été étudiées dans le cadre d'approches semi-empiriques (MIGS, modèle de Tung) par différents groupes [113,116–119]. D'une approche à une autre les résultats sont très différents. En comparant les travaux de Zhang *et*

al. [118] à ceux de Robertson et Chen [116] par exemple on constate que des différences de 1 à 2 eV apparaissent dans la détermination du niveau de neutralité de charge (Figure IV-7) ce qui va conduire à des incertitudes de l'ordre de 1 eV sur la détermination de la hauteur de barrière. Ceci est dû au fait que la détermination de ce niveau est entachée d'une incertitude importante en lien avec la méthode utilisée pour déterminer la position de ce niveau. Ces résultats montrent donc que pour l'instant ces méthodes ne sont pas assez précises pour être prédictives. L'approche la plus pertinente est celle basée sur des calculs *ab-initio* réalisés dans la cadre de la DFT. Cependant ce type d'approche nécessite des ressources informatiques importantes et au cours de la thèse nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser ces calculs. Ainsi, nous avons choisi de discuter les résultats de Mrovec *et al.* [67] qui ont mené des calculs sur des barrières Schottky entre des métaux de transition et une surface de $SrTiO_3$(001). C'est ce que nous allons présenter maintenant.

IV.3.1 Étapes de formation de la barrière Schottky

Nous allons dans cette partie présenter les travaux de Mrovec [67]. La formation d'interfaces entre métaux de transitions et oxydes conduit à la création de nouvelles liaisons chimiques et des réarrangements de la densité électronique dans les deux matériaux. En outre, les positions atomiques à proximité de l'interface peuvent être significativement modifiées pour minimiser l'énergie totale du système. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle des MIGS. Ces deux processus contribuent à la répartition finale des charges et à l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface. D'un point de vue expérimental lors de la formation de l'interface ces deux processus se produisent simultanément, il est donc impossible de séparer les deux contributions. La modélisation théorique donne la liberté de les étudier individuellement.

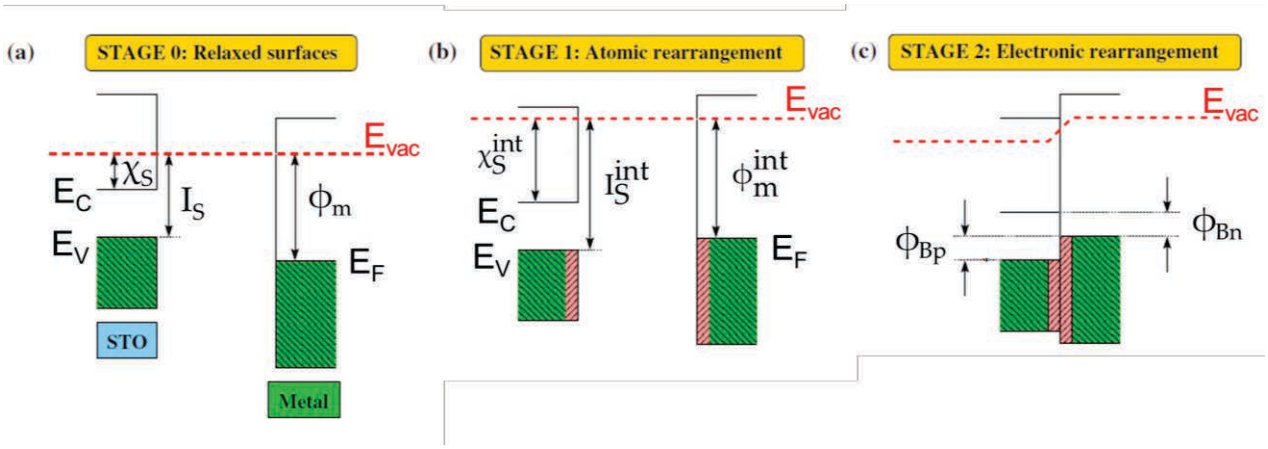

Figure IV-5 : Figure extraite de [67] montrant schématiquement les diagrammes de bandes d'énergie pour le $SrTiO_3$ et un métal quelconque aux différentes étapes de formation de la barrière Schottky métal/$SrTiO_3$. (a) avant la formation de l'interface, lorsque les deux matériaux ne sont pas en contact. (b) étape de réarrangement atomique. (c) étape de réarrangement électronique.

La Figure IV-5, extraite de la référence [67], représente schématiquement les diagrammes de bandes d'énergie aux différentes étapes du processus de formation de la barrière Schottky de jonctions métal/$SrTiO_3$. L'étape 0 en (a) représente les deux matériaux séparés. Le niveau

du vide est noté E_{vac}. Le bas de bande de conduction du $SrTiO_3$ est noté E_C et le haut de bande de valence E_V. L'affinité électronique χ_S et le potentiel d'ionisation I_S correspondent aux énergies nécessaires pour amener un électron respectivement depuis E_C et E_V vers le niveau du vide E_{vac}. Le niveau de Fermi du métal est noté E_F, et son travail de sortie φ_M. L'étape présentée en (b), dite de réarrangement atomique, indique que le potentiel d'ionisation I_S et l'affinité électronique χ_S du $SrTiO_3$ ainsi que le travail de sortie du métal φ_M sont modifiés par des déplacements des atomes d'interface. Enfin, des réarrangements électroniques interviennent lorsque les matériaux sont en contact, ce qui est schématisé dans l'étape (c). Ces réarrangements électroniques peuvent provenir de transferts de charges à l'interface, provoqués par exemple par le remplissage des états induits par le métal dans la bande interdite (MIGS).

La Figure IV-6 présente schématiquement un exemple de réarrangement atomique dans le cas d'une interface Pt/$SrTiO_3$(001) avec une terminaison SrO tel qu'il a été calculé dans les références [67,120]. La mise en contact du métal avec l'oxyde va provoquer le déplacement d'atomes et d'ions par rapport à leurs positions en volume. Dans le cas d'une interface Pt avec le $SrTiO_3$ terminé SrO, les ions oxygène vont être davantage liés aux atomes de platine que les ions strontium. Le déplacement de ces ions les uns par rapport aux autres va entraîner l'apparition de dipôles à l'interface associés à l'apparition d'une double couche, qui vont avoir une contribution significative au dipôle d'interface. Des phénomènes similaires ont été également démontrés sur d'autres oxydes, par exemple pour des couches minces de MgO épitaxiées sur des substrats d'Ag(001) [121].

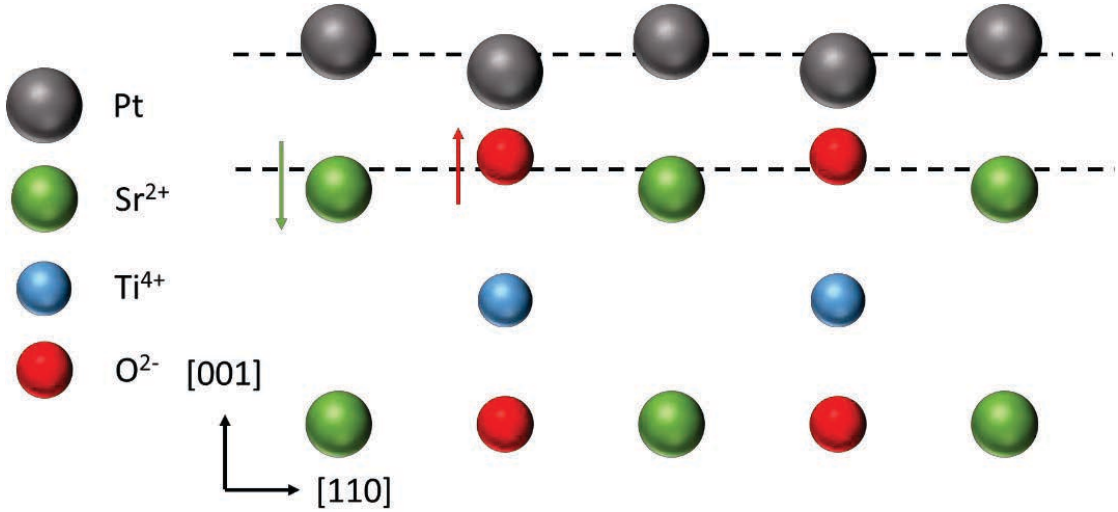

Figure IV-6 : Représentation schématique de réarrangements atomiques intervenant dans une interface Pt/$SrTiO_3$ avec une terminaison SrO, comme cela a été calculé dans les références [67,120].

IV.3.2 Barrière Schottky des jonctions métaux/$SrTiO_3$

En prenant en compte ces trois phénomènes, les auteurs ont ensuite calculé par DFT les hauteurs de barrière Schottky pour les trous ϕ_{Bp} pour différents métaux.

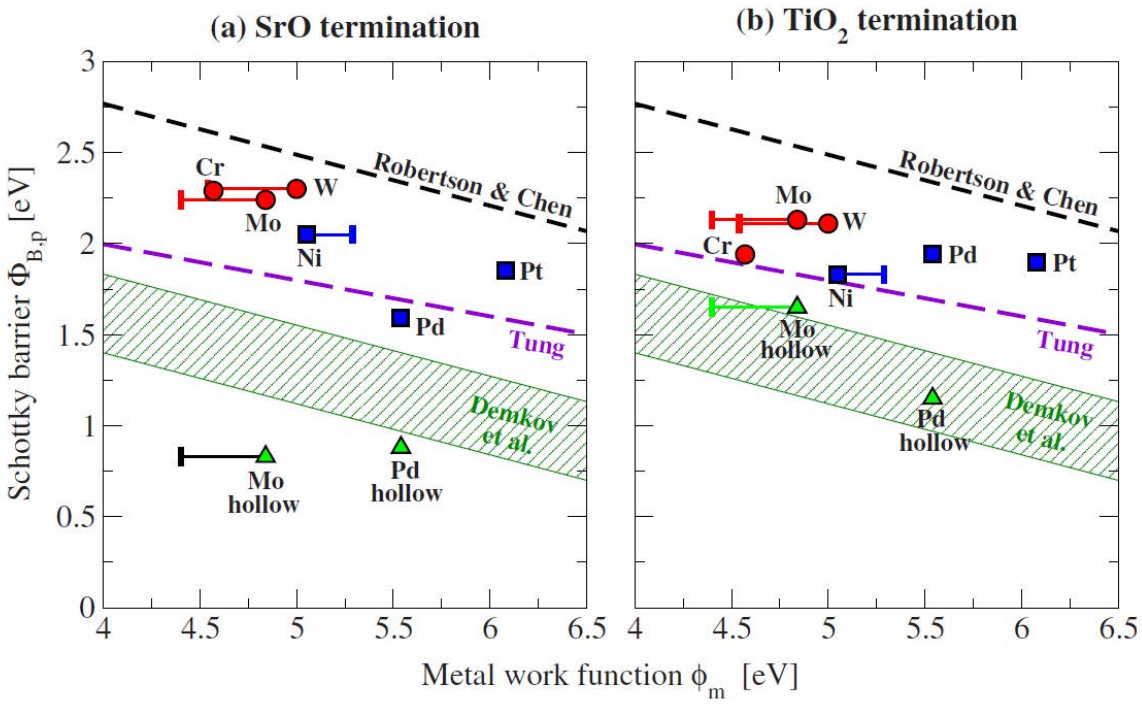

Figure IV-7 : Figure extraite de [67] représentant la hauteur de barrière Schottky pour les trous dans le $SrTiO_3$ $\varphi_{B,p}$ en fonction du travail de sortie φ_m de différents métaux. Les points représentent des calculs théoriques *ab-initio* réalisés par DFT (a) pour une terminaison SrO et (b) pour une terminaison TiO_2. Les courbes représentent des résultats obtenus via des modèles semi-empiriques.

La Figure IV-7 extraite de la référence [67] représente la hauteur de barrière Schottky φ_{Bp} pour les trous dans le $SrTiO_3$ en fonction du travail de sortie φ_m de différents métaux calculé par Mrovec *et al*. [67]. Les points représentent les calculs par DFT de la hauteur de barrière Schottky pour différents métaux sur du $SrTiO_3$ ayant une terminaison SrO (a) ou TiO_2 (b). Ces calculs sont comparés à d'autres travaux théoriques, basés sur des modèles semi-empiriques, représentés par les différentes droites. Les modèles de Robertson & Chen [116,117] et de Demkov *et al.* [118,119] sont basés sur le modèle des MIGS, le modèle de Tung [113] est celui décrit au paragraphe IV.2.3.2. Les triangles représentent les calculs dans lesquels sont considérés des atomes en positions interstitielles (*hollow site*) plutôt qu'atome sur atome (*on top*).

La hauteur de barrière Schottky pour un métal donné varie fortement selon les modèles, la valeur de φ_{Bp} étant prédite avec des écarts de ~ 1 eV selon les modèles. Cependant, on peut constater que le coefficient directeur des courbes, c'est-à-dire le paramètre de pente, est similaire d'un modèle à l'autre, avec une valeur de ~0,2. Seule l'approche de Tung est relativement en accord avec les calculs *ab-initio*. L'écart entre les modèles basés sur les MIGS provient de la difficulté de déterminer le niveau de neutralité de charge (CNL). Ainsi,

Robertson et Chen [116,117] obtiennent un CNL proche de la bande de conduction du $SrTiO_3$ tandis que Zhang *et al.* [118] obtiennent un CNL à 0,7 eV de la bande de valence.

Nous avons pris comme élément de comparaison les calculs DFT, qui reposent sur des considérations plus fondamentales que les modèles semi-empiriques, et prend en compte les différents phénomènes évoqués précédemment. La hauteur de barrière Schottky n'a pas été calculée pour des jonctions Fe/$SrTiO_3$, mais le chrome possède un travail de sortie très proche de celui du fer [122], et leur structure cristalline est très proche. Nous nous attendons donc à ce que la hauteur de barrière Schottky pour une jonction Fe/$SrTiO_3$ soit similaire à celle d'une jonction Cr/$SrTiO_3$. On peut donc s'attendre à ce que la barrière Schottky pour les trous ϕ_{Bp} ait une hauteur de ~2 eV (~2,3 eV) ce qui correspond à une barrière Schottky pour les électrons ϕ_{Bn} de ~1,3 eV (~1,0 eV) pour un substrat de $SrTiO_3$ terminé TiO_2 (SrO).

IV.3.3 Mesures expérimentales sur des jonctions métaux/$SrTiO_3$

De nombreux groupes ont tentés de mesurer la hauteur de barrière Schottky dans des jonctions métaux/$SrTiO_3$.

La barrière Schottky Pt/$SrTiO_3$ a été maintes fois étudiée, et une diversité de résultats a été obtenue pour la mesure de hauteur de barrière. Ainsi, les mesures expérimentales pour ce système donnent une hauteur de barrière Schottky φ_{Bn} allant de 0,4 à 1,5 eV [111]. Schafranek *et al.* [111] ont montré que cette variété de résultats provenait du fait que les conditions de préparation de l'interface étaient différentes et de ce fait influençaient la hauteur de barrière Schottky. Ainsi, la mesure de hauteur de barrière immédiatement après dépôt donne des valeurs autour de 0,5 eV tandis que celles obtenues après recuit sous O_2 donnent des hauteurs significativement plus élevées, autour de 1,3 eV. De la même manière, la mesure de hauteur de barrière pour des jonctions Au/$SrTiO_3$ montre une variabilité du même ordre selon les groupes l'ayant mesurée (de 0,4 [123] à 1,4 eV [124]). Il est donc primordial de bien maîtriser l'état de surface du $SrTiO_3$ avant le dépôt de métal pour obtenir une mesure convenable de la barrière Schottky. Il faut également s'assurer que le taux de couverture du métal est suffisant si l'on veut mesurer cette hauteur de barrière par photoémission, comme nous le discuterons plus loin.

Nous avons réalisé une synthèse (non-exhaustive) des résultats expérimentaux les plus pertinents sur les barrières Schottky métaux/$SrTiO_3$ relevées dans la littérature. Ces résultats, résumés sur la Figure IV-8, rassemblent des résultats des travaux de Shimizu *et al.* [124], Schafranek *et al*. [111], Neville *et al*. [125], et Copel *et al*. [126].

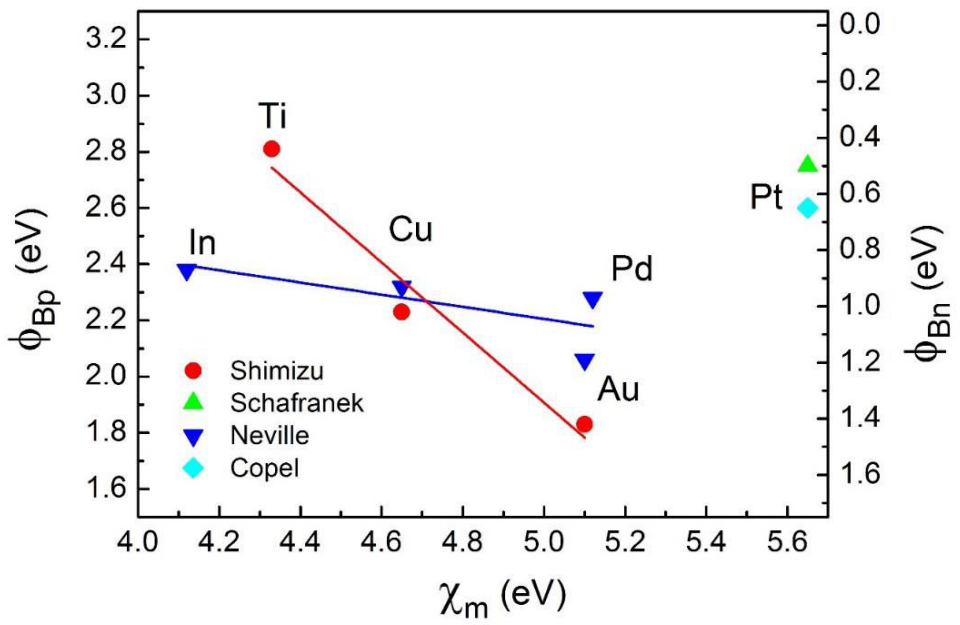

Figure IV-8 : Hauteurs de barrière Schottky mesurées expérimentalement sur des jonctions métaux/$SrTiO_3$(001) en fonction du travail de sortie de différents métaux. Ces points proviennent des références [111,124–126].

Les mesures de Neville *et al.* sont en accord acceptable avec la théorie, puisque la décroissance linéaire de la barrière Schottky en fonction du travail de sortie des métaux se fait suivant une droite ayant un coefficient directeur d'environ 0,2 en valeur absolue. Les travaux de Shimizu *et al.* [124] sont plus éloignés de la théorie, le coefficient directeur de la courbe étant situé autour de 1 en valeur absolue. Cependant, le traitement de la surface opéré dans ces travaux était différent de tous les autres, car il impliquait un traitement à l'ozone à 500°C. La mesure sur le Ti n'est pas directement comparable aux autres. En effet, il faut mentionner le fait que le dépôt de métaux réducteurs sur le $SrTiO_3$ montre systématiquement un comportement ohmique de la jonction, comme cela a été observé pour le dépôt de Ti et d'Al sur $SrTiO_3$ [124,127]. Comme nous l'avons discuté dans la partie traitant de la réactivité, le dépôt de métaux réducteurs sur le $SrTiO_3$ va avoir pour conséquence de réduire le substrat à l'interface, des lacunes d'oxygène vont être créées dans le $SrTiO_3$ au cours de la formation de l'interface. La mesure conduite sur les jonctions Ti/$SrTiO_3$ ne correspond donc pas à une jonction abrupte entre le métal et le $SrTiO_3$. L'In est aussi un métal réducteur, on peut donc s'attendre à ce que le même phénomène de réduction apparaisse, mais les dépôts effectués par Neville ont été faits à une pression de 5.10^{-7} Torr (~7.10^{-7} mbar), ce qui peut être suffisant pour ré-oxyder partiellement le substrat au cours de la formation de l'interface (cf. paragraphe IV.7). La jonction In/$SrTiO_3$ est alors probablement une jonction présentant également de l'oxyde d'indium, et non une jonction abrupte In/$SrTiO_3$. La mesure effectuée sur le Pt a quant à elle été effectuée par photoémission. Cependant, Schafranek *et al.* ont montré qu'effectuer un recuit de la jonction augmentait la hauteur de barrière ϕ_{Bn} à 1,2 eV. Le recuit va également avoir pour effet de modifier la morphologie du film de Pt, passant d'un film continu 2D à une morphologie en îlots. Or nous allons voir par la suite (paragraphe IV.4.1.1) que cela peut altérer considérablement les mesures d'alignements de bande par photoémission.

IV.4 Méthodes expérimentales

La mesure des alignements de bande peut se faire par photoémission avec la méthode que nous allons décrire ci-dessous. Cependant, plusieurs artefacts de mesures peuvent intervenir dans ce type d'expérience, et il est nécessaire de s'assurer de leur inexistence pour faire une mesure convenable. Il faut notamment s'assurer que la surface est suffisamment bien couverte par le métal pour être sûr de mesurer les alignements de bande pour une jonction réellement formée. Il faut aussi s'affranchir des problèmes de charge et des effets de photovoltage qui apparaissent lorsque l'on réalise des mesures de photoémission sur des oxydes.

IV.4.1 Méthode de mesure de hauteur de barrière Schottky par photoémission

Nous allons maintenant décrire la méthode que nous avons utilisée au cours de ce travail pour mesurer la hauteur de barrière Schottky par spectroscopie de photoélectrons. Pour ce faire, il faut connaître la position du haut de bande de valence par rapport au niveau de Fermi après dépôt du métal. Le niveau de Fermi de l'échantillon et du spectromètre sont alignés. Par conséquent E_F est pris comme une énergie de référence [47]. Pour connaitre la position du niveau de Fermi à partir de la photoémission X , nous avons mesuré la position en énergie du niveau de cœur $Au4f_{7/2}$ sur une couche de 10 nm d'or déposé sur un porte échantillon en molybdène, l'$Au4f_{7/2}$ ayant une énergie de liaison de 84,00 eV [49] (E_F étant considéré à une énergie de liaison de 0 eV).

Il est difficile de mesurer directement le sommet de bande de valence de l'oxyde par photoémission, du fait de la présence des états de valence du métal qui se superposent aux états de valence de l'oxyde dans les spectres de photoélectrons. Cependant, comme les écarts énergétiques entre les niveaux d'énergies d'un matériau sont fixes et se déplacent rigidement (*i.e.* suivent les mêmes évolutions), l'évolution de la courbure de bande à l'interface en fonction de l'épaisseur de fer déposée peut se mesurer en suivant l'évolution de la position en énergie d'un niveau de cœur du $SrTiO_3$. Nous avons choisi de travailler avec le spectre du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$, dont la forme, comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, n'est pas modifiée par le dépôt de fer. L'écart en énergie entre ce niveau et le sommet de bande de valence est 130,54 ± 0,03 eV (valeur déterminée par Chambers *et al.* [128])

La Figure IV-9 montre un exemple de spectre de photoélectrons X proche de la bande de valence du $SrTiO_3$ propre obtenu avec la raie d'excitation AlKα. Le niveau de Fermi, pris comme niveau de référence est fixé à une énergie de liaison $E_L = 0$ eV (représentée en pointillé). Le sommet de bande de valence est noté VBM et la bande de valence VB. Le niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ apparaît à une énergie de liaison d'environ 133 eV, et les autres niveaux de cœur présents ont également été relevés.

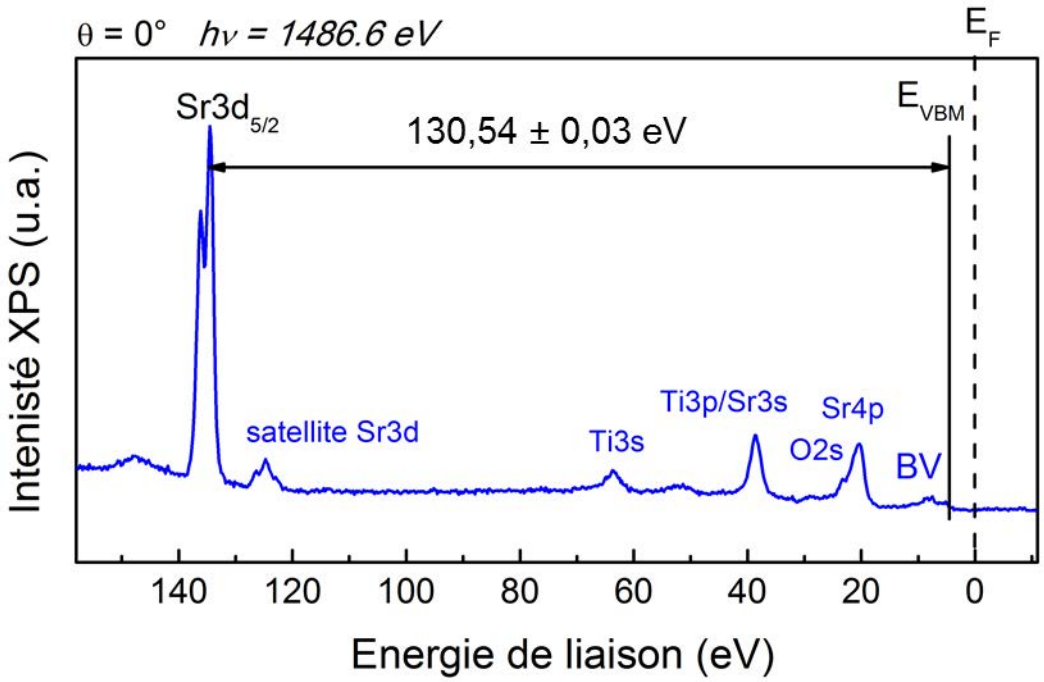

Figure IV-9 : Spectre de photoélectrons large pris avec la raie d'émission AlKα (hν = 1486,6 eV) en émission normale de la surface propre du $SrTiO_3$. Ce spectre montre la zone en énergie située entre la bande de valence et le niveau de cœur Sr3d. Les principaux pics visibles ont été indexés.

Cette méthode permet ainsi de connaitre la barrière Schottky de type p, ϕ_{Bp}. La barrière Schottky pour les électrons $\phi_{B,}$ se déduit grâce à la relation $E_g = \phi_{Bp} + \phi_{Bn}$, la valeur E_g du gap dans le $SrTiO_3$ étant de 3,25 eV [31,129].

IV.4.1.1 Limitations de la méthode – cas des films d'or sur $SrTiO_3$

Il est nécessaire de s'assurer que le film métallique couvre entièrement le substrat à partir d'une certaine épaisseur pour réaliser une mesure par photoémission de hauteur de barrière Schottky. En effet, dans le cas contraire l'émission d'électrons proviendra principalement de la surface découverte et non de l'interface métal/oxyde. Par exemple, nous avons trouvé dans le cas de l'interface Au/$SrTiO_3$ que ~25% de la surface était encore découverte à 4 nm d'or déposé (cf. chapitre III). Or, à cette épaisseur le signal provenant de la surface couverte devient négligeable (~5% du signal total en supposant que l'or recouvre le substrat de manière bidimensionnelle sur 75% de la surface, en utilisant la relation (29) donnée au chapitre précédent et en prenant une longueur effective d'atténuation calculée de 1,0 nm [52]) car atténué par la couche d'or se trouvant au-dessus. Cela signifie que l'on ne mesure pas les alignements de bande de l'interface, mais que l'on mesure le potentiel de la surface découverte du $SrTiO_3$. Pour des films épais d'or nous avons aussi constaté que les couches d'or ne présentaient pas de continuité électrique dans le plan ce qui indique que des zones du substrat de $SrTiO_3$ sont découvertes. Nous avons trouvé cela en réalisant des mesures de résistance sur des films de ~8 nm d'or déposé sur un substrat de $SrTiO_3$ isolant. Cette discontinuité reflète le caractère 3D très marqué de la croissance de l'or sur le $SrTiO_3$.

