

Université du Québec  
Institut National de la recherche scientifique  
Centre Énergie Matériaux et Télécommunication

# INGÉNIERIE DE LA SYMÉTRIE CRISTALLINE ET DE L'ORDRE POLAIRE DANS LE TITANATE DE STRONTIUM SOUS CONTRAINTÉ

Par  
Azza HADJ YOUSSEF

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
*Philosophiae doctor (Ph.D.)*  
en sciences de l'énergie et des matériaux

## Jury d'évaluation

Président du jury et  
examineur interne

Daniel GUAY  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie Matériaux et Télécommunication

Examineur externe

Maxime DARNON  
Université de Sherbrooke  
Faculté de Génie électrique et Informatique

Examineur externe

Rafik NACCACHE  
Université Concordia  
Centre for NanoScience Research

Directeur de recherche

Andreas RUEDIGER  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Énergie Matériaux et Télécommunication

Codirecteur de recherche

Alexandre MERLEN  
Université de Toulon  
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences  
de Provence



*« Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science: désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles »*

**~ Marie Curie ~**

---

## Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes professeurs, mes collègues et mes amis que j'ai eu la chance de rencontrer dans mon parcours universitaire en Tunisie et qui m'ont aidé, soutenus, conseillés, encouragés. Je voulais vous dire que sans vos présences, le trajet pour accomplir ce travail aurait été beaucoup plus difficile.

Je remercie le Canada et le Québec en particulier de m'avoir donné cette opportunité de faire mon doctorat à l'INRS et de passer une expérience formidable que ce soit sur le plan social ou professionnel.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Andreas Ruediger pour la qualité d'encadrement et les précieuses discussions et conseils qu'il m'a donnés tout au long de ces quatre ans. Je veux remercier le Professeur Andreas Ruediger particulièrement pour sa bonne humeur permanente, ses qualités humaines et sa disponibilité constante.

De la même manière, je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon co-directeur le Professeur Alexandre Merlen pour m'avoir transmis son savoir en spectroscopie Raman et en calcul théorique ainsi que pour ses qualités pédagogiques et humaines.

Je remercie la Professeure Dorothee Berthomieu de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier de nous avoir aidés à réaliser les calculs des spectres Raman du  $\text{SrTiO}_3$ .

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury ayant accepté d'évaluer cette thèse. J'aimerais remercier le Professeur Daniel Guay de l'INRS-ÉMT d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury ainsi que pour l'évaluation de ce travail de thèse en tant qu'examinateur interne. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux Professeurs Maxime Darnon de l'université de Sherbrooke et Rafik Naccache de l'université Concordia d'avoir accepté l'évaluation de cette thèse en tant qu'examineurs externes.

J'adresse mes chaleureux remerciements aussi à tous mes collègues de l'INRS-ÉMT et en particulier toute l'équipe Nanophotonique/Nanoelectronique pour l'ambiance conviviale au laboratoire qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions. Mes plus vifs remerciements vont spécialement aux doctorants Clarick, Ifeanyichukwu, Yoandris & Mohamed pour leurs coups de main et leurs encouragements continus ainsi que Dr. Reji Tomas, Dr. Gitanjali

---

Kolhatkar, Dr. Rajesh Katoch & Dr. Julien Plathier pour leurs contributions à ce travail de thèse et leurs conseils instructifs.

Ma gratitude va ensuite à Yosra, Zineb, Ahlem M, Ahlem Z, Hela & Chahinez pour leur amitié, leur soutien et les excellents et inoubliables moments que nous avons partagés ensemble.

Du fond du cœur, je remercie ma grande famille (Hadj Youssef & Hiar) qui m'a toujours soutenue et je dédie ce document à :

Mon cher père Habib, que je remercie du fond du cœur de m'avoir appris à être forte et déterminée, à chasser mes rêves et à persévérer dans mes études. J'espère que tu es fier de moi !

Ma chère mère Leïla, un merci ne suffira jamais pour t'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Merci, maman, de m'avoir accompagné dans les plus durs moments de ma vie et de m'encourager avec tes douces paroles inoubliables.

Mes sœurs, Jamila & Sabeh ainsi que mon frère Ahmed, que je remercie pour les fous rires et les moments de joie que j'ai partagés avec eux et qui m'ont fait oublier la longue distance. Vous êtes ma force et je suis très fière de vous tous !

Ma tante Essia qui m'a toujours encouragée et mon cousin Sami à qui je suis très reconnaissante.

L'âme de mes chers grands-parents Salim Hiar, Abd Elmoemen Hadj Youssef, Jamila Njim & Fatima Sfar.

Enfin je ne saurais conclure ces remerciements sans exprimer une affection toute particulière à Hichem qui m'a toujours soutenu dans cette longue aventure et m'a donné la motivation pour accomplir ce travail.



---

## Résumé

Le contrôle de la qualité de croissance des couches minces est crucial pour l'exploration de la matière à l'échelle nanométrique. La croissance des couches minces sur des surfaces vicinales présente une approche de choix pour contrôler les sites de nucléation des atomes en plus d'assurer une organisation des nanostructures avec une distribution homogène et dense. Cette organisation périodique peut servir dans plusieurs domaines technologiques tels que l'ingénierie des contraintes et la fonctionnalisation des nanomatériaux. La croissance hétéroépitaxiale engendre des effets de relaxation inévitables qui se prononcent à partir d'une épaisseur critique de la couche. À partir de cette épaisseur, des dislocations causent une relaxation inélastique avec des déplacements des atomes/ions et des changements de coordination. Ces déplacements induisent des contraintes locales très importantes qui, elles aussi, relaxent par des gradients de contrainte envers la structure volumique. Ces gradients de contrainte ont attiré d'énormes intérêts, car ils n'évoquent pas seulement une réduction de la symétrie locale, mais possiblement des nouvelles propriétés telles qu'un ordre polaire dans des nanomatériaux autrement centrosymétriques. Le désaccord de maille entre une couche de  $\text{SrTiO}_3$  et le substrat de  $\text{MgO}$  (100) permet de contrôler l'épaisseur critique, la densité de dislocations et dans une certaine mesure les distances de relaxation, soit les gradients.

Après avoir établi une procédure de préparation des surfaces vicinales de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  (100), des couches minces de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) nanostructurées ont été déposées par la méthode de pulvérisation cathodique radio fréquence. Au cours de cette étude, une analyse de différentes organisations et instabilités morphologiques a été menée en fonction des conditions de préparation du substrat et des traitements de recuit thermique post-dépôts. Les résultats obtenus ont démontré que la croissance des nanostructures de  $\text{SrTiO}_3$  adopte la morphologie contrôlée du  $\text{MgO}$  (100) et que c'est le recuit thermique qui donne beaucoup de perspectives supplémentaires en favorisant l'évolution du réarrangement atomique de la surface de  $\text{SrTiO}_3$  et induit la formation des paquets de marches « step bunching ». Cette première partie du projet de thèse nous a permis de développer une approche pour moduler à la fois la taille et la forme de surface à marches de  $\text{SrTiO}_3$  pour atteindre la morphologie désirée ce qui ouvre l'opportunité d'adopter l'ingénierie de surface pour la conception des nanomatériaux oxydes de types pérovskites.

Afin de comprendre l'effet de présence des gradients de contrainte dans les couches synthétisées, une étude optique basée sur l'analyse des modes de vibration par la spectroscopie Raman confocal et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) a été réalisée. Nous avons démontré par la spectroscopie Raman confocal la brisure de symétrie des nano-îlots de  $\text{SrTiO}_3$ , et ceci par la détection des modes Raman du premier ordre qui sont associés à la présence de gradients de déformation inélastique localisés dans des nanoregions de  $\text{SrTiO}_3$ . En raison de

---

la résolution spatiale nanométrique du TERS et le fort confinement du champ électrique à l'apex de la pointe, une amplification importante de l'intensité des nouveaux modes de vibration infrarouge et aussi de surface a été distinguée. Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont démontré que les nouveaux modes sont dus principalement à l'apparition des distorsions dans les octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui sont générées par la présence de gradients de contrainte non homogènes. L'apparition du mode infrarouge due à la génération des gradients de champs a montré la sensibilité du TERS aux changements des règles de sélection Raman. Tandis que l'apparition des modes de surface a démontré la capacité du TERS d'être un outil d'investigation de la dynamique de surface et sa sensibilité de détection des déformations de monocouches supérieures de  $\text{SrTiO}_3$ . L'étude de cartographie optique obtenue par TERS a permis aussi de démontrer expérimentalement l'influence de la topographie de  $\text{SrTiO}_3$  sur la variation de la position de la LSPR.

**Mots-Clés :** Croissance; surface vicinale;  $\text{SrTiO}_3$ ;  $\text{MgO}$ ; réarrangements atomiques; gradients de contrainte; distorsions; Raman; TERS.

---

## Abstract

The quality control of thin films growth is crucial for exploration of materials at nanoscale. The growth of thin films on vicinal surfaces is a most ideal approach to control the nucleation sites of atoms as well as to ensure a homogeneous and dense distribution of nanostructure organization. This periodic organization is of great significance which can be used in different technological fields, such as strain engineering, nanomaterials functionalization by tailoring the outmost epilayer, and to induce self-ordering to engineer long-range nanoscale patterns of chemical terminations. The heteroepitaxial growth generates inevitable relaxation effects which become especially pronounced when the film exhibits critical thickness. At such critical thickness, the formed dislocations generate inelastic relaxation which leads to atoms/ions displacements as well as changes in coordination. These displacements in turn induce local strains which is relaxed by strain gradients towards the structure volume. These strain gradients have attracted enormous interest as they evoke not only a reduction in local symmetry but also potentially new properties such as polar order. The mismatch between the SrTiO<sub>3</sub> thin film and the MgO (100) substrate makes it possible to control the critical thickness, the density of dislocations and to certain extend, the relaxation distances, i.e. gradients as well.

In this project, after establishing an optimized procedure to prepare the vicinal surface of magnesium oxide MgO (100) substrate, nanostructured strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) thin films are grown on top using RF-magnetron sputtering. Various reorganizations and surface instabilities are analyzed as a function of the substrate surface preparation and the post-deposition annealing conditions. The obtained results demonstrate that the growth of SrTiO<sub>3</sub> nanostructures adopts the controlled surface morphology of MgO (100). Besides, we also show that the post-deposition annealing process is the key to promote the evolution of atomic rearrangements on SrTiO<sub>3</sub> surface which induce the formation of step bunching. In the first part of this thesis, we are able to develop a new approach that provides the possibility to tailor both the size and the form of the SrTiO<sub>3</sub> stepped surfaces to achieve desired morphology, which offers the opportunity to adopt surface engineering for the design of perovskites nanomaterials.

In order to understand the effect of strain gradient on the thin films synthesized, an optical study based on Raman vibrational modes analysis is realized using both confocal Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS). By confocal Raman, we demonstrate the breaking of symmetry in SrTiO<sub>3</sub> nanoislands through the detection of first order Raman modes which originate from the presence of localized inelastic deformation in SrTiO<sub>3</sub> nanoregions. With the high spatial resolution down to nanometers and the strong confinement of the electric field at the gold tip apex offered in TERS, Raman forbidden modes such as infrared and surface modes are detected. The appearance of infrared modes is induced by the changes in selection rules due to the presence of electric field gradient. DFT calculation results show that the new vibrational modes detected are mainly induced by the appearance of TiO<sub>6</sub> octahedral distortions, which are

---

generated by non-homogeneous strain gradients. The infrared modes detected demonstrate the high sensitivity of TERS to identify changes in Raman selection rules. Moreover, the enhancement of surfaces modes demonstrates the ability of TERS to detect SrTiO<sub>3</sub> monolayers deformations and thus proves its promising potential in the analysis for surface dynamic. The optical analysis of TERS tip signal map also demonstrates experimentally the influence of sample topography on the LSPR position.

**Keywords:** Growth; vicinal surface; SrTiO<sub>3</sub>; MgO; atomic rearrangements; strain gradients; distortions; Raman; TERS.

---

## Contributions scientifiques

### Publications

[1] **Hadj Youssef, A.**, Zhang, J., Ehteshami, A., Kolhatkar, G., Dab, C., Berthomieu, D., Merlen, A., Légaré, F., Ruediger, A., Symmetry forbidden mode detection in SrTiO<sub>3</sub> nanoislands with tip-enhanced Raman spectroscopy. (Soumis et en cours de révision)

**Contribution:** Pour réaliser ce manuscrit j'ai fait l'étude expérimentale par la spectroscopie Raman confocale et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) ainsi que les calculs numérique par la méthode DFT en utilisant le logiciel Crystal. L'analyse des données Raman et TERS et l'écriture de la première version du manuscrit.

[2] **Hadj Youssef, A.**; Kolhatkar, G.; Amaechi, I. C.; Katoch, R.; Merlen, A.; Ruediger, A., Giant step bunching on epitaxially grown SrTiO<sub>3</sub> thin films on vicinal MgO (100) surfaces. (Soumis et en cours de révision).

**Contribution:** Pour réaliser ce manuscrit j'ai fait l'étude expérimentale (synthèse des couches nano-organisées, contrôle de la croissance et de la reconstruction de la surface, caractérisation DRX, XPS et AFM, l'analyse des résultats obtenus et l'écriture de la première version du manuscrit.

[3] Zhang, J.; **Hadj Youssef, A.**; Dörfler, A.; Kolhatkar, G.; Merlen, A.; Ruediger, A., Sample induced intensity variations of localized surface plasmon resonance in tip-enhanced Raman spectroscopy. Accepté dans *Optics Express* **2020**.

**Contribution:** Dans cette article, je suis première auteure avec une contribution égale avec Zhang, J. Pour la réalisation de ce manuscrit, j'ai participé dans la réalisation des expériences par la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS), j'ai contribué dans le traitement des données, l'interprétation des résultats et l'écriture du manuscrit.

[4] **Hadj Youssef, A.**; Zhang, J.; Dörfler, A.; Kolhatkar, G.; Merlen, A.; Ruediger, A., Topography-induced variations of localized surface plasmon resonance in tip-enhanced Raman configuration. *Optics Express* **2020**, 28, (9), 14161-14168.

**Contribution:** Dans cette article, je suis première auteure avec une contribution égale avec Zhang, J. Pour la réalisation de cette publication, j'ai fait la synthèse des nano-îlots de titanate de

---

strontium, j'ai participé dans la réalisation de la caractérisation optique par le TERS au laboratoire, j'ai analysé les données obtenues, écrit la première version de l'article et fait les différentes révisions suggérées par les arbitres.