IV.4.1.2 Évolution de la position en énergie des pics du Fe2p

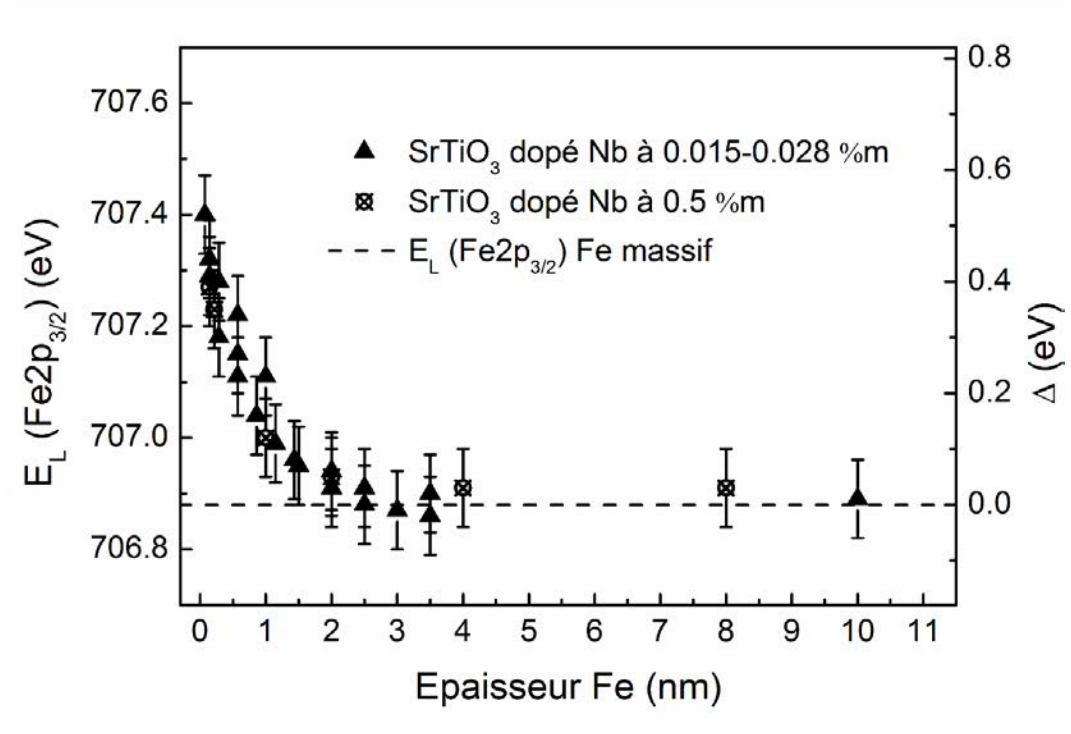

Figure IV-10 : Évolution de l'énergie de liaison du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ en fonction de l'épaisseur de fer déposée sur le $SrTiO_3$. Δ désigne l'écart en énergie par rapport à l'énergie de liaison du fer massif. La ligne en tirets représente l'énergie de liaison du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ du fer massique.

La Figure IV-10 montre l'évolution de l'énergie de liaison de la composante métallique du $Fe2p_{3/2}$ (Δ correspond à l'écart en énergie par rapport à l'énergie de liaison du fer massif) observée sur divers échantillons de $SrTiO_3$ en fonction de l'épaisseur déposée. Il apparaît que l'énergie de liaison est aux premiers stades de croissance bien plus élevée que pour du fer volumique (+0.5 eV à 0.5 MC). Puis à mesure que l'épaisseur de fer augmente, l'énergie de liaison s'approche de sa valeur volumique. Ce comportement est probablement lié à la morphologie des films de fer. Nous avons vu au chapitre précédent que les premiers stades de croissance se caractérisent par la formation d'îlots en forte densité, isolés les uns des autres au moins jusqu'au début de leur percolation vers 1 nm. Ce décalage en énergie de liaison pourrait alors s'expliquer par un « effet d'état final » [130]. En raison de la faible interaction entre les îlots de fer et l'oxyde il n'y a pas de transfert de charge rapide entre l'oxyde et les îlots. Bien que les processus de relaxation au sein de l'îlot soient comparables à ce qu'ils sont en volume il restera une charge positive (le trou de cœur) sur l'îlot. Les électrons de valence dans l'îlot seront attirés par l'atome sur lequel se trouve le trou de cœur et une charge apparaîtra à la surface de l'îlot de telle sorte à annuler le champ électrique en son sein. L'interaction de cette charge avec l'électron photo-émis contribuera alors à augmenter l'énergie de liaison apparente des électrons du fer. Si l'on considère que les îlots de fer ont une forme sphérique alors cette énergie (dans une approche classique) sera de la forme : $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{R}$ (avec e la charge élémentaire). Pour un îlot de 2 nm de rayon on trouve alors que l'augmentation de l'énergie de liaison par rapport à du fer massif est de 0,7 eV. Ainsi l'évolution de l'énergie de liaison du niveau cœur

Fe2p en fonction de l'épaisseur de fer déposée traduirait l'évolution de la morphologie du film au cours du dépôt.

Le décalage en énergie de liaison du niveau $Fe2p_{3/2}$ peut également être lié à des effets « d'états initiaux ». Les environnements (la coordinance ou la nature des voisins) des atomes de fer évoluent avec l'épaisseur. En particulier la proportion d'atomes de fer qui se trouve en surface diminuera lorsque l'épaisseur de fer déposée augmentera. Cependant, d'après des calculs théoriques [131] l'énergie de liaison des niveaux de cœur des atomes de surface est quasiment identique (à la fraction d'eV près) à celle des atomes de volume. Par conséquent cette contribution de surface ne permet pas d'expliquer les observations expérimentales. Reste la contribution des atomes de fer liés au substrat. D'après les calculs DFT présentés dans les références [132,133], ces atomes doivent se situer à l'aplomb des atomes d'oxygène du plan terminal TiO_2 du substrat de $SrTiO_3$(001). La position en énergie de liaison des pics de photoémission pour ces atomes devrait être différente de celle des atomes de fer massif. La position de cette composante d'interface, que nous ne connaissons pas, pourrait être décalée de plusieurs eV vers des énergies de liaison plus élevées que celle du fer massif (la configuration du fer ne doit pas être confondue avec un oxyde de fer). Pour évaluer l'impact que peut avoir l'émission de ces atomes d'interface sur la position en énergie du spectre du niveau de cœur $Fe2p_{3/2}$ nous avons simulé le spectre de photoélectrons produit par les diverses contributions, les atomes de fer d'interface et les autres atomes. Nous avons considéré une croissance couche par couche du fer, un décalage en énergie de liaison de 1 eV pour la contribution d'interface et une longueur d'atténuation effective de 1,1 nm. L'évolution de la position relative du spectre résultant par rapport à la position du $Fe2p_{3/2}$ volumique (grandeur Δ) en fonction de l'épaisseur obtenue à partir de nos simulations (en émission normale) est présentée ci-dessous dans la Figure IV-11. On constate que la forme de la courbe est compatible avec celle présentée dans la Figure IV-10. Ces résultats montrent donc que la contribution des atomes d'interface peut également expliquer l'évolution en énergie de liaison du niveau $Fe2p_{3/2}$ en fonction de l'épaisseur de fer déposée.

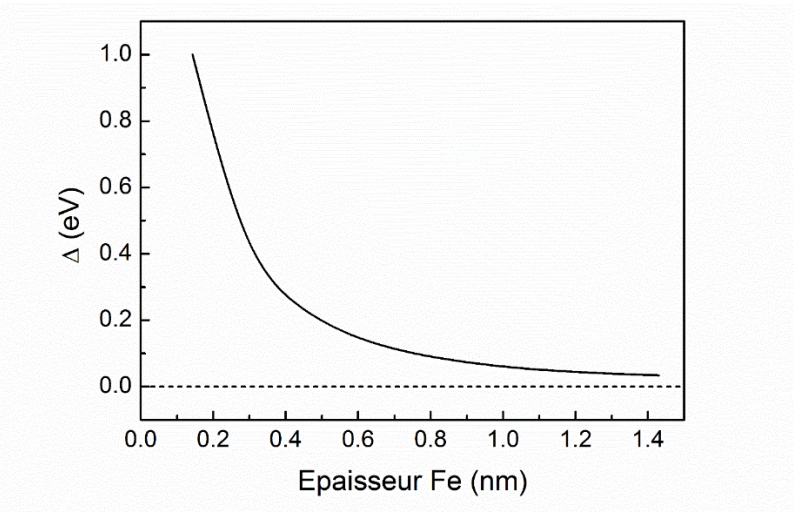

Figure IV-11 : Résultats des simulations faites à $\theta = 0°$ donnant l'évolution de la position en énergie du pic $Fe2p_{3/2}$ par rapport à l'énergie de ce pic pour du fer volumique (Δ) en fonction de l'épaisseur du film de fer.

Nous avons identifié deux causes possibles pour expliquer les résultats expérimentaux : « un effet d'état initial » et un « effet d'état final ». A ce stade nous ne sommes pas en mesure de distinguer entre l'une ou l'autre des causes. Des analyses de la morphologie des films en fonction de l'épaisseur pourraient nous apporter des informations précieuses pour modéliser plus finement ces deux effets. Par ailleurs il serait intéressant de relever la position en énergie de liaison Fe-O de la composante d'interface par exemple en analysant en détail l'interface Fe/MgO par photoémission.

On peut constater que l'on atteint la valeur volumique du $Fe2p_{3/2}$ autour de 1,5 – 2 nm, soit la valeur pour laquelle nous avons considéré que le film couvrait entièrement le substrat. A cette épaisseur, le film est continu.

IV.4.2 Effets de charges

Comme nous travaillons avec un semi-conducteur à grande bande interdite des effets de charges peuvent apparaître lors des expériences de photoémission. En effet lors du processus de photoémission des électrons sont éjectés de l'échantillon laissant des trous dans le substrat. Si le contact entre l'échantillon est la masse est convenable les trous sont compensés et l'échantillon reste neutre. Dans le cas contraire l'échantillon se charge, même si l'échantillon est conducteur : le potentiel de l'échantillon ne coïncidera pas avec celui de la masse (0 V). Si l'on prend par exemple un courant de photoémission de 10 pA et que l'on souhaite que le potentiel de l'échantillon ne dépasse pas 1 mV il faut que la résistance de contact entre le substrat et le porte échantillon n'excède pas 0,1 GΩ. Or, comme nous réalisons des expériences avec des échantillons où seule la face avant est polie le contact arrière ne respecte pas ce critère même en mettant de la laque d'argent entre le substrat et le porte échantillon. En réalité, les échantillons sont maintenus à l'aide de pièces conductrices en Inconel (qui sont connectées à la masse) plaquées sur la face avant du substrat qui permettent d'obtenir un contact satisfaisant.

Un substrat non-dopé et non-conducteur se charge en volume lors des expériences de photoémission (le substrat peut se charger à une tension de plusieurs volts). Des inhomogénéités de potentiel associées à l'effet photoélectrique peuvent également apparaître. Par ailleurs ne disposant pas de « *flood gun*[14] » dans notre bâti de photoémission nous n'avons pu compenser ces charges et donc pu exploiter en détail les données de photoémission sur ces surfaces propres. Nous avons également réalisé des expériences sur un substrat de $SrTiO_3$ dopé *p*. On retrouve les mêmes comportements vis-à-vis des effets de charge qu'avec un substrat non-dopé. La raison est que le contact entre la surface de l'échantillon et les contacts à l'inconel sur la face avant de l'échantillon n'est pas satisfaisant (la résistance de contact ne vérifie pas le critère établi ci-dessus).

Après le dépôt de fer sur des substrats de $SrTiO_3$ la situation devient favorable vis-à-vis de ces problèmes de charges. En effet nous avons constaté qu'il suffisait de déposer quelques

[14] Flood gun : dispositif qui fournit un faisceau d'électrons de basse énergie (~10 eV) permettant de neutraliser la charge d'un échantillon isolant durant les expériences de photoémission.

fractions de monocouche de fer pour que la surface devienne conductrice. Ceci suggère que la surface devient métallique. Pour démontrer que la surface devient conductrice nous avons réalisé des mesures I(V) sur des substrats de $SrTiO_3$ non-dopés en plaçant *in-situ* une pointe à la surface des échantillons. Dans notre protocole expérimental nous avons systématiquement placé une pointe conductrice (reliée à la masse) à la surface de l'échantillon de telle sorte à relier la surface à la masse et à éviter ces effets de charge.

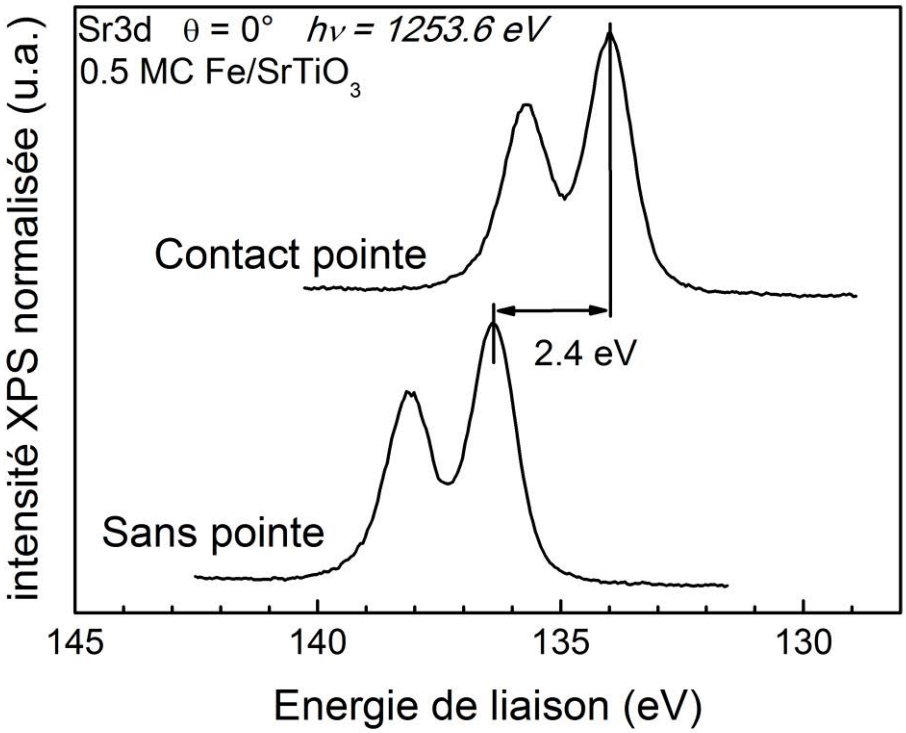

Figure IV-12 : Spectres de photoélectrons normalisés pris avec la raie d'émission MgKα (hν = 1253,6 eV) en émission normale du niveau de cœur Sr3d sur un échantillon de $SrTiO_3$ non-dopé recouvert d'un film de 0,5 MC de fer, avec et sans pointe conductrice reliée à la masse. Les spectres sont normalisés et représentés en énergie de liaison. Les données ont été obtenues avec une énergie de passage de 14 eV.

La Figure IV-12 montre par exemple deux spectres du $Sr3d_{5/2}$ pris sur un substrat de $SrTiO_3$ non-dopé recouvert d'un film de fer de 0,5 MC. Le spectre supérieur a été pris en mettant en contact la pointe reliée à la masse, tandis que celui du dessous a été pris sans mettre la pointe en contact. Lorsque la pointe est posée sur la surface, les effets de charges disparaissent : la position en énergie cinétique du niveau de cœur est la même que celle observée pour un film de fer similaire déposé sur un échantillon dopé *n*. Lorsque la pointe n'est pas en contact avec la surface, des effets de charges sont responsables du décalage du pic de ~ 2,4 eV vers des énergies de liaison plus élevées, comme on peut l'observer sur le spectre du dessous. La largeur du spectre n'est ici pas affectée pas les effets de charge probablement en raison du fait que le dépôt du métal favorise la métallisation de la surface. On peut noter ici que, pour un substrat non dopé, la qualité des contacts à l'inconel (qui sont déjà installés avant toutes les phases de préparation *in-situ* et de dépôt) à la surface de l'échantillon n'est

pas suffisante pour assurer un contact électrique satisfaisant pour réaliser des mesures de photoémission.

IV.4.3 Effet de photovoltage

L'injection de charges dans la zone de charge d'espace d'un semi-conducteur va avoir pour effet de modifier la distribution spatiale des charges ainsi que les potentiels à proximité de la surface. Or une telle injection peut être obtenue par l'illumination de la surface du semi-conducteur avec des photons ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite. Des paires électrons-trous vont être créées dans la zone de charge d'espace, et le champ électrique dans cette zone va séparer la paire électron-trou ainsi créée, comme illustré sur la Figure IV-13.

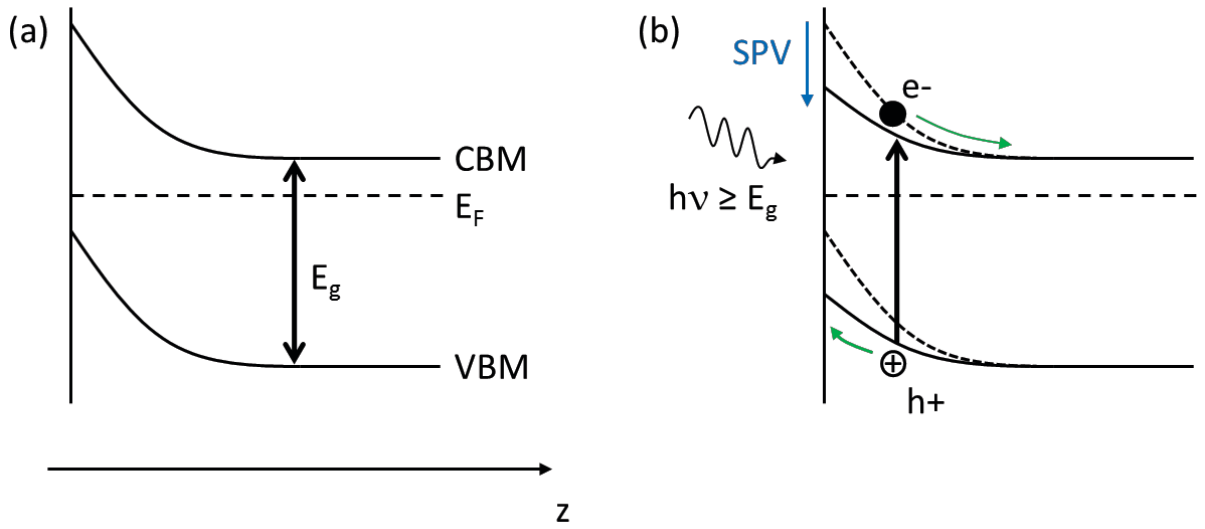

Figure IV-13 : Diagramme de bandes d'énergie à la surface d'un semi-conducteur dopé n (a) sans éclairement (b) sous éclairement avec une énergie de photon hν ≥ E_g l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Les lignes pointillées représentent le CBM et le VBM dans la situation (a). La différence d'énergie de la position du CBM de surface entre les deux situations correspond au photovoltage de surface, noté SPV.

Pour préciser la description du phénomène de photovoltage de surface on considère un semi-conducteur uniformément dopé de type n à l'équilibre présentant une courbure de bande vers le haut comme cela est présenté sur la Figure IV-13(a). Le signe de la courbure de bande implique qu'une charge fixe négative se trouve en surface. Cette charge est associée à la présence de défauts qui portent une charge négative. Cette situation est souvent rencontrée avec les semi-conducteurs qui ne sont pas passivés. Lorsque le semi-conducteur est éclairé avec une lumière adaptée (énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite) des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur qui est maintenant hors-équilibre (Figure IV-13 (b)). Les paires électrons-trous créées dans la zone d'appauvrissement vont être soumises à un champ électrique : la différence de potentiel amène les trous à la surface du semi-conducteur et les électrons dans le volume. Si l'on néglige les phénomènes de recombinaison, des charges positives vont s'accumuler en surface ce qui modifiera la courbure

de bande jusqu'à atteindre éventuellement un état de saturation qui est la situation où il n'y a plus de courbure de bande. Dans ce cas, il n'y a plus de zone d'appauvrissement et le champ électrique n'est par conséquent plus suffisant pour séparer les paires électrons-trous. On parlera alors de phénomène auto-limitant puisque la présence d'une courbure de bande de surface est nécessaire pour séparer ou piéger les charges mobiles. On pourra remarquer que pour l'exemple proposé, le phénomène de photovoltage de surface ne peut pas amener le système dans une situation où la courbure de bande en surface est vers le bas.

Des études antérieures montrent que l'amplitude de l'effet peut dépendre du flux de photons, du taux de recombinaison de surface, de la température ou de la courbure de bande [134–136]. Par exemple, si pour l'observer sur une surface de Si(111) (E_g=1,12 eV) il faut complètement éliminer la recombinaison électron-trou en se plaçant à basse température (~50K), on peut l'observer à température ambiante pour des interfaces métaux/GaP(110)(E_g=2,25 eV) [134]. La bande interdite du $SrTiO_3$ étant de 3,25 eV, on peut s'attendre à observer un effet de photovoltage important. Cependant, dans notre cas il n'a pas été possible d'en mesurer l'amplitude sur la surface propre de $SrTiO_3$.

En revanche, dans notre protocole expérimental ce phénomène de photovoltage de surface ne perturbera pas nos mesures de photoémission en présence de fer. En effet comme nous le verrons par la suite le dépôt d'une fraction de monocouche de fer suffit à métalliser la surface. Cette surface est ensuite reliée à la masse grâce à une pointe mise en contact avec celle-ci. Ainsi il sera possible de déterminer la différence d'énergie entre le niveau de Fermi est le bas de bande de conduction du $SrTiO_3$ à l'interface métal/$SrTiO_3$ que ce soit avec un semi-conducteur dopé ou non-dopé sans être gêné par les phénomènes de photovoltage. Enfin, il est intéressant de remarquer que cette mesure par photoémission ne sera pas réalisable simplement si le métal ne mouille pas convenablement la surface (film de métal discontinu) et s'il n'y a pas de métallisation de la surface. Dans ce cas l'amplitude du photovoltage de surface peut être importante est inhomogène comme cela a été observé dans le cas de Pt/$SrTiO_3$(001) [111].

IV.5 Barrière Schottky dans la jonction Fe/$SrTiO_3$

IV.5.1 Mesure par photoémission

Intéressons-nous maintenant aux mesures des alignements de bande lors de la formation de l'interface Fe/$SrTiO_3$. Pour ce faire, nous avons déterminé la position du bas de bande de conduction par rapport au niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur de fer déposée.

La Figure IV-14 représente les résultats issus de nos mesures expérimentales de la position du bas de bande de conduction $E_{CBM,I}$ par rapport au niveau de Fermi E_F . Ces résultats sont déduits de la position du $Sr3d_{5/2}$ en fonction de l'épaisseur de fer déposée sur le $SrTiO_3$. Le spectre de photoémission du Sr3d5/2 résulte de la superposition de l'émission d'atomes de Sr qui se trouvent sur une profondeur typique du libre parcours moyen des photoélectrons (2 nm). En raison de la présence d'une courbure de bande, le spectre de photoémission mesuré

résulte de la somme de spectres qui se trouvent décalés en énergie d'un plan de SrO à l'autre. La mesure de la position du niveau de cœur ne permet donc pas de remonter directement à la position du bas de bande de conduction en surface/interface par rapport au niveau de Fermi. Pour l'instant nous supposons que la position du Sr3d5/2 donne directement la position du bas de bande de conduction en surface ou à l'interface. Nous tiendrons compte de cette courbure de bande dans le chapitre V dans une section spécialement dédiée à ce point.

Les substrats utilisés étaient de type *n* (dopés au niobium à différents taux de dopages), non-dopés, ou de type *p* (dopés au fer à 5,0.10^{18} Fe/cm^3). Les échantillons non-dopés et dopés *p* ne sont pas conducteurs (cf. Paragraphe I.1.1), la mesure a donc été effectuée après dépôt du film de fer en ajoutant un contact sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe reliée à la masse, comme décrit dans le paragraphe IV.4.2.

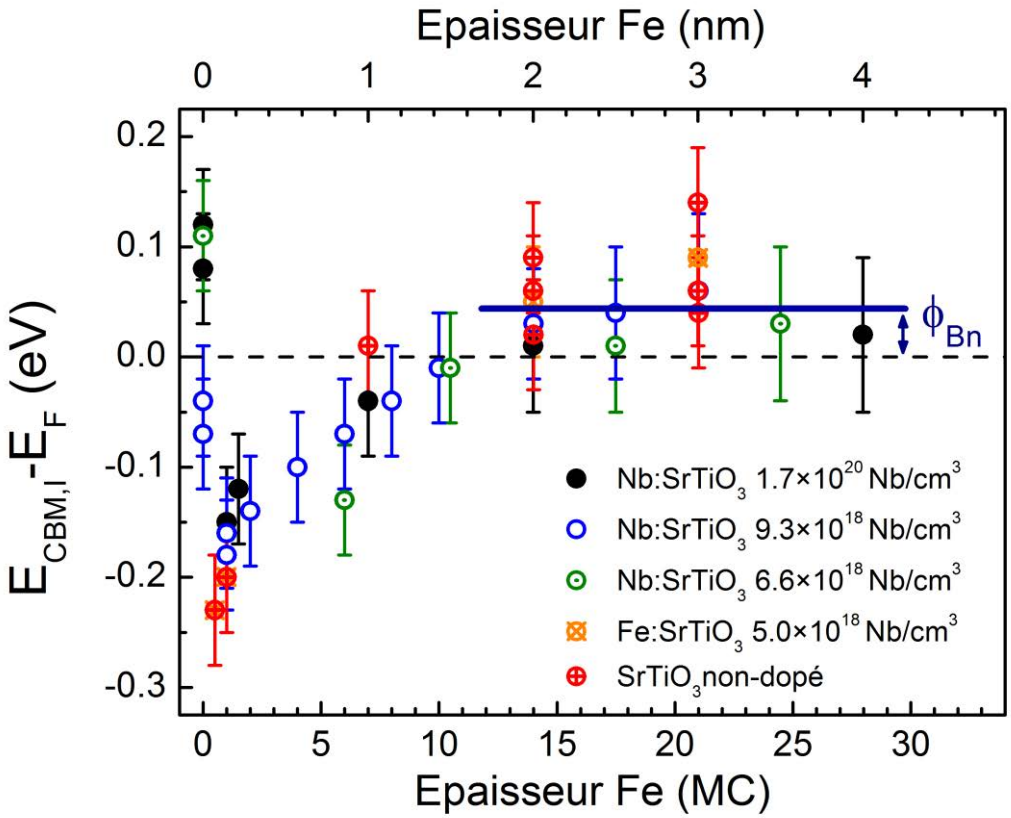

Figure IV-14 : Position relative du bas de bande de conduction $E_{CBM,I}$ par rapport au niveau de Fermi E_F en fonction de l'épaisseur de fer déposée. $E_{CBM,I}$ a été déduite de la position du Sr3d$_{5/2}$ mesurée à chaque épaisseur de fer. Des substrats de $SrTiO_3$ dopés *n* (Nb), *p* (Fe) et non-dopés ont été utilisés.

Les courbes pour les différents échantillons présentent une forme similaire, ce qui signifie que le taux et le type de dopage n'influent pas ou peu sur la formation de la barrière Schottky. Les mesures effectuées sur la surface propre de $SrTiO_3$ sont probablement affectées par des effets de photovoltage (voir paragraphe IV.4.3), les points avant dépôts ne reflètent donc probablement pas la courbure de bande réelle à la surface. Un minimum est atteint dès les premiers dépôts (Fe ~ 0,5 MC), qui correspond à une situation où le CBM se situe sous le niveau de Fermi, indiquant une métallisation de la surface de $SrTiO_3$. Nous reviendrons sur ce cas dans le chapitre suivant. La position du CBM augmente ensuite par rapport à E_F à mesure

que l'interface se forme jusqu'à atteindre un palier autour de 10−15 MC. Nous pouvons par conséquent conclure que la hauteur de barrière Schottky une fois l'interface formée est de 0,05 ± 0,07 eV. Cela signifie que le bas de bande de conduction est très proche du niveau de Fermi, comme le représente schématiquement la Figure IV-15 ci-dessous pour du $SrTiO_3$ dopé Nb à $9{,}3.10^{18}$ Nb/cm³.

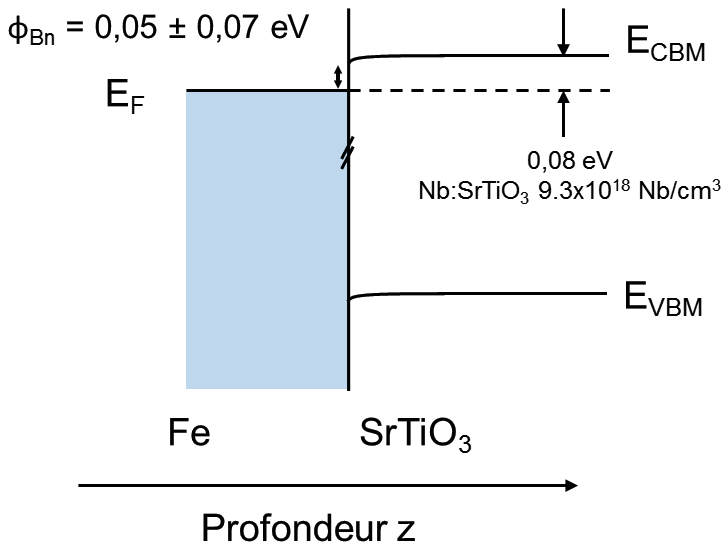

Figure IV-15 : Diagramme de bandes d'énergie représentant la jonction Fe/Nb:$SrTiO_3$(001) dopé à $9{,}3.10^{18}$ Nb/cm³. Pour ce taux de dopage, le niveau de Fermi dans le volume du $SrTiO_3$ se trouve à ~0,08 eV de E_{CBM}. La hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bn} est égale à 0,05 ± 0,07 eV.