[5] Buvat, G.; Eslamibidgoli, M. J.; **Hadj Youssef, A.**; Garbarino, S.; Ruediger, A.; Eikerling, M.; Guay, D., Effect of IrO<sub>6</sub> octahedron distortion on the OER activity at (100) IrO<sub>2</sub> thin film. *ACS Catalysis* **2020**, 10, (1), 806-817.

**Contribution:** J'ai fait toutes les images AFM des dépôts, analysé et interprété les données AFM, et écrit la partie expérimentale.

[6] Kolhatkar, G.; Nicklaus, M.; **Hadj Youssef, A.**; Cojocaru, C.; Rivard, M.; Merlen, A.; Légaré, F.; Ruediger, A., Second harmonic generation investigation of symmetry breaking and flexoelectricity induced by nanoindentations in SrTiO<sub>3</sub>. *Advanced Functional Materials* **2019**, 29, (36), 1901266.

**Contribution:** Pour la réalisation de cette publication, j'ai fait les mesures AFM des topographies des nanoindentations. J'ai identifié et analysé les modes Raman qui caractérisent les spectres de SrTiO<sub>3</sub> et les cartographies Raman obtenues sur les nanoindentations. Écrire toute la partie Raman du manuscrit et contribuer la révision du manuscrit au cours de l'arbitrage.

[7] Amaechi, I. C.; Kolhatkar, G.; **Hadj Youssef, A.**; Rawach, D.; Sun, S.; Ruediger, A., B-site modified photoferroic Cr<sup>3+</sup>-doped barium titanate nanoparticles: microwave-assisted hydrothermal synthesis, photocatalytic and electrochemical properties. *RSC Advances* **2019**, 9, (36), 20806-20817.

**Contribution:** Pour la réalisation de cette publication, j'ai contribué dans la réalisation des mesures Raman et aussi l'analyse des spectres obtenus.

[8] Amaechi, I. C.; **Hadj Youssef, A.**; Rawach, D.; Claverie, J. P.; Sun, S.; Ruediger, A., Ferroelectric Fe-Cr codoped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles for the photocatalytic oxidation of azo dyes. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, 2, (5), 2890-2901.

**Contribution:** Pour la réalisation de cette publication, j'ai fait les mesures Raman et aussi aider dans l'analyse des spectres obtenus. J'ai aidé aussi dans la compréhension des modes de

---

distorsion de BaTiO<sub>3</sub> après le dopage par le chrome et le fer et aussi j'ai participé dans l'analyse des pics XPS.

[9] Amaechi, I. C.; **Hadj Youssef, A.**; Kolhatkar, G.; Rawach, D.; Gomez-Yañez, C.; Claverie, J. P.; Sun, S.; Ruediger, A., Ultrafast microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic behaviour of ferroelectric Fe<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles under simulated sunlight. *Catalysis Today* **2019**.

**Contribution :** Participation dans l'analyse des résultats Raman et XPS.

[10] **Hadj Youssef, A.**; Kolhatkar, G.; Merlen, A.; Thomas, R.; Ruediger, A., Surface preparation and the evolution of atomically flat step terrace morphology of MgO single crystals. *AIP Advances* **2018**, 8, (9), 095025.

**Contribution :** Pour la réalisation de cette publication, j'ai fait toutes les mesures qui figurent dans le manuscrit ainsi que l'écriture du manuscrit. Tous les auteurs ont contribué à l'analyse des résultats obtenus.

[11] **Hadj Youssef, A.**; Ambriz Vargas, F.; Amaechi, I.; Sarkissian, A.; Merlen, A.; Thomas, R.; Ruediger, A., Impact of negative oxygen ions on the deposition processes of RF-magnetron sputtered SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films* **2018**, 661, 23-31.

**Contribution:** Pour la réalisation de cette publication, j'ai fait toutes les mesures qui figurent dans le manuscrit, l'écriture du manuscrit. Tous les auteurs ont contribué à l'analyse des résultats obtenus

[12] Sacré, N.; Duca, M.; Garbarino, S.; Imbeault, R.; Wang, A.; **Hadj Youssef, A.**; Galipaud, J.; Hufnagel, G.; Ruediger, A.; Roué, L.; Guay, D., Tuning Pt-Ir interactions for NH<sub>3</sub> electrocatalysis. *ACS Catalysis* **2018**, 8, (3), 2508-2518.

**Contribution:** Réalisation de la caractérisation AFM des couches fabriquées par PLD ainsi que l'analyse statistique de la morphologie granulaire des couches et l'analyse des résultats obtenus.

---

[13] Ambriz-Vargas, F.; Kolhatkar, G.; Broyer, M.; **Hadj Youssef, A.**; Nouar, R.; Sarkissian, A.; Thomas, R.; Gomez-Yanez, C.; Gauthier, M. A.; Ruediger, A., A Complementary Metal Oxide Semiconductor Process-Compatible Ferroelectric Tunnel Junction. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9, (15), 13262-13268.

**Contribution:** Participation dans la réalisation des mesures piézoélectriques par la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Participation dans l'analyse XPS pour la détermination du diagramme de bande électrique.

[14] Dequivre, T.; Kolhatkar, G.; **Hadj Youssef, A.**; Le, X. T.; Brisard, G. M.; Ruediger, A.; Charlebois, S. A., Wet Metallization of High Aspect Ratio TSV Using Electrografted Polymer Insulator to Suppress Residual Stress in Silicon. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **2017**, 17, (3), 514-521.

**Contribution:** Réalisation de toutes les mesures Raman pour l'étude de l'effet de stress dans les TSV sur le décalage des pics de silicium et l'analyse des résultats Raman ainsi que l'écriture de la section Raman dans le manuscrit.

### **Brevet scientifique**

[1] Fabian Ambriz-Vargas, Gitanjali Kolhatkar, Thomas Reji, Rafik Nouar, **Azza Hadj Youssef**, Andranik Sarkissian, Marc A. Gauthier, Andreas Ruediger, Ferroelectric tunnel junction and a method of fabrication thereof. US **2018** 773/14448.113.

**Contribution:** Pour la réalisation de ce brevet, j'ai pu participer dans la réalisation des électrodes de platine et de nitrure de titane des jonctions tunnels ferroélectriques. J'ai aussi participé pour la réalisation des mesures électriques et l'évaluation des performances des jonctions tunnels ferroélectriques et j'ai contribué dans l'interprétation des résultats.

### **Conférences**

[1] Jiawei Zhang, **Azza Hadj Youssef** et Andreas Ruediger. Tip-Enhanced Refractive Index Mapping of SrTiO<sub>3</sub> nanostructures. Présentation orale à la 7<sup>th</sup> International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, 9-12 novembre 2019, Xiamen, Chine.

---

[2] **Azza Hadj Youssef**, Gitanjali Kolhatkar, Ifeanyichukwu Amaechi, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger. Observation of giant step bunching on epitaxially grown SrTiO<sub>3</sub> on MgO (100) surface. Présentation orale à la 9<sup>th</sup> international Advances in Applied Physics & Materials Sciences Congress& Exhibition, 22-28 octobre 2019, Oludeniz, Turquie.

[3] **Azza Hadj Youssef**, Gitanjali Kolhatkar, Ifeanyichukwu Amaechi, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger. Modulation d'une large reconstruction thermique de couche mince de titanate de strontium épitaxiées sur MgO (100). Présentation orale au Forum des microscopies à sonde locale, 19-22 mars 2019, carry le rouet, France.

[4] Raul Irving Arriaga Benitez, Rajesh Katoch, Yoandris L. González Hernández, Andreas Dörfler, Fabian Ambriz Vargas, **Azza Hadj Youssef**, Gitanjali Kolhatkar, Andranik Sarkissian, Carlos Gómez Yáñez, Abdelouadoud El Mesoudy, Sam Netzke, Stephen Urquhart, Andreas Ruediger. CMOS compatible Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> ferroelectric tunnel junctions. Présentation orale à l'IEEE ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM, 14-19 juillet 2019, Lausanne, Switzerland.

[5] **Azza Hadj Youssef**, Chahinez Dab, Jiawei Zhang, Gitanjali Kolhatkar, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger. IR-active modes detected by tip-enhanced Raman spectroscopy in SrTiO<sub>3</sub> hetero-epitaxial nanostructures: field gradient or strain gradient contribution? Présentation orale à MRS Fall Meeting, 25-30 novembre 2018, Boston, Massachusetts.

[6] Gaëtan Buvat, **Azza Hadj Youssef**, Andreas Ruediger, Sébastien Garbarino et Daniel Guay. Revisiting iridium-based oxide structure through heteroepitaxy by pulsed laser deposition for the oxygen evolution reaction. Présentation orale au 69<sup>th</sup> Annual ISE Meeting, 2-7 septembre 2018 Bologna, Italie.

[7] Gitanjali Kolhatkar, Fabian Ambriz-Vargas, Bernhard Huber, **Azza Hadj Youssef**, Andranik Sarkissian, Reji Thomas, Andreas Ruediger. CMOS-compatible Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ferroelectric tunnel junctions. Présentation orale à l'European Advanced Materials Congress, 20-23 août 2018 Stockholm, Suède.

[8] Andreas Ruediger, Fabian Ambriz-Vargas, Gitanjali Kolhatkar, **Azza Hadj Youssef**, Andranik Sarkissian, Dominique Drouin, Stephen Urquhart et Reji Thomas. CMOS-compatible ferroelectric

---

tunnel junctions based on  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ . Présentation invitée à IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, 27-1 juin 2018, Hiroshima, Japon.

[9] Andreas Ruediger, Fabian Ambriz Vargas, **Azza Hadj Youssef**, Gitanjali Kolhatkar, Marc Gauthier, Reji Thomas, Rafik Nouar, Andranik Sarkissian, Carlos Gomez-Yanez, Dominique Drouin, Stephen Urquhart. CMOS compatible  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ferroelectric tunnel junctions (plenary). Présentation invitée au International Symposium on Functional Materials, 13-15 avril 2018, Chandigarh, Inde.

[10] **Azza Hadj Youssef**, Fabian Ambriz-Vargas, Andranik Sarkissian, Reji Thomas, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger. Re-Sputtering effect in on-axis RF-magnetron sputtered of  $\text{SrTiO}_3$  thin films from single stoichiometric target and process optimization to obtain stoichiometric films. Présentation d'affiche au Colloque LN2, 10-13 juillet 2016, Bromont, Canada

[11] **Azza Hadj Youssef**, Fabian Ambriz-Vargas, Andranik Sarkissian, Reji Thomas, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger. Re-Sputtering effect in on-axis RF-magnetron sputtered of  $\text{SrTiO}_3$  thin films from single stoichiometric target and process optimization to obtain stoichiometric films. Présentation d'affiche au Colloque Plasma Québec, 4-6 juin 2016, Montréal, Canada.

---

## Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	iv
<b>Résumé</b> .....	vii
<b>Abstract</b> .....	ix
<b>Contributions scientifiques</b> .....	xi
<b>Table des matières</b> .....	xvii
<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Généralités sur les structures pérovskites: le titanate de strontium</b> .....	8
1.1 Les pérovskites oxydes $ABO_3$ .....	8
1.2 Propriétés des pérovskites .....	9
1.2.1 Distorsion de la structure pérovskite .....	9
1.2.2 La polarisabilité .....	9
1.3 Le titanate de strontium.....	10
1.3.1 La phase cubique.....	10
1.3.2 La phase quadratique (tétraogonale).....	12
1.4 Propriétés structurales.....	13
1.4.1 Distorsions de la structure $SrTiO_3$ .....	13
1.4.2 Transition de phase dans $SrTiO_3$ .....	16
1.5 Propriétés physiques de titanate de strontium .....	17
1.6 Propriétés de surface de titanate de strontium .....	18
1.7 Propriétés optiques de titanate de strontium.....	19
1.8 Effet de contrainte sur les propriétés physique du titanate de strontium .....	20
<b>Chapitre 2 : Description géométrique des surfaces vicinales et croissance sur des surfaces vicinales</b> .....	22
2.1 Une surface, c'est quoi ? .....	22
2.1.1 Les surfaces cristallines .....	23
2.1.2 Énergie de surface .....	23
2.2 Description de la surface vicinale .....	24
2.2.1 Morphologie de la surface vicinale.....	25
2.2.2 Stabilité des surfaces vicinales .....	27
2.3 Énergie de surface vicinale .....	28

---

2.3.1	Énergie de marches.....	28
2.3.2	Énergie de cran.....	29
2.4	Évolution de la surface vicinale.....	31
2.4.1	La relaxation de surface.....	31
2.4.2	La reconstruction de surface.....	32
2.5	Différents types d'interactions entre les marches.....	33
2.5.1	Interaction élastique.....	33
2.5.2	Interaction entropique.....	34
2.5.3	Interaction électrostatique.....	34
2.6	Épitaxie.....	36
2.7	La croissance hétéroépitaxiale.....	37
2.7.1	Désaccord de maille.....	37
2.7.2	Mécanisme de croissance.....	39
2.7.3	Modes de croissance.....	40
2.8	La physique de la croissance par écoulement de marches.....	42
2.9	Les instabilités de surface à marches.....	44
2.9.1	Le méandrage de marches.....	45
2.9.2	La mise en paquets des marches.....	46
2.10	Autres origines d'instabilités des marches.....	48
2.10.1	Présence de contraintes.....	48
2.10.2	Présence d'impuretés.....	48
<b>Chapitre 3 : Étude et structuration des surfaces de l'oxyde de magnésium.....</b>		<b>49</b>
3.1	L'oxyde de magnésium (MgO).....	50
3.2	Étude de la surface du substrat de MgO (100).....	52
3.2.1	Prétraitement chimique.....	52
3.2.2	Prétraitement thermique.....	53
3.3	Effet de la durée du maintien de la température de recuit.....	55
3.4	Effet de la température de recuit.....	57
3.5	Effet du milieu de conservation.....	61
3.6	Conclusions.....	64
<b>Chapitre 4 : Étude d'optimisation des paramètres de dépôts des couches minces de titanate de strontium.....</b>		<b>66</b>
4.1	Optimisation du processus et des paramètres des dépôts.....	66