La grandeur E_{CBM}-E_F en volume est donnée par la relation [107] :

$$E_{CBM} - E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_C}{n}\right) \tag{43}$$

Avec n la densité de porteurs dans le semi-conducteur (pour les taux de dopages utilisés dans ce travail, les valeurs de n sont données dans le Chapitre I) et N_C la densité d'états dans la bande de conduction. Dans le $SrTiO_3$ à température ambiante, on a [33] : $N_C = 2{,}1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ et donc $E_{CBM} - E_F = 0{,}08$ eV pour $n = 9{,}3.10^{18}/\text{cm}^3$.

IV.5.2 Mesures de transport

Une hauteur de barrière Schottky aussi faible va donner lieu à un contact ohmique en mesure de transport. Un contact ohmique est défini comme un contact métal/semi-conducteur dont la jonction a une résistance négligeable par rapport à la résistance totale de l'ensemble métal + semi-conducteur. Il n'est alors pas possible de mesurer la hauteur de barrière Schottky par mesure de transport, car les résistances du $SrTiO_3$ et des contacts du système de mesure vont être comparables ou supérieures à celle de la jonction.

La Figure IV-16 présente une mesure du courant en fonction de la tension prise à température ambiante sur des plots de fer de 55 nm d'épaisseur déposés par MBE sur le substrat de $SrTiO_3$ dopé Nb à 5.10^{18}/cm³. La courbe I(V) est linéaire, ce qui signifie que le

contact est ohmique. Par conséquent, la hauteur de barrière Schottky est très faible, inférieure à 0,25 eV. Ces mesures sont cohérentes avec celles obtenues dans la littérature avec des métaux réducteurs tels que Al et Ti [124,127].

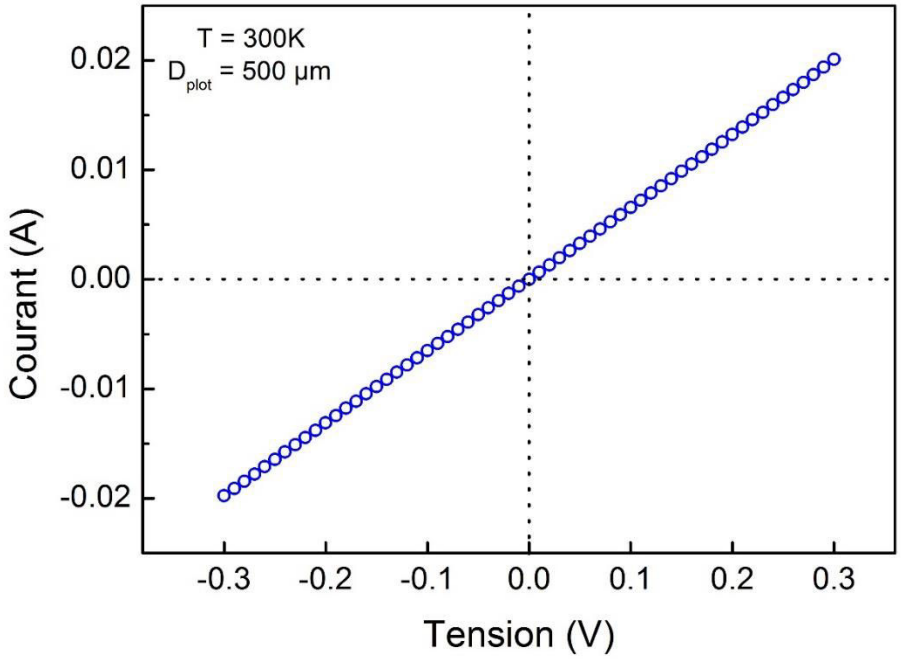

Figure IV-16 : Mesure du courant en fonction de la tension réalisée à température ambiante sur des plots de fer de 55 nm d'épaisseur et de 500 µm de diamètre.

IV.6 Lacunes d'oxygène à l'interface Fe/$SrTiO_3$

La hauteur de barrière Schottky pour les électrons que nous attendions pour la jonction Fe/$SrTiO_3$(001) avec une terminaison TiO_2 en se référant aux calculs de Mrovec *et al.* [67] est $\phi_{Bn} \sim 1{,}3$ eV. Nos observations indiquent que la hauteur de barrière Schottky est en réalité beaucoup plus faible que celle prévue par la théorie. Il en est de même pour les autres mesures expérimentales de hauteurs de barrière relevées dans la littérature pour d'autres métaux réducteurs tels que Al ou Ti [124,127]. Quelle est la cause de ce désaccord entre les prévisions théoriques et les mesures expérimentales ? Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, des lacunes d'oxygène sont introduites dans le $SrTiO_3$ lors de la formation de l'interface. D'après des travaux de la littérature ces lacunes ont tendance à se charger positivement [33,137]. On peut donc s'attendre à ce qu'un dipôle supplémentaire apparaisse à l'interface par rapport à une situation sans lacunes. Des calculs dans une approche DFT [138,139] montrent qu'il y a effectivement un dipôle supplémentaire à l'interface qui tend à réduire la hauteur de barrière Schottky pour les électrons. Ce sont ces travaux que je vais décrire dans cette section. Je détaillerai à la fin de cette section la méthode que nous avons utilisée pour déterminer la concentration de lacunes d'oxygène siégeant à l'interface Fe/$SrTiO_3$(001).

IV.6.1 Modification de la hauteur de barrière Schottky induite par la présence de lacunes d'oxygène

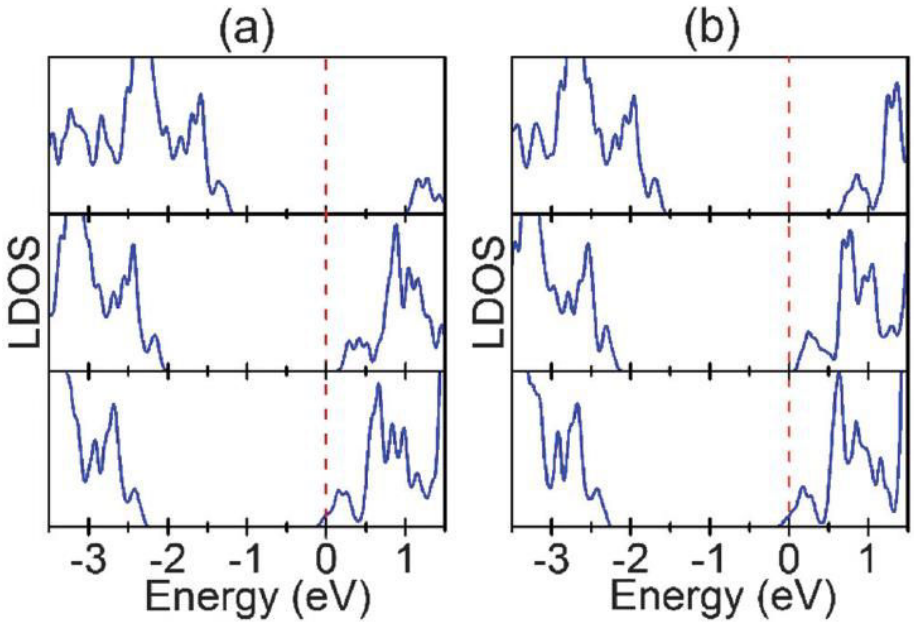

Figure IV-17 : Figure extraite de [138] montrant la densité locale d'état LDOS (*Local Density Of States*) en fonction de l'énergie, le niveau de Fermi étant pris comme valeur de référence à 0 eV. La densité LDOS est calculée par DFT dans le plan TiO_2 le plus proche de l'interface du $SrTiO_3$ dans une jonction Au/$SrTiO_3$. (a) pour une terminaison SrO (b) pour une terminaison TiO_2. La figure montre de haut en bas le calcul de LDOS pour une jonction abrupte (interface parfaite), pour une jonction contenant une lacune d'oxygène dans le plan d'interface, et pour une jonction entièrement réduite. On peut remarquer que le bas de bande de conduction se rapproche du niveau de Fermi en présence de lacunes à l'interface.

La Figure IV-17 est extraite de la référence [138]. Elle présente des calculs DFT de densité locale d'états (LDOS, *Local Density Of States*) dans les plans TiO_2 du $SrTiO_3$ dans une jonction Au/$SrTiO_3$ en fonction de l'écart en énergie au niveau de Fermi (représenté par les traits pointillés rouge à 0 eV). Les calculs ont été effectués pour des substrats ayant une terminaison (a) SrO et (b) TiO_2, pour une jonction abrupte (courbe du haut), pour une jonction contenant une lacune d'oxygène dans le plan d'interface (courbe du milieu), et une jonction qualifiée d'« entièrement réduite » (fully reduced) par les auteurs (courbe du bas). Les calculs ont été effectués pour des super-cellules 2×2×4 mailles élémentaires de $SrTiO_3$(001) (l'interface étant de 2×2 mailles de $SrTiO_3$) qui correspond donc dans la courbe du milieu à une densité surfacique de lacunes d'oxygène de $1{,}6.\,10^{14}$ cm^{-2}. Les résultats montrent que la différence en énergie entre le bas de bande de conduction et le niveau de Fermi, *i.e.* la hauteur de barrière Schottky, est réduite lorsqu'une telle quantité de lacunes d'oxygène est introduite à l'interface. La réduction de la hauteur de barrière Schottky en présence de lacunes d'oxygène est alors de ~ 1 eV pour une terminaison SrO et de ~ 0,6 eV pour une terminaison TiO_2.

Un autre travail théorique [139] a montré, également via des calculs effectués dans le cadre de la DFT, que la hauteur de barrière Schottky dans une jonction $SrRuO_3$ (oxyde conducteur) sur du $SrTiO_3$ était réduite lorsque l'on introduisait des lacunes dans le $SrTiO_3$. Dans ces travaux, la variation de hauteur de barrière Schottky est du même ordre de grandeur que ce qui a été obtenu dans la référence [138].

Des calculs *ab-initio* effectués par Jiao *et al.* [140] ont aussi montré que la présence d'impuretés chargées à une interface métal/oxyde pouvait fortement modifier les propriétés électroniques d'interface. La présence de dopants Nb à l'interface d'une jonction Au/TiO_2 a pour effet d'abaisser la barrière Schottky. L'amplitude de la réduction de la hauteur de barrière dépend de la position du Nb par rapport à l'interface, comme cela est illustré sur la Figure IV-18. On observe sur la Figure IV-18 (a) que plus les ions Nb sont près de l'interface, plus la barrière Schottky est réduite. Celle-ci est de 1,26 eV pour une interface Au/TiO_2 non-dopé, et se trouve réduite à une valeur presque nulle lorsque les ions Nb sont dans le plan d'interface. La densité d'états associée à la présence d'ions Nb est en effet suffisamment forte pour ancrer le niveau de Fermi à l'interface. La barrière est seulement abaissée de ~0,25 eV lorsque le Nb se trouve à ~40 Å de l'interface. Cet abaissement provient de la localisation des électrons sur le Nb et les atomes de Ti voisins, qui vont induire la formation d'un dipôle dont la localisation par rapport à l'interface va abaisser la hauteur de barrière Schottky. Ce que montrent ces travaux c'est que des défauts piégeant les électrons à proximité de l'interface métal/oxyde vont considérablement modifier les propriétés électroniques d'interfaces métaux/diélectriques.

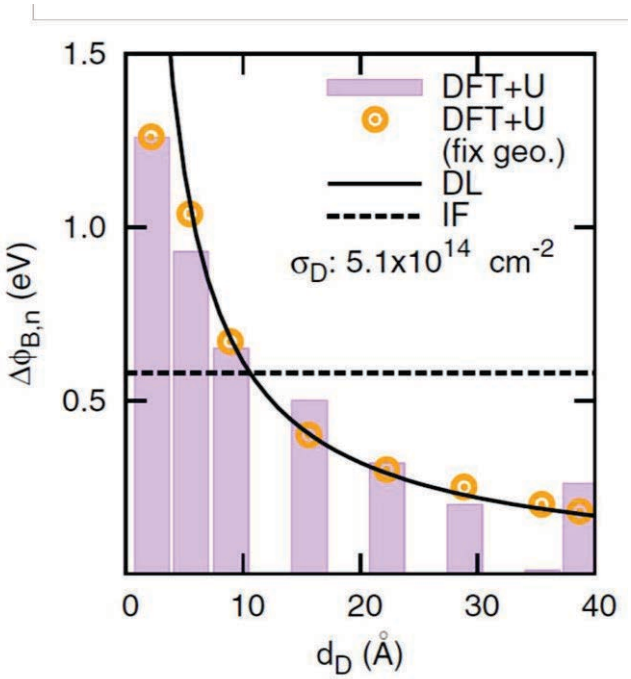

Figure IV-18 : Figure extraite de [140] montrant l'amplitude de la réduction de la hauteur de barrière Schottky $\Delta\varphi_{B,n}$ pour des interface Au/TiO_2 en fonction de la position du dopant Nb par rapport à l'interface d_D, résultats de calculs DFT (histogramme et cercles). Ces calculs sont comparés au modèle de réduction de la barrière par l'abaissement par force image (*Image Force*, IF) en pointillé et par le modèle des niveaux profonds (*Deep Level*, DL) en trait plein.

Dans le cas du système Fe/$SrTiO_3$, rappelons que nous avons mesuré une hauteur de barrière Schottky de 0,05 eV, tandis que la barrière Schottky attendue avec les travaux théoriques de Mrovec *et al.* se situe autour de ~1,3 eV. L'ordre de grandeur de la modification de hauteur de barrière de ces travaux théoriques est donc comparable à celui que nous avons observé expérimentalement. Puisque la mesure effectuée sur les échantillons non-dopés est identique à celle effectuée sur les échantillons dopés, on peut exclure le fait que les dopants Nb sont responsables de la réduction de la hauteur de barrière dans le cas de notre interface. Pour aller plus loin dans la discussion nous allons maintenant évaluer à partir des résultats de photoémission la concentration de lacunes d'oxygène présentes à l'interface.

IV.6.2 Estimation de la quantité de lacunes à l'interface

La présence de titane réduit Ti^{3+} et Ti^{2+} dans le $SrTiO_3$, dont nous avons montré l'apparition après le dépôt de fer dans le chapitre III, est souvent associée dans la littérature à la présence de lacunes d'oxygène dans le substrat, comme nous allons le voir par la suite. Afin de quantifier le nombre de lacunes créées à l'interface, il nous faut donc connaître la relation entre la quantité de titane réduit et la concentration de lacunes d'oxygène, ce que nous allons détailler dans ce paragraphe.

IV.6.2.1 Création de lacunes d'oxygène

Les lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$ peuvent être créées de plusieurs manières, par exemple en bombardant la surface avec des ions Ar+ [141], en effectuant un recuit à haute température sous une faible pression partielle d'oxygène [93], ou en éclairant la surface avec une lumière ultraviolette intense [142].

La création d'une lacune d'oxygène est notée, dans le système de notation de Kröger-Vink[15] [58] :

$$O_O \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \qquad (44)$$

Un atome d'oxygène, en quittant le substrat, crée une lacune d'oxygène notée V_O (de l'anglais *oxygen vacancy*) qui est doublement chargée positivement, et laisse deux électrons dans le

[15] La notation de Kröger-Vink [143] permet d'étudier les défauts dans les cristaux [144]. Dans ce système, les espèces sont notées sous la forme X_p^c. X désigne la nature de l'espèce. Celle-ci peut être un atome, une lacune (notée *V*), un électron (noté *e*) ou un trou (noté *h*). *p* désigne la position de l'espèce, notée du nom de l'atome du cristal que l'espèce remplace, ou notée *i* lorsque l'espèce est en position interstitielle. *c* désigne la charge relative portée par l'espèce, *i.e.* la différence entre la charge réelle portée par l'espèce et la charge de l'espèce *p* qu'elle remplace. Une charge positive est notée •, une charge négative est notée ′. Une charge nulle peut être notée × ou n'est pas notée. Dans la relation (44), O_O représente un ion O^{2-} sur un site oxygène avec une charge relative nulle, et $V_O^{\bullet\bullet}$ une lacune sur un site oxygène avec une charge relative de +2.

$SrTiO_3$. La présence de ces deux électrons va avoir des conséquences sur les propriétés électroniques du matériau, notamment de le doper *n* (cf. Chapitre I).

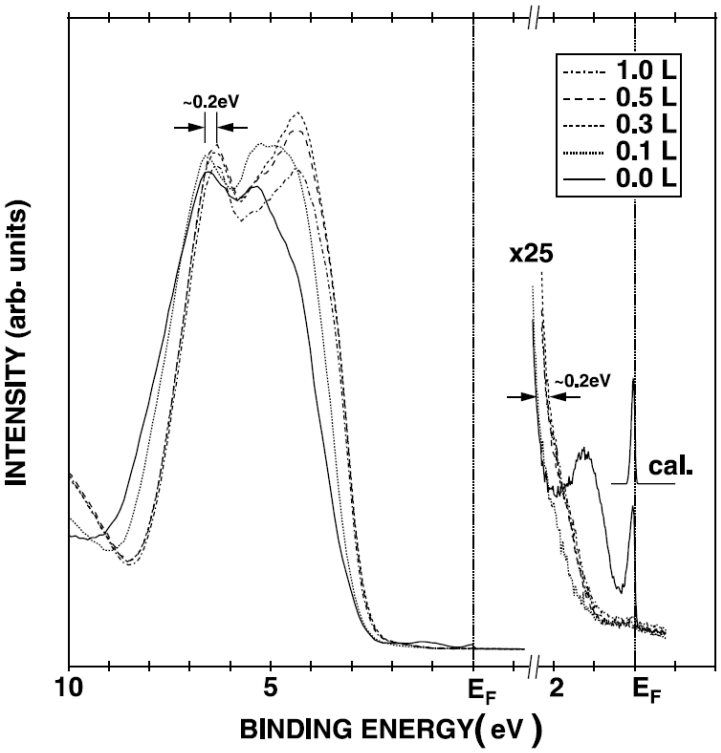

Figure IV-19 : Figure extraite de [145], montrant le spectre UPS de la bande de valence d'un substrat de $SrTiO_3$(001) fracturé sous vide (trait plein) et après différentes expositions à de l'oxygène moléculaire (courbes en pointillé). La partie droite de la figure montre un agrandissement de la partie du spectre entre le sommet de bande de valence et le niveau de Fermi.

Une signature de la présence de lacunes d'oxygène est l'apparition d'états dans la bande interdite du $SrTiO_3$. La Figure IV-19, extraite de [145] montre ainsi des spectres UPS de la bande de valence d'un substrat de $SrTiO_3$ clivé sous vide et après différentes expositions à de l'oxygène moléculaire. Sur le spectre associé au $SrTiO_3$ clivé sous vide, représenté en trait plein, on peut clairement observer un pic situé à une énergie de liaison plus faible que le haut de bande de valence (situé lui à une énergie de liaison de ~2,5 eV), traduisant la présence d'états dans la bande interdite qui disparaissent après exposition à l'oxygène. Cliver sous vide le $SrTiO_3$ entraîne en effet l'apparition de lacunes d'oxygène à sa surface, les expositions à l'oxygène moléculaire rétablissant progressivement la stœchiométrie dans le $SrTiO_3$, ce qui a pour effet de faire disparaître le pic associé aux états dans la bande interdite.

Nous allons voir dans les paragraphes suivants que la création de lacunes d'oxygène entraîne également une réduction du degré d'oxydation de certains ions de titane, ce qui est directement observable par photoémission.

IV.6.2.2 Lien entre lacunes d'oxygène et Ti^{3+}

Dans la littérature, la réduction du degré d'oxydation du titane de 4+ à 3+ est souvent associée à la présence de lacunes d'oxygène [93,141,142]. En effet, une lacune d'oxygène laisse

deux électrons dans le $SrTiO_3$, qui de manière formelle réduisent le degré d'oxydation du Ti afin de garder un solide neutre. Plusieurs travaux théoriques de la littérature (voir par exemple la référence [137] et références incluses, ainsi que les références [100,146]) ont tenté de comprendre le rôle joué à l'échelle atomique par la présence des lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$ en calculant la structure électronique d'une lacune d'oxygène. Ces calculs permettent d'apporter des éléments de compréhension sur le processus de réduction du titane à l'échelle atomique.

C. Lin et A.A. Demkov [100] ont étudié via des calculs théoriques les corrélations électroniques liées à la création d'une lacune d'oxygène. Ils ont conclu qu'un des deux électrons est localisé sur les orbitales des atomes de titane voisins de la lacune suivant une configuration $Ti^{3,5+}$ V_O $Ti^{3,5+}$, et que l'autre se trouve dans la bande de conduction du $SrTiO_3$. Cette configuration est liée à la forte répulsion coulombienne sur le site du niveau d'impureté qui empêche ce niveau d'être doublement occupé [100,137,146]. En photoémission, la présence de cet électron localisé donnera une contribution de titane réduit sous forme Ti^{3+} sur le niveau de cœur Ti2p. Pour savoir quelle sera la conséquence de la présence d'un électron délocalisé sur le signal de photoémission du niveau de cœur Ti2p, nous nous proposons d'examiner le cas du $SrTiO_3$ dopé *n* par substitution.

Dans le $SrTiO_3$ stœchiométrique et non dopé la configuration électronique du titane est d^0. Le spectre de photoélectrons d'un niveau de cœur du titane est alors caractéristique de l'état d'oxydation 4+. Considérons maintenant un substrat de $SrTiO_3$ dopé *n* avec du Nb. Les atomes de Nb vont remplacer les atomes de Ti, et un électron supplémentaire sera libéré dans la bande de conduction par atome de Nb incorporé dans l'oxyde. C. Lin *et al.* [147] trouvent une composante supplémentaire dans le spectre de photoélectrons du niveau de cœur Ti2p pour du $SrTiO_3$ dopé Nb à 10%at., qu'ils attribuent à du titane dans l'état d'oxydation 3+. Ils proposent, à partir d'un modèle d'impureté, que l'apparition de cette composante supplémentaire est causée principalement par un effet d'état final où le Ti est dans une configuration d^1. Le calcul du rapport des intensités de photoémission $I_{Ti3+}/(I_{Ti4+} + I_{Ti3+})$ est souvent utilisé pour obtenir une estimation de la concentration de dopant. L'estimation est compatible avec les concentrations obtenues à partir d'expériences telles que les mesures d'effet Hall[16].

Pour résumer, le départ d'un atome d'oxygène du $SrTiO_3$ laissera une lacune et deux électrons. L'un des électrons sera localisé sur un atome de Ti voisin et l'autre sera délocalisé dans la bande de conduction. À la lumière de la discussion proposée ci-dessus, la concentration de lacunes pourra alors être déterminée à partir des intensités des composantes Ti^{3+} et Ti^{4+}. Pour ce faire nous considèrerons qu'une lacune d'oxygène affecte l'émission de deux atomes de Ti, qui donneront des contributions uniquement du type Ti^{3+}.

[16] La concentration obtenue à partir de la photoémission sous-estime de plusieurs dizaines de pourcent la concentration de dopants [148].

IV.6.2.3 Cas du Ti^{2+}

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent l'apparition d'une composante Ti^{2+} dans le spectre de photoélectrons du niveau de cœur Ti2p pour les dépôts de fer supérieurs à 4 MC. Une telle composante a déjà été observée à de nombreuses reprises avec du $SrTiO_3$ ayant une forte concentration de lacunes d'oxygène en son sein [93,149–151]. D'après des travaux de la littérature [149,150] cette composante peut être attribuée à la formation d'agrégats de lacunes d'oxygène comme cela est représenté sur la Figure IV-20. Dans une structure fortement réduite elles ont même tendance à s'aligner suivant des directions cristallographiques [149,150]. Un ion titane entre deux lacunes d'oxygène sera réduit est dans un état de charge 2+. C. Lin *et al.* [147] ont montré dans leur modèle d'impureté que la présence d'électrons dans la bande de conduction pouvait aussi donner des contributions caractéristiques d'une configuration électronique du type 2+ liées ici encore à un effet d'état final. A notre connaissance il n'y a pas de preuve expérimentale d'un tel phénomène et nous supposerons qu'il n'est pas présent dans nos expériences. L'apparition d'une composante Ti^{2+} peut aussi traduire la présence de nanostructures du type Ti_4O_3 en surface [151]. Cependant, ces nanostructures ne sont observées que dans le cas où le substrat de $SrTiO_3$ subit des traitements très agressifs, comme c'est le cas dans la référence [151] où le bombardement à l'Ar est utilisé pour traiter la surface avant de réaliser les mesures de photoémission.

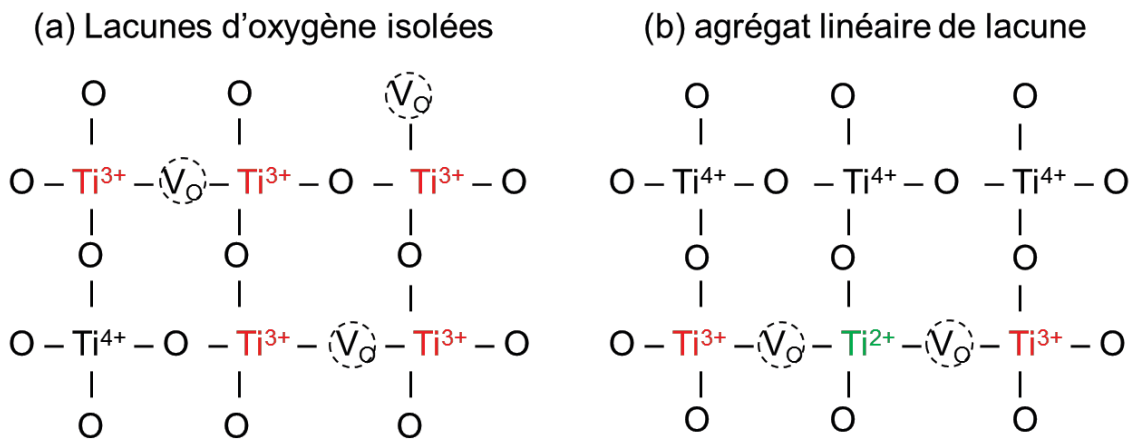

Figure IV-20 : Représentation schématique d'un plan TiO_2 du $SrTiO_3$(001). Les lacunes d'oxygène sont notées V_O. (a) Cas où les lacunes d'oxygène sont dispersées, chaque atome de Ti se trouvant à côté d'au maximum une lacune. (b) Regroupement de lacunes, qui conduit à la réduction en Ti^{2+} des atomes de Ti entourés de deux lacunes d'oxygène.

IV.6.2.4 Détermination de la densité surfacique de lacunes d'oxygène

Nous allons maintenant déterminer la concentration de lacunes à l'interface Fe/$SrTiO_3$ à la lumière des analyses menées dans les deux sous-sections précédentes. Ce que l'on peut émettre comme hypothèse à partir de ces discussions c'est qu'une lacune d'oxygène isolée libère deux électrons qui réduisent deux cations Ti^{4+} en cations Ti^{3+} et que deux lacunes qui forment un agrégat libèrent quatre électrons entrainant la réduction de trois cations Ti^{4+} en deux cations Ti^{3+} et un cation Ti^{2+}. La densité surfacique de lacunes d'oxygène (notée n_{VO}) est

ensuite simplement obtenue à partir des résultats présentées dans le Chapitre III. Elle s'exprime en fonction des densités surfaciques d'atome de titane dans les configurations 3+ et 2+ sous la forme suivante :

$$n_{VO} = \frac{n_{Ti3+}}{2} + n_{Ti2+} \quad (45)$$

avec n_{Ti3+} et n_{Ti2+} les densités surfaciques d'atomes dans la configuration 3+ et 2+, respectivement. D'après le chapitre III et pour la situation où la jonction Fe/$SrTiO_3$ est formée (épaisseur de fer supérieure à 1 nm) on a obtenu $n_{Ti3+} = 3{,}1.10^{14}/cm^2$ et $n_{Ti2+} = 8{,}5.10^{13}/cm^2$ ce qui donne une densité surfacique de lacunes d'oxygène dans les deux premiers plans atomiques de TiO_2 sous l'interface $n_{VO} = 2.10^{14}/cm^2$.

Il peut être intéressant de revenir ici sur cette tendance que peuvent avoir les lacunes d'oxygène à s'agréger [149,150]. Ce phénomène d'agrégation est en effet accompagné d'une forte localisation des électrons libérés par les lacunes d'oxygène sur les états 3d des atomes de Ti voisins. Cette localisation aura pour conséquence de réduire la densité de porteurs libres dans le $SrTiO_3$ [32,150]. Cela peut aussi avoir un impact très important sur les propriétés électroniques d'interface en particulier sur la hauteur de barrière. A ce jour la présence d'agrégats de lacunes d'oxygène à l'interface métal/$SrTiO_3$ n'a pas été prise en compte pour les calculs de hauteur de barrière Schottky.

IV.6.3 Impact des lacunes d'oxygène sur la hauteur de barrière

Connaissant la densité surfacique de lacunes d'oxygène à l'interface nous allons pouvoir confronter nos résultats expérimentaux aux études théoriques déjà discutées dans les premières sections de cette partie. D'après Ma *et al.* [138] la présence de lacunes d'oxygène à l'interface Au/$SrTiO_3$(001) (avec une densité surfacique de $2.10^{14}/cm^2$ qui est comparable à ce que nous avons mesuré) réduit la hauteur de barrière d'une valeur comprise entre 0,6 et 1 eV selon la position des lacunes à l'interface (ici les lacunes sont isolées). La hauteur de barrière mesurée expérimentalement pour la jonction Fe/$SrTiO_3$(001) est de 0,05 eV. Ainsi, si l'on tient compte de la réduction de la hauteur de barrière liée à la présence de lacunes d'oxygène, la hauteur de barrière Schottky pour une jonction Fe/$SrTiO_3$ sans lacunes devrait être de 0,6 à 1 eV. D'après les travaux de Mrovec *et al.* [67] la hauteur de barrière Schottky pour la jonction Fe/$SrTiO_3$(001) abrupte devrait être de l'ordre de 1,3 eV. Au regard de la précision des calculs DFT cette valeur est en accord convenable avec nos conclusions. Ce qu'il faut retenir ici c'est que la faible valeur de barrière Schottky pour l'interface Fe/$SrTiO_3$ est liée à la présence de lacunes d'oxygène à l'interface qui sont créées aux cours de la formation de la jonction.

Pour approfondir notre connaissance de l'interface Fe/$SrTiO_3$ il faudrait compléter nos travaux par plusieurs études. Il serait par exemple intéressant de réaliser des calculs DFT pour étudier les propriétés électroniques de l'interface Fe/$SrTiO_3$ en tenant compte de la présence de lacunes soit isolées soit sous forme d'agrégats. Il peut être remarqué que lors de l'analyse de la réactivité d'interface dans le chapitre III nous avons mis en évidence la présence d'une phase FeO à l'interface Fe/$SrTiO_3$ dont il faudrait aussi tenir compte dans les calculs. Sur le

plan expérimental d'autres métaux doivent être considérés pour suivre l'évolution à partir de mesures de photoémission de la hauteur de barrière Schottky en fonction du travail de sortie du métal. Cela permettra de remonter au paramètre de pente, qui est d'après les modèles théoriques de l'ordre de 0,2. Reste que cette partie expérimentale constitue un défi dans le sens où il faut choisir des métaux qui ne réagissent pas trop (pas plus que le fer) avec le substrat et qui mouillent convenablement le substrat de $SrTiO_3$(001).

On pourra enfin conclure ici que le dépôt d'un métal réducteur (Al, Mg, Cr, Ti, In, Mn, Ni… [96]) conduira systématiquement à la formation d'une barrière Schottky de faible valeur. En effet le paramètre de pente est relativement faible ce qui implique que la hauteur de barrière Schottky est peu dépendante de la valeur du travail de sortie du métal : cette hauteur est de l'ordre de 1 eV quel que soit le métal (on ne considère ici que les métaux où les atomes de métal à l'interface se trouve en site *on-top* sur le substrat cf. Figure IV-7). L'introduction de lacunes lors de la formation de l'interface métal/oxyde induira une réduction de la barrière de l'ordre de l'eV. Au bilan, pour un métal réducteur la hauteur de barrière Schottky doit être proche de 0 eV. Pour les mêmes raisons on peut aussi s'attendre à des hauteurs de barrière Schottky pour les trous toujours très élevées (~2 eV). En effet, l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/$SrTiO_3$ se situe généralement dans la partie haute de la bande interdite. La conséquence de cela c'est qu'il sera extrêmement difficile d'obtenir un contact ohmique avec du $SrTiO_3$ dopé *p*.

IV.7 Modification de la barrière Schottky Fe/$SrTiO_3$

Nous allons montrer ici qu'il est possible de modifier la hauteur de barrière Schottky d'une jonction Fe/$SrTiO_3$ simplement en l'exposant à de l'oxygène moléculaire. Pour ce faire nous avons réalisé une première expérience où nous avons déposé 1 MC de fer à température ambiante sur une surface de $SrTiO_3$(001) suivi d'une exposition à 1000 L d'oxygène moléculaire.

La Figure IV-21 présente les spectres de photoélectrons du niveau de cœur Ti2p pris en incidence rasante avec la raie d'excitation AlKα avant et après exposition à 1000 L d'O_2 d'une interface 1 MC Fe/$SrTiO_3$(001) dopé au niobium à $9{,}3.10^{18}$ Nb/cm^3. On observe que l'épaulement vers les plus faibles énergies de liaison observable après dépôt de 1 MC de fer associé à la présence de Ti^{3+} (cf. chapitre III) disparaît complètement après exposition à l'O_2. Ce fait a été confirmé par la décomposition des spectres faite de manière analogue à celle présentée dans le chapitre III, où l'on voit que seule la composante associée au Ti^{4+} subsiste après l'exposition au dioxygène. Le titane retrouve son degré d'oxydation 4+ et il n'y a plus de lacunes d'oxygène détectables à l'interface. Les spectres pris sur le niveau de cœur Fe2p ont montré que le film de fer s'oxydait entièrement au cours de cette opération pour donner une phase Fe_2O_3 (cf. Annexe).

Un déplacement du pic $Ti2p_{3/2}$ vers les plus petites énergies de liaison est également observé, dénotant une modification des alignements de bandes à l'interface. Le déplacement observé a été relevé sur le Sr3d, et correspond à une valeur $E_{CBM,I} - E_F = 0{,}44$ eV, contre une

valeur de -0,19 eV avant l'exposition à l'O_2. Cela indique que la réduction de l'interface est la cause principale de la courbure de bande vers le bas observée aux premiers stades de dépôt.

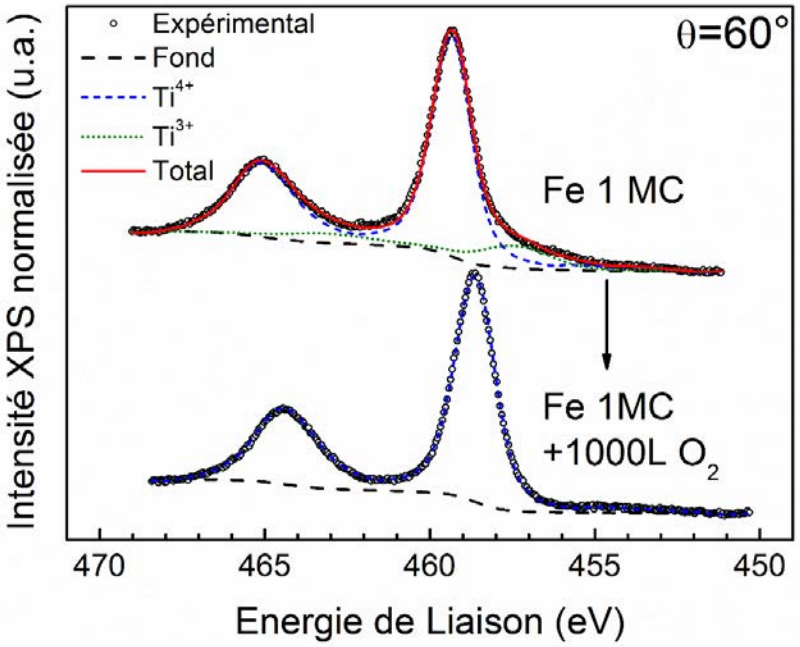

Figure IV-21 : Spectres de photoélectrons normalisés après soustraction du fond pris avec la raie d'émission AlKα (hν = 1486,6 eV) en émission rasante (θ = 60°) du niveau de cœur Ti2p après dépôt de 1 MC de fer et après exposition à 1000 Langmuir d'O_2 de l'interface 1 MC Fe/$SrTiO_3$ (paramètres ajustés au Tableau B-8 en annexe B).

Nous avons laissé vieillir un échantillon de 1 MC Fe/$SrTiO_3$ pendant plusieurs jours en ultravide à une pression de 9.10^{-11} mbar. Nous avons constaté une diminution de ~40% de la quantité de titane 3+ et une augmentation de ~40% de la quantité d'atomes de fer oxydé. Ceci montre que le fer et le $SrTiO_3$ lacunaire présentent une sensibilité similaire à l'oxydation lors d'expositions modérées à de l'oxygène, de l'H_2O ou du CO_2 (~30-40 L). La composante de fer que l'on relève dans le spectre du Fe2p est compatible avec du fer dans une phase FeO. Il est donc envisageable de réaliser des structures se rapprochant d'une jonction Fe/FeO(1-2 MC)/$SrTiO_3$ idéale, c'est à dire sans lacunes d'oxygène au sein du $SrTiO_3$, en réalisant simplement les dépôts du métal de transition sous une atmosphère d'oxygène moléculaire contrôlée. Si l'on considère que la vitesse de dépôt du fer par MBE est de 2 Å/min alors le dépôt de 1 MC de fer se fera alors en une quarantaine de seconde. Ainsi, si l'on veut annihiler les lacunes d'oxygène au cours du dépôt en oxydant le fer de manière contrôlée il faudra réaliser les premières phases de dépôt du fer sous des pressions d'oxygène moléculaire de l'ordre de 10^{-8}-10^{-7} mbar. Nous prévoyons de réaliser ce type d'expérience pour contrôler davantage les propriétés d'interfaces avec le fer ou avec d'autres métaux réducteurs (Al, Mg, Ti, Cr, Sr…).

IV.8 Conclusion sur les propriétés électroniques des jonctions Fe/$SrTiO_3$

Après avoir vu les principaux aspects théoriques sur la formation des barrières Schottky pour des jonctions métaux sur $SrTiO_3$, nous avons étudié la jonction Fe/$SrTiO_3$ par photoémission. Nous nous sommes dans un premier temps assuré que les mesures d'alignements de bande ne seraient pas perturbées par la morphologie du film et par des éventuels effets de charge et de photovoltage de surface. Nous avons ensuite observé que la hauteur de barrière Schottky mesurée, de 0,05 eV, était en désaccord avec la valeur de ~1,3 eV prévue théoriquement pour une interface abrupte. Cette différence s'explique par la présence de lacunes d'oxygène à l'interface, dont la formation provient de la réduction du substrat par le fer, comme nous l'avons décrite dans le chapitre III. Ces lacunes d'oxygène sont chargées positivement, et leur présence va donc modifier les alignements de bande de l'interface. Nous avons estimé la densité surfacique de lacunes à l'interface à $\sim 2.10^{14} cm^{-2}$. Plusieurs travaux théoriques ont montré qu'introduire des lacunes d'oxygène à l'interface avait pour effet de réduire la hauteur de barrière Schottky. Notre travail a donc montré expérimentalement que la présence de lacunes d'oxygène à l'interface Fe/$SrTiO_3$ avait pour effet d'abaisser la hauteur de barrière Schottky pour les électrons.

Nous avons observé que le dépôt de fractions de monocouche de fer sur le $SrTiO_3$ amenait le bas de bande de conduction sous le niveau de Fermi, ce qui conduit à l'apparition d'une couche d'accumulation dans le $SrTiO_3$. C'est ce phénomène que nous allons discuter dans le prochain chapitre.

Chapitre V : Métallisation de la surface de $SrTiO_3(001)$

V.1 Introduction

Nous avons observé au cours de notre étude par photoémission (cf. chapitres précédents) que le dépôt de fer en faible quantité (quelques fractions de monocouche) sur une surface de $SrTiO_3(001)$ conduisait à l'apparition d'une couche d'accumulation de porteurs (électrons) à la surface de l'échantillon. Nous attribuons cette métallisation à la création de lacunes d'oxygène à proximité de la surface. Ces lacunes se comportent comme des centres donneurs d'électrons qui induisent une courbure de bande vers le bas. Comme la densité surfacique de ces lacunes est relativement élevée (quelques $10^{14}/cm^2$) le bas de la bande de conduction du $SrTiO_3$ en surface passe sous le niveau de Fermi ce qui conduira à l'apparition d'une couche d'accumulation de porteurs à la surface de l'échantillon. En toute rigueur nous ne pouvons pas conclure que la couche d'accumulation présente un caractère métallique en transport car nous n'avons pas réalisé de mesures permettant de montrer cela. Toutefois d'autres groupes ont observé un comportement métallique dans du $SrTiO_3$ [152,153] ou dans des couches d'accumulation d'électrons dans des systèmes à base de $SrTiO_3$ (aux interfaces ou à la surface) [9,154–157]. On s'attend donc à ce que la couche d'accumulation d'électrons à la surface des échantillons présente un caractère métallique en transport (à savoir une résistivité qui augmente en fonction de la température).

La métallisation de la surface de $SrTiO_3(001)$ qui est généralement attribuée à la création de lacunes d'oxygène à la surface de $SrTiO_3$ a fait l'objet d'un grand nombre d'études [142,156,158,159]. Cet intérêt provient du fait qu'il est possible de réaliser avec ce système des gaz bidimensionnels d'électrons présentant des mobilités raisonnables avec des densités de porteurs importantes (10^{25} - $10^{27}/m^3$) [142,160].

Les informations émanant de l'analyse des niveaux de cœur intègrent, sur une profondeur typique du libre parcours moyen des photoélectrons (1-2 nm), les propriétés électroniques de la structure. Afin d'approfondir notre connaissance sur les couches d'accumulation nous avons tenté de déterminer le profil de bande de conduction à proximité de la surface en croisant nos mesures de photoémission avec des résultats de calculs de profils de bande issus de la résolution de l'équation de Poisson.

Le potentiel à un électron à la surface d'un semi-conducteur et les variations correspondantes dans la densité de porteurs est correctement décrit par une solution auto-cohérente des équations de Poisson et de Schrödinger [161], comme cela a été récemment fait numériquement pour une couche d'accumulation dans le $SrTiO_3$ [142]. Un modèle issu de l'Approximation Locale de la Densité (LDA) développé dans les années 80 par Paasch et

Übensee [162–164], que nous appellerons MLDA (*Modifed Local Density Approximation*) permet d'obtenir la densité d'électrons dans un puits de potentiel en ne requérant que peu de ressources en terme de temps et de puissance de calcul comparé aux calculs résolvant Poisson-Schrödinger, tout en donnant des résultats similaires. De plus, ce modèle parvient à reproduire les mesures effectuées en ARUPS (*Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, spectroscopie de photoélectrons induits par rayonnement UV résolue en angle) [165].

L'une des particularités du $SrTiO_3$ est qu'il présente des propriétés diélectriques qui dépendent fortement de l'intensité du champ électrique statique appliqué [166,167].

Dans ce chapitre nous aborderons tout d'abord la manière d'intégrer la dépendance en champ électrique de la permittivité diélectrique dans l'équation de Poisson. Dans un second temps nous étudierons les principaux aspects du modèle MLDA, et enfin nous développerons les résultats obtenus dans le cas d'une couche d'accumulation dans le $SrTiO_3$ telle que celles observées dans nos mesures XPS, et discuterons les résultats des simulations.

V.2 Équation de Poisson et permittivité diélectrique

Connaître le profil de la bande de conduction dans un semi-conducteur se fait en résolvant l'équation de Poisson à une dimension (1D). Nous prendrons z comme variable d'espace. On suppose une invariance par translation dans le plan xOy. Il est important de préciser que certaines propriétés diélectriques du $SrTiO_3$ dépendent à la fois de la température et du champ électrique. Nous verrons par la suite que cela à des conséquences très importantes sur les propriétés électroniques du système.

V.2.1 Équation de Poisson dans un semi-conducteur

Pour obtenir l'équation de Poisson, on part de l'équation de Maxwell suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \tag{46}$$

Avec $\vec{D}$ le vecteur déplacement électrique et ρ la densité de charge électrique associée aux porteurs (électrons et trous) ainsi que la densité de charge associée aux impuretés (dopants).

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \tag{47}$$

Avec $\vec{E}$ le vecteur champ électrique et $\vec{P}$ le vecteur polarisation et ε_r la permittivité diélectrique relative. Comme dans le $SrTiO_3$ la polarisation n'est pas proportionnelle au champ électrique, on travaillera avec la permittivité diélectrique différentielle qui est définie de la manière suivante (pour un système 1D) [168] :

$$\varepsilon_{r,d} \varepsilon_0 = \frac{\partial D(z)}{\partial E(z)} \tag{48}$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide et $\varepsilon_{r,d}$ la permittivité diélectrique relative différentielle du milieu au champ $\vec{E}$. Or d'après l'équation (46) et pour un système 1D :

$$\frac{\partial D}{\partial z} = \rho \tag{49}$$

On en déduit que :

$$\frac{\partial D}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial z} = \rho \Rightarrow \varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}\frac{\partial E}{\partial z} = \rho \tag{50}$$

D'où :

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}} \tag{51}$$

Comme le potentiel V(z) est relié à E(z) par la relation suivante :

$$E(z) = -\frac{dV(z)}{dz} \tag{52}$$

On obtient finalement l'équation de Poisson à résoudre dans ce système[17] [169] :

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}} \tag{53}$$

Dans le cas du $SrTiO_3$, $\varepsilon_{r,d}$ dépend du champ électrique E, qui dépendra lui-même de la distance z à la surface en présence d'une courbure de bande. On aura donc une dépendance de $\varepsilon_{r,d}$ avec z dont il faudra tenir compte lors de la résolution de l'équation de Poisson.

La Figure V-1 représente schématiquement le cas particulier d'une interface métal/$SrTiO_3$ pour un échantillon dopé n en régime d'appauvrissement (courbure de bande vers le haut) avec une valeur de courbure de bande en surface E_{bb}. La Figure V-1(a) représente le profil du bas de bande de conduction $E_C(z)$ par rapport à sa valeur en volume. L'évolution en fonction de z du champ électrique $E(z)$ et de la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}(z)$ dans la zone de charge d'espace sont respectivement représentées dans la Figure V-1(b) et la Figure V-1(c). On remarque donc que comme $\varepsilon_{r,d}(z)$ dépend du champ électrique, celle-ci n'est pas constante à travers la zone de charge d'espace.

[17] Si l'on souhaite exprimer l'équation de Poisson en fonction de ε_r alors l'équation prend la forme suivante : $\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon_0\varepsilon_r(z)} - \frac{1}{\varepsilon_r}\frac{dV(z)}{dz}\frac{d\varepsilon_r(z)}{dz}$.

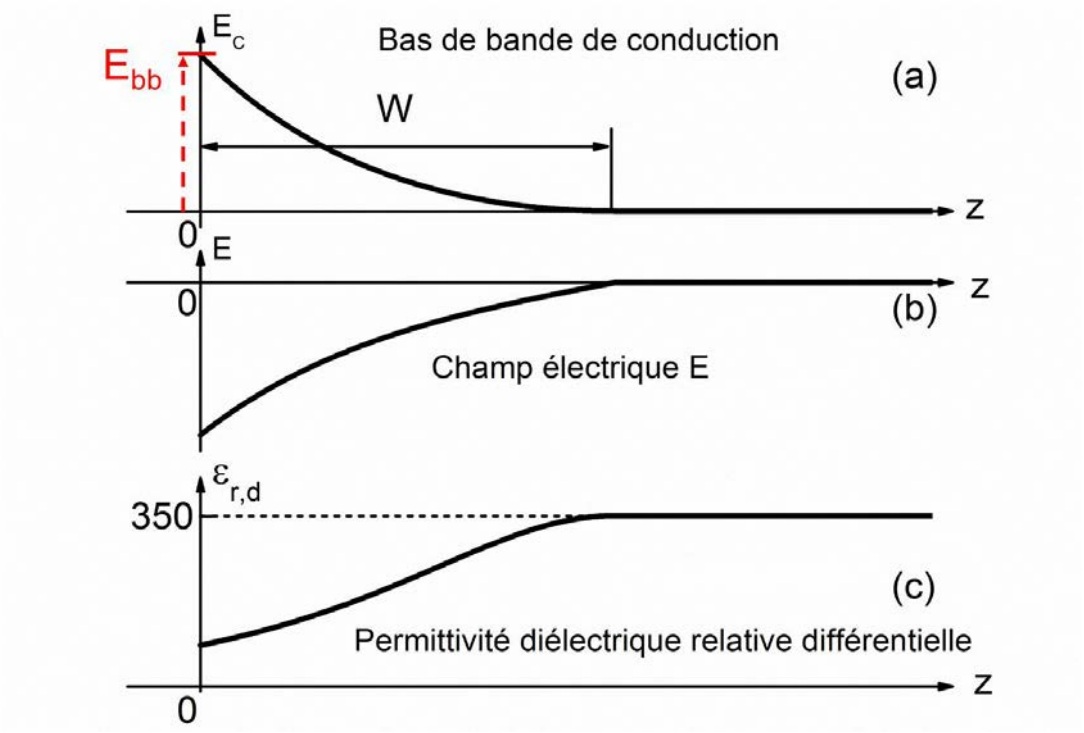

Figure V-1 : Représentation schématique pour une interface métal/$SrTiO_3$ pour un échantillon dopé n en régime d'appauvrissement (a) du profil du bas de bande de conduction $E_C(z)$ par rapport à sa valeur en volume ; E_{bb} correspond à la courbure de bande en surface (b) du profil du champ électrique $E(z)$ (c) du profil de la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}(z)$.

V.2.2 Mesure de la permittivité diélectrique relative différentielle

Pour mesurer $\varepsilon_{r,d}$ en fonction du champ électrique, plusieurs groupes ont utilisé les mesures de capacité pour des jonctions Schottky métal/$SrTiO_3$ [166,167,170]. Nous allons maintenant expliquer succinctement la méthode de mesure de la permittivité diélectrique différentielle. La capacité C de la zone d'appauvrissement par unité de surface est donnée par [168] :

$$\frac{1}{C} = \int_{z=0}^{W} \frac{dz}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}} \tag{54}$$

Où W est l'extension de la zone de charge d'espace (cf. Figure V-1). On suppose dans ce cas que le $SrTiO_3$ est en régime d'appauvrissement. L'interface métal/semi-conducteur se trouve à la position z = 0. On notera que pour un semi-conducteur, si $\varepsilon_{r,d}$ (c'est-à-dire $\varepsilon_{r,d} = \varepsilon_r$) ne dépend pas du champ électrique alors :

$$\frac{1}{C} = \frac{W}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}} \tag{55}$$

Pour déterminer expérimentalement la loi de variation de $\varepsilon_{r,d}$ en fonction de E, Suzuki *et al.* [166] exploitent leurs courbes C(V) à l'aide des relations suivantes, établies dans la référence [168] :

$$-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{C^2}\right) = \frac{2}{qN_D\varepsilon_0\varepsilon_{r,d}(z=0)} \tag{56}$$

$$E(z=0) = -\frac{qN_D}{C} \tag{57}$$

Avec N_D la concentration de dopants de type n, supposée constante dans le $SrTiO_3$ et q la charge élémentaire. Pour chaque valeur de tension appliquée V, ils déterminent des couples de valeurs $\varepsilon_{r,d}(z=0)$ et $E(z=0)$, reportés sur la Figure V-2 sous forme de symboles ouverts, pour des échantillons de $SrTiO_3$ à différents taux de dopage. Cette courbe montre donc l'évolution (en échelle semi-logarithmique) de la permittivité diélectrique relative différentielle du $SrTiO_3$ en fonction du champ électrique à température ambiante. Pour les champs électriques appliqués inférieurs à 10^2 kV/cm, $\varepsilon_{r,d}$ qui est de l'ordre de 350, ne dépend pas du champ électrique. Lorsque le champ augmente, $\varepsilon_{r,d}$ décroit fortement jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 10 pour des champs électriques supérieurs à $1{,}5.10^4$ kV/cm.

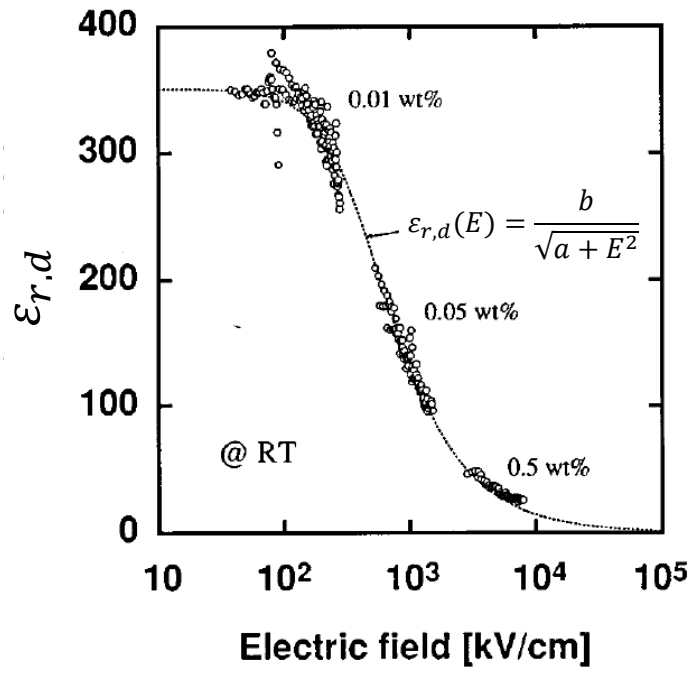

Figure V-2 : Figure extraite de [166] en échelle semi-logarithmique montrant la dépendance de la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}$ en fonction du champ électrique, à température ambiante. Les symboles ouverts correspondent aux données tirées des mesures C(V) pour différents échantillons de $SrTiO_3$ avec différents dopages de type n. La courbe en pointillé est une courbe approximative qui permet de décrire de manière empirique la dépendance de $\varepsilon_{r,d}$ en fonction du champ électrique.

À partir de ces points expérimentaux, les auteurs ont déterminé une loi empirique de la dépendance de la permittivité diélectrique relative différentielle au champ électrique, tracée en pointillé sur la Figure V-2. Cette loi est de la forme :

$$\varepsilon_{r,d}(E) = \frac{b}{\sqrt{a+E^2}} \tag{58}$$

Où, à température ambiante $a = 1{,}64.10^{15}$ V²/m² et $b = 1{,}42.10^{10}$ V/m. Il peut être intéressant de remarquer ici que pour les champs électriques suffisamment élevés (> 10^4 kV/cm = 10^9 V/m) le paramètre a devient négligeable devant le terme E^2 et $\varepsilon_{r,d}(E)$ pourra s'exprimer de la manière suivante :

$$\varepsilon_{r,d}(E) \approx \frac{b}{|E|} = \frac{b}{\left|\frac{dV}{dz}\right|} \tag{59}$$

En outre, la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}$ est aussi dépendante de la température. On a ainsi à champ nul [167] :

$$\varepsilon_{r,d}(T, E = 0) = \frac{1635}{\coth\left(\frac{44{,}1}{T}\right) - 0{,}937} \tag{60}$$

Avec T la température (exprimée en K). La dépendance en température des paramètres a et b a été également déterminée :

$$a(T) = \left(\frac{b(T)}{\varepsilon_{r,d}(T, E = 0)}\right)^2 \text{ V}^2/\text{m}^2 \text{ et } b(T) = 1{,}37.10^9 + 4{,}29.10^7 T \text{ V/m} \tag{61}$$

Ces paramètres ont été obtenus à travers un ajustement basé sur la formule de Barett [167,171].

Nous allons maintenant résoudre l'équation de Poisson en tenant compte de la dépendance de la permittivité diélectrique différentielle au champ électrique pour le $SrTiO_3$ en régime d'appauvrissement tout d'abord puis en régime d'accumulation (c'est-à-dire que l'on s'intéressera à l'accumulation d'électrons à la surface d'un semi-conducteur de type *n*).