4.1.1	Méthodologie.....	67
4.2	Repulvérisation et gravure du substrat pendant le dépôt .....	67
4.2.1	Effet de la puissance RF.....	71
4.2.2	Effet de la pression d'oxygène .....	72
4.2.3	Effet de la pression du dépôt.....	74
4.3	Effet de la température du dépôt.....	77
4.4	Conclusion .....	78
<b>Chapitre 5 : Étude de la croissance et des organisations morphologiques des couches minces de titanate de strontium .....</b>		<b>80</b>
5.1	Préparation des substrats.....	80
5.2	Élaboration de couches minces de SrTiO <sub>3</sub> /MgO (100) .....	82
5.2.1	Méthodologie.....	82
5.2.2	Étude de la composition chimique .....	82
5.2.3	Étude de la morphologie .....	84
5.2.4	Étude de l'épaisseur.....	88
5.2.5	Étude de la structure cristalline .....	89
5.3	Étude de l'effet du recuit post-dépôt sur l'organisation morphologique du SrTiO <sub>3</sub> .....	91
5.3.1	Étude de la réorganisation morphologique.....	91
5.3.2	Étude de la structure du dépôt de SrTiO <sub>3</sub> .....	101
5.3.3	Étude de la composition chimique .....	105
5.4	Conclusion .....	107
<b>Chapitre 6 : Étude Raman de la dynamique vibrationnelle et la brisure de la centrosymétrie dans les couches minces de titanates de strontium .....</b>		<b>108</b>
6.1	La diffusion Raman.....	109
6.2	Intensité Raman.....	111
6.2.1	Les vibrations Raman .....	113
6.2.2	Mode actif Raman et Règle de sélection .....	115
6.3	Généralités théoriques et dynamique cristalline dans le SrTiO <sub>3</sub> .....	116
6.4	Instrumentation.....	119
6.4.1	Conditions expérimentales .....	120
6.5	Étude par spectroscopie Raman des modes de vibration dans le SrTiO <sub>3</sub> .....	121
6.5.1	Méthodologie.....	121
6.5.2	Signature Raman du SrTiO <sub>3</sub> massif.....	121

6.5.3	Calcul des fréquences de vibration du SrTiO <sub>3</sub> massif.....	122
6.5.4	Signature Raman des couches minces de SrTiO <sub>3</sub> .....	125
6.6	Conclusion .....	129
<b>Chapitre 7 : Étude par spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe des nouveaux modes détectés dans le titanate de strontium nanostructurée.....</b>		<b>130</b>
7.1	La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS).....	131
7.2	Dispositif expérimental TERS .....	133
7.2.1	Géométrie d'illumination.....	134
7.3	Les pointes TERS.....	134
7.3.1	Fabrication et Structure des pointes .....	134
7.4	Mécanisme d'amplification du TERS.....	136
7.4.1	Exaltation en champ proche .....	137
7.4.2	Facteur d'exaltation (FE) .....	138
7.5	Étude de la diffusion Raman de SrTiO <sub>3</sub> en champ lointain .....	139
7.5.1	Nanostructuration de surface.....	139
7.5.2	Signature Raman en champ lointain de nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> .....	140
7.6	Étude de la brisure de la symétrie de SrTiO <sub>3</sub> .....	142
7.6.1	Méthodologie.....	142
7.6.2	Détection du signal GSH dans le SrTiO <sub>3</sub> .....	143
7.7	Étude en champ proche de la diffusion Raman des nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> .....	145
7.7.1	Méthodologie.....	145
7.8	Analyse de l'amplification des nouveaux modes Raman dans le SrTiO <sub>3</sub> .....	145
7.8.1	Amplification des modes Raman du premier ordre .....	145
7.8.2	Amplification des modes infrarouge.....	147
7.8.3	Amplification des modes Raman de surface.....	148
7.9	Analyse de la cartographie optique des nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> .....	150
7.9.1	Signal de la pointe en or.....	150
7.10	Effet de la topographie .....	153
7.10.1	Analyse de la cartographie de variation de la LSPR.....	153
7.10.2	Analyse des spectres d'absorption du plasmon en fonction de la topographie ...	156
7.11	Conclusion .....	157
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>159</b>
<b>Annexe I : Méthodes expérimentales et principes théoriques .....</b>		<b>165</b>

---

I.1	Pulvérisation cathodique .....	165
I.1.1	Mécanisme de pulvérisation.....	165
I.1.2	La pulvérisation cathodique radiofréquence .....	166
I.1.3	Effets de paramètres de dépôt.....	168
I.2	La diffraction de rayons X (DRX).....	169
I.3	Réflectométrie de rayons X à incidence rasante (XRR).....	170
I.4	La spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	172
I.5	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	174
I.5.1	Le fonctionnement d'un AFM.....	174
I.5.2	Méthode de rétroaction .....	175
<b>Annexe II : Étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des fréquences et intensités de vibrations Raman dans le titanate de strontium.....</b>		<b>178</b>
II.1	La fonctionnelle de la densité (DFT) .....	178
II.2	Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	179
II.3	Calculateur CRYSTAL.....	180
II.3.1	Calcul des fréquences et des intensités de vibration Raman .....	180
II.3.2	Calcul des fréquences de vibration.....	180
II.3.3	Calculs des intensités Raman .....	181
II.3.4	Optimisation de la géométrie de SrTiO <sub>3</sub> .....	182
II.3.4.1	SrTiO <sub>3</sub> massif.....	182
II.3.4.2	SrTiO <sub>3</sub> en couche mince (7 tranches (slabs)).....	183
<b>Références Bibliographiques.....</b>		<b>185</b>

---

## Liste des Figures

<b>Figure 1 :</b> Représentation schématique de la structure pérovskite idéale $ABO_3$ .	9
<b>Figure 2 :</b> Structure idéale de la maille cubique de $SrTiO_3$ .	12
<b>Figure 3 :</b> Représentation schématique de la structure tétragonale de $SrTiO_3$ .	13
<b>Figure 4 :</b> Déplacement de cations de Ti dans l'octaèdre $TiO_6$ le long des axes de symétrie d'ordre 4,3 et 2.	14
<b>Figure 5 :</b> Classification et notation de Glazer des rotations des octaèdres $TiO_6$ .	16
<b>Figure 6 :</b> Illustration Schématique des deux principales terminaisons $TiO_2$ et $SrO$ qui caractérisent la surface de $SrTiO_3$ .	19
<b>Figure 7 :</b> Représentation schématique de différents arrangements des atomes de surface suivant des plans de haute symétrie.	23
<b>Figure 8 :</b> Illustration de la vue de côté de la découpe d'un cristal pour la formation d'une surface vicinale à marches.	25
<b>Figure 9 :</b> Représentation schématique de la morphologie d'une surface vicinale selon le modèle (T.L.K).	26
<b>Figure 10 :</b> Vue de profil d'une coupe 2D d'une structure cubique.	28
<b>Figure 11 :</b> Géométrie d'une surface à marche crantée.	30
<b>Figure 12 :</b> Illustration de relaxation de surface.	32
<b>Figure 13 :</b> Illustration de reconstruction de surface.	32
<b>Figure 14 :</b> Déformation élastique des marches d'une surface vicinale.	33
<b>Figure 15 :</b> Les deux principaux types de croissance épitaxiale.	37
<b>Figure 16 :</b> Hétéroépitaxie et l'effet de la différence des paramètres de mailles du substrat et de la couche sur la déformation formée.	38
<b>Figure 17 :</b> Différentes étapes de croissance d'une couche mince.	40
<b>Figure 18 :</b> Schéma illustratif des différents modes de croissance.	41
<b>Figure 19 :</b> Dynamique atomique des surfaces à marches au cours de la croissance épitaxiale.	44
<b>Figure 20 :</b> Schéma illustratif des principales instabilités qui peuvent être observées en cours de la croissance ou sur des surfaces à marches.	45
<b>Figure 21 :</b> Représentation schématique de l'effet Ehrlich-Schwoebel.	47
<b>Figure 22 :</b> les principales configurations de marches atomiques du $MgO$ .	50
<b>Figure 23 :</b> Schéma de la structure cubique $MgO$ .	51
<b>Figure 24 :</b> Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du $H_2O$ et $CO_2$ à la surface du $MgO$ .	51
<b>Figure 25 :</b> Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu m^2$ ) de la surface de $MgO$ (100).	53
<b>Figure 26 :</b> Système et procédure de recuit thermique.	54
<b>Figure 27 :</b> Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu m^2$ ), effet du temps de maintien de la température du recuit sur la surface $MgO(100)$ .	57
<b>Figure 28 :</b> Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu m^2$ ), effet de la variation de la température de recuit (40 min) sur la surface $MgO(100)$ .	58

<b>Figure 29</b> : La structuration de morphologie de surface de MgO (100) après l'optimisation des paramètres de recuit. ....	60
<b>Figure 30</b> : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la variation du temps de stockage des substrats de MgO (100) dans un milieu ambiant.....	62
<b>Figure 31</b> : Illustration des différents sites d'adsorption sur la surface de MgO (100). ....	63
<b>Figure 32</b> : Diffractogrammes des Rayons X mesurés sur deux substrats de MgO (100).....	63
<b>Figure 33</b> : Effet de gravure du substrat pendant le dépôt de SrTiO <sub>3</sub> . ....	68
<b>Figure 34</b> : Variation de la tension en fonction de la puissance de dépôts des couches mince de SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , Hf <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
<b>Figure 35</b> : Images optiques ( $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la puissance RF sur la repulvérisation du dépôt et la gravure du substrat. ....	72
<b>Figure 36</b> : Images optiques ( $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la pression partiel d'oxygène dans la chambre sur la repulvérisation du dépôt et la gravure du substrat. ....	73
<b>Figure 37</b> : Images AFM topographiques ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la pression partiel d'oxygène dans la chambre sur la repulvérisation et la gravure du substrat.....	74
<b>Figure 38</b> : Mesures XPS obtenus sur un dépôt de SrTiO <sub>3</sub> . ....	75
<b>Figure 39</b> : Effet de la température du dépôt sur la morphologie des couches SrTiO <sub>3</sub> .....	78
<b>Figure 40</b> : Images AFM topographique ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la structuration de la surface des substrats de MgO (100) en fonction des conditions de recuit.....	81
<b>Figure 41</b> : Mesures XPS effectuées sur les différents dépôts de SrTiO <sub>3</sub> D0, D1, D2 et D3, respectivement.....	83
<b>Figure 42</b> : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la morphologie des couches minces nanostructurées de SrTiO <sub>3</sub> déposées sur les substrats de MgO (100) ; S0 (non traité), S1, S2 et S3 (traités chimiquement + recuit à hautes températures).....	85
<b>Figure 43</b> : Variation du Profil en z selon la ligne indiquée dans les images AFM des morphologies des dépôts D0, D1, D2 et D3 présentées dans la figure 42.....	86
<b>Figure 44</b> : Représentation schématique de la croissance de SrTiO <sub>3</sub> sur des terrasses de MgO (100) avec la présence de désaccord de maille.....	88
<b>Figure 45</b> : Variation de la courbe de réflectométrie des rayons X en fonction du temps de dépôt de SrTiO <sub>3</sub> sur MgO (100).....	89
<b>Figure 46</b> : Mesures DRX réalisées sur les dépôts de (D0, D1, D2 et D3).....	90
<b>Figure 47</b> : Image AFM de topographie de la surface de MgO (100) traitée et de la topographie post-dépôt de la couche mince de SrTiO <sub>3</sub> synthétisée sur la surface vicinale de MgO (100). ....	92
<b>Figure 48</b> : Schéma illustratif du profil thermique des recuits des dépôts de SrTiO <sub>3</sub> . ....	93
<b>Figure 49</b> : Image AFM de topographie de l'évolution de l'organisation des nanostructures de SrTiO <sub>3</sub> sur les surfaces de MgO (100) après un recuit thermique à hautes températures. ....	94
<b>Figure 50</b> : Réarrangement morphologique et formations des structures Fractales. ....	96
<b>Figure 51</b> : Représentation schématique de regroupement de marches formée après le double recuit post-dépôt de la couche mince de SrTiO <sub>3</sub> à 900 °C puis à 700 °C pendant 1 heure.....	98
<b>Figure 52</b> : Analyse statistique des terrasses obtenues après le double recuit post-dépôt de la couche de SrTiO <sub>3</sub> . ....	99

<b>Figure 53</b> : Principales réorganisations de surface obtenues après les post-recuits effectués sur les dépôts de SrTiO <sub>3</sub> sur les surfaces traitées de MgO (100). .....	100
<b>Figure 54</b> : Mesure DRX en mode $\theta - 2\theta$ réalisée sur la couche de SrTiO <sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt. ....	101
<b>Figure 55</b> : Rocking curve « Montage Oméga » pour le pic de diffraction (200) du SrTiO <sub>3</sub> . .....	102
<b>Figure 56</b> : Mesure en figure de pôle réalisée sur la couche de SrTiO <sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt. ....	103
<b>Figure 57</b> : Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion SrTiO <sub>3</sub> (113). .....	104
<b>Figure 58</b> : Mesures XPS réalisées la couche de SrTiO <sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt. ....	106
<b>Figure 59</b> : Représentation schématique de la diffusion Raman et du diagramme énergétique de diffusion. ....	110
<b>Figure 60</b> : Les différentes informations qualitatives et quantitatives qu'une raie Raman peut fournir pendant l'analyse des spectres Raman. (Figure adaptée de la Réf. 165) [164] .....	112
<b>Figure 61</b> : Illustration schématique des types de modes de phonons. ....	113
<b>Figure 62</b> : Représentation schématique des courbes de dispersion de phonons dans un cristal dans la première zone de Brillouin. ....	115
<b>Figure 63</b> : Principales Instabilités dans la phase de SrTiO <sub>3</sub> . ....	117
<b>Figure 64</b> : (a) Représentation schématique de la zone de Brillouin, (b) diagramme de dispersion des modes de phonons dans le SrTiO <sub>3</sub> . ....	118
<b>Figure 65</b> : Représentation schématique du microscope Raman confocal. ....	120
<b>Figure 66</b> : Spectre Raman typique d'un substrat de SrTiO <sub>3</sub> (100). ....	122
<b>Figure 67</b> : Le spectre IR du bulk SrTiO <sub>3</sub> massif à température ambiante simulé par CRYSTAL en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT et en calculant les fréquences de vibration et les intensités de modes. ....	124
<b>Figure 68</b> : L'évolution des modes Raman de différentes couches minces de SrTiO <sub>3</sub> déposées sur MgO (100) en fonction de la température de dépôt. ....	126
<b>Figure 69</b> : Le spectre en noir est la signature Raman du SrTiO <sub>3</sub> (100) massif et le spectre en rouge est le spectre Raman de la couche mince de SrTiO <sub>3</sub> à 650 °C mesuré après une intégration de 120 minutes. ....	128
<b>Figure 70</b> : Volume focal d'un système optique. ....	130
<b>Figure 71</b> : Illustration schématique du diagramme de Venn qui présente les avantages de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) par rapport à d'autres instruments spectroscopiques. ....	132
<b>Figure 72</b> : Image et représentation schématique de la configuration d'illumination du système TERS. ....	133
<b>Figure 73</b> : Représentation schématique du système de gravure et images d'une pointe TERS fabriquée. ....	135
<b>Figure 74</b> : Représentation schématique du processus de formation du champ électromagnétique confiné et amplifié à l'interstice entre la pointe et l'échantillon mesuré. ....	137
<b>Figure 75</b> : Schéma illustratif du système étudié et image AFM du dépôt de nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> sur le substrat de MgO platinisée. ....	139

---

<b>Figure 76</b> : Signature Raman des nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> par rapport à celle du SrTiO <sub>3</sub> massif. ...	141
<b>Figure 77</b> : Distribution Lorentzienne et déconvolution des pics Raman de premier ordre.....	142
<b>Figure 78</b> : Signal GSH détecté dans l'échantillon de nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> à température ambiante. ....	144
<b>Figure 79</b> : Spectre TERS sur les nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> . ....	145
<b>Figure 80</b> : Spectre TERS mesuré sur les nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> superposé avec le spectre Raman des modes de premier ordre calculés par le code CRYSTAL14 sur une couche (2.5 nm) de SrTiO <sub>3</sub> .....	147
<b>Figure 81</b> : Modes de vibration de surface calculés avec CRYSTAL dans le SrTiO <sub>3</sub> . ....	150
<b>Figure 82</b> : Image topographique AFM et la cartographie optique par TERS obtenue sur la zone analysée de l'échantillon de nano-îlot de SrTiO <sub>3</sub> .....	151
<b>Figure 83</b> : Signal Raman typique de la pointe en or mesuré pour un des pixels qui constituent la cartographie optique. ....	153
<b>Figure 84</b> : Effet de la topographie AFM de nano-îlots de SrTiO <sub>3</sub> sur la variation de la position de la LSPR. ....	154
<b>Figure 85</b> : Corrélation entre la topographie AFM et la variation de la position LSPR. ....	155
<b>Figure 86</b> : Simulation des spectres d'adsorption en fonction de la topographie de marche. ....	157

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Tableau récapitulatif des propriétés physiques de SrTiO <sub>3</sub> .....	11
<b>Tableau 2</b> : Les positions Wyckoff déterminées pour le groupe de symétrie <i>Pm3m</i> .....	11
<b>Tableau 3</b> : Tableau des positions Wyckoff pour la structure tétragonale de SrTiO <sub>3</sub> .....	13
<b>Tableau 4</b> : Paramètres de dépôt de SrTiO <sub>3</sub> en couches minces.....	67
<b>Tableau 5</b> : L'effet de la variation de la pression totale du dépôt sur la composition atomique en strontium (Sr3d), titane (Ti2p) et oxygène (O1s) et leurs stœchiométries. ....	76
<b>Tableau 6</b> : Pourcentages atomiques de strontium, de titane et de l'oxygène déterminés par XPS pour les couches minces de SrTiO <sub>3</sub> déposés sur les substrats de MgO (100) (S0, S1, S2 et S3).....	83
<b>Tableau 7</b> : Récapitulatif de différentes données extraites des diffractogrammes des Rayons X.....	90
<b>Tableau 8</b> : Représentation de quelques symboles de Mulliken. Le A et le B correspondent aux modes avec simple dégénérescence alors que le E est un mode doublement dégénéré.[166] ....	116
<b>Tableau 9</b> : Optimisation de la géométrie et calcul théorique des fréquences de vibration du SrTiO <sub>3</sub> massif. ....	123
<b>Tableau 10</b> : Fréquences Raman mesurées dans la structure cubique de SrTiO <sub>3</sub> en couche mince en comparaison avec des mesures reportées dans la littérature. ....	129
<b>Tableau 11</b> : Fréquences des modes de vibration mesurées expérimentalement par le système TERS sur l'échantillon SrTiO <sub>3</sub> /Pt /MgO (100) ainsi que ceux calculées sur une couche de SrTiO <sub>3</sub> par le code CRYSTAL17.....	146

---

## Liste des abréviations

<b>MgO</b>	: Oxyde de magnésium
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	: Titanate de strontium
<b>TERS</b>	: Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe ( <i>Tip enhanced Raman spectroscopy</i> )
<b>DFT</b>	: Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>density functional theory</i> )
<b>AFD</b>	: Antiferrodistortive
<b>AFM</b>	: Microscopie à force atomique ( <i>Atomic force microscopy</i> )
<b>ES</b>	: Barrière d'Ehrlich-Schwoebel ( <i>Schwoebel-Ehrlich barrier</i> )
<b>RMS</b>	: Hauteur quadratique moyenne ( <i>Root mean square</i> )
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Dioxyde de carbone
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Eau
<b>SCCM</b>	: Standard centimètre cube par minute ( <i>Standard cubic centimeter per minute</i> )
<b>RF</b>	: Radiofréquence ( <i>radio frequency</i> )
<b>XPS</b>	: Spectroscopie de photoélectrons ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
<b>GSH</b>	: Génération de seconde harmonique ( <i>second harmonic generation</i> )
<b>XRD</b>	: Diffraction de rayons X ( <i>X-ray diffraction</i> )
<b>PID</b>	: Proportionnel, Intégral, Dérivé
<b>XRR</b>	: Réflectométrie de rayons X à incidence rasante ( <i>X-ray reflectivity</i> )
<b>LO</b>	: Phonon optique longitudinal ( <i>Longitudinal Optic</i> )
<b>TO</b>	: Phonon optique transversal ( <i>Transverse Optic</i> )



---

# Introduction

## Mise en contexte et problématique

Les matériaux oxydes de type pérovskite sont d'une grande variété allant de ceux de type isolant, semi-conducteur, métallique et supraconducteur. Cette richesse les rend très utilisés dans plusieurs domaines technologiques de pointe tels que l'électronique, l'optique linéaire et non linéaire, la photocatalyse, la photovoltaïque et l'électrochimie. Les matériaux oxydes de type pérovskite présentent des propriétés physiques multiples (électrique, mécanique, optique, magnétique, etc.) en raison de leurs structures cristallines flexibles à plusieurs changements physiques. Au cours de ces dernières décennies, plusieurs chercheurs se sont focalisés sur la synthèse et la fonctionnalisation des matériaux oxydes de type pérovskite dans leur forme nanométrique. En effet, l'effet de confinement bien qu'il peut varier d'un matériau à un autre, change complètement leurs propriétés structurales et physiques. La compréhension de plusieurs phénomènes liés à la miniaturisation de ces matériaux durant la croissance ou l'apparition de nouvelles propriétés physiques est loin d'être bien comprise surtout pour certains matériaux qui se caractérisent par plusieurs instabilités physiques comme le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ).

Aujourd'hui, plusieurs enjeux économiques rendent la compréhension fondamentale des propriétés de nano-objets synthétisés d'une grande importance afin que ces derniers puissent être rapidement intégrés dans diverses applications tels que les capteurs, les transducteurs, les actuateurs et les mémoires électroniques. Le  $\text{SrTiO}_3$  est un matériau bien étudié dans sa forme cristalline macroscopique qui sert comme substrat dans nombreuses applications. Sous la forme de couche mince, ce matériau est employé pour son accord de maille avec de nombreux matériaux fonctionnels particulièrement pour la fabrication de capteurs et de mémoires électroniques.  $\text{SrTiO}_3$  présente un grand intérêt pour la nouvelle génération des nanomatériaux ayant des propriétés physiques adaptables et contrôlables et en raison de sa forte susceptibilité aux contraintes mécaniques. Il a été démontré que l'introduction des contraintes non homogènes dans les couches de  $\text{SrTiO}_3$  permet la génération d'un effet flexoélectrique, et même l'apparition de la ferroélectricité à température ambiante. Cette apparition brusque de certaines propriétés physiques à l'échelle nanométrique dans le  $\text{SrTiO}_3$  soulève plusieurs questions sur les

---

mécanismes associés à leurs apparitions et les possibilités d'amélioration de la qualité de fabrication des nano-objets afin de mieux contrôler ces nouvelles propriétés. L'amélioration de la qualité des couches minces et ultraminces de SrTiO<sub>3</sub> repose sur le contrôle de la croissance des nano-objets ainsi que leurs organisations. De nos jours, ce contrôle de qualité est requis pour la stabilité et la durabilité des propriétés fonctionnelles afin de garantir l'utilisation de ces couches dans des applications technologiques de pointe.

Dans les dernières années, l'intérêt pour l'utilisation des surfaces vicinales dans la croissance de nano-objets a augmenté considérablement. La maîtrise de dépôts de couches minces et ultraminces ainsi que la croissance contrôlée des nanostructures sur des marches périodiques sont nécessaires dans plusieurs domaines d'applications technologiques tels que le micro et la nanoélectronique, la photovoltaïque et l'électrochimie. Les substrats possédant des surfaces vicinales sont des gabarits idéals qui servent à la croissance organisée des nano-objets afin d'obtenir une cohérence nanométrique sans perdre la régularité à l'échelle macroscopique. Le contrôle de l'organisation et la structuration des nano-objets sur les surfaces vicinales peuvent induire une évolution morphologique importante qui s'accompagne par la modification des énergies des surfaces à marches. L'étude de l'organisation des nano-objets et la compréhension des réarrangements et des formes d'équilibres morphologiques sont d'une importance énorme sur certaines performances physiques. En effet, ce contrôle peut avoir un intérêt fondamental sur la physique de surface et des interfaces. Par conséquent, il permet le contrôle de certaines propriétés physiques qui dépendent de l'interface couche/substrat. Aussi, il peut être efficace pour réduire certaines instabilités surfaciques qui peuvent induire un changement complet dans l'ordre morphologique des surfaces et même celui du volume. Le contrôle de certaines instabilités morphologiques et la reproduction de couches de SrTiO<sub>3</sub> avec une organisation parfaite et périodiques sont l'un des défis que nous voulons surmonter au cours de ce projet de thèse. Le premier axe sur lequel cette thèse s'articule est l'étude de ces organisations morphologiques par des méthodes d'analyse microscopique et spectroscopique sensibles et adaptées à l'étude de nanomatériaux. La microscopie à force atomique est l'une des techniques de choix que nous allons utiliser pour l'étude des organisations morphologiques. Il s'agit de contrôler la croissance des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par l'optimisation de leur qualité et l'analyse de différentes réorganisations morphologiques.

---

Le désaccord de maille entre le SrTiO<sub>3</sub> et le substrat de MgO (100) engendre des effets de relaxation inévitables qui surviennent à partir d'une épaisseur critique de la couche. À partir de cette épaisseur, des dislocations causent une relaxation inélastique avec des déplacements des atomes/ions et des changements de coordination dans les mailles de SrTiO<sub>3</sub>. Ces déplacements induisent des contraintes localisées très importantes qui, elles aussi, relaxent par des gradients de contraintes envers la structure volumique. Ces gradients de contrainte ont attiré d'énormes intérêts, car ils n'évoquent pas seulement une réduction de la symétrie locale mais possiblement des nouvelles propriétés telles qu'un ordre polaire. L'apparition d'un ordre polaire et le changement des propriétés physiques dans le SrTiO<sub>3</sub> à l'échelle nanométrique ne sont pas encore bien compris. L'étude de plusieurs aspects fondamentaux liés aux changements de ses propriétés peut être réalisée par l'analyse de sa dynamique vibrationnelle. La dynamique vibrationnelle est nécessaire pour comprendre les effets des gradients de déformation mécaniques sur le degré de symétrie, le changement local de phase cristalline, la présence des distorsions dans les octaèdres TiO<sub>6</sub> et l'ordre polaire. Dans ce projet de thèse, nous avons opté pour le substrat de l'oxyde de magnésium MgO, silencieux en Raman. De plus, son désaccord de maille avec le SrTiO<sub>3</sub> est favorable à la création des dislocations et par la suite l'induction de gradients de contrainte qui peuvent entraîner un changement de la symétrie et de l'ordre polaire. La compréhension de tels effets aide à maîtriser le contrôle des propriétés fonctionnelles du SrTiO<sub>3</sub> et d'autres pérovskites qui possèdent des propriétés similaires à l'échelle nanométrique. Pour l'étude de la dynamique vibrationnelle, la spectroscopie Raman est considérée comme la méthode la mieux adaptée en raison de son caractère non destructif et sa large gamme spectrale d'analyse. Au cours des dernières années, l'utilisation de techniques spectroscopies optiques pour l'étude des propriétés physiques et structurales dans les couches minces a connu une évolution importante. Par contre, plusieurs exigences sont liées surtout à la résolution latérale de l'appareil de mesure qui limite la réalisation de certaines études sur des couches de quelques nanomètres. Pour enlever la complexité de l'étude de certaines nanostructures comme le SrTiO<sub>3</sub>, la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe est la méthode la plus adéquate pour étudier des échantillons nanométriques avec une sensibilité qui permet la détection d'une molécule isolée. L'exaltation du signal Raman et la possibilité de faire des cartographies à haute résolution spatiale en TERS sont assurées par la présence d'une pointe amplificatrice du champ électrique. Cette technique est une

---

voie prometteuse pour l'étude de la dynamique vibrationnelle dans les couches minces de SrTiO<sub>3</sub>. C'est d'autant plus vrai qu'actuellement les études des nanomatériaux de type pérovskites par la spectroscopie TERS sont très limitées en raison de la complexité des dispositifs expérimentaux et la difficulté de la compréhension des mécanismes d'amplification associés. Dans ce manuscrit de thèse, nous intéressons à l'étude des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par la spectroscopie Raman et TERS afin d'en déduire l'effet de présence des gradients de contrainte sur la détection de nouveaux modes Raman sensibles aux déformations des mailles de SrTiO<sub>3</sub>. Ces modes Raman peuvent nous renseigner à la fois sur les changements structuraux et aussi sur l'évolution des propriétés physiques de SrTiO<sub>3</sub>, et ceci par l'analyse de fréquence, du décalage et de la vibration associés à chacun des nouveaux modes Raman détectés. Pour ce second axe de recherche, nous allons démontrer en premier lieu la brisure de la centrosymétrie de SrTiO<sub>3</sub> en utilisant la microscopie de génération de seconde harmonique (SHG), qui est un outil sensible à la détection de la non-centrosymétrie microscopique. Nous montrons pour la première fois la possibilité de détecter des nouveaux modes de vibration Raman associés aux monocouches de surface, très sensibles à toutes déformations ou brisure de la centrosymétrie dans le SrTiO<sub>3</sub>. Ces nouveaux modes sont issus du changement important des règles de sélection Raman qui par conséquent permet leurs fortes manifestations au cours des mesures.