V.2.3 Régime d'appauvrissement

En régime d'appauvrissement, l'équation de Poisson est donnée par :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{qN_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,d}(E)} \tag{62}$$

Dans le régime d'appauvrissement, la résolution se fait de manière analytique. Ainsi, en tenant compte de la dépendance de $\varepsilon_{r,d}$ au champ électrique donnée plus haut, on peut obtenir les relations suivantes lorsque l'on ne polarise pas la jonction [166,172] :

$$V(z) = -\frac{\sqrt{a}b\varepsilon_0}{qN_D}\left\{\cosh\left[\frac{qN_D}{b\varepsilon_0}(W-z)\right]-1\right\} \tag{63}$$

$$\varepsilon_{r,d}(z) = \frac{b}{\sqrt{a}\cosh\left[\frac{qN_D}{b\varepsilon_0}(W-z)\right]} \tag{64}$$

Avec :

$$W = \frac{b\varepsilon_0}{qN_D}\cosh^{-1}\left(1+\frac{qN_D}{\sqrt{a}b\varepsilon_0}\psi_B\right) \tag{65}$$

W étant l'extension de la zone d'appauvrissement ou zone de charge d'espace. Le potentiel électrique $V(z)$ doit aussi satisfaire des conditions limites :

$$V(z) \to 0 \text{ pour } z \to +\infty \tag{66}$$

Cela assure la neutralité de charge en volume, c'est-à-dire avec une courbure de bande inexistante. De plus :

$$-qV(z=0) = q\psi_B = E_{bb} \tag{67}$$

Où E_{bb} correspond à la courbure de bande totale en surface, comme illustré sur la Figure V-1. Pour une courbure de bande vers le haut, $E_{bb} > 0$, et $V(z) < 0$.

À partir des relations (63) et (65) on peut calculer le profil de bande par rapport à la distance z. Si on fixe $E_{bb} = 1$ eV (courbure de bande vers le haut en surface), on obtient les courbes tracées sur la Figure V-3, celle-ci montrant le profil de la bande de conduction du $SrTiO_3$ en tenant compte de la dépendance au champ électrique de la permittivité diélectrique différentielle (trait plein). Pour ces calculs nous avons considéré une concentration de dopants de $10^{20}/cm^3$. A titre de comparaison est montré sur cette même figure le profil de bande en considérant que la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}$ ne dépend pas du champ électrique (pointillé). On remarquera que l'extension de la zone d'appauvrissement est plus faible lorsque l'on tient compte de la dépendance en champ électrique de la permittivité diélectrique différentielle du $SrTiO_3$.

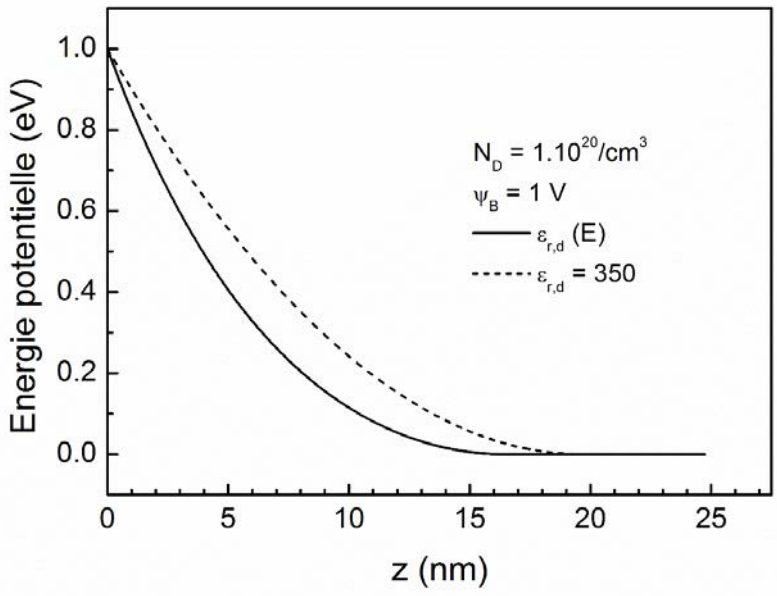

Figure V-3 : Profil de la bande de conduction du $SrTiO_3$(001) tracé en fonction de la distance à l'interface (direction z) pour une courbure de bande $\psi_B = 1$V et une concentration de dopants $N_D = 1.10^{20}$/cm³ dans le cas où $\varepsilon_{r,d}$ dépend du champ électrique (trait plein) et dans le cas où $\varepsilon_{r,d}$ est constant (pointillé).

La permittivité diélectrique différentielle dépend également de la température. La Figure V-4 représente la variation de $\varepsilon_{r,d}$ calculée à différentes températures en fonction de la distance à l'interface du $SrTiO_3$, pour une courbure de bande E_{bb} = 1,0 eV (courbure de bande vers le haut). La zone de charge d'espace diminue avec la température.

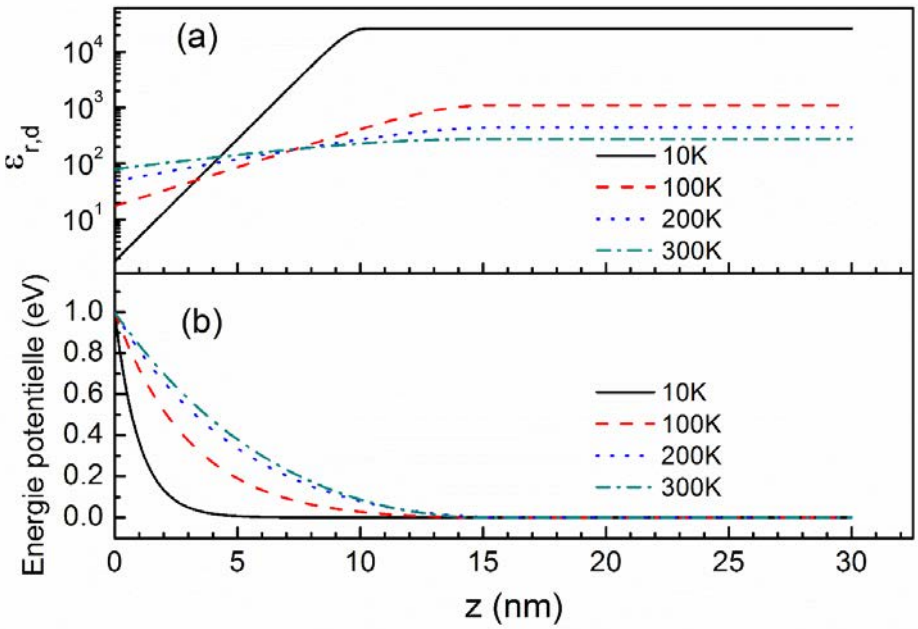

Figure V-4 : (a) Permittivité diélectrique relative différentielle à différentes températures calculée dans du $SrTiO_3$ dopé n avec $N_D = 1.10^{20}$/cm³ et une courbure de bande $E_{bb} = 1{,}0$ eV (b) Profils de la bande de conduction calculés à différentes températures.

Pour une surface nue, une courbure de bande vers le haut signifie qu'une charge négative siège en surface. Connaissant le champ électrique à proximité de la surface (dans le $SrTiO_3$) il est possible de remonter à la densité surfacique des états chargés à la surface (N_{SS}), en utilisant la loi de Gauss[18]. Il est important de remarquer ici que c'est bien la permittivité diélectrique relative ε_r qui est utilisée et non la permittivité diélectrique relative différentielle $\varepsilon_{r,d}$:

$$E(z=0) = -\left(\frac{dV}{dz}\right)_{z=0} = \frac{-qN_{SS}}{\varepsilon_0\varepsilon_r(z=0)} \tag{68}$$

Avec[19]

$$\varepsilon_r(E) = \frac{1}{E}\int_0^E \varepsilon_{r,d}(E')dE' = \frac{1}{E}\int_0^E \frac{b}{\sqrt{a+E'^2}}dE' = \frac{b}{E}\operatorname{arcsinh}\left[\frac{E}{\sqrt{a}}\right] \tag{69}$$

Les surfaces de semi-conducteurs sans défauts sont très rares. Ces surfaces sont en général préparées dans des conditions particulières : elles peuvent s'obtenir par clivage ou par le biais d'une passivation par l'intermédiaire d'un traitement chimique et/ou thermique. Dans notre cas nous n'avons pas pris de précaution particulière pour passiver les surfaces de $SrTiO_3$ si bien qu'à l'issu de notre protocole expérimental les surfaces présentaient, dans la plupart des cas, une courbure de bande vers le haut montrant que des charges (négatives) étaient présentes à la surface. Ces charges peuvent être reliées à la présence de défauts tels que des bords de marche, des lacunes, des impuretés ou encore des états de surface propres aux reconstructions de surfaces de $SrTiO_3$. L'étude spécifique de ces états avant le dépôt de fer dépasse le cadre de notre étude. De plus, étant en présence d'un semi-conducteur à grande bande interdite, nous pensons que les effets de photovoltage sont présents dans les mesures de photoémission.

V.2.4 Régime d'accumulation

En régime d'accumulation, l'équation de Poisson devient :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -q\frac{N_D - n(z)}{\varepsilon_0\varepsilon_{r,d}(E)} \tag{70}$$

Ici $n(z)$ correspond à la densité de porteurs en z (ici les électrons) dans la bande de conduction. On négligera la présence de porteurs minoritaires (leur densité est considérablement plus faible que celle de N_D ou de $n(z)$). Dans ce deuxième cas, la résolution se fait de manière numérique.

La densité électronique dans la bande de conduction $n(z)$ se détermine sur la base du modèle MLDA, comme nous allons le voir dans la partie suivante. Le potentiel électrique V(z) doit aussi satisfaire des conditions limites :

[18] Pour appliquer la loi de gauss, on partira de l'équation (46) : $\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = \rho \Leftrightarrow \vec{\nabla}(\varepsilon_r\varepsilon_0\overrightarrow{E}) = \rho$.

[19] Une forme équivalente à cette relation est $\varepsilon_r = \frac{b}{E}\left(-\frac{\ln a}{2} + \ln\left(E + \sqrt{a+E^2}\right)\right)$

$$V(z) \to 0 \text{ pour } z \to +\infty \tag{71}$$

Cela assure la neutralité de charge en volume. En surface la condition est la suivante :

$$-qV(z=0) = E_{bb} \tag{72}$$

Pour une courbure de bande vers le bas $E_{bb} < 0$.

V.3 Théorie de l'Approximation Locale de la Densité Modifiée (MLDA)

V.3.1 Le modèle MLDA

Nous allons maintenant discuter du profil de bande de conduction et de la concentration de porteurs dans la couche d'accumulation d'électrons que nous avons calculés en résolvant numériquement l'équation de Poisson unidimensionnelle dans l'approximation locale de la densité modifiée MLDA (*Modified Local Density Approximation*) [162,163], parfois aussi appelée MTFA, pour *Modified Thomas Fermi Approximation* (par exemple dans la référence [165]) en considérant les bandes paraboliques et l'anisotropie de la masse effective pour les électrons dans la bande de conduction de $SrTiO_3$. Les simulations conduites dans le cadre de cette approximation donnent des résultats similaires à ceux obtenus par des résolutions auto-cohérentes des équations de Poisson et de Schrödinger [161] mais elles nécessitent beaucoup moins de ressources et de temps de calcul. Le profil de la bande de conduction obtenu grâce à nos simulations nous permettra d'analyser le déplacement d'énergie du niveau de cœur Sr3d induit par le dépôt de métal au début de la croissance.

L'approche MLDA est dérivée de l'approximation locale de la densité (LDA). L'approche LDA n'est pas valable lorsque le potentiel présente d'importantes variations spatiales comme celles rencontrées en présence d'une surface (en z = 0). Paasch *et al.* [162,163] proposent alors une approche pour obtenir la densité de porteurs dans la couche d'accumulation en utilisant l'approximation locale de la densité dans laquelle est prise en compte la réflexion quantique des ondes à la surface. En particulier, les valeurs des fonctions d'onde sont choisies nulles à et au-dessus de la surface.

Dans cette approche la densité électronique dans la bande de conduction pour une seule bande (pour un nombre de vallées $n_v = 1$) considérée comme parabolique et ayant des masses effectives suivant les principaux axes cristallographiques d'un réseau cubique m_x, m_y et m_z est [163] :

$$n(z) = \frac{2N_c^*}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_{V_c}^{\infty} \frac{d\varepsilon\left(\varepsilon - V_c(z)\right)^{1/2}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - E_F}{k_B T}\right) + 1} \cdot \left\{1 - j_0\left[\frac{2z(\varepsilon - V_c)^{1/2}}{L_c (k_B T)^{1/2}}\right]\right\} \tag{73}$$

Avec ε l'énergie, V_C le bas de bande de conduction, k_B la constante de Boltzmann, T la température, E_F le niveau de Fermi et j_0 une fonction de Bessel sphérique, soit $j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$. N_C^* est une densité effective d'états dans la bande de conduction :

$$N_c^* = \frac{n_v}{T^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2m_1m_2m_3}{\hbar^2}}(k_BT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2} \tag{74}$$

Avec n_v le nombre de vallées, et dans notre cas $m_1m_2m_3 = m_xm_ym_z \quad \forall\, n_v$ et $\hbar$ la constante de Planck réduite. L_C décrit la portée de l'influence des corrections d'interface, et pour $n_v = 1$ est donnée par :

$$L_c = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2k_BT}\cdot\frac{1}{m_z}} \tag{75}$$

Le premier terme dans l'intégrale de la relation (73) correspond à ce que l'on aurait dans l'approche usuelle LDA alors que le terme qui apparaît dans l'accolade décrit la correction relative à l'approche MLDA due à la présence de la surface. La fonction de Bessel j_0 dans l'accolade donne le caractère oscillant de la densité d'états locale proche de la surface. Ce terme s'annule pour z = 0. Dans l'approche usuelle la densité électronique à la surface est non nulle ce qui n'est pas le cas avec l'approche MLDA. Les oscillations de la densité d'états à proximité de la surface sont une conséquence des interférences entre les ondes incidentes et les ondes réfléchies sur la marche de potentiel de surface. L'argument de la fonction de Bessel contient aussi une longueur caractéristique L_C qui correspond à une constante près à la longueur d'onde thermique de De Broglie avec la masse effective suivant Oz. Dans notre approche nous n'avons pas tenu compte de la non-parabolicité des bandes en raison du fait que le $SrTiO_3$ présente une valeur de bande interdite importante et que dans ce cas la correction est très faible [164].

L'approche MLDA reproduit très bien les résultats obtenus dans le cadre d'un calcul exact[20] [162] :

La Figure V-5 représente la densité d'états électroniques pour trois valeurs propres de l'énergie ε_1, ε_4 et ε_{12} dans un puits de potentiel triangulaire. Le résultat exact est comparé aux résultats obtenus avec la LDA et MLDA [162]. La MLDA montre des résultats bien plus proches du résultat exact, et en particulier parvient à ramener la densité d'états en z = 0 à une densité nulle, contrairement à la LDA.

[20] La solution exacte a été utilisée pour un puits de potentiel de forme triangulaire pour lequel les solutions de l'équation de Schrödinger sont analytiques.

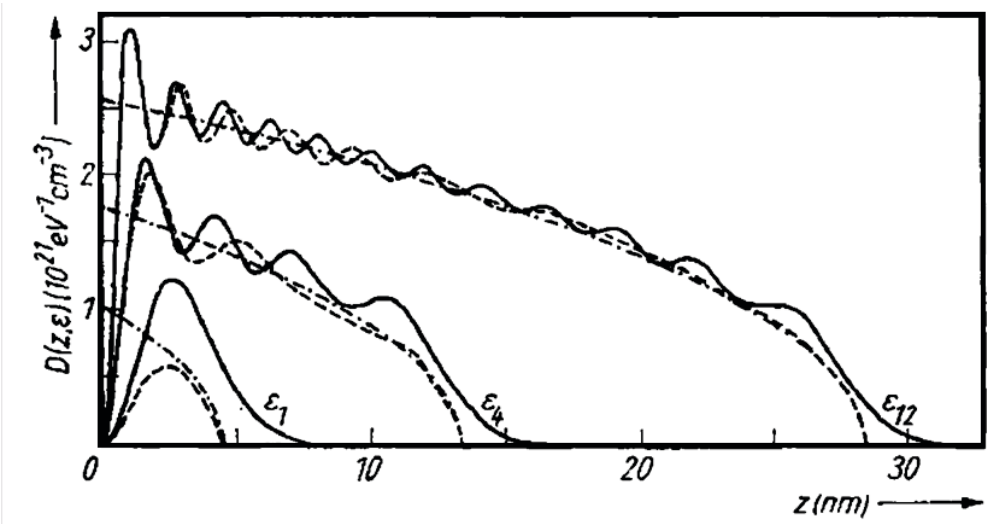

Figure V-5 : Figure extraite de [162] montrant les résultats de calculs de la densité d'états électroniques pour trois niveaux d'énergies correspondant aux valeurs propres ε_1, ε_4 et ε_{12} dans un puits de potentiel triangulaire en fonction de la distance pour la solution exacte (———) la résolution en LDA (—.—.—) et en MLDA(- - -).

Intéressons-nous maintenant plus en détail à la structure électronique du $SrTiO_3$ (cf. Figure V-6(a)[21]). Dans le $SrTiO_3$ cubique massif, le bas de la bande de conduction au point Γ provient principalement des orbitales Ti 3d-t_{2g} triplement dégénérées (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) [173]. Les masses effectives des électrons des bandes d_{xy} d_{yz} et d_{xz} sont anisotropes, dépendant des directions cristallographiques (cf. Figure V-6(b)).

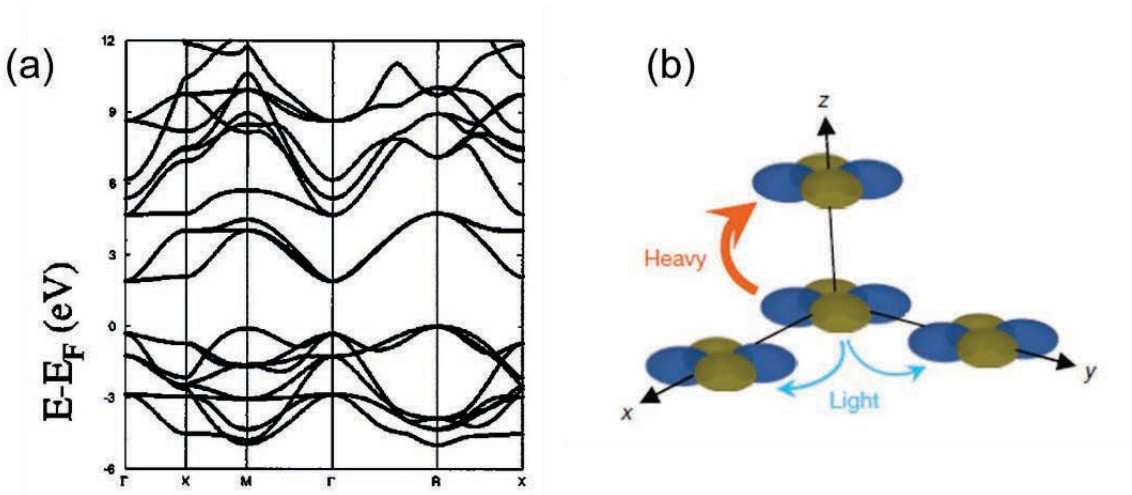

Figure V-6 : (a) Structure de bandes calculée dans la référence [31] obtenue via des calculs *ab-initio* dans l'Approximation Locale de la Densité (b) Figure extraite de [159] montrant des orbitales Ti3d du $SrTiO_3$ ici dans le cas des orbitales d_{xy}. Le recouvrement de ces orbitales est plus important dans les directions Ox et Oy que dans la direction Oz, la masse effective est alors plus faible.

[21] Il faut noter que la méthode de calcul utilisée pour obtenir cette figure sous-estime la valeur de la bande interdite.

La Figure V-6(b) représente les orbitales Ti3d t_{2g} du $SrTiO_3$ dans le cas des orbitales d_{xy}. L'axe z correspond à la direction [001] perpendiculaire à la surface de l'échantillon et les axes x et y sont respectivement dans les directions [100] et [010] du cristal $SrTiO_3$ (nous continuerons par la suite d'utiliser ce repère). La fonction d'onde des électrons d_{xy} s'étend principalement dans le plan xy, le recouvrement des orbitales d'un site d'un ion Ti à un autre est donc plus important dans ce plan que dans le plan le long de la direction z. Par conséquent, la masse effective des électrons des orbitales d_{xy} est anisotrope. Les masses effectives des électrons seront légères le long des directions x et y et lourdes dans la direction z [160]. Un raisonnement similaire est applicable pour les électrons des orbitales d_{yz} et d_{xz}. C'est pourquoi on observe deux dispersions différentes dans la direction Γ−X sur la Figure V-6(a). Nous avons donc inclus le caractère anisotrope des masses effectives des électrons en utilisant les valeurs prises dans les références [158–160], résumées dans le Tableau V-1 ci-dessous. Dans le modèle MLDA, on peut introduire ce caractère, comme cela a été proposé dans la référence [163].

	m_x^*/m_e	m_y^*/m_e	m_z^*/m_e
d_{xy}	0,7	0,7	14
d_{yz}	14	0,7	0,7
d_{xz}	0,7	14	0,7

Tableau V-1 : Masses effectives relatives m^*/m_e des bandes Ti3d du $SrTiO_3$ pour les orbitales d_{xy} d_{yz} et d_{xz}. m_x^*, m_y^* et m_z^* correspondent respectivement aux masses effectives dans les directions x, y et z. Ces valeurs proviennent des références [158–160].

La densité d'états électroniques dans la bande de conduction $n(z)$ prend alors la forme suivante :

$$n(z) = \frac{2N_c^*}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \int_{V_c}^{\infty} \frac{d\varepsilon\big(\varepsilon - V_c(z)\big)^{1/2}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - E_F}{k_B T}\right) + 1} \cdot \left\{\left(1 - j_0\left[\frac{2z(\varepsilon - V_c)^{1/2}}{L_{c,H}(k_B T)^{1/2}}\right]\right) + 2\left(1 - j_0\left[\frac{2z(\varepsilon - V_c)^{1/2}}{L_{c,L}(k_B T)^{1/2}}\right]\right)\right\} \tag{76}$$

Avec :

$$L_{c,H} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2k_B T} \cdot \frac{1}{m_H}} \qquad m_H = 14\, m_e$$

$$L_{c,L} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2k_B T} \cdot \frac{1}{m_L}} \qquad m_L = 0{,}7\, m_e$$

Avec m_H correspondant à la masse effective lourde des électrons et m_L à la masse effective légère. La relation pour calculer la densité de porteurs a la même forme que celle donnée pour une seule bande parabolique. On tient compte des différentes bandes à travers les termes correctifs dans l'accolade. La bande d_{xy} a une masse effective suivant la direction z « lourde » alors que les bandes d_{xz} et d_{yz} ont un masse effective suivant la direction z « légère ».

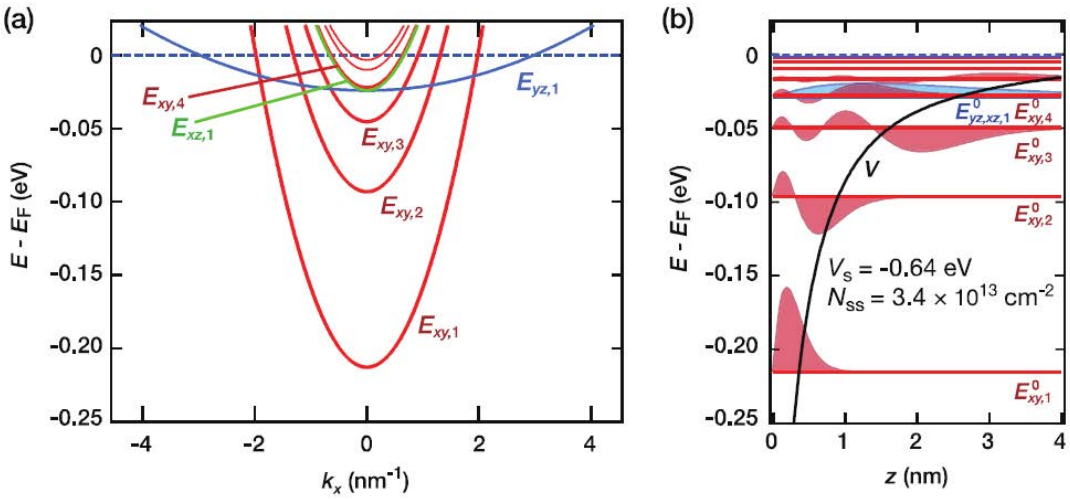

Figure V-7 : Figure extraite de [160] montrant les résultats de calculs pour une couche d'accumulation à la surface d'un substrat de $SrTiO_3$(001) pour $T = 25$ K. (a) Dispersion des bandes dans la direction k_x pour les orbitales d_{xy} (rouge), d_{yz} (bleu) et d_{xz} (vert). (b) Diagramme de bandes d'énergie montrant la variation du bas de bande de conduction en fonction de la distance à l'interface z (courbe noire), ainsi que les fonctions propres des orbitales d_{xy} (courbe rouge pleine) et d_{xz} (courbe bleue pleine).

La Figure V-7 donne un exemple de profil de bande à proximité de la surface de $SrTiO_3$ ainsi que la dispersion des bandes parallèlement à la surface. Les courbes sont tirées de la littérature [160] et ont été obtenues par la résolution auto-cohérente des équations de Poisson-Schrödinger dans l'approximation des masses effectives anisotropes et en tenant compte de la dépendance en champ électrique de la permittivité diélectrique différentielle du $SrTiO_3$. La Figure V-7(b) montre un potentiel de confinement calculé pour un potentiel de surface de 0,64 V. Le puits de potentiel est suffisamment étroit et profond pour que la quantification des niveaux soit observée. On peut remarquer que les sous-niveaux les plus proches du bas de bande de conduction sont de type d_{xy} qui sont les premiers états remplis. Cela peut se comprendre facilement car la masse effective des électrons dans cette bande suivant z (direction de confinement) est la plus élevée (14 m_e). En ce qui concerne les électrons dans les sous-niveaux de type d_{yz} et d_{xz}, leur masse effective selon la direction de confinement est beaucoup plus faible (0,7 m_e). Il en résulte des énergies de confinement beaucoup plus élevées (par rapport au bas de bande de conduction) pour les électrons occupant ces niveaux que pour les électrons occupant les orbitales de type d_{xy}. L'une des conséquences de cette hiérarchie dans l'occupation des bandes est que le profil de la bande de conduction près de la surface va être principalement gouverné (nous l'avons constaté à travers les simulations MLDA) par les propriétés des bandes d_{xy}.

Sur la Figure V-7(a) sont présentées les dispersions des bandes parallèlement à la surface de $SrTiO_3$(001) dans la direction [100]. Les bandes d_{xy} montrent des dispersions beaucoup plus marquée que les bandes d_{yz}. Cela traduit le fait que la masse effective suivant la direction [100] pour les bandes d_{xy} qui est de 0,7 m_e est beaucoup plus faible que celle pour les électrons dans les bandes d_{yz} dans cette même direction qui est de 14 m_e.

V.3.2 Résultats des simulations MLDA

Nous allons présenter ici les résultats de nos simulations réalisées (à température ambiante) dans l'approche MLDA pour différentes courbures de bandes E_{bb} dans lesquelles nous avons tenu compte des propriétés diélectriques du $SrTiO_3$. L'intérêt de cette approche c'est qu'elle permet d'obtenir des résultats nécessitant peu de ressources informatiques (une simulation dure 1 à 2h sur un ordinateur de bureau) comparée aux méthodes telles que celles basées sur la résolution des équations de Poisson-Schrödinger par exemple, ce qui nous offre un cadre de choix pour explorer un grand nombre de situations.

L'équation de Poisson est résolue de manière auto-cohérente pour une « plaque » (c'est-à-dire un système considéré infini dans les directions x et y et délimité dans la direction z) de $SrTiO_3$ de 10 nm d'épaisseur, en utilisant une grille de 300 points espacés de manière régulière, et en fixant le potentiel à une valeur préalablement choisie à la surface (cette valeur correspond à la courbure de bande à la surface) et à 0 V de l'autre côté de la « plaque ». La courbure de bande vers le bas E_{bb} constitue par conséquent un paramètre d'entrée dans nos simulations. La densité de charge à la surface du semi-conducteur peut donc être calculée en utilisant la relation suivante :

$$Q_{SS} = \varepsilon_0 \varepsilon_r (z = 0) E(z = 0) \tag{77}$$

La densité d'états de surface donneurs chargés une fois N_{SS} qui provoque la courbure de bande vers le bas est obtenue par la relation suivante :

$$Q_{SS} = q N_{SS} \tag{78}$$

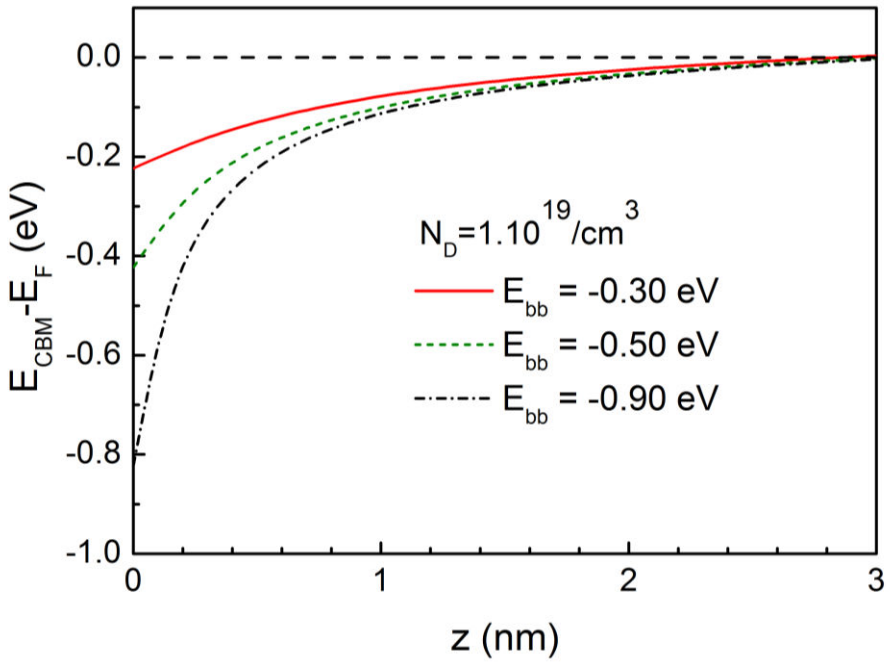

Figure V-8 : Profil de la bande de conduction du $SrTiO_3$ calculé dans la direction z normale à la surface à température ambiante pour une concentration de dopants de $1.10^{19}/cm^3$ en utilisant le modèle MLDA pour différentes valeurs de E_{bb}.

La Figure V-8 montre les profils de bande de conduction calculés dans la région proche de la surface pour $N_D = 1.10^{19}/cm^3$ à température ambiante et pour une courbure de bande de conduction vers le bas de −0,30, −0,50 et −0,90 eV. L'énergie de référence est le niveau de Fermi, situé ~0,08 eV en dessous du bas de bande de conduction dans le volume. La courbure de bande vers le bas se fait ici sur une très courte distance, conduisant à la formation d'un puits quantique étroit dans lequel les électrons s'accumulent.

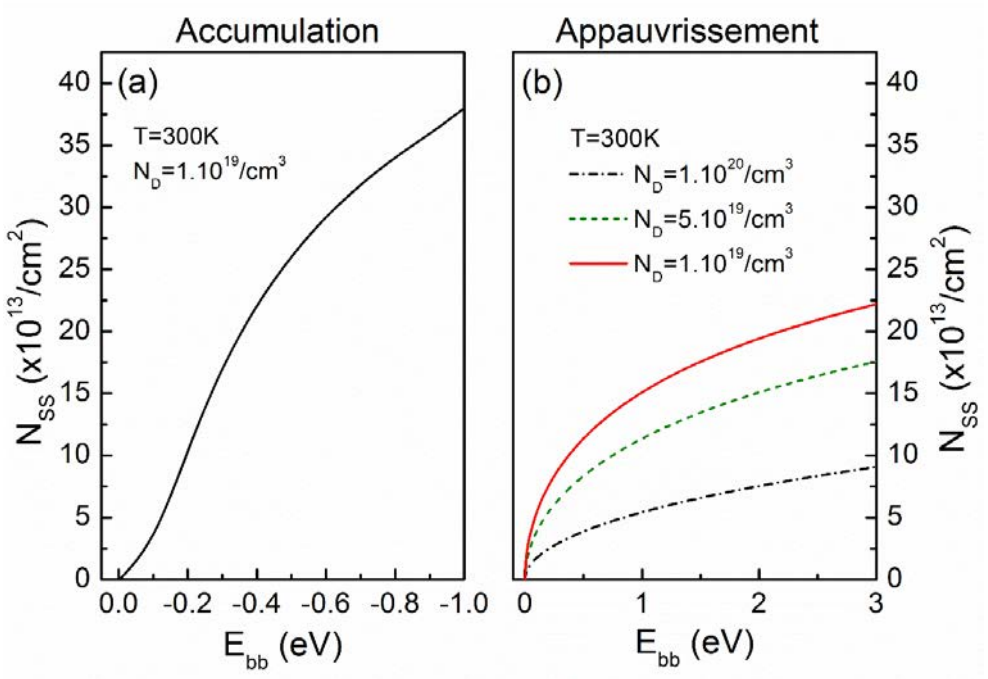

Figure V-9 : Densité d'états de surface N_{SS} extraite de différentes simulations à température ambiante en utilisant la relation (68). (a) En régime d'accumulation, pour une concentration de dopants $N_D = 1.10^{19}/cm^3$, avec des calculs effectués dans le modèle MLDA. (b) En régime d'appauvrissement à température ambiante, pour trois concentrations de dopants différentes. Ici la densité d'état est calculée de manière analytique.

Comme nous l'avons mentionné auparavant il est possible d'extraire la densité d'états de surface à partir du profil de bande et des relations (58) et (78). Nous avons représenté dans la Figure V-9(a) la densité d'états de surface N_{SS} en fonction de la courbure de bande déduite de nos simulations pour un dopage $N_D = 1.10^{19}/cm^3$ à une température T = 300 K, pour une courbure de bande vers le bas, c'est à dire en présence d'une couche d'accumulation en surface. Ces états sont chargés positivement et nous supposons qu'ils sont liés à la présence de lacunes d'oxygène à la surface. On observe que la courbe est monotone. D'après ces simulations, pour $N_{SS} = 2.10^{14}/cm^2$, la courbure de bande (vers le bas) est de 0,4 eV. Une variation de 30% autour de cette concentration entraîne une variation typique de ~0,15 eV de la courbure de bande. La Figure V-9(b) représente la densité d'états de surface N_{SS} obtenue de manière analytique, en fonction de la courbure de bande lorsque celle-ci est positive (vers le haut) pour trois concentrations de dopants différentes. Lorsque E_{bb} est supérieur à 0, il est nécessaire que les états soient chargés négativement. On pourra rappeler ici que lorsqu'une courbure de bande vers le haut est observée expérimentalement sur une surface propre de $SrTiO_3$, des états chargés négativement doivent être présents à la surface de l'échantillon.

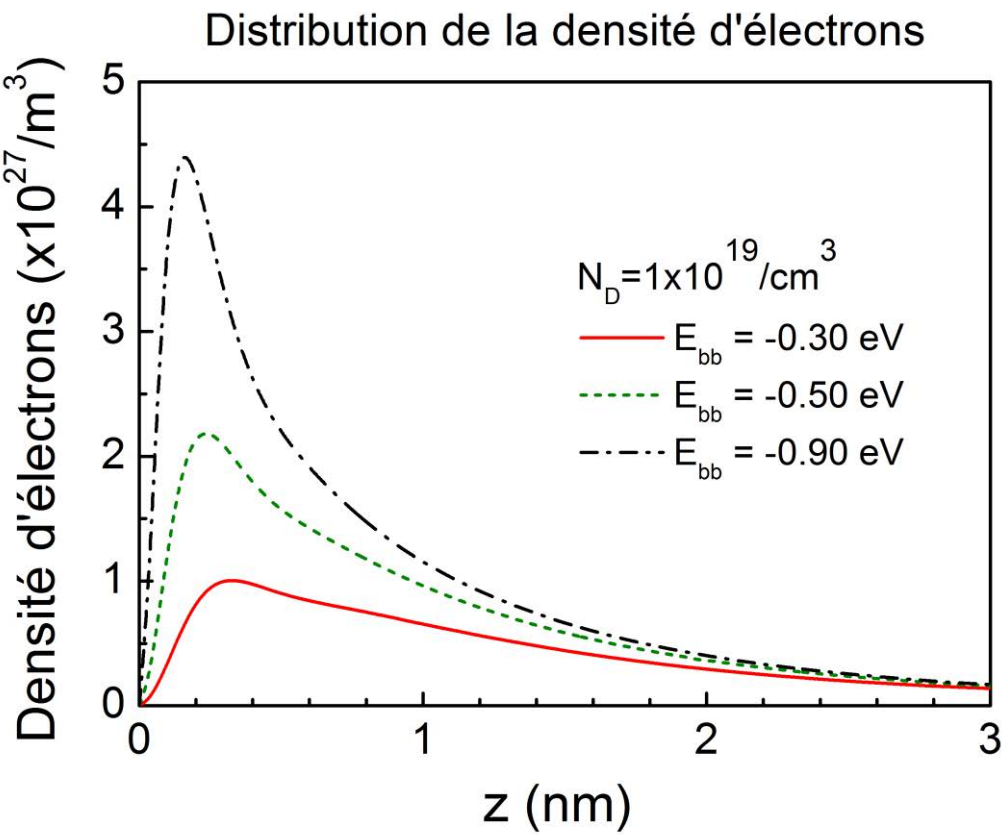

Figure V-10 : Distribution de la densité d'électrons correspondant aux diagrammes de bandes d'énergie montrés sur la Figure V-8.

La présence d'une courbure de bande vers le bas conduit à la formation d'un puits quantique étroit perpendiculaire à la surface de l'échantillon dans lequel les électrons peuvent s'accumuler. Le maximum de la distribution de densité électronique, localisé ~0,3 nm sous la surface, augmente avec la courbure de bande (Figure V-10). Nos simulations donnent des résultats similaires à ceux obtenus par d'autres groupes. Les dimensions du puits de potentiel sont favorables à l'apparition d'états discrets. Pour déterminer les caractéristiques de ces états il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger avec le potentiel que nous avons obtenu à travers la résolution numérique de l'équation de Poisson. Cela se fait via une représentation en série de Fourier des fonctions d'onde [165] :

$$\psi_{\boldsymbol{k}||,j}(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{l}} a_{\nu}^{\boldsymbol{k}||,j} \sin\left(\frac{\nu\pi}{l} z\right) \tag{79}$$

Nous ne le ferons pas ici car cela dépasse le cadre de notre étude. En particulier nous n'avons pas réalisé de mesure ARUPS. D'autres groupes se sont intéressés à la détermination des niveaux de confinement en confrontant les résultats expérimentaux aux calculs (par exemple dans les références [158,160]). L'accord est en général très satisfaisant.

V.4 Inhomogénéités de potentiel de surface

Nous observons que la variation du potentiel s'étend sur une profondeur (~ 2 nm) comparable à celle sondée par XPS. Les spectres du niveau de cœur Sr3d doivent donc être la somme des spectres des niveaux de cœur des ions Sr à différentes profondeurs sous la surface, mais décalés en énergie d'un plan SrO à l'autre en raison de la courbure de bande (comme illustré Figure V-11 ci-après). L'intensité de chaque contribution est pondérée par un terme d'amortissement exponentiel qui prend en compte l'atténuation de l'intensité de photoémission dans le solide. Pour simuler le spectre du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$, nous avons utilisé une couche de 10 nm de $SrTiO_3$(001) avec une terminaison TiO_2 recouverte d'1 MC de fer, en considérant une courbure de bande allant de 0,0 eV à 1,0 eV. Les photoélectrons provenant de ce niveau de cœur ont, pour une énergie cinétique de 1,12 keV, une longueur effective d'atténuation de 1,4 nm dans le fer et de 2,0 nm dans le $SrTiO_3$. La modulation de l'intensité causée par l'effet de diffraction des photoélectrons a ici été négligée. Nous avons utilisé une raie de forme Lorentzienne[22] avec une largeur à mi-hauteur Γ = 1,0 eV pour modéliser le spectre d'émission de chaque ion Sr. Le spectre résultant a une forme proche d'un pic Lorentzien ayant une largeur à mi-hauteur proche de 1,0 eV. Ce spectre est ajusté avec une raie de forme Lorentzienne pour obtenir la position du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$.

La Figure V-11(a) représente les spectres simulés du $Sr3d_{5/2}$ à la surface du $SrTiO_3$ pour une courbure de bande $E_{bb} = -0{,}9$ eV, en émission normale et rasante avec deux largeurs à mi-hauteur Γ différentes. Le profil du bas de bande de conduction CBM calculé pour cette courbure de bande est représenté Figure V-11(b) (pour des raisons de clarté le profil n'est donné que sur 2,5 nm). Les flèches bleues représentent la position en énergie correspondant au photoélectron émis par un ion strontium d'un plan SrO à la position z. Lorsque les spectres du $Sr3d_{5/2}$ sont simulés en prenant une largeur à mi-hauteur de 0,05 eV on distingue les contributions des plans proches de l'interface, et en particulier la contribution du premier plan SrO. Pour une largeur Γ = 1,0 eV les contributions des différents plans ne sont plus distinguables, et la courbe résultante a une forme très proche d'une fonction Lorentzienne de largeur proche de 1,0 eV. La position du centre du pic en émission normale se trouve à une plus faible énergie de liaison (*i.e.* à une plus forte énergie cinétique) qu'en émission rasante. Ce décalage dépend de la valeur de E_{bb}.

[22] $f(E) = \frac{\Gamma}{2\pi}\frac{1}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (E-E_0)^2}$, avec E_0 le centre du pic et Γ la largeur à mi-hauteur.

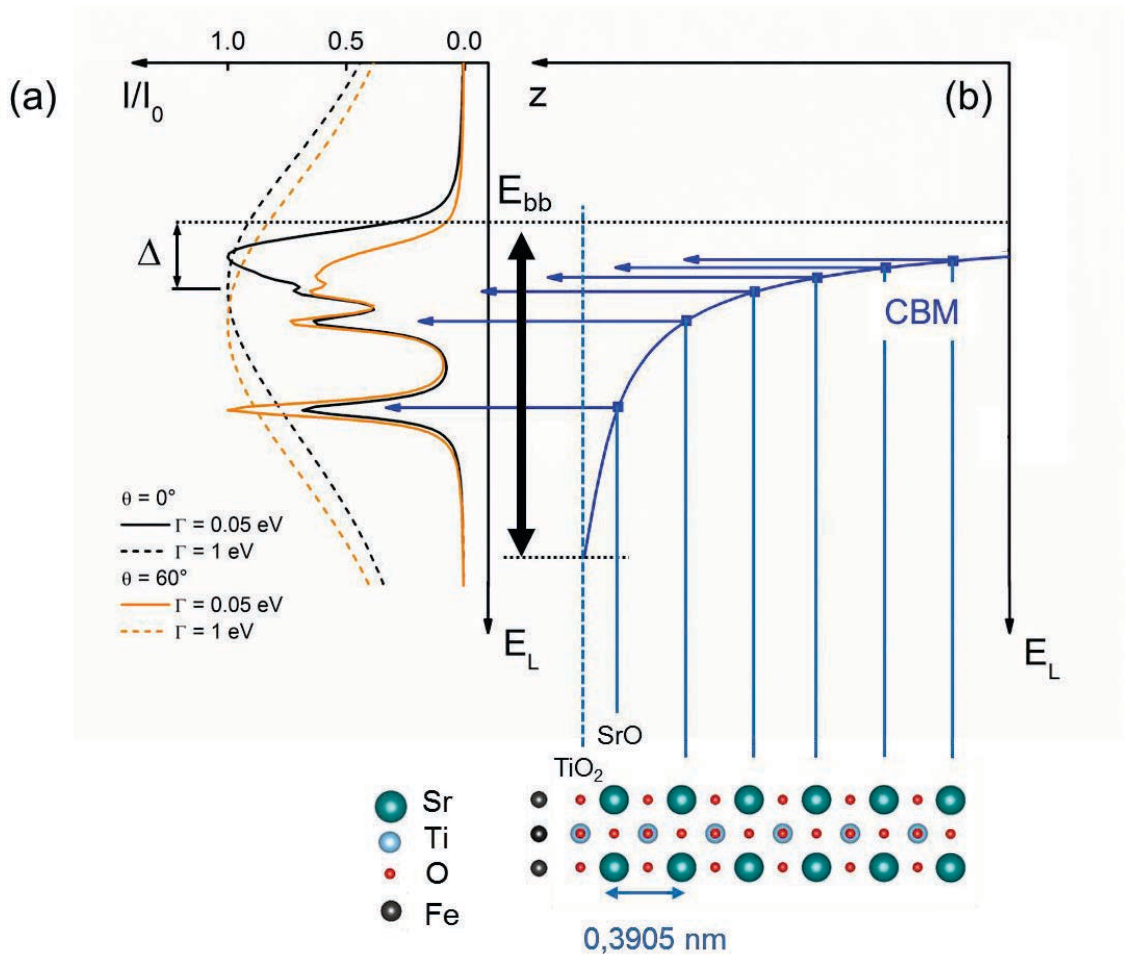

Figure V-11 : (a) Spectres de photoélectrons du Sr3d$_{5/2}$ simulés à deux angles d'émission θ. Chaque plan contenant du Sr donne une contribution donnée par une fonction Lorentzienne de largeur Γ (deux largeurs différentes ont été utilisées) (b) Profil du bas de bande de conduction utilisé pour simuler les spectres, pour lequel $E_{bb} = -0{,}9$ eV. En abscisse est représenté l'intensité normalisée, et en ordonnée l'énergie de liaison E_L.

Considérons la grandeur Δ, correspondant à la variation de l'énergie cinétique des photoélectrons du niveau de cœur Sr3d$_{5/2}$ par rapport à la situation où le $SrTiO_3$ est en bandes plates ($E_{bb} = 0$ eV). Une valeur de Δ négative correspond à une courbure de bande vers le bas (cf. schémas de la Figure V-12).

La Figure V-12 montre la valeur de Δ calculée en fonction de la courbure de bande vers le bas pour les photoélectrons du niveau de cœur Sr3d$_{5/2}$ en émission normale et rasante. La valeur de Δ mesurée en émission normale après dépôt de 1 MC de fer sur $SrTiO_3$(001) est d'environ −0,2 eV. En se référant aux simulations, cela correspond à une courbure de bande vers le bas de ~ −0,9 eV. Cela devrait conduire à un déplacement du pic en émission rasante de ~0,08 eV (flèche pointillée sur la Figure V-12) vers les plus hautes énergies de liaison. En prenant en compte les différentes sources d'incertitudes de mesure, on peut s'attendre à ce que le déplacement du pic en émission rasante soit supérieur à 0,03 eV. Cependant, nous n'avons détecté aucun déplacement de pic à la sensibilité de nos instruments de mesure (inférieure à

0,01 eV). Nous allons voir que cela peut s'expliquer par la présence d'inhomogénéités de potentiel dans le $SrTiO_3$.

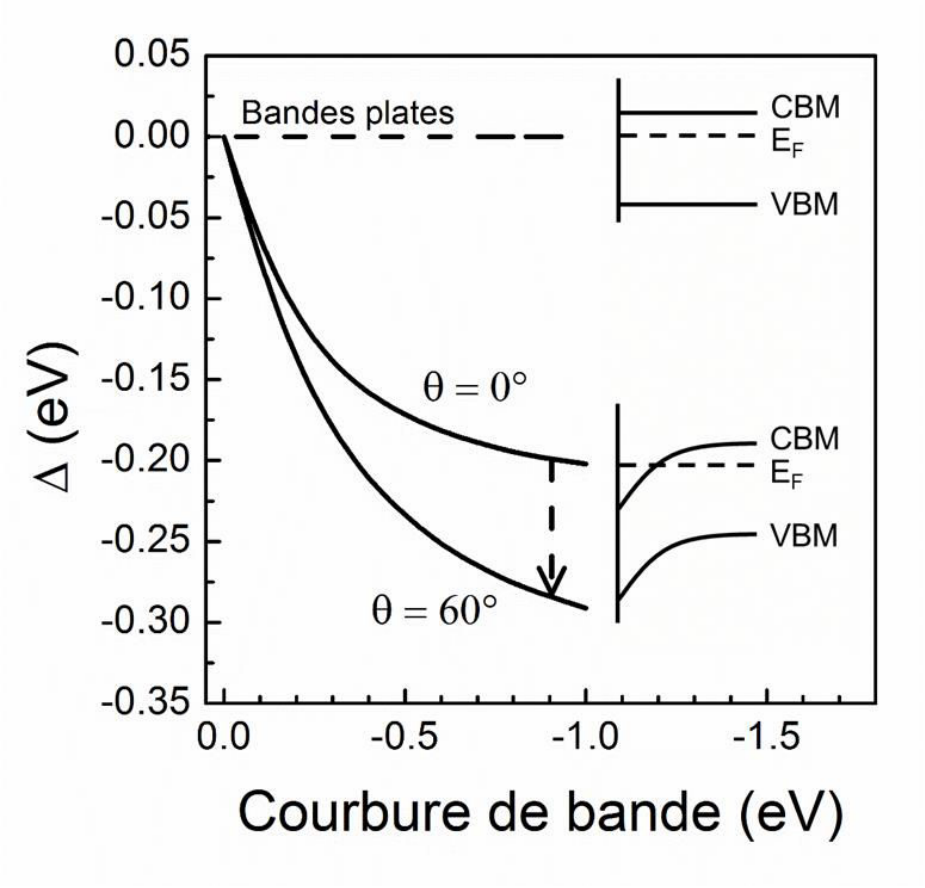

Figure V-12 : Variation de l'énergie cinétique des photoélectrons du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ par rapport à la situation en bandes plates (Δ = 0) en fonction de la courbure de bande vers le bas E_{bb} pour les angles d'émission θ = 0° et θ = 60°. Ces résultats sont obtenus avec les profils de bas de bande de conduction calculés avec le modèle MLDA. Les diagrammes de bandes d'énergie donnant le CBM et le VBM sont schématiquement représentés dans la situation de bandes plates et dans le cas d'une courbure de bande vers le bas. La flèche en pointillée indique le déplacement du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ de 0,08 eV vers les plus faibles énergies cinétiques attendu quand l'angle d'émission θ passe de 0 à 60° pour une courbure de bande (vers le bas) de −0,9 eV.

Nous avons comparé deux situations avec une monocouche de fer en surface : l'une homogène où la monocouche de fer recouvre complètement la surface de $SrTiO_3$ (p = 1) et une autre où le fer ne recouvre que la moitié de la surface (p = 0.5), p correspondant à la proportion de surface couverte. On suppose que sous le fer la courbure de bande est de -0,9 eV et que pour la surface nue la courbure de bande est nulle. Les résultats de nos simulations sont donnés dans la Figure V-13. On observe que le décalage entre le pic obtenu en émission normale et celui obtenu en émission rasante devient alors plus faible (inférieur à 0,04 eV). Ces simulations simples indiquent que des inhomogénéités latérales de potentiel pourraient être à l'origine de l'absence de décalage en énergie cinétique du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ lorsque l'angle de collection des photoélectrons passe de 0 à 60°.

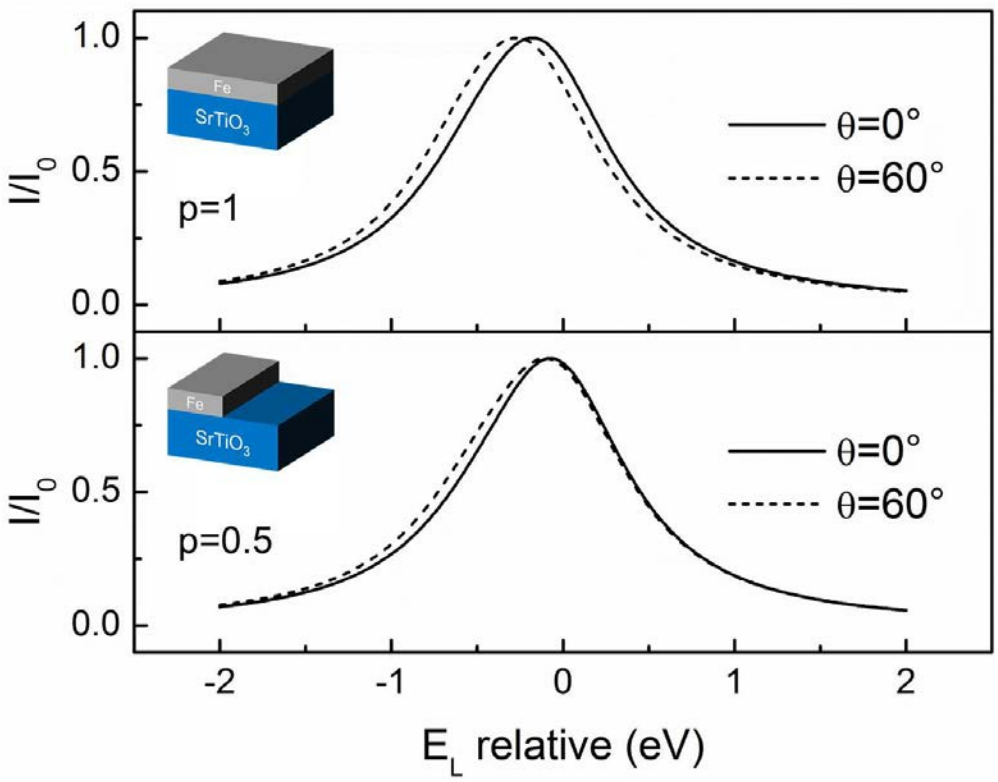

Figure V-13 : Intensité normalisée des pics simulés du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ en émission normale et rasante, l'échelle des abscisses correspondant à une énergie de liaison relative à la situation où toute la surface est en bandes plates ($E_L = 0$). (a) dans une situation où la surface en entièrement recouverte par le film de fer (p = 1) (b) dans la situation où la moitié de la surface est découverte (p=0.5). La surface couverte à une courbure de bande $E_{bb} = -0{,}9$ eV et la surface découverte est en bandes plates ; p est la proportion de surface couverte.

Dans la Figure V-9(a) on peut voir qu'une variation de N_{SS} de 30% affecte la courbure de bande en surface de ~0,1-0,2 eV. On s'attend donc à ce qu'une variation latérale de N_{SS} crée un potentiel spatialement inhomogène à la surface. Cela peut expliquer l'absence de décalage du spectre du niveau de cœur $Sr3d_{5/2}$ lorsque l'angle de photoémission est modifié. Comme les états relatifs aux lacunes d'oxygène devraient être les types d'états de surface dominants (chargés positivement), nous proposons que les fluctuations latérales de la distribution des lacunes d'oxygène sont les principales responsables de l'inhomogénéité de potentiel à la surface de l'échantillon. Ces inhomogénéités peuvent provenir, par exemple, de la nucléation hétérogène des agrégats de fer sur la surface de $SrTiO_3$(001) au début de la croissance du fer, ou de regroupements de lacunes d'oxygène comme proposé par Dudy *et al.* [174]. La présence de défauts de surface (marches, plis, impuretés, agrégats métalliques ...) peut également affecter la courbure de bande en surface et provoquer des fluctuations du potentiel de surface. A ce stade, nous avons trop peu d'informations sur l'inhomogénéité en surface pour obtenir la forme du potentiel de surface.

Les interfaces $LaAlO_3/SrTiO_3$, qui peuvent accueillir un gaz de porteurs bidimensionnel, présentent des imperfections structurelles interfaciales comme de l'interdiffusion à l'interface, source d'inhomogénéités [175]. Ces défauts peuvent induire des

fluctuations de la distribution des charges fixes à l'interface $LaAlO_3/SrTiO_3$ et générer un paysage de potentiel désordonné. Des études récentes réalisées par STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) sur des structures $LaAlO_3/SrTiO_3$ ont montré que des fluctuations de la densité électronique de 40% avec des longueurs caractéristiques de 5-10 nm apparaissaient à l'interface [176,177] (Figure V-14). Des simulations tridimensionnelles prenant en compte la dépendance au champ électrique et à la température de la permittivité diélectrique différentielle pourraient donner la forme du potentiel.