---

## Objectifs

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche de compréhension des phénomènes morphologiques et variationnels dans les couches minces nanostructurées de  $\text{SrTiO}_3$  synthétisées par la méthode de pulvérisation cathodique.

Le premier objectif de cette thèse est de montrer l'importance du contrôle de la structuration des substrats de  $\text{MgO}$  (100) qui sont largement utilisés comme gabarit pour la croissance des couches minces. Cet objectif combine à la fois l'optimisation de la recette de préparation des surfaces vicinales de  $\text{MgO}$  (100) et la possibilité de manipuler leurs morphologies pour s'assurer d'un bon contrôle de leur uniformité et périodicité.

Le deuxième objectif est de démontrer l'effet de la structuration du substrat sur l'organisation des nanostructures de  $\text{SrTiO}_3$  déposées. Nous avons observé l'effet très important de l'arrangement morphologique du substrat sur la croissance de  $\text{SrTiO}_3$  par l'analyse des instabilités formées. Nous montrons par la suite la possibilité de moduler et contrôler les paramètres des surfaces à marches en effectuant un traitement thermique post-dépôt à haute température. Nous présentons une explication du mécanisme de diffusion mis en jeu pour les différents réarrangements morphologiques obtenus sur le  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la variation de la température du recuit post-dépôt.

Le troisième objectif consiste à évaluer le degré de polarité dans le  $\text{SrTiO}_3$  en couche mince par l'étude de sa dynamique vibrationnelle en se basant sur la spectroscopie Raman confocal (sans pointe) et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS). En plus, de confirmer la non-centrosymétrie de couches synthétisées par la spectroscopie de génération de seconde harmonique (GSH). Notre objectif est de réussir à détecter toutes les déformations existantes même celles de surface par l'interprétation des modes vibrationnels et la compréhension de l'effet de gradients de contrainte sur l'augmentation des distorsions et par la suite de la non-centrosymétrie et de l'ordre polaire dans les nanostructures  $\text{SrTiO}_3$ .

---

## Organisation de l'étude

Ce document de thèse est divisé en sept chapitres :

Le premier chapitre sera dédié à l'introduction de titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$ , ces différentes propriétés physiques et ces particularités par rapport aux structures pérovskites. Nous nous intéresserons également aux phénomènes de distorsions et aussi des propriétés de surfaces.

Le deuxième chapitre décrira les différentes notions de base sur lesquelles l'étude de l'organisation des nanostructures sur des surfaces vicinales est basée. Nous décrirons en particulier le mécanisme de croissance sur des surfaces à marches et nous présenterons les différentes instabilités qui peuvent être formées.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des résultats obtenus pour l'étude de la structuration des surfaces des substrats de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  (100) pour former des surfaces à marches périodiques et uniformes. L'étude comportera une analyse en fonction du changement de la température et le temps de recuit ainsi que la durée de conservation des substrats.

Dans le quatrième chapitre, nous allons présenter l'étude de l'optimisation des paramètres de dépôts de couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  et l'étude de différentes conditions de dépôts afin de minimiser l'effet de repulvérisation et de la gravure du substrat lors des dépôts.

Dans le cinquième chapitre, nous étudierons l'effet des différentes structurations de la morphologie de  $\text{MgO}$  (100) sur la qualité de croissance et l'organisation des nanostructures. Nous verrons par la suite l'étude de contrôle du réarrangement morphologique en fonction des recuits post-dépôt des couches minces de  $\text{SrTiO}_3$ .

Le sixième chapitre sera dédié à l'étude des couches synthétisées par la spectroscopie Raman pour la détermination de leurs caractéristiques vibrationnelles en se basant sur la détection des modes de premier ordre et l'explication de leurs origines physiques.

Le septième chapitre est consacré à l'étude des couches synthétisées par la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe (TERS) qui nous servira à démontrer l'amplification de modes additionnelles qui permettent d'avoir plus de détails sur la dynamique structurale des couches

---

en question ainsi qu'une meilleure interprétation de l'effet de distorsions sur les modes optiques et la création des nanorégions polaires dans le SrTiO<sub>3</sub>.

---

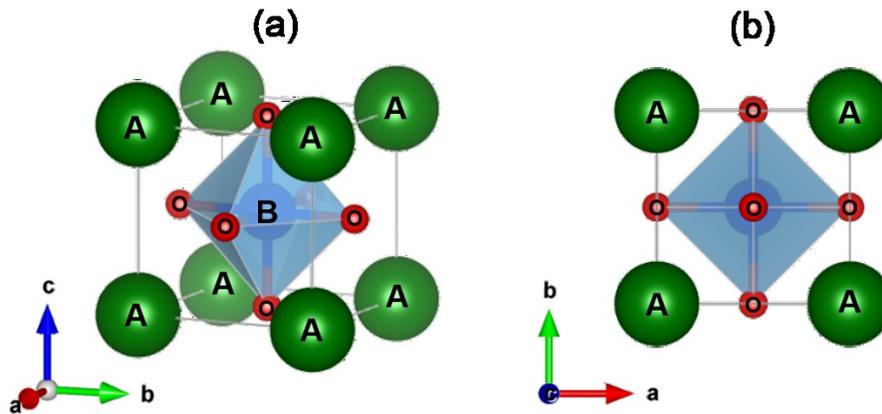
# Chapitre 1 : Généralités sur les structures pérovskites: le titanate de strontium

Les matériaux pérovskites constituent la famille des oxydes la plus étudiée. L'intérêt pour les composés appartenant à cette famille vient de la variété surprenante de leurs propriétés et leur flexibilité pour accueillir presque tous les éléments du tableau périodique. Malgré la simplicité de la structure cristalline, cette famille de composés affiche des propriétés multifonctionnelles remarquables grâce à l'énorme variété de modifications structurales que la structure pérovskite peut subir ainsi que sa stabilité remarquable comparée à d'autres matériaux. En fonction de l'application désirée, les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la grande variété de propriétés physiques, chimiques, optiques, catalytiques existant en fonction des éléments qui les constituent.[1] En raison de la grande souplesse de la structure pérovskite, ses matériaux montrent un grand potentiel dans l'électronique moderne. Elles sont largement utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les transducteurs, les manomètres, les systèmes de conversion de l'énergie (piézoélectricité).[2]

## 1.1 Les pérovskites oxydes $ABO_3$

La structure pérovskite oxyde adopte une symétrie cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . L'arrangement structural de la maille est décrit par le motif  $ABO_3$  comme le montre la [figure 1](#). Pour une maille cubique simple, les cations B de plus petit rayon ionique sont localisés au centre du cube en coordinence 6, et forment ainsi un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  qui partagent leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. Tandis que les cations A de fort rayon ionique sont localisés dans les cavités cuboctaédrique formées par l'association des octaèdres. La présence d'un cation polarisable au sein de ces cavités favorise la ferroélectricité. Cette polarisabilité ionique induite peut engendrer des distorsions structurales importantes de la maille.[3]

Figure 1 : Représentation schématique de la structure pérovskite idéale  $ABO_3$ .



(a) Illustration 3D de la structure cubique dans laquelle les ions A sont aux sommets des arêtes, l'ion B est au centre et les ions O au milieu des facettes avec l'environnement octaédriques  $BO_6$  mis en évidence, (b) La projection selon l'axe « c » de la structure cubique de la pérovskite.

## 1.2 Propriétés des pérovskites

### 1.2.1 Distorsion de la structure pérovskite

La structure pérovskite idéale est rarement rencontrée. Souvent, elle subit plusieurs formes de déformations, telles que les distorsions de nature sphérique qui engendrent l'abaissement de sa symétrie due à la rotation des octaèdres  $BO_6$ . Cette rotation est souvent facilitée par le faible rayon ionique  $r_A$  des cations placés dans le site A.[1]

### 1.2.2 La polarisabilité

La structure pérovskite est dite stable quand les liaisons cation-anion mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Le caractère ionique dans une structure pérovskite est déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne et il est défini par la relation suivante :

$$\delta = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) / 2$$

---

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les liaisons ioniques A-O et B-O, respectivement.

Les matériaux pérovskites présentant la structure idéale cubique non polaire appartiennent à la famille des isolants électriques. Cependant, cette structure présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet direct sur les propriétés physiques du matériau. Les trois principaux types de déformations sont :

- La déformation des octaèdres ( $BX_6$ )
- Le déplacement des cations B
- L'inclinaison « **tilting** » des octaèdres

Ces différentes déformations peuvent être à l'origine de présence de contrainte, au cours du dopage ou même en présence d'impuretés. Ces déformations peuvent favoriser le déplacement du cation B, au sein de l'octaèdre et provoquent le décalage de sa position par rapport au centre de l'axe de symétrie. Le matériau acquiert alors une structure non centro-symétrique qui se caractérise par la présence d'un moment dipolaire et qui permet la création d'une polarisation électrique à l'origine du phénomène de ferroélectricité dans le matériau.

## 1.3 Le titanate de strontium

### 1.3.1 La phase cubique

Dans la nature, le titanate de strontium a été découvert en 1982 en Sibérie et nommé Tausonite. Le titanate de strontium,  $SrTiO_3$ , est un oxyde de transition ternaire qui dispose d'une structure cristalline de type pérovskite de formule  $ABO_3$ . Il se présente sous la forme d'un cristal transparent. Ce composé correspond au ratio Sr/Ti=1 du diagramme de phase binaire entre SrO et  $TiO_2$  décrit initialement par *A. Cocco* et *F. Massazza* en 1977.[4]

À température ambiante (300K),  $SrTiO_3$  adopte une symétrie cubique ( $a=b=c$ ) avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m O_h^1$ . Sa maille élémentaire se caractérise par un paramètre de maille de l'ordre de 3,905 Å ( $Z=1$ ) et une densité volumique de l'ordre de 5.12 g/cm<sup>3</sup> (**tableau 1**). La symétrie cubique dans  $SrTiO_3$  est observée au-dessus de sa température de transition de phase qui est de l'ordre de 105-110K.[5]

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des propriétés physiques de SrTiO<sub>3</sub>.**

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.12
Température de fusion (°C)	2080
Conductivité thermique (W/mK)	12
Constante diélectrique ( $\epsilon_0$ )	300
Coefficient d'expansion thermique (Å/°C)	$9.4 \times 10^{-6}$
Dureté (Mohs)	5.5-6
Indice de réfraction	2.31-2.38

La [figure 2](#) représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Selon la direction  $\langle 100 \rangle$ , la variété cubique du titanate de strontium peut se décrire par une alternance de plans **TiO<sub>2</sub>** et **SrO**. Vu l'hybridation des états  $O_{2p}$ , états  $Ti_{3d}$ , la liaison entre le Ti (état de valence 4+) et le O (état de valence 2-) dans les octaèdres **TiO<sub>6</sub>**, est de type covalent alors que la liaison avec le Sr est ionique. Chaque cation central de titane **Ti<sup>4+</sup>** est entouré de six anions **O<sup>2-</sup>** formant un empilement d'octaèdres **TiO<sub>6</sub>** liés par leurs sommets le long des directions  $\langle 100 \rangle$  comme le montre la [Figure 2 \(a\)](#). Chaque cation de strontium **Sr<sup>2+</sup>** est positionné dans l'un des huit sommets de la maille cubique simple et occupe ainsi le centre de la cavité cuboctaédrique et octaédrique d'oxygène comme illustré dans la [figure 2 \(b\)](#).

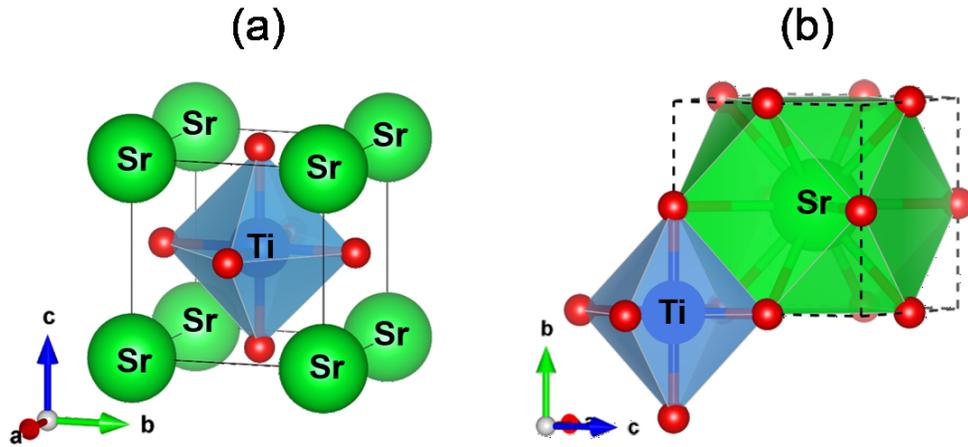
Chaque anion d'oxygène **O<sup>2-</sup>** est lié à deux cations de titane ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) et quatre cations de strontium ( $\sim 2.8 \text{ \AA}$ ). Le volume du cuboctaèdre est très grand par rapport au volume de l'octaèdre, ce qui explique l'emplacement des larges cations de strontium dans les **sites A** et les petits cations de titane dans les **sites B**.

**Tableau 2 : Les positions Wyckoff déterminées pour le groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$ .**

Ion	Position Wyckoff	Coordination
Sr	1b	(1/2, 1/2, 1/2)
Ti	1a	(0, 0, 0)
O	3d	(1/2, 0, 0) (0, 1/2, 0) (0, 0, 1/2)

En se basant sur des considérations géométriques simples de *V. M. Goldschmidt* et dans les conditions normales de température et de pression, le facteur de tolérance « *t* » de  $\text{SrTiO}_3$  qui est un indicateur de la stabilité et de la distorsion des structures cristallines, est égale à 1 pour les rayons effectifs du cation Sr ( $r_{\text{Sr}^{2+}}^{Z=12} = 1.44 \text{ \AA}$ ) et Ti ( $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$ ) présenté par *R. D Shannon* et *C.T. Prewitt*.

**Figure 2 : Structure idéale de la maille cubique de  $\text{SrTiO}_3$ .**

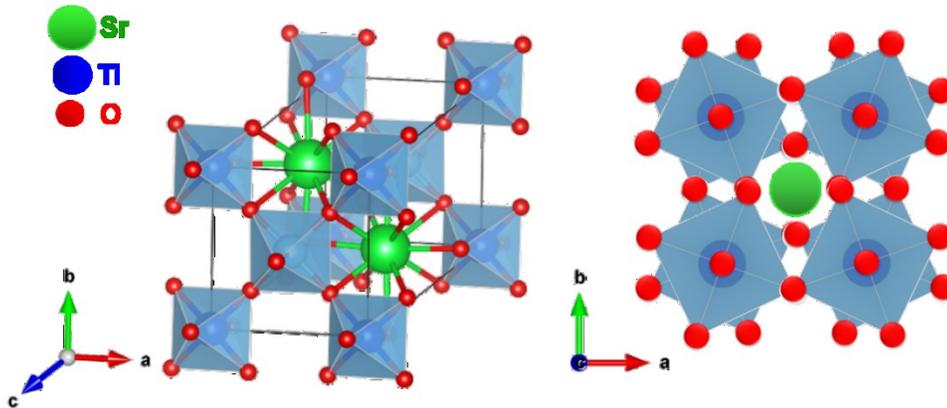


(a) Représentation schématique de la structure pérovskite idéale de  $\text{SrTiO}_3$ , avec la maille cubique dans laquelle les ions  $\text{Sr}^{2+}$  sont aux sommets des arêtes, l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est au centre et les ions  $\text{O}^{2-}$  au milieu des facettes, (b) mise en évidence de l'environnement octaédrique  $\text{TiO}_6$  et cuboctaédrique.

### 1.3.2 La phase quadratique (tétragonale)

En dessous de la température de transition comprise entre 105K et 110K, le  $\text{SrTiO}_3$  adopte une structure quadratique (tétragonale), [6] de groupe espace  $I4/mcm D_{4h}^{18}$  ( $a=b \neq c$ ) avec une coordination  $Z=2$  et un paramètre de maille  $a \approx 2^{1/2}a_0$ ,  $b \approx 2a_0$ , où  $a_0$  représente le paramètre de maille de la phase cubique de  $\text{SrTiO}_3$ . [6] L'abaissement de symétrie de la structure cubique implique la rotation en opposition de phase des octaèdres  $\text{TiO}_6$  autour de l'axe [001] qui contient l'atome de titane. La structure de la maille tétragonale est composée d'un empilement de deux mailles cubiques légèrement déformées ou distordues dans la direction de l'axe *c* et le plan (*a*, *b*) comme décrit par la [figure 3](#).

Figure 3 : Représentation schématique de la structure tétragonale de SrTiO<sub>3</sub>.



Les positions *Wyckoff* déterminées pour le groupe de symétrie  $I4/mcm$  sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Tableau des positions *Wyckoff* pour la structure tétragonale de SrTiO<sub>3</sub>.

Ion	Position <i>Wyckoff</i>	Coordination
Sr	2b	(0, 1/2, 1/4)
Ti	2c	(0, 0, 0)
O	2a	(0, 0, 1/4)
O	4h	(-u+0.5, u, 0)

## 1.4 Propriétés structurales

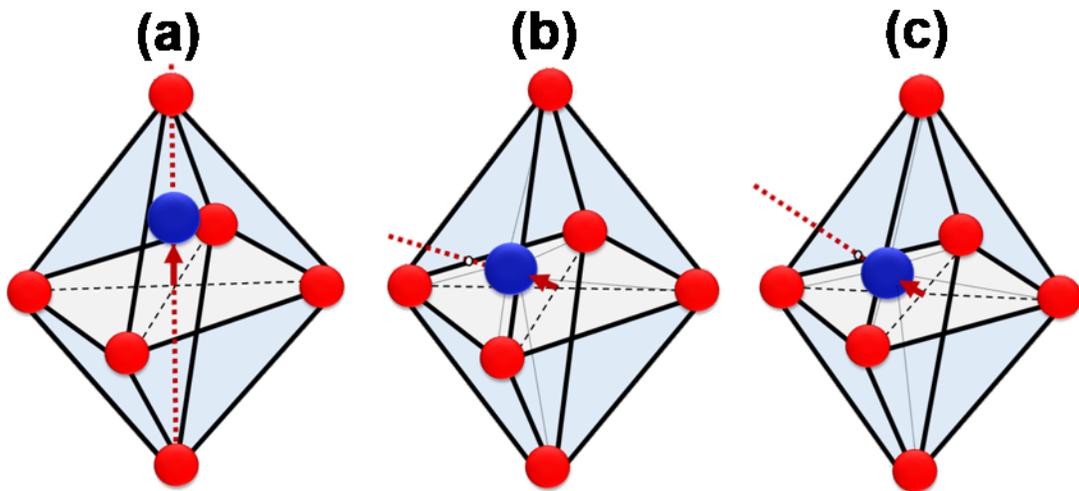
### 1.4.1 Distorsions de la structure SrTiO<sub>3</sub>

La structure pérovskite peut être distordue par le déplacement des cations et par l'inclinaison des octaèdres d'oxygène. La compréhension et l'étude des différents types de distorsion de la structure SrTiO<sub>3</sub> sont importantes pour décrire la transition de phase entre la structure cubique et tétragonale. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont à la base de nombreuses propriétés physiques importantes des pérovskites, telles que les réponses magnétiques et ferroélectriques. Ceci est dû souvent aux configurations électroniques des cations occupant les sites B, qui sont eux-mêmes modifiés par la géométrie des six anions d'oxygène. Toutefois, les cations de

strontium occupant les sites A, ont tendance à être moins réactifs chimiquement. La structure  $\text{SrTiO}_3$  est décrite par des octaèdres qui partagent leurs sommets, ces octaèdres peuvent faire des rotations et par conséquent induire la distorsion de la structure cristalline. Il existe principalement deux formes de distorsion dans le titanate de strontium, la **distorsion par déplacement des cations B** et la **distorsion par inclinaison des octaèdres d'oxygène**.

Pour conserver un maximum de symétrie, le **déplacement des atomes de titane** doit être le long d'un des axes de symétrie de l'octaèdre. Il existe trois axes de symétrie d'ordre 4, passant chacun par les sommets opposés de l'octaèdre (voir la [figure 4 \(a\)](#)); quatre axes de symétrie d'ordre 3, passant chacun par les centres des faces triangulaires opposées des octaèdres (voir la [figure 4 \(b\)](#)) ainsi que six axes de symétrie d'ordre 2, passant chacun par les centres des bords opposés de l'octaèdre (voir la [figure 4 \(c\)](#)). L'axe de symétrie parallèle à la direction du déplacement est maintenu après le déplacement des cations. Le déplacement des atomes de titane est à l'origine de présence des contraintes ou des gradients de contrainte et produit souvent des dipôles électriques permanents dans la structure et donne lieu à des effets ferroélectriques, pyroélectriques et antiferroélectriques.[7]

**Figure 4 : Déplacement de cations de Ti dans l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  le long des axes de symétrie d'ordre 4,3 et 2.**



---

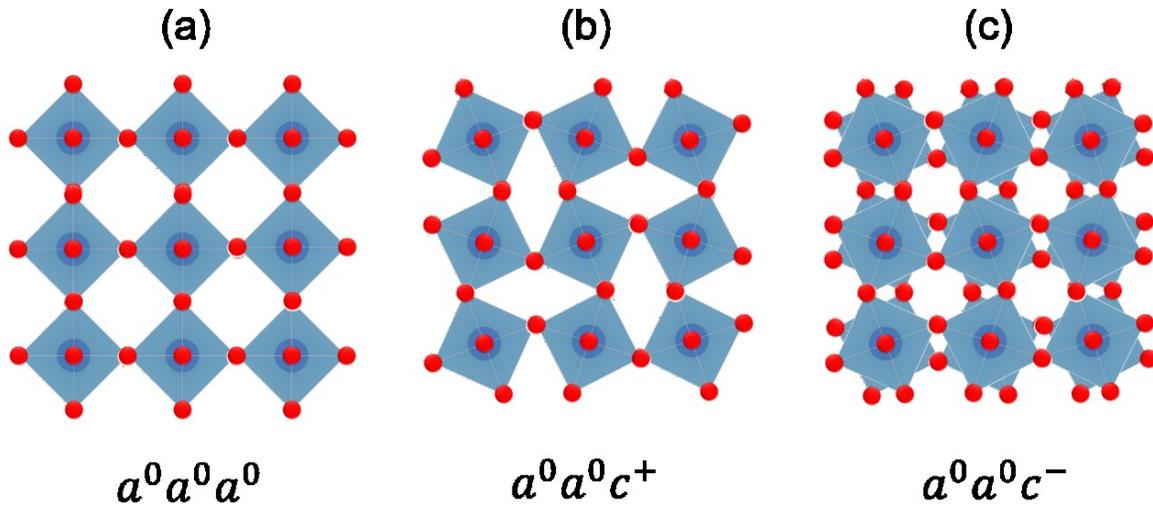
Déplacement de cations de Ti selon : (a) l'axe de symétrie d'ordre 4 (b) l'axe de symétrie d'ordre 3 (c) l'axe de symétrie d'ordre 2.

La seconde forme de distorsion dans le  $\text{SrTiO}_3$  est l'**inclinaison ou la rotation octaédrique**. Nous distinguons deux types d'inclinaison, le premier est l'**inclinaison en phase** qui permet l'inclinaison de deux octaèdres adjacents le long du même axe (même direction) alors que le deuxième type est l'**inclinaison antiphase**, au cours de laquelle les octaèdres s'inclinent dans des directions opposées. Dans la structure pérovskite, l'inclinaison des octaèdres peut également être envisagée en termes de rotations d'octaèdres autour de 3 axes possibles de la structure.

Ces différentes configurations d'inclinaison ont été décrites par *A. M Glazer* en 1972 qui a développé une notation particulière permettant de caractériser qualitativement les différents états de distorsions d'un système d'octaèdres d'oxygène composant le motif de la structure pérovskite.[8] Cette notation est basée sur la relation qui existe entre la distorsion d'un octaèdre et le paramètre de maille élémentaire. Les symboles a, b et c correspondent aux axes cristallins. La première inclinaison est selon l'**axe a**, la deuxième est selon l'**axe b** et la troisième est selon l'**axe c**. Chaque symbole possède un exposant qui peut être soit « 0 », « + » ou « - », ces exposants décrivent le type d'inclinaison des octaèdres, ainsi le « 0 » est pour une distorsion nulle, le « + » est pour une distorsion en phase (les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion dans la même direction) et le « - » est pour une distorsion en antiphase (opposition de phase, les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion de direction opposée).

Dans le cas  $\text{SrTiO}_3$  en phase cubique, la notation de *Glazer* est  $\mathbf{a}^0\mathbf{b}^0\mathbf{c}^0$  (voir la [figure 5 \(a\)](#)). L'attribution de l'exposant 0 selon tous les axes signifie qu'il n'y a pas d'inclinaison des plans d'octaèdres. La rotation autour de l'axe z peut donner deux couches d'octaèdres avec exactement la même orientation relative,  $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^+$  (voir la [figure 5 \(b\)](#)), ou avec des orientations opposées  $\mathbf{a}^0\mathbf{a}^0\mathbf{c}^-$  (voir la [figure 5 \(c\)](#)).[7] Les inclinaisons et rotations sont extrêmement sensibles à plusieurs paramètres extérieurs, y compris la température et surtout les contraintes mécaniques homogènes et hétérogènes. Le paramètre de contrainte est particulièrement important dans le cas de couches minces épitaxiées. Pour un désaccord de paramètre de maille différent de 0 entre le substrat et la couche, une contrainte tensile ou compressive peut entraîner des changements dans les propriétés de la couche, de la surface et/ou l'interface.

Figure 5 : Classification et notation de Glazer des rotations des octaèdres  $\text{TiO}_6$ .



(a) Octaèdres non inclinés, (b) Octaèdres en phase, (c) Octaèdres en antiphase.

#### 1.4.2 Transition de phase dans $\text{SrTiO}_3$

Les transitions de phase dans le  $\text{SrTiO}_3$  peuvent se produire entre différents états de symétries et à des températures caractéristiques bien déterminées. Ces transitions se produisent au voisinage d'une température critique, appelée la température de Curie «  $T_c$  ». Au-dessus de cette température ( $T > T_c$ ) le matériau est dit paraélectrique alors qu'au-dessous ( $T < T_c$ ) le matériau devient ferroélastique antiferrodistortive (AFD) avec une phase centrosymétrique tétragonale.[9] À température ambiante, le titanate de strontium adopte la structure cubique ( $Pm\bar{3}m$ ), et peut subir une première transition antiferrodistortive, de la phase cubique à la phase tétragonale (quadratique  $I4/mcm$ ) à basse température ( $T_{AFD} = 100-110\text{K}$ ) par la rotation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  dans le plan x-y et une faible distorsion sur l'axe « c » (selon la classification de Glazer:  $a^0a^0c^-$ ). Alors que pour des températures plus basses (65K-35K) des transitions dynamiques se produisent comme la transition de la phase tétragonale (quadratique) à l'orthorhombique ( $Cmcm$ ) et parfois une dernière transition de la phase orthorhombique à la phase monoclinique.[10]

---

## 1.5 Propriétés physiques de titanate de strontium

Le  $\text{SrTiO}_3$  est considéré comme un matériau pérovskite prometteur pour la nanoélectronique moderne. C'est une céramique caractérisée par des propriétés multifonctionnelles et physicochimiques fascinantes ainsi qu'un potentiel électrique, optoélectrique et photocatalytique élevé. [11]

Toutes ces propriétés rendent le  $\text{SrTiO}_3$  un candidat de choix pour la fabrication et la conception de différents dispositifs micro et nanoélectroniques complexes. [12-14] Dans sa forme stœchiométrique, le  $\text{SrTiO}_3$  est un cristal transparent, considéré comme un oxyde pérovskite prometteur en raison de sa capacité de stockage de charge, sa stabilité chimique et thermique, son coût faible, sans toxicité et ses propriétés intrinsèques qui peuvent être ajustées et modifiées par un simple dopage avec d'autres éléments chimiques. Le  $\text{SrTiO}_3$  est caractérisé par une température de fusion de 2350 K et possède une permittivité électrique relative égale à 300. Cette constante augmente considérablement dans le cas des couches minces par rapport à la structure macroscopique du bulk (massif) et peut atteindre une valeur de 20 000 à 0K ce qui permet le développement de dispositifs accordables. [15]

À température ambiante, le  $\text{SrTiO}_3$  dans son état massif (bulk) présente une bande interdite large et indirecte de l'ordre de 3,22-3,25 eV et une bande interdite directe de l'ordre de 3,75 eV [16] et une constante diélectrique élevée qui dépend fortement de la température, de la fréquence et du champ électrique appliqué. [17] À haute température, le titanate de strontium peut devenir un semi-conducteur par un simple dopage chimique ou une variation stœchiométrique [18, 19] et un supraconducteur pour des températures faibles par un phénomène de réduction en introduisant de l'hydrogène. [20, 21] Le  $\text{SrTiO}_3$  est surtout employé pour son accord de maille avec de nombreux matériaux fonctionnels et a été utilisé comme couche tampon dans plusieurs procédés de croissances. [22] Le  $\text{SrTiO}_3$  présente un intérêt pour la recherche fondamentale et appliquée dans un large domaine d'applications technologiques incluant les microcondensateurs, les commutateurs optiques, les dispositifs électro-optiques, les mémoires dynamiques (DRAM) [23] et les commutateurs résistifs (MIM). Une autre caractéristique intéressante du  $\text{SrTiO}_3$  est l'accordabilité de changement de phase pour les circuits actifs micro-ondes.