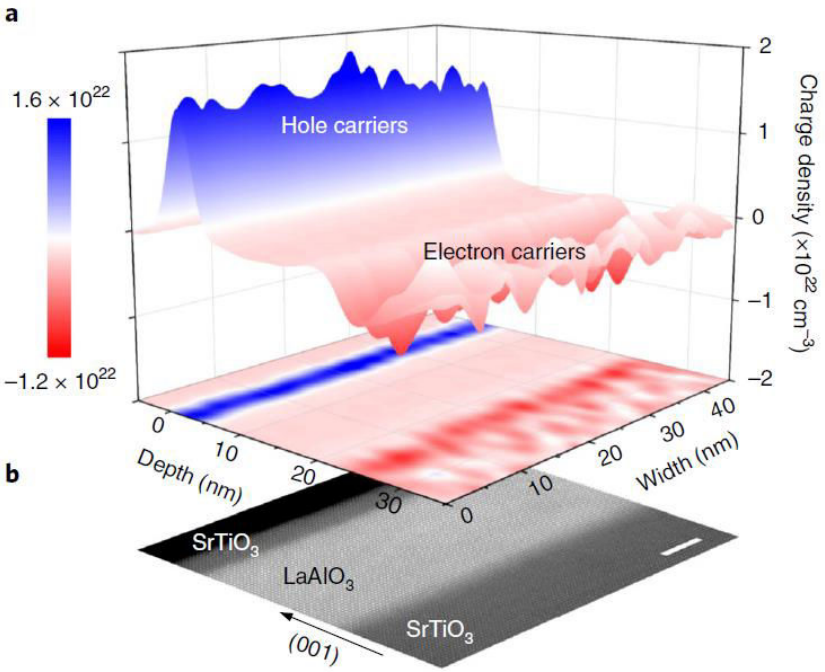

Figure V-14 : Figure extraite de [176] montrant une cartographie de la densité de charges dans une hétérostructure $SrTiO_3/LaAlO_3/SrTiO_3$ obtenue par holographie d'électrons en ligne. L'image du bas représente une image obtenue en STEM-ADF (pour *Annular Dark Field*) de toute l'hétérostructure.

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, en résolvant l'équation de Poisson, déterminé le profil de bande de conduction à proximité de la surface du $SrTiO_3$(001) pour différents régimes (appauvrissement et accumulation). Nous avons observé dans le chapitre précédent que le dépôt de fractions de monocouche de fer sur $SrTiO_3$(001) conduisait à l'apparition d'une couche d'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon. Si en régime d'appauvrissement, il est possible de résoudre l'équation de Poisson dans une approche analytique, en régime d'accumulation la résolution nécessite une approche auto-cohérente. Dans ce chapitre nous nous sommes plus particulièrement intéressés au régime d'accumulation. Afin de décrire de manière satisfaisante les propriétés quantiques des fonctions d'ondes électroniques en surface nous avons utilisé une méthode dérivée de la LDA que nous appelons MLDA, développée par Paasch *et al.* [162,163] qui permet d'annuler la densité d'états locale en surface. Nous avons aussi tenu compte dans l'étude des propriétés diélectriques particulières (à savoir la dépendance de la permittivité diélectrique différentielle

au champ électrique) du $SrTiO_3$ ainsi que du caractère anisotrope de la masse effective des électrons dans la bande de conduction du $SrTiO_3$.

Ces calculs nous ont permis de reconstruire le profil de bande dans le $SrTiO_3$ en fonction du potentiel de surface. A partir de ces calculs il nous a été possible de simuler le spectre de photoélectrons d'un niveau de cœur (ici le $Sr3d_{5/2}$) en prenant en compte la courbure de bande. Confrontant ces résultats de simulations avec les spectres expérimentaux nous trouvons un désaccord, en particulier une absence de décalage des spectres expérimentaux entre émission normale et rasante qui n'est pas reproduite par les simulations. Nous attribuons cela à la présence éventuelle d'une inhomogénéité du potentiel de surface qui n'est pas pris en compte dans notre modèle. Des fluctuations latérales de la distribution de lacunes d'oxygène en surface du $SrTiO_3$ pourraient être responsables de cette inhomogénéité. A ce stade nous disposons de trop peu d'information pour aller au-delà de cette proposition. Afin d'obtenir une meilleur compréhension du rôle des inhomogénéités dans les propriétés électroniques de surface nous avons entrepris de réaliser des simulations 3D du potentiel de surface en présence d'une fluctuation (en amplitude et signe) de la charge fixe en surface en résolvant l'équation de Poisson.

Conclusion et perspectives

Ma thèse a porté sur l'étude détaillée de films minces de fer déposés sur des substrats de $SrTiO_3$(001). L'objectif principal était de comprendre les mécanismes de base qui contrôlent la formation des barrières Schottky métal/$SrTiO_3$ en prenant comme système d'étude la jonction Fe/$SrTiO_3$(001). L'étude basée sur une utilisation intensive de la spectroscopie de photoélectrons complétée d'analyses par XRD, RHEED et AFM nous a permis d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés électroniques et structurales de l'interface Fe/$SrTiO_3$(001) et de décrire de manière fine la formation de la barrière Schottky. Nous avons trouvé que le dépôt de fer conduisait à la formation de lacunes d'oxygène au sein du $SrTiO_3$ et que la présence de ces lacunes (même en faible concentration ~$2.10^{14}/cm^2$) à proximité de l'interface métal/oxyde avait un impact majeur sur les propriétés électroniques de la jonction. Nous avons notamment constaté que le contact Fe/$SrTiO_3$(001)-dopé *n* était de nature ohmique alors qu'en l'absence de lacunes d'oxygène ce contact devrait être redresseur.

Mon travail de thèse a débuté par la mise au point d'un protocole expérimental basé sur des procédés combinant attaque chimique (avec l'acide HF) et recuits (sous atmosphère d'oxygène) pour obtenir une surface de $SrTiO_3$(001) ordonnée, exempte de lacunes d'oxygène et de carbone et de qualité suffisante pour obtenir l'épitaxie du fer (Chapitre II). Nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de travailler sur une surface de $SrTiO_3$(001) terminée par un plan TiO_2. Nous n'avons pu complètement éliminer la présence à la surface d'îlots de SrO. Ces portions de la surface terminées SrO semblent toutefois minoritaires (inférieures à 20% de la surface totale). Les films de fer déposés à température ambiante sur ces surfaces présentent un caractère épitaxial avec une relation d'épitaxie cube sur cube avec une rotation de 45° des cubes. Les films de fer présentent une qualité cristalline satisfaisante (i.e. la « *rocking curve* » est de ~1,0° pour un film de 35 nm d'épaisseur). L'analyse par diffraction de rayons X montre aussi que les films de fer sont quasiment totalement relaxés pour les épaisseurs supérieures à 8 nm. L'étude de la croissance du fer (Chapitre III) montre que le métal recouvre relativement bien la surface et qu'au-delà de ~1,5 nm d'épaisseur l'interface est formée. La réalisation d'une interface continue est essentielle si l'on veut correctement déterminer les propriétés des interfaces métal/oxyde. On peut remarquer ici qu'il nous a été impossible de mesurer par photoémission la hauteur de la barrière Schottky Au/$SrTiO_3$(001) en raison du caractère non-continu des films d'or sur le $SrTiO_3$. La différence de mode croissance entre l'or et le fer est principalement liée à la différence d'enthalpie de formation d'oxyde métallique de ces métaux. Un point important de l'étude c'est que le dépôt de fer conduit à la création de lacunes d'oxygène (~$2.10^{14}/cm^2$) au sein du réseau de $SrTiO_3$ dans les premiers plans sous l'interface Fe/$SrTiO_3$ durant les premiers stades de la croissance (fractions de monocouche de fer).

Nous nous sommes ensuite spécifiquement intéressés aux propriétés électroniques de la jonction Fe/$SrTiO_3$(001) (Chapitre IV). Nous avons relevé à partir d'une analyse des travaux expérimentaux existant de la littérature que pour un métal donné il y avait une grande dispersion des valeurs de barrières Schottky métal/$SrTiO_3$(001). Ce problème de

reproductibilité d'une étude à une autre provient par exemple, de la méthode de fabrication des contacts métalliques (MBE, pulvérisation), des différences de préparation des surfaces ou encore de la qualité du vide pendant le dépôt du métal. En dépit du grand nombre de travaux expérimentaux menés sur ces interfaces il n'y a pas, à notre connaissance, de description satisfaisante sur la formation des barrières Schottky. Mrovec *et al.* [67] ont déterminé à partir d'un calcul *ab initio* la hauteur de barrière Schottky d'interface métaux de transition/$SrTiO_3$(001). Ils dégagent des grandes tendances sur les valeurs de barrière Schottky en fonction de l'électronégativité du métal. Ils constatent notamment que la hauteur de barrière (pour du $SrTiO_3$ de type *n*) se situe typiquement entre 1,0 et 1,3 eV lorsque le travail de sortie du métal varie entre 4,5 (Cr) et 6 eV (Pt). Leurs calculs montrent aussi que la hauteur de barrière dépend peu de la terminaison du $SrTiO_3$ à l'interface.

Nous avons mesuré la hauteur de barrière Schottky de la jonction Fe/$SrTiO_3$(001) dopé *n* par photoémission. La valeur obtenue de ~0,05 eV est très faible, et en désaccord avec les prédictions théoriques. Nous attribuons ce désaccord au fait que l'interface Fe/$SrTiO_3$ est non-abrupte. En effet, le fer s'oxyde avec les atomes d'oxygène provenant du substrat, laissant des lacunes d'oxygène dans le $SrTiO_3$ à l'interface. Ces lacunes d'oxygène se comportent comme des ions donneurs d'électrons, et il a été démontré qu'elles étaient chargées positivement. De ce fait, leur présence va modifier les alignements de bande de l'interface. Plusieurs travaux théoriques ont d'ailleurs montré pour des jonctions Au/$SrTiO_3$ et $SrRuO_3$/$SrTiO_3$ que la présence de lacunes d'oxygène proches de l'interface avait pour effet une réduction significative de la hauteur de barrière Schottky. Les dépôts de métaux réducteurs sur $SrTiO_3$ (réalisés par d'autres groupes) tels que Cr, Ti ou Al montrent également des hauteurs de barrière Schottky faibles.

Enfin, nous avons observé que le dépôt de fractions de monocouche de fer sur le $SrTiO_3$ conduisait à la métallisation de la surface, *i.e.* la bande de conduction du $SrTiO_3$ se situe sous le niveau de Fermi à la surface (Chapitre V). La courbure de bande en surface est reliée à la présence d'états donneurs chargés positivement associés aux lacunes d'oxygène (lesquelles sont générées lors du dépôt du fer). Afin de déterminer le profil de bande dans le substrat nous avons résolu l'équation de Poisson à une dimension, en tenant compte de la couche d'accumulation d'électrons dans le cadre de l'approche MLDA développée par Paasch et Übensee [162–164]. Nous avons introduit dans ce modèle le fait que la permittivité diélectrique du $SrTiO_3$ dépend du champ électrique et de la température et nous avons également pris en compte le caractère anisotrope de la masse effective des électrons dans la bande de conduction du $SrTiO_3$. En confrontant ces calculs avec nos résultats de photoémission, nous en déduisons que le potentiel de surface présente des inhomogénéités spatiales parallèlement à la surface.

Pour aller au-delà des conclusions développées ci-dessus nous pensons que plusieurs aspects doivent être approfondis :

(i) Pour mieux comprendre l'impact des lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques de surface ou d'interface il serait nécessaire de reprendre les analyses XPD en réalisant des calculs avec le code de diffusion multiple MsSpec développé dans notre département. Ceci permettrait notamment d'identifier l'environnement local des atomes de Ti réduit et les

éventuelles modifications structurales de $SrTiO_3$ à proximité de l'interface ou de la surface induites par les lacunes.

(ii) Dans le présent travail nous avons utilisé des résultats théoriques tirés de travaux publiés par d'autres groupes sur des systèmes voisins de Fe/$SrTiO_3$ et l'essentiel de nos conclusions sont issus d'inférence. Nous souhaitons donc réaliser des calculs DFT pour des jonctions Fe/$SrTiO_3$ en tenant compte de la présence de lacunes d'oxygène, isolées ou sous forme d'agrégats. Il pourrait être aussi intéressant de réaliser des calculs de dynamique moléculaire pour obtenir une description plus fine de la formation de l'interface.

(iii) Les inhomogénéités de potentiel de surface semblent apparaître à la surface du $SrTiO_3$ après dépôt de fractions de monocouche de fer. Il serait important de résoudre l'équation de Poisson-Schrödinger pour un système 3D afin d'obtenir une meilleure description du paysage de potentiel.

(iv) Lorsque l'on aborde la notion de couche d'accumulation en surface on soupçonne la présence d'un gaz 2D. Nous avons entrepris des études sur un tel gaz dans la cadre d'une collaboration avec le GEMaC de l'Université de Versailles-Saint Quentin afin de réaliser des mesures de transport à basse température. En outre, des mesures ARUPS en rayonnement synchrotron pourraient également donner des informations précieuses sur les propriétés de cette couche d'accumulation.

(v) Afin d'approfondir notre connaissance sur la formation de l'interface métal/$SrTiO_3$ nous souhaitons considérer d'autres métaux réducteurs tels que le Mg ou l'Al.

Annexe A : Analyse XPS du Fe2p : réalisation des spectres de références d'oxydes de fer

Pour décomposer les spectres expérimentaux du niveau de cœur Fe2p, nous avons utilisé des spectres de référence correspondant à différents degrés d'oxydation du fer. Cette annexe détaille la réalisation de ces spectres de référence.

Nous avons obtenu des spectres de référence pour trois états d'oxydation du fer : le fer métallique, le Fe^{2+} et le Fe^{3+}. Pour ce faire, nous avons réalisé *in-situ* des couches minces de composés purs Fe, FeO et Fe_2O_3 correspondant respectivement aux trois degrés d'oxydation donnés ci-dessus. Ces composés ont été analysés sur notre dispositif expérimental. Le fer métallique est directement obtenu par le dépôt d'une couche épaisse de fer de 10 nm sur un substrat de $SrTiO_3$(001) en environnement ultra-vide. L'oxyde Fe_2O_3 étant le plus riche en oxygène, l'exposition au dioxygène d'une couche de fer métallique a pour effet de l'oxyder sous cette forme (suivant l'épaisseur de fer à oxyder il peut être nécessaire durant l'exposition au dioxygène de porter l'échantillon à une température élevée (500°C) afin d'oxyder l'ensemble du film de fer). L'oxyde FeO nécessite quant à lui un ajustement de la composition en oxygène et donc un travail d'élaboration plus poussé. Pour ces deux références d'oxyde de fer, nous avons réalisé des couches minces d'épaisseur de l'ordre de la monocouche (à la densité du fer métallique), *i.e.* proche de celles étudiées au cours de ce travail de thèse (la présence d'un composé en couche mince pouvant fortement affecter la forme de son spectre, en particulier son fond continu). Pour la suite, les quantités de fer dans les films de référence de FeO et Fe_2O_3 seront données en équivalent MC (1 MC = $1{,}2.10^{15}$ Fe/cm^2).

Nous avons déposé 1 MC de fer sur un substrat de $SrTiO_3$(001), puis nous avons oxydé le film en l'exposant à 1000 L d'O_2 à température ambiante. Le fer forme alors avec l'oxygène une phase Fe_2O_3. Le spectre associé est donné en trait plein en haut de la Figure A-1. À titre de comparaison, la référence de Fe_2O_3 (d'épaisseur non-précisée) réalisée par Gota *et al.* [90] a été tracée en haut de la même figure en tirets. Les deux spectres sont très similaires, cela concerne la position en énergie de liaison des pics $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$, la forme et la position des pics satellites repérés pas des flèches sur la figure. On peut remarquer en revanche que la forme du fond continu vers les énergies de liaison élevées n'est pas rigoureusement identique pour les deux spectres. Cette différence est reliée aux épaisseurs différentes des couches d'oxydes utilisés pour les deux expériences. Pour obtenir la référence de FeO, nous avons repris le film précédent de Fe_2O_3 sur lequel nous avons redéposé du fer pur de manière à réduire l'oxyde Fe_2O_3 en FeO selon la relation suivante :

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3 + \frac{1}{2}Fe \rightarrow \frac{3}{2}FeO \qquad (80)$$

Cette réaction permet d'obtenir une couche de FeO pure à condition de déposer la quantité exacte de fer pour réduire entièrement toute la couche de Fe_2O_3, soit 0,5 MC, deux fois moins que le dépôt initial, pour donner un film de FeO de 1,5 MC d'épaisseur. Le spectre de référence du niveau de cœur Fe2p pour l'oxyde FeO (également d'épaisseur non-précisée) réalisée par Gota *et al.* [90] est représenté en tirets, en bas de la même figure. De la même manière, l'énergie de liaison des pics principaux et la position relative en énergie des pics satellites par rapport aux pics principaux sont identiques.

Un léger déplacement chimique de ~1 eV est visible pour les pics principaux du spectre du niveau de cœur Fe2p lorsque le degré d'oxydation du fer change de 3+ (Fe_2O_3) à 2+ (FeO) [86]. On peut aussi remarquer que lorsque l'état d'oxydation du fer passe de 3+ à 2+ la position des pics satellites se décalent vers des énergies de liaison plus faibles.

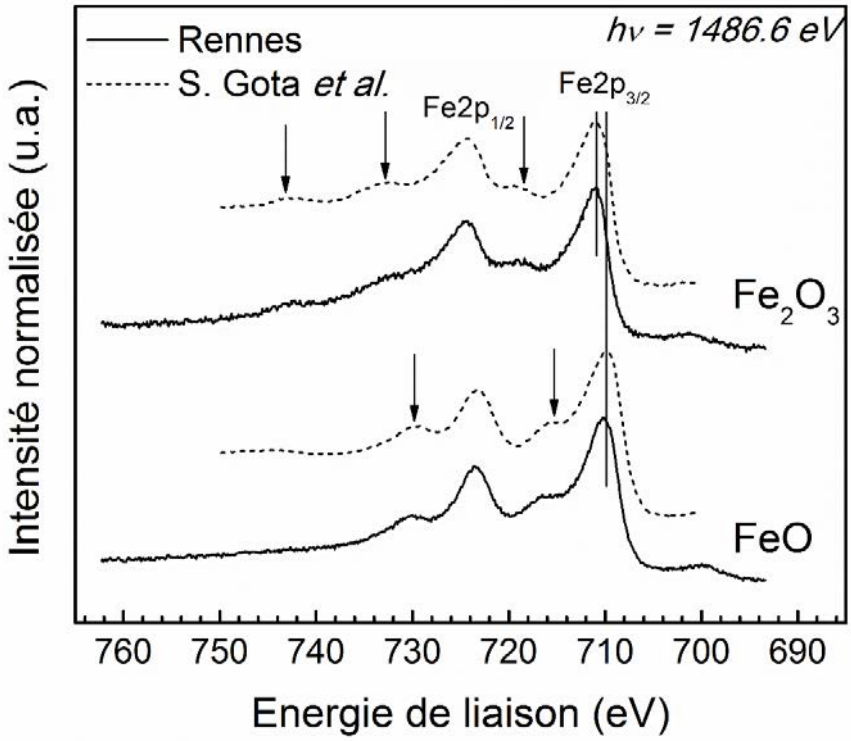

Figure A-1 : Spectres XPS de références normalisés du niveau de cœur Fe2p pris avec la raie d'excitation AlKα pour les oxydes Fe_2O_3 et FeO obtenus au laboratoire, représentés en trait plein. Les spectres XPS des mêmes niveaux de cœur extraits du travail de S. Gota *et al.* [90] sont représentés en pointillé. Les flèches désignent la position des pics satellites. Nos références ont été obtenues en émission normale.

On observe par ailleurs une coexistence des phases FeO et fer métallique lorsque l'on dépose davantage de fer. La Figure A-2 montre le niveau de cœur Fe2p pris après dépôt à température ambiante de 1,5 MC de fer sur le film précédent de FeO contenant la même quantité de fer. Le spectre présente alors une forme complexe résultant de la coexistence de la phase métallique avec une phase d'oxyde. La position des pics satellites et le déplacement chimique observés indiquent que l'oxyde est du FeO, ce qui est confirmé par la décomposition d'excellente qualité du spectre avec les spectres expérimentaux de références des deux composés. De plus, les intensités intégrées des deux composantes sont presque identiques (aux atténuations près) ce qui montre que la quantité de fer métallique est alors équivalente à celle

de FeO. Cela est le cas si l'on suppose que tout le Fe_2O_3 a été réduit en FeO selon la relation (80), on a alors 1,5 MC de fer dans la couche de FeO et 1,5 MC de fer métallique.

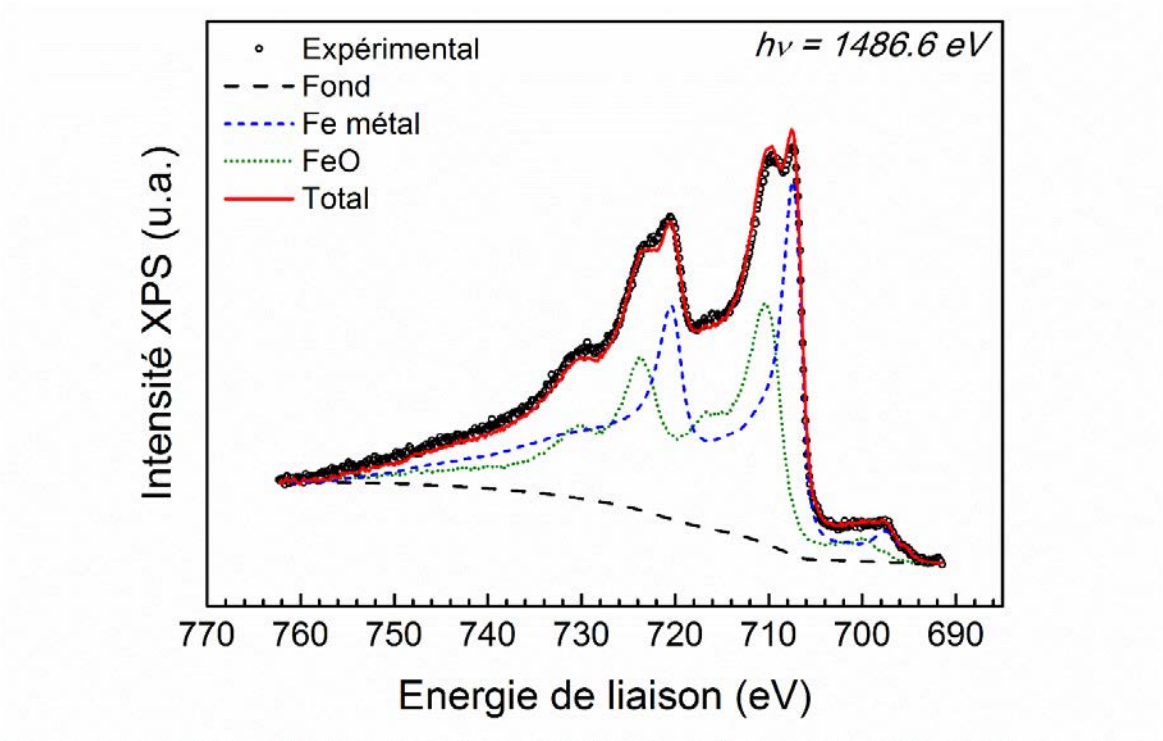

Figure A-2 : Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p pris avec la raie d'excitation AlKα après dépôt à température ambiante de 1,5 MC de fer sur un film de FeO contenant la même quantité de fer.

On constate qu'en couches minces, le fer métallique est en équilibre avec le FeO. La réduction du Fe_2O_3 par le dépôt de fer implique que ces deux phases ne peuvent coexister aux très faibles épaisseurs (de l'ordre de la monocouche). La réduction du Fe_2O_3 par le fer permet donc d'ajuster la quantité de fer à déposer pour obtenir une couche composée entièrement de FeO.

Annexe B : Tableaux rassemblant les paramètres ajustés lors de la décomposition des spectres de photoélectrons

Liste des paramètres présentés dans les tableaux de cette annexe :

θ : angle polaire (émission normale θ = 0°, émission rasante à θ = 60°)

Composante : nature de la composante simulée (volume, surface, oxyde …)

Type : type de fonction utilisée pour simuler une composante (fonction de Voigt ou spectre expérimental). Une fonction de Voigt est une fonction lorentzienne convoluée par une fonction gaussienne de manière à obtenir un profil de forme intermédiaire entre ces 2 types de fonctions, le poids de l'une et l'autre étant défini par leur largeur.

W : paramètre associé uniquement à une composante de type fonction de Voigt. W représente la largeur à mi-hauteur du spectre résultant de la convolution d'une lorentzienne par une gaussienne.

L : paramètre associé uniquement à une composante de type fonction de Voigt. L représente le pourcentage lorentzien permettant de définir la largeur à mi-hauteur des fonctions lorentzienne et gaussienne à partir de W la largeur à mi-hauteur du spectre résultant de la convolution de ces 2 fonctions. La lorentzienne a une largeur à mi-hauteur égale à $W_L = L.W$ et la gaussienne $W_G = \sqrt{W^2 - W_L^2}$.

ΔEso : paramètre associé uniquement à une composante de type fonction de Voigt. Décalage énergétique d'un doublet spin-orbite.

Rso : paramètre associé uniquement à une composante de type fonction de Voigt. Rapport d'intensité d'un doublet spin-orbite.

Wexp : paramètre associé uniquement à une composante de type « spectre expérimental ». W_{exp} représente la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne utilisée pour convoluer le spectre expérimental de manière à l'élargir (ce n'est pas la largeur du spectre convolué).

Eb : position en énergie de liaison. Pour les composantes minoritaires, leur position est donnée par rapport à la composante majoritaire (écart énergétique algébrique).

I : intensité intégrée.

Tableau B-1 : Paramètres ajustés des spectres Sr3d de la Figure II-6.

θ / composante	Type	L (%)	ΔE_{SO} (eV)	R_{SO}	W (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
60° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	1,00	133,81	$5{,}08.10^3$
60° / surface	Voigt	30	1,74	2/3	1,00	+1,00	$9{,}69.10^2$
0° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	1,00	133,71	$8{,}32.10^3$
0° / surface	Voigt	30	1,74	2/3	1,00	+1,00	$6{,}16.10^2$

Tableau B-2 : Paramètres ajustés des spectres Sr3d de la Figure II-7.

θ / composante	Type	L (%)	ΔE_{SO} (eV)	R_{SO}	W (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
60° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	1,01	134,14	$5{,}69.10^3$
0° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	0,99	134,19	$9{,}82.10^3$

Tableau B-3 : Paramètres ajustés des spectres Sr3d de la Figure II-8.

θ / composante	Type	L (%)	ΔE_{SO} (eV)	R_{SO}	W (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
60° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	0,99	133,92	$6{,}84.10^3$
60° / surface	Voigt	30	1,74	2/3	0,99	+1,00	$8{,}65.10^2$
0° / volume	Voigt	30	1,74	2/3	0,99	133,90	$1{,}02.10^4$
0° / surface	Voigt	30	1,74	2/3	0,99	+1,00	$5{,}09.10^2$

Tableau B-4 : Paramètres ajustés du spectre O1s de la Figure II-10.

étape	θ / composante	Type	L (%)	W (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
Recuit ex-situ	0° / SrTiO3	Voigt	33	1,25	530,35	$3,01.10^4$
	0° / comp.1	Voigt	20	1,00	+1,23	$5,15.10^3$
	0° / comp.2	Voigt	33	1,00	+2,52	$3,09.10^3$
BHF	0° / SrTiO3	Voigt	33	1,21	530,75	$3,41.10^4$
	0° / comp.1	Voigt	20	1,00	+1,23	$2,72.10^3$
	0° / comp.2	Voigt	33	1,00	+2,52	$1,36.10^3$
Recuit in-situ	0° / SrTiO3	Voigt	33	1,26	530,52	$4,13.10^4$
	0° / comp.1	Voigt	20	1,00	+1,23	$2,64.10^3$

Tableau B-5 : Paramètres ajustés des spectres Fe2p de la Figure III-14.

étape	composante	Type	W_{exp} (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
Fe 10 MC	Fe metal	Exp	0,64	706,94	$3,51.10^5$
Fe 4 MC	Fe metal	Exp	0,54	707,09	$1,25.10^5$
	FeO	Exp	0,10	710,09	$1,68.10^4$
Fe 0,5 MC	Fe metal	Exp	0,10	707,38	$1,24.10^4$
	FeO	Exp	0,10	710,05	$8,78.10^3$

Tableau B-6 : Paramètres ajustés des spectres Sr3d de la Figure III-15.