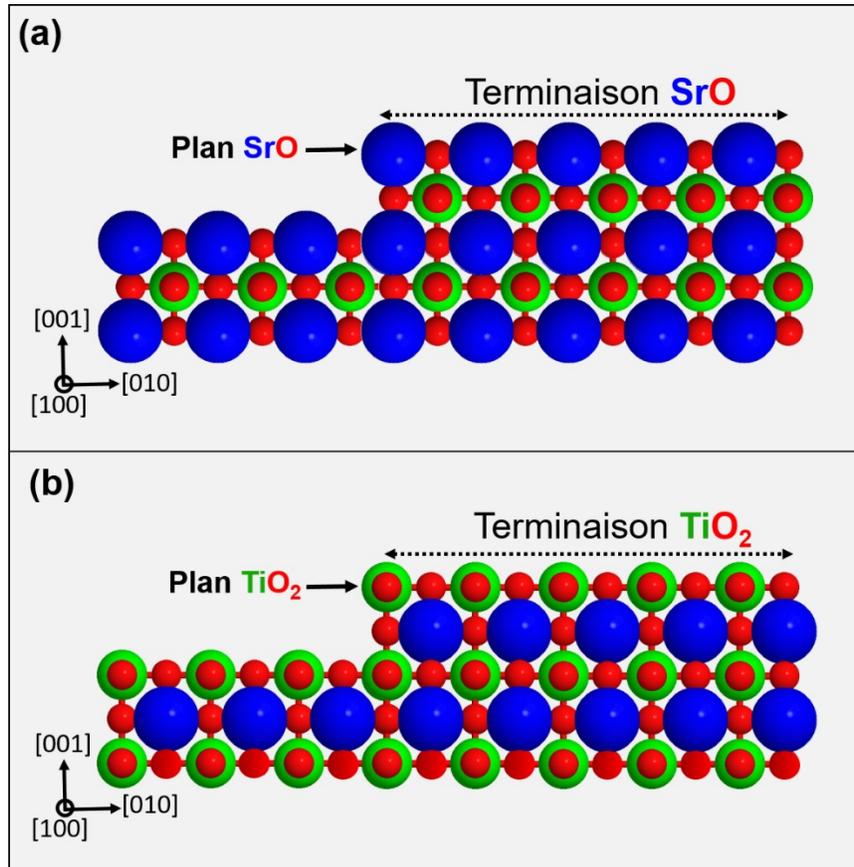
---

## 1.6 Propriétés de surface de titanate de strontium

Une étude a montré que le traitement de surface de  $\text{SrTiO}_3$  massif a permis d'obtenir des surfaces conductrices [24] nanostructurées, ainsi que des marches organisées dont la taille dépend des paramètres optimisés du traitement.[25] La découverte de surfaces ordonnées et nanostructurées de  $\text{SrTiO}_3$  (001) a donné l'opportunité d'exploiter plus profondément ses propriétés fondamentales de surface incluant l'auto-organisation.[26] Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser et analyser ces surfaces ainsi que leurs morphologies telles que la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM). Au cours de notre étude, nous nous intéressons à la caractérisation des surfaces de nos couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  par la microscopie à force atomique (AFM). Il est connu que le  $\text{SrTiO}_3$  est un substrat très intéressant pour la croissance des couches épitaxiales des oxydes pérovskites. Beaucoup de recherches expérimentales et théoriques ont été déjà faites sur la surface de  $\text{SrTiO}_3$  et une série d'études a été réalisée pour caractériser l'évolution de sa structure de surface et ses terminaisons.[27]

La surface de  $\text{SrTiO}_3$  se caractérise par deux terminaisons  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{SrO}$  comme l'indique la [figure 6 \(a-b\)](#). Dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$  (001), ses deux terminaisons peuvent coexister ensemble sur la surface. La réalisation de surface  $\text{SrTiO}_3$  de bonne qualité avec une seule terminaison contrôlée dépend fortement du traitement chimique et thermique effectué ainsi que des paramètres de microstructure comme l'angle de désorientation, les défauts dans le cristal, le dopage et les impuretés. Plusieurs études ont été menées pour comprendre l'évolution de la surface de  $\text{SrTiO}_3$  en effectuant des traitements acides suivis par des recuits à haute température.[25] Un groupe de chercheurs a pu démontrer la possibilité de former des terrasses équidistantes avec des marches parallèles et des dimensions contrôlées avec une seule terminaison.[28]

Figure 6 : Illustration Schématique des deux principales terminaisons  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SrO}$  qui caractérisent la surface de  $\text{SrTiO}_3$ .



(a) Terminaison de type  $\text{SrO}$  occupe sur toutes les marches atomiques, (b) terminaison de type  $\text{TiO}_2$  occupe sur toutes les marches atomiques.

## 1.7 Propriétés optiques de titanate de strontium

Les propriétés optiques de  $\text{SrTiO}_3$  sont décrites par différents paramètres physiques tel que la fonction diélectrique, coefficient d'adsorption, l'indice de réfraction et la conductivité optique. [29, 30] Les propriétés optiques de  $\text{SrTiO}_3$  sont directement liées à sa la fonction diélectrique qui varie fortement avec la température. Le  $\text{SrTiO}_3$  dans sa structure massive (bulk) absorbe la radiation ultraviolette (UV) en raison de sa large bande interdite de 3,2 eV et cette absorption optique correspond à une transition de transfert de charge entre les ions oxygènes et ceux de titane localisés dans les l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ . Sous sa forme bulk ou couche mince, la substitution chimique, le dopage et même l'induction des contraintes dans le  $\text{SrTiO}_3$  permettent

---

la manipulation et le contrôle de sa structure de bande. Ce contrôle induit un changement important dans les propriétés optiques de  $\text{SrTiO}_3$  surtout par l'élargissement sa région d'absorption qui lui permet d'être un bon candidat pour la photocatalyse [31] et en photovoltaïque. [32, 33]

## 1.8 Effet de contrainte sur les propriétés physique du titanate de strontium

En raison d'effets de taille, plusieurs propriétés clés dans les pérovskites et particulièrement le  $\text{SrTiO}_3$  dépendent de l'épaisseur et peuvent être amplifiées si l'épaisseur est faible (cas des couches nanométriques). En couche mince, le  $\text{SrTiO}_3$  a démontré une forte susceptibilité aux contraintes mécaniques. Ces dernières agissent directement sur sa structure cristalline, sa microstructure par l'induction de distorsions octaédriques et de forts gradients qui peuvent améliorer ses propriétés physicochimiques et même faire apparaître de nouvelles fonctionnalités qui n'existent pas dans sa structure macroscopique.[34] En effet, les contraintes peuvent être générées dans les couches minces et ultraminces en cas de désaccord de maille avec le substrat [35] en présence des défauts formés au cours de la croissance [36] et autour des dislocations.[37] La fonctionnalisation d'un matériau en induisant des gradients de contrainte locaux a été expliquée par *Tagantsev et Catalan* [38] qui ont montré qu'à l'échelle nanométrique, il est possible d'induire une polarisation et produire un effet flexoelectrique ou piézoélectrique artificiel en appliquant des larges gradients de contrainte dans les couches minces épitaxiales.[39] Il a été déjà démontré dans des études récentes que contrairement aux matériaux sous la forme massive (bulk), les couches minces et ultraminces peuvent tolérer un pourcentage de contrainte biaxial allant jusqu'à 3 % qui sert à améliorer et à contrôler leurs propriétés physiques et permet le couplage de maille, des orbitaux et de spins.[40]

La présence de ces contraintes a permis l'amélioration de la mobilité des couches semi-conductrices du  $\text{AlInAs}$  et du  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  utilisés comme transistors [41, 42] la modification de la température de transition des couches ferromagnétiques du  $\text{SrRuO}_3$  et du  $\text{BiFeO}_3$  [43, 44] et des couches supraconducteurs de  $\text{La}_{2-x}\text{S}_x\text{CuO}_4$ . [45, 46] *Cavalleri et al.* [47] ont montré à partir du diagramme de transition de phase du  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la température et du pourcentage des contraintes, que la présence des contraintes dans le  $\text{SrTiO}_3$  permet le contrôle de ces transitions de phase, agit directement sur la température de Curie qui augmente considérablement quand le

---

pourcentage de contraintes appliquées est élevé et peut même décaler sa phase ferroélectrique vers la température ambiante.[48]

Plusieurs travaux ont démontré que la présence de gradients de contrainte interfaciaux dans le  $\text{SrTiO}_3$  en couche mince permet l'apparition de régions nanopolaires dues à la distorsion locale de la structure cristalline. [35, 49] Le contrôle de ces contraintes compressives et tensiles a permis d'observer une modification importante des propriétés de  $\text{SrTiO}_3$  en couche mince. Certains groupes de recherche ont étudié l'effet de la présence des gradients de contrainte dans le  $\text{SrTiO}_3$  et ont pu observer la piézoélectricité, [50] la ferroélectricité [51] et la ferroélectricité. [35, 52] D'autres chercheurs ont étudié l'effet des contraintes sur la variation des propriétés diélectriques et de la bande interdite [53, 54] ainsi que l'impact de cet effet sur l'amélioration de la résistance électrique et les propriétés structurales du  $\text{SrTiO}_3$  utilisé comme plateforme sur le silicium pour plusieurs dispositifs électroniques à base de matériaux oxydes [55, 56] et même l'impact des contraintes sur la dynamique photonique.[57]

---

## Chapitre 2 : Description géométrique des surfaces vicinales et croissance sur des surfaces vicinales

### Description géométrique des surfaces vicinales

Comme son nom l'indique la physique des surfaces est l'étude de l'évolution des propriétés physiques d'une surface, par comparaison notamment avec les propriétés du même matériau volumique. Plusieurs études peuvent être couvertes par la physique des surfaces telles que l'investigation des mécanismes de diffusion, la reconstruction et réarrangement de surface, l'épitaxie, l'auto-organisation des nanostructures, la diffusion Raman exaltée par effet de surface ainsi que d'autres phénomènes physiques.

Particulièrement, nous nous intéressons à l'étude des surfaces vicinales qui constituent des supports pour un large nombre d'applications : elles sont utilisées en nanotechnologie comme gabarits pour la croissance contrôlée et organisée de nanostructures et de couches fonctionnelles.

Des techniques ont été développées pour approfondir l'étude et l'analyse des propriétés des surfaces vicinales propres ou avec adsorbat (couche mince/nano-objets). Parmi ces propriétés, notre étude s'est concentrée sur l'organisation et le réarrangement de surfaces par minimisation de son énergie libre ainsi que la croissance périodique des nano-objets sur des surfaces cristallines contrôlées et stables.

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence un ensemble de bases théoriques permettant une compréhension simple des phénomènes qui se produisent à la surface, tels que les instabilités morphologiques, la réactivité de surface suite à l'interaction avec l'environnement, les différents défauts présents et les différents facteurs mis en jeu pour l'évolution et la reconstruction de la surface suite à la croissance d'un nouveau matériau.

#### 2.1 Une surface, c'est quoi ?

Une surface est définie comme une discontinuité dans l'arrangement des atomes dans un cristal. Nous pouvons représenter une surface à une interface limite entre deux objets macroscopique de phases différentes. [58] En milieu cristallin, ces deux phases sont la surface du cristal en question et son environnement (le vide ou un autre matériau). Souvent, la composition

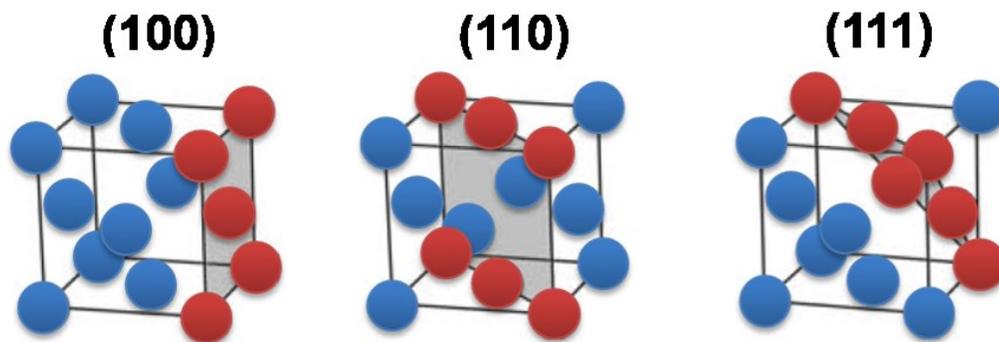
---

ainsi que les propriétés physico-chimiques des surfaces sont différentes des propriétés volumiques d'un cristal donné.