étape	composante	Type	L (%)	ΔE_{SO} (eV)	R_{SO}	W (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
Fe 10 MC	volume	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	133,79	$3,48.10^3$
	surface	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	+0,96	$2,15.10^2$
Fe 4 MC	volume	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	133,88	$7,07.10^3$
	surface	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	+0,96	$4,50.10^2$
Fe 1 MC	volume	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	133,96	$9,68.10^3$
	surface	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	+0,96	$5,54.10^2$
Fe 0 MC	volume	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	133,85	$9,91.0^3$
	surface	Voigt	33	1,74	2/3	1,00	+0,96	$5,32.10^2$

Tableau B-7 : Paramètres ajustés des spectres Ti2p de la Figure III-16.

étape	θ / composante	Type	W_{exp} (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
Fe 6 MC	60° / Ti^{4+}	Exp	0,38	459,23	$6,42.10^3$
	60° / Ti^{3+}	Exp	2,04	-2,00	$1,35.10^3$
	60° / Ti^{2+}	Exp	0,10	-3,80	$2,82.10^2$
Fe 6 MC	0° / Ti^{4+}	Exp	0,38	459,23	$1,50.10^4$
	0° / Ti^{3+}	Exp	2,04	-1,98	$1,42.10^3$
	0° / Ti^{2+}	Exp	0,10	-3,80	$3,29.10^2$
Fe 1 MC	60° / Ti^{4+}	Exp	0,58	459,35	$2,03.10^4$
	60° / Ti^{3+}	Exp	2,04	-2,01	$3,22.10^3$
Fe 1 MC	0° / Ti^{4+}	Exp	0,58	459,36	$2,74.10^4$
	0° / Ti^{3+}	Exp	2,04	-2,01	$2,97.10^3$
Fe 0 MC	60° / Ti^{4+}	Exp	0,01	459,26	$3,03.10^4$
	0° / Ti^{4+}	Exp	0,01	459,27	$3,33.10^4$

Tableau B-8 : Paramètres ajustés des spectres Ti2p de la Figure IV-21.

étape	θ / composante	Type	W_{exp} (eV)	E_b (eV)	I (cps.eV/s)
Fe 1 MC	60° / Ti^{4+}	Exp	0,36	459,40	$1,54.10^4$
	60° / Ti^{3+}	Exp	2,00	-1.91	$2,60.10^3$
+ 1000L O2	60° / Ti^{4+}	Exp	0,34	458,70	$1,57.10^4$

Références bibliographiques

[1] A. Sawa, Mater. Today **11**, 28 (2008).
[2] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, Nat. Nanotechnol. **8**, 13 (2013).
[3] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, Appl. Phys. Rev. **2**, 031303 (2015).
[4] M. Yang, L. Z. Ren, Y. J. Wang, F. M. Yu, M. Meng, W. Q. Zhou, S. X. Wu, and S. W. Li, J. Appl. Phys. **115**, 134505 (2014).
[5] C. Baeumer, N. Raab, T. Menke, C. Schmitz, R. Rosezin, P. Müller, M. Andrä, V. Feyer, R. Bruchhaus, F. Gunkel, C. M. Schneider, R. Waser, and R. Dittmann, Nanoscale **8**, 13967 (2016).
[6] E. Mikheev, B. D. Hoskins, D. B. Strukov, and S. Stemmer, Nat. Commun. **5**, 3990 (2014).
[7] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, Science **317**, 1196 (2007).
[8] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp, Nat. Mater. **6**, 493 (2007).
[9] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
[10] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, Nat. Mater. **5**, 204 (2006).
[11] Z. Q. Liu, C. J. Li, W. M. Lü, X. H. Huang, Z. Huang, S. W. Zeng, X. P. Qiu, L. S. Huang, A. Annadi, J. S. Chen, J. M. D. Coey, T. Venkatesan, and Ariando, Phys. Rev. X **3**, 021010 (2013).
[12] J. N. Eckstein, Nat. Mater. **6**, 473 (2007).
[13] C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart, and J. Levy, Nat. Mater. **7**, 298 (2008).
[14] E. Lesne, N. Reyren, D. Doennig, R. Mattana, H. Jaffrès, V. Cros, F. Petroff, F. Choueikani, P. Ohresser, R. Pentcheva, A. Barthélémy, and M. Bibes, Nat. Commun. **5**, 4291 (2014).
[15] D. C. Vaz, E. Lesne, A. Sander, H. Naganuma, E. Jacquet, J. Santamaria, A. Barthélémy, and M. Bibes, Adv. Mater. **29**, 1700486 (2017).
[16] R. Arras, V. G. Ruiz, W. E. Pickett, and R. Pentcheva, Phys. Rev. B **85**, 125404 (2012).
[17] Y. Zhou, Y. J. Shi, S. W. Jiang, F. J. Yue, P. Wang, H. F. Ding, and D. Wu, Appl. Phys. Lett. **108**, 231603 (2016).
[18] C.-G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, Phys. Rev. Lett. **97**, 047201 (2006).
[19] J.-M. Hu, C.-W. Nan, and L.-Q. Chen, Phys. Rev. B **83**, 134408 (2011).
[20] Y. Shirahata, T. Nozaki, G. Venkataiah, H. Taniguchi, M. Itoh, and T. Taniyama, Appl. Phys. Lett. **99**, 022501 (2011).
[21] T. H. E. Lahtinen, J. O. Tuomi, and S. van Dijken, Adv. Mater. **23**, 3187 (2011).
[22] L. Shu, Z. Li, J. Ma, Y. Gao, L. Gu, Y. Shen, Y. Lin, and C. W. Nan, Appl. Phys. Lett. **100**, 022405 (2012).
[23] T. H. E. Lahtinen, K. J. A. Franke, and S. van Dijken, Sci. Rep. **2**, 258 (2012).
[24] N. Jedrecy, H. J. von Bardeleben, V. Badjeck, D. Demaille, D. Stanescu, H. Magnan, and A. Barbier, Phys. Rev. B **88**, 121409(R) (2013).
[25] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nat. Mater. **6**, 21 (2007).
[26] J.-C. Le Breton, Barrière Tunnel Épitaxiées de MgO Sur GaAs(001) : Croissance, Propriétés Électroniques et Électriques, Thèse, Université de Rennes 1, 2007.

[27] T. Jaouen, Isolant Dans La Limite Ultra-Mince : Propriétés Électroniques de Barrières Tunnel de MgO, Thèse, Université de Rennes 1, 2012.
[28] T. Chien, J. W. Freeland, and N. P. Guisinger, Appl. Phys. Lett. **100**, 031601 (2012).
[29] R. Bachelet, F. Sánchez, F. J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett. **95**, 141915 (2009).
[30] W. Sitaputra, N. Sivadas, M. Skowronski, D. Xiao, and R. M. Feenstra, Phys. Rev. B **91**, 205408 (2015).
[31] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001).
[32] W. Gong, H. Yun, Y. B. Ning, J. E. Greedan, W. R. Datars, and C. V. Stager, J. Solid State Chem. **90**, 320 (1991).
[33] R. Moos and K. H. Hardtl, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 2549 (1997).
[34] C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Phys. Rev. B **61**, 3922 (2000).
[35] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, Y. Tezuka, and S. Shin, Phys. Rev. B **57**, 6978 (1998).
[36] R. Merkle and J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 2297 (2003).
[37] R. M. Hazen and R. Jeanloz, Rev. Geophys. **22**, 37 (1984).
[38] M. Hu, S. Noda, and H. Komiyama, Surf. Sci. **513**, 530 (2002).
[39] P. Müller and S. Andrieu, *Les surfaces solides : concepts et méthodes* (EDP Sciences, 2005).
[40] Q. Fu and T. Wagner, Surf. Sci. Rep. **62**, 431 (2007).
[41] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
[42] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, Surf. Sci. **411**, 186 (1998).
[43] K. Johnston, M. R. Castell, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, Phys. Rev. B **70**, 085415 (2004).
[44] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, and G. A. Somorjai, Chem. Rev. **75**, 547 (1975).
[45] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010).
[46] A. Junay, Étude Des Propriétés Électroniques et de Transport Multi-Échelle de Jonctions Tunnel Au/Alcanethiols/n-GaAs(001), Thèse, Université de Rennes 1, 2015.
[47] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, 1990).
[48] T. M. Duc, Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation, ref. p2625, https://www.techniques-ingenieur.fr/, 1998.
[49] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, Phys. Rev. B **27**, 3160 (1983).
[50] T. M. Duc, Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications, ref. p2626, https://www.techniques-ingenieur.fr/, 1998.
[51] A. Jablonski and C. J. Powell, Surf. Sci. Rep. **47**, 33 (2002).
[52] C. J. Powell and A. Jablonski, *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database - Version 1.3* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2011).
[53] W. F. Egelhoff, Surf. Sci. Rep. **6**, 253 (1987).
[54] D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
[55] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. **73**, 2920 (1998).
[56] Y.-Y. Pai, A. Tylan-Tyler, P. Irvin, and J. Levy, Rep. Prog. Phys. **81**, 036503 (2018).
[57] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, J. Am. Ceram. Soc. **91**, 2429 (2008).
[58] K. Szot, G. Bihlmayer, and W. Speier, in *Solid State Phys.* (Elsevier, 2014), pp. 353–559.
[59] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma, and M. Oku, Appl. Surf. Sci. **143**, 272 (1999).

[60] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994).
[61] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade, and R. Waser, Surf. Sci. **460**, 112 (2000).
[62] D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, J. Appl. Phys. **96**, 7183 (2004).
[63] D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147**, 443 (2005).
[64] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Appl. Surf. Sci. **107**, 102 (1996).
[65] A. Pancotti, N. Barrett, L. F. Zagonel, and G. M. Vanacore, J. Appl. Phys. **106**, 034104 (2009).
[66] P. A. W. van der Heide, Q. D. Jiang, Y. S. Kim, and J. W. Rabalais, Surf. Sci. **473**, 59 (2001).
[67] M. Mrovec, J.-M. Albina, B. Meyer, and C. Elsässer, Phys. Rev. B **79**, 245121 (2009).
[68] M. Kamaratos, D. Vlachos, and S. D. Foulias, J. Phys. Condens. Matter **20**, 315009 (2008).
[69] S. K. Srivastava, Epitaxial Growth and Characterization of Multifunctional Heterostructures: Integrating Ferromagnets, Ferroelectrics, Insulators and III-V Semiconductors, Thèse, University of Minnesota, 2008.
[70] G.-B. Cho, M. Yamamoto, and Y. Endo, Sci. Technol. Adv. Mater. **5**, 89 (2004).
[71] M. Tanaka, E-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **13**, 85 (2015).
[72] K. Mitsuhara, Y. Kitsudo, H. Matsumoto, A. Visikovskiy, M. Takizawa, T. Nishimura, T. Akita, and Y. Kido, Surf. Sci. **604**, 548 (2010).
[73] F. Silly and M. R. Castell, Appl. Phys. Lett. **87**, 063106 (2005).
[74] S. A. Chambers, Y. Du, M. Gu, T. C. Droubay, S. P. Hepplestone, and P. V. Sushko, Chem. Mater. **27**, 4093 (2015).
[75] U. Diebold, J.-M. Pan, and T. E. Madey, Surf. Sci. **331**, 845 (1995).
[76] Q. Fu and T. Wagner, Thin Solid Films **420 – 421**, 455 (2002).
[77] T. Wagner, Q. Fu, C. Winde, S. Tsukimoto, and F. Phillipp, Interface Sci. **12**, 117 (2004).
[78] Q. Fu and T. Wagner, J. Phys. Chem. B **109**, 11697 (2005).
[79] N. Tournerie, P. Schieffer, B. Lépine, C. Lallaizon, and G. Jézéquel, IEEE Trans. Magn. **41**, 3322 (2005).
[80] C. Lallaizon, Les Hétérostructures Épitaxiées Fe/Semi-Conducteur III-V : Croissance, Interdiffusions, Propriétés Physiques et Magnétiques, Thèse, Université de Rennes 1, 2000.
[81] R. W. Hofman, Thin Solid Films **34**, 185 (1976).
[82] W. D. Nix and B. M. Clemens, J. Mater. Res. **14**, 3467 (1999).
[83] P. Schieffer, A. Guivarc'h, C. Lallaizon, B. Lépine, D. Sébilleau, P. Turban, and G. Jézéquel, Appl. Phys. Lett. **89**, 161923 (2006).
[84] O. Thomas, Q. Shen, P. Schieffer, N. Tournerie, and B. Lépine, Phys. Rev. Lett. **90**, 017205 (2003).
[85] C. Godde, S. Noor, C. Urban, and U. Köhler, Surf. Sci. **602**, 3343 (2008).
[86] T. Yamashita and P. Hayes, Appl. Surf. Sci. **254**, 2441 (2008).
[87] S. J. Roosendaal, B. van Asselen, J. W. Elsenaar, A. M. Vredenberg, and F. H. P. M. Habraken, Surf. Sci. **442**, 329 (1999).
[88] P. C. J. Graat and M. A. J. Somers, Appl. Surf. Sci. **100–101**, 36 (1996).
[89] A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M.-J. Guittet, and J.-B. Moussy, Phys. Rev. B **72**, 245423 (2005).

[90] S. Gota, J.-B. Moussy, M. Henriot, M.-J. Guittet, and M. Gautier-Soyer, Surf. Sci. **482–485**, 809 (2001).
[91] R. Gouttebaron, D. Cornelissen, R. Snyders, J. P. Dauchot, M. Wautelet, and M. Hecq, Surf. Interface Anal. **30**, 527 (2000).
[92] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, Appl. Surf. Sci. **257**, 887 (2010).
[93] M. S. Martín González, M. H. Aguirre, E. Mora, A.-F. Miquel A, Virginia Perez-Dieste, J. Avila, and M. C. Asensio, Solid State Sci. **2**, 519 (2000).
[94] A. Proctor and P. M. Sherwood, Anal. Chem. **54**, 13 (1982).
[95] T. C. Rödel, F. Fortuna, S. Sengupta, E. Frantzeskakis, P. L. Fèvre, F. Bertran, B. Mercey, S. Matzen, G. Agnus, T. Maroutian, P. Lecoeur, and A. F. Santander-Syro, Adv. Mater. **28**, 1976 (2016).
[96] A. B. Posadas, K. J. Kormondy, W. Guo, P. Ponath, J. Geler-Kremer, T. Hadamek, and A. A. Demkov, J. Appl. Phys. **121**, 105302 (2017).
[97] P. Lömker, T. C. Rödel, T. Gerber, F. Fortuna, E. Frantzeskakis, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Müller, and A. F. Santander-Syro, Phys. Rev. Mater. **1**, 062001(R) (2017).
[98] D. Sébilleau, R. Gunnella, Z.-Y. Wu, S. D. Matteo, and C. R. Natoli, J. Phys. Condens. Matter **18**, R175 (2006).
[99] D. Sébilleau, C. Natoli, G. M. Gavaza, H. Zhao, F. Da Pieve, and K. Hatada, Comput. Phys. Commun. **182**, 2567 (2011).
[100] C. Lin and A. A. Demkov, Phys. Rev. Lett. **111**, 217601 (2013).
[101] M. Sing, G. Berner, K. Goß, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers, and R. Claessen, Phys. Rev. Lett. **102**, 176805 (2009).
[102] Q. Fu and T. Wagner, Surf. Sci. **505**, 39 (2002).
[103] W. Mönch, in *Springer Handb. Electron. Photonic Mater.*, edited by S. Kasap and P. Capper (Springer International Publishing, Cham, 2017).
[104] R. T. Tung, Mater. Sci. Eng. R Rep. **35**, 1 (2001).
[105] R. T. (董梓則) Tung, Appl. Phys. Rev. **1**, 011304 (2014).
[106] N. F. Mott, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **34**, 568 (1938).
[107] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2007).
[108] J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
[109] W. Monch, Phys. Rev. Lett. **58**, 1260 (1987).
[110] A. M. Cowley and S. M. Sze, J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965).
[111] R. Schafranek, S. Payan, M. Maglione, and A. Klein, Phys. Rev. B **77**, 195310 (2008).
[112] V. Heine, Phys. Rev. **138**, A1689 (1965).
[113] R. T. Tung, Phys. Rev. B **64**, 205310 (2001).
[114] R. T. Tung, Phys. Rev. Lett. **84**, 6078 (2000).
[115] W. Mönch, *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces* (Springer Science & Business Media, 2013).
[116] J. Robertson and C. W. Chen, Appl. Phys. Lett. **74**, 1168 (1999).
[117] J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. **18**, 1785 (2000).
[118] X. Zhang, A. A. Demkov, H. Li, X. Hu, Y. Wei, and J. Kulik, Phys. Rev. B **68**, 125323 (2003).
[119] A. A. Demkov, Phys. Rev. B **74**, 085310 (2006).
[120] A. Asthagiri and D. S. Sholl, J. Chem. Phys. **116**, 9914 (2002).

[121] T. Jaouen, P. Aebi, S. Tricot, G. Delhaye, B. Lépine, D. Sébilleau, G. Jézéquel, and P. Schieffer, Phys. Rev. B **90**, 125433 (2014).
[122] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
[123] G. W. Dietz, W. Antpöhler, M. Klee, and R. Waser, J. Appl. Phys. **78**, 6113 (1995).
[124] T. Shimizu, N. Gotoh, N. Shinozaki, and H. Okushi, Appl. Surf. Sci. **117–118**, 400 (1997).
[125] R. C. Neville and C. A. Mead, J. Appl. Phys. **43**, 4657 (1972).
[126] M. Copel, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, T. M. Shaw, and R. M. Tromp, Appl. Phys. Lett. **70**, 3227 (1997).
[127] C. Capan, G. Y. Sun, M. E. Bowden, and S. A. Chambers, Appl. Phys. Lett. **100**, 052106 (2012).
[128] S. A. Chambers, M. H. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. C. Droubay, L. Qiao, P. V. Sushko, T. Feng, H. D. Lee, T. Gustafsson, E. Garfunkel, A. B. Shah, J.-M. Zuo, and Q. M. Ramasse, Surf. Sci. Rep. **65**, 317 (2010).
[129] D. J. Kok, K. Irmscher, M. Naumann, C. Guguschev, Z. Galazka, and R. Uecker, Phys. Status Solidi A **212**, 1880 (2015).
[130] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist, Phys. Rev. Lett. **51**, 2310 (1983).
[131] D. Tománek, V. Kumar, S. Holloway, and K. H. Bennemann, Solid State Commun. **41**, 273 (1982).
[132] Y. Li, Q. Wang, M. An, K. Li, N. Wehbe, Q. Zhang, S. Dong, and T. Wu, Adv. Mater. Interfaces **3**, 1600201 (2016).
[133] S. Peng, S. Li, W. Kang, J. Zhou, N. Lei, Y. Zhang, H. Yang, X. Li, P. K. Amiri, K. L. Wang, and W. Zhao, Appl. Phys. Lett. **111**, 152403 (2017).
[134] M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn, Phys. Rev. Lett. **64**, 1947 (1990).
[135] H. C. Gatos and J. Lagowski, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 130 (1973).
[136] J. E. Demuth, W. J. Thompson, N. J. DiNardo, and R. Imbihl, Phys. Rev. Lett. **56**, 1408 (1986).
[137] Z. Hou and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 114704 (2010).
[138] X. Ma, Y. Dai, M. Li, and B. Huang, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 774 (2017).
[139] S. H. Jeon, B. H. Park, J. Lee, B. Lee, and S. Han, Appl. Phys. Lett. **89**, 042904 (2006).
[140] Y. Jiao, A. Hellman, Y. Fang, S. Gao, and M. Käll, Sci. Rep. **5**, 11374 (2015).
[141] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, Phys. Rev. B **17**, 4908 (1978).
[142] W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S.-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger, and Z.-X. Shen, Nat. Mater. **10**, 114 (2011).
[143] F. A. Kröger and H. J. Vink, in *Solid State Phys.* (Elsevier, 1956), pp. 307–435.
[144] Wikipédia (2017).
[145] Y. Aiura, I. Hase, H. Bando, T. Yasue, T. Saitoh, and D. S. Dessau, Surf. Sci. **515**, 61 (2002).
[146] C. Lin and A. A. Demkov, Phys. Rev. Lett. **113**, 157602 (2014).
[147] C. Lin, A. Posadas, T. Hadamek, and A. A. Demkov, Phys. Rev. B **92**, 035110 (2015).
[148] M. Choi, A. B. Posadas, C. A. Rodriguez, A. O'Hara, H. Seinige, A. J. Kellock, M. M. Frank, M. Tsoi, S. Zollner, V. Narayanan, and A. A. Demkov, J. Appl. Phys. **116**, 043705 (2014).
[149] K. Eom, E. Choi, M. Choi, S. Han, H. Zhou, and J. Lee, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 3500 (2017).
[150] D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H.-S. Ahn, S. Han, and J. Lee, Phys. Rev. Lett. **98**, 115503 (2007).
[151] M. S. J. Marshall, A. E. Becerra-Toledo, L. D. Marks, and M. R. Castell, Phys. Rev. Lett. **107**, 086102 (2011).
[152] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan, and C. Leighton, Phys. Rev. B **81**, 155110 (2010).
[153] X. Lin, B. Fauque, and K. Behnia, Science **349**, 945 (2015).

[154] O. Copie, V. Garcia, C. Bödefeld, C. Carrétéro, M. Bibes, G. Herranz, E. Jacquet, J.-L. Maurice, B. Vinter, S. Fusil, K. Bouzehouane, H. Jaffrès, and A. Barthélémy, Phys. Rev. Lett. **102**, 216804 (2009).
[155] Y. Chen, N. Pryds, J. E. Kleibeuker, G. Koster, J. Sun, E. Stamate, B. Shen, G. Rijnders, and S. Linderoth, Nano Lett. **11**, 3774 (2011).
[156] M. D'Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, M. G. Silly, F. Sirotti, and I. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **108**, 116802 (2012).
[157] P. Schütz, D. V. Christensen, V. Borisov, F. Pfaff, P. Scheiderer, L. Dudy, M. Zapf, J. Gabel, Y. Z. Chen, N. Pryds, V. A. Rogalev, V. N. Strocov, C. Schlueter, T.-L. Lee, H. O. Jeschke, R. Valentí, M. Sing, and R. Claessen, Phys. Rev. B **96**, 161409(R) (2017).
[158] P. D. C. King, S. McKeown Walker, A. Tamai, A. de la Torre, T. Eknapakul, P. Buaphet, S.-K. Mo, W. Meevasana, M. S. Bahramy, and F. Baumberger, Nat. Commun. **5**, 3414 (2014).
[159] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy, and M. J. Rozenberg, Nature **469**, 189 (2011).
[160] R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, R.-Y. Liu, and I. Matsuda, Surf. Sci. **641**, 224 (2015).
[161] G. A. Baraff and J. A. Appelbaum, Phys. Rev. B **5**, 475 (1972).
[162] G. Paasch and H. Übensee, Phys. Status Solidi B **113**, 165 (1982).
[163] G. Paasch and H. Übensee, Phys. Status Solidi B **118**, 255 (1983).
[164] J.-P. Zöllner, H. Übensee, G. Paasch, T. Fiedler, and G. Gobsch, Phys. Status Solidi B **134**, 837 (1986).
[165] P. D. C. King, T. D. Veal, and C. F. McConville, Phys. Rev. B **77**, 125305 (2008).
[166] S. Suzuki, T. Yamamoto, H. Suzuki, K. Kawaguchi, K. Takahashi, and Y. Yoshisato, J. Appl. Phys. **81**, 6830 (1997).
[167] T. Yamamoto, S. Suzuki, K. Kawaguchi, and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4737 (1998).
[168] D. Kahng and S. H. Wemple, J. Appl. Phys. **36**, 2925 (1965).
[169] P. W. M. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. Cillessen, and M. P. C. M. Krijn, Phys. Rev. Lett. **73**, 2107 (1994).
[170] R. A. van der Berg, P. W. M. Blom, J. F. M. Cillessen, and R. M. Wolf, Appl. Phys. Lett. **66**, 697 (1995).
[171] J. H. Barrett, Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
[172] T. Susaki, Y. Kozuka, Y. Tateyama, and H. Y. Hwang, Phys. Rev. B **76**, 155110 (2007).
[173] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **6**, 4718 (1972).
[174] L. Dudy, M. Sing, P. Scheiderer, J. D. Denlinger, P. Schütz, J. Gabel, M. Buchwald, C. Schlueter, T.-L. Lee, and R. Claessen, Adv. Mater. **28**, 7443 (2016).
[175] A. S. Kalabukhov, Y. A. Boikov, I. T. Serenkov, V. I. Sakharov, V. N. Popok, R. Gunnarsson, J. Börjesson, N. Ljustina, E. Olsson, D. Winkler, and T. Claeson, Phys. Rev. Lett. **103**, 146101 (2009).
[176] H. Lee, N. Campbell, J. Lee, T. J. Asel, T. R. Paudel, H. Zhou, J. W. Lee, B. Noesges, J. Seo, B. Park, L. J. Brillson, S. H. Oh, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski, and C. B. Eom, Nat. Mater. **17**, 231 (2018).
[177] K. Song, S. Ryu, H. Lee, T. R. Paudel, C. T. Koch, B. Park, J. K. Lee, S.-Y. Choi, Y.-M. Kim, J. C. Kim, H. Y. Jeong, M. S. Rzchowski, E. Y. Tsymbal, C.-B. Eom, and S. H. Oh, Nat. Nanotechnol. **13**, 198 (2018).

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE / MATIERE MOLECULES ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Titre : Formation de l'interface $Fe/SrTiO_3(001)$: propriétés électroniques et structurales

Mots clés : Interfaces (Sciences Physiques), Structure électronique, Potentiel de surface, Photoémission, Titanate de Strontium

Résumé : Les oxydes de métaux de transition sont prometteurs pour de nombreuses applications technologique, reposant en partie sur le développement de dispositifs nécessitant de les contacter avec des métaux. Ce travail de thèse, basé principalement sur la spectroscopie de photoélectrons, porte sur une étude détaillée de l'interface $Fe/SrTiO_3$ réalisée à température ambiante, dans laquelle nous nous sommes intéressés en particulier aux propriétés structurales et électroniques. Nous mettons en évidence une réaction du métal avec le substrat lors de la formation de l'interface qui se manifeste par la présence de titane réduit à l'interface, que nous associons à la présence de lacunes d'oxygène à l'interface $Fe/SrTiO_3$. Alors que la hauteur de barrière Schottky attendue pour une jonction abrupte $Fe/SrTiO_3(001)$ est d'environ 1 eV pour les électrons, nous montrons que la présence des lacunes d'oxygène à l'interface abaisse cette hauteur à environ 0,05 eV. La création de lacunes d'oxygène lors du dépôt de fractions de monocouche de fer sur le $SrTiO_3$ conduit aussi à une métallisation de la surface de l'oxyde. Ce mécanisme est relié à la création d'états donneurs chargés positivement associés aux lacunes d'oxygène. Pour déterminer le profil de bande dans le substrat nous avons résolu l'équation de Poisson à une dimension dans une approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité modifiée, en tenant compte de la couche d'accumulation d'électrons. Confrontant ces calculs avec nos résultats de photoémission nous trouvons que le potentiel de surface présente des inhomogénéités spatiales parallèlement à la surface.

Title : Formation of the $Fe/SrTiO_3(001)$ interface: electronic and structural properties

Keywords : Interfaces (Physical Sciences), Electronic structure, Surface potential, Photoemission, Strontium Titanate

Abstract : Transition metal oxides are promising for many technological applications, especially based on the development of devices requiring contacting these oxides with metals. This thesis work, mainly based on photoemission spectroscopy, is a detailed study of the $Fe/SrTiO_3$ interface grown at room temperature in which we focus in particular on structural and electronic properties. We demonstrate that the metal reacts with the substrate during the formation of the interface which results in the presence of reduced titanium at the interface. We associate this reduction of titanium with the presence of oxygen vacancies at the $Fe/SrTiO_3$ interface. While the expected Schottky barrier height for a $Fe/SrTiO_3(001)$ abrupt junction is about 1 eV for electrons, we show that the presence of oxygen vacancies at the interface lowers this Schottky barrier height to about 0.05 eV. The creation of oxygen vacancies during the deposition of fractions of iron monolayer on $SrTiO_3$ also leads to the metallization of the oxide's surface. This mechanism is related to the creation of positively charged donor states associated with oxygen vacancies during deposition. To determine the band profile in the substrate, we solved the one-dimensional Poisson equation in a modified approach of the density functional theory taking into account the electron accumulation layer. By comparing these calculations with our photoemission results, we find that the surface potential has spatial inhomogeneities parallel to the surface.