### 2.1.1 Les surfaces cristallines

Pour obtenir une surface cristalline, il suffit de tailler un cristal selon un plan cristallographique de haute symétrie (plan  $h, k, l$ ), ce qui fixe son orientation macroscopique comme le montre la [figure 7](#).

**Figure 7 : Représentation schématique de différents arrangements des atomes de surface suivant des plans de haute symétrie.**



Les arrangements des atomes de surface dans un réseau cubique à face centrée suivant 3 plans cristallographiques (100), (110) et (111) sont indiqués en gris.

Si la surface est découpée dans une direction faiblement désorientée par rapport aux orientations des plans atomiques de densité importante ((100), (110), (111)) d'environ 0 à 15°, des marches atomiques peuvent apparaître et la surface formée est dite vicinale.

### 2.1.2 Énergie de surface

L'énergie de surface est un paramètre très important dans la physique des surfaces et est utilisée pour la compréhension de la dynamique de formation et de reconstruction des surfaces. L'unité de mesure de l'énergie de surface dans le système d'unités de mesure des grandeurs (CGS) est le joule par mètre carré ( $J \cdot m^{-2}$ ).

Lorsqu'un cristal présente des facettes très précises et de hautes symétries, il est en équilibre thermodynamique. Pour réussir à comprendre et à simuler beaucoup d'aspects de surface et les différentes formes de rééquilibrage de liaisons chimiques d'une surface vicinale d'un cristal, il est nécessaire de déterminer les énergies nécessaires pour la formation (création) des marches, des terrasses, de l'interaction entre elles ainsi que l'énergie de reconstruction de surface. [59] L'idée d'appliquer les concepts de la thermodynamique pour l'étude des énergies de surface et les phénomènes surfaciques a été élaborée par le scientifique américain J.W Gibbs dans les années 1870-1880. Celui-ci a créé une théorie thermodynamique détaillée pour l'étude des surfaces solides.[60, 61]

Dans le cas d'un solide, l'énergie libre de Helmholtz  $F_s$  à température  $T$ , volume  $V$  et nombre de particules  $N$  constants est une fonction d'état dont la variation permet d'obtenir le travail fourni par un système thermodynamique et peut s'écrire comme la contribution de deux phases 1 et 2 [61, 62] tel que :  $F_s = F(N_1, N_2)$ , et  $dF_s(N_1, N_2)$  peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$dF_s(N_1, N_2) = -SdT - pdV + \mu dN = 0 \quad (2.1)$$

Où  $S$  est l'entropie de solide,  $p$  est la pression et  $\mu$  est le potentiel chimique.

Lorsqu'on compare l'énergie d'un atome dans le volume avec celle d'un atome à la surface d'un solide, une certaine énergie supplémentaire est nécessaire pour que l'aire  $A$  d'une surface augmente d'un incrément  $dA$ . Les atomes à la surface se trouvent moins liés que ceux dans le volume, ce qui augmente l'énergie libre du système. Par conséquent, la relation thermodynamique précédente change et cela suggère l'ajout d'un nouveau terme proportionnel à la présence de cette surface. [61] Et l'expression de l'énergie libre totale devient:

$$dF_t = dF(N_1, N_2) + \gamma_s dA \quad (2.2)$$

Où  $\gamma_s$  est l'énergie nécessaire pour la formation de surface par unité de surface.

## 2.2 Description de la surface vicinale

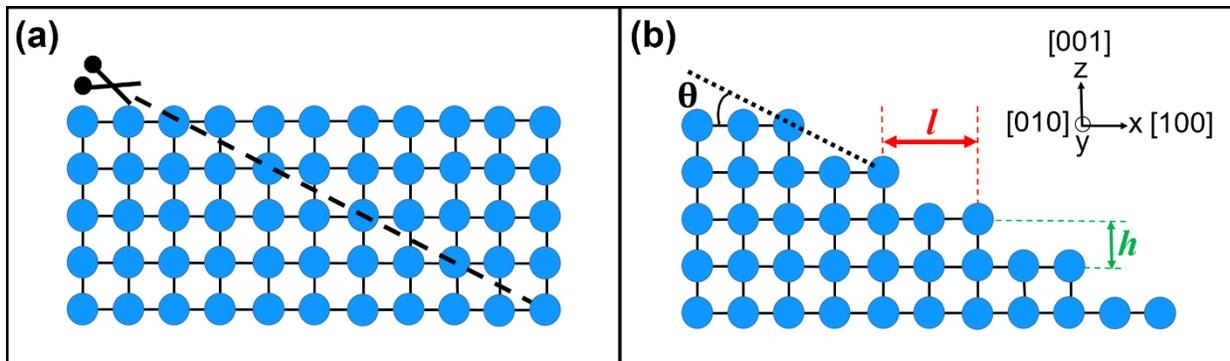
Une surface vicinale idéale d'un cristal représente un empilement de marches régulières et périodiques d'atomes de densité élevée comme observé dans la [figure 8 \(b\)](#). Une marche

atomique est caractérisée par une hauteur atomique «  $h$  » et séparée de part et d'autre par deux terrasses équidistantes d'indices  $(h, k, l)$  dont la largeur «  $l$  » dépend fortement de l'angle de désorientation «  $\theta$  » ainsi que d'autres facteurs que nous citerons par la suite.[58] Cet angle de désorientation «  $\theta$  », qui est une propriété d'une surface spécifique, est déterminé à partir du rapport entre la hauteur des marches et la largeur des terrasses telles que :

$$\tan \theta = \frac{h}{l} \quad (2.3)$$

En général, l'arrangement des marches sur des surfaces vicinales dépend fortement de l'angle de désorientation et de la température.

**Figure 8 : Illustration de la vue de côté de la découpe d'un cristal pour la formation d'une surface vicinale à marches.**



(a) La découpe selon un angle  $\theta$  pour l'obtention de la géométrie d'une surface vicinale faiblement désorientée, (b) Surface obtenue caractérisée par des terrasses de largeur  $l$  et des marches atomiques de hauteur  $h$ .

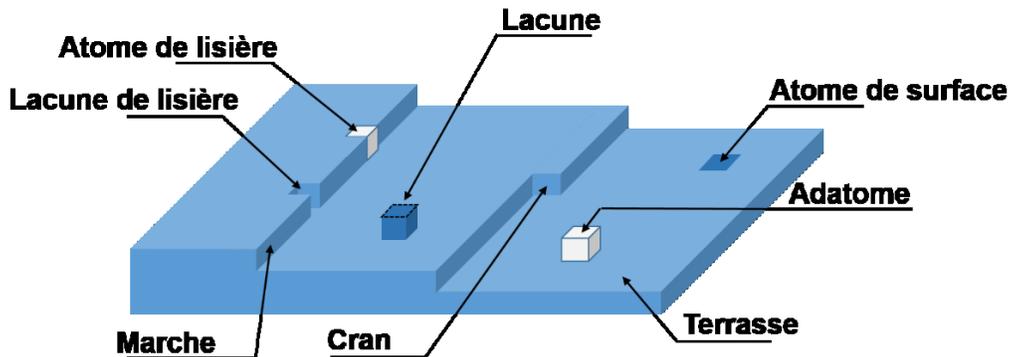
### 2.2.1 Morphologie de la surface vicinale

Dans la thermodynamique de la formation et transformation de surface, la morphologie ainsi que les défauts sont décrits par le modèle T.L.K (terrasses, lisière [bord] de marche, crans) développé par *E. E. Gruber et al.*[63] Ce modèle a été appliqué pour plusieurs études en science de surface notamment pour l'étude de la croissance cristalline, la rugosité de surface, et la diffusion. Deux points importants sont considérés dans ce modèle :

- 1- La transition de phase et la croissance impliquent le comptage des liaisons brisées et formées.
- 2- L'énergie de position d'un atome sur une surface d'un cristal donné est déterminée par le nombre de liaisons qui relie cet atome à ses voisins.

Ce modèle décrit la surface en utilisant les éléments structuraux définis par le réseau de bravais du cristal. Une surface cristalline vicinale est caractérisée par la présence de terrasses, de marches, de crans, d'adatoms et de lacunes comme décrite dans la [figure 9](#). Ces éléments structuraux sont à la base de toutes les morphologies de surface connues et nous pouvons aussi ajouter d'autres éléments qui décrivent des surfaces plus complexes tels que les trous, les facettes et les îlots.[64]

**Figure 9 : Représentation schématique de la morphologie d'une surface vicinale selon le modèle (T.L.K).**



**Description de la surface selon le modèle de T.L.K indiquant les différents éléments structuraux qui constituent la surface.**

À l'échelle atomique, les marches ne sont pas toujours régulières et peuvent présenter des crans de surface dus à la présence d'un faible angle d'inclinaison par rapport à un plan de haute symétrie. [65] Le nombre de crans par marche correspond au rapport entre la tangente de l'angle que fait un cran sur une marche normale et la largeur d'une terrasse. Nous pouvons distinguer deux types de crans de surface :

- Les crans géométriques, dont le nombre dépend de la désorientation des marches par rapport à un plan dense pour le minimum d'énergie thermodynamique.
- Les crans aléatoires le long des marches tant que le système n'a pas encore atteint son minimum thermodynamique de sorte que ceci dépendent de la température de surface.

---

Dans le cas général, chaque surface possède une rugosité qui peut augmenter avec l'angle de désorientation par rapport à un plan dense.

Les atomes de surface avec des liaisons libres (non utilisés pour la coordination dans la surface) sont réactifs. L'augmentation du nombre de sites réactifs ou de leurs liaisons libres telles que les marches, les crans et les défauts superficiels (les lacunes) permet la formation d'une surface réactive. Une conséquence importante du modèle T.L.K. est que plus la coordination d'un atome de surface est élevée, plus son coefficient de diffusion diminue. Explicitement, selon le modèle T.L.K. dans le cas d'un cristal cubique simple, il est plus facile de déplacer un adatome (coordination 1) sur une surface qu'un adatome sur une terrasse (coordination 2). Ceci diffusera plus facilement le long d'une terrasse qu'un atome dans le creux le long d'une terrasse (coordination 3), suivi par la difficulté de déplacer le creux le plus profond dans une terrasse (coordination 4). L'atome le plus difficile à déplacer est l'atome dans une surface homogène (coordination 5) de sorte qu'on ne voit ces événements que très rarement. Le réarrangement d'une surface dans le but de minimiser son énergie globale se fait alors par la maximisation de la coordination globale : le moins d'adatomes libres possible dans un premier temps, des terrasses lisses dans un deuxième temps et le moins de terrasses possibles tout en préservant l'angle de désorientation pour des traitements à température élevées pendant une durée prolongée.

### **Intérêt pour les surfaces vicinales**

Les surfaces vicinales présentent un intérêt très important pour la croissance des couches minces et ultraminces ainsi que les nanostructures organisées grâce à la présence des marches dont les bords constituent des sites de nucléation préférentiels pour les adatomes en diffusion. L'attachement des adatomes au bord des marches permet ainsi le contrôle du flux d'atomes qui diffuse sur la surface et donc permet une organisation particulière de ces derniers sur le support (substrat). [25] La densité importante de marches sur une surface vicinale augmente sa réactivité et joue un rôle majeur dans de multiples applications technologiques. [66, 67]

#### **2.2.2 Stabilité des surfaces vicinales**

Dans l'état stable avec des terrasses parfaites d'une hauteur d'une monocouche, il ne reste que des atomes ayant une coordination 4 et 5 (4 pour les atomes constituant le coin d'une terrasse

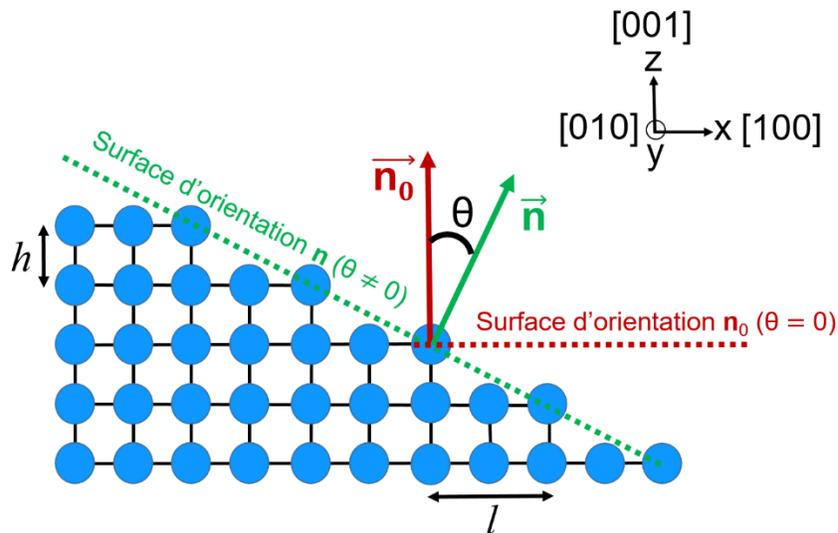
et 5 pour tous les autres) de sorte qu'une énergie élevée est nécessaire pour changer cette configuration. La transition d'atomes de coordination 4 à coordination 5, est le seul moyen est de diminuer le nombre de terrasses tout en préservant l'angle de désorientation, un phénomène qui amène à la formation de « mise en paquet de marches » (« step bunching ») ou « marches macroscopiques ». L'activation de cette transition nécessite à la fois des températures élevées ainsi que des durées de recuit importantes. Pour accélérer cette transition, nous proposons de modifier l'énergie de la surface du substrat par des contraintes ainsi diminuant les énergies associées à chaque coordination et par conséquent augmentant les coefficients de diffusion.

## 2.3 Énergie de surface vicinale

### 2.3.1 Énergie de marches

Considérons une surface vicinale d'une succession de marches de hauteur  $h$  et d'une largeur  $l$ , désorientée d'un angle  $\theta$  d'orientation  $\mathbf{n}$  (avec une normale  $\vec{\mathbf{n}}$ ) par rapport à un plan cristallin de faibles indices de Miller et d'orientation  $\mathbf{n}_0$  (avec une normale  $\vec{\mathbf{n}}_0$ ) comme présenté dans la [figure 10](#).

Figure 10 : Vue de profile d'une coupe 2D d'une structure cubique.



L'illustration de la découpe montre les marches et les terrasses formées sur surface vicinale.

---

L'énergie d'une terrasse (pour  $\theta = 0$ ) est : [58, 68]

$$E(\theta = 0) = \frac{\gamma(n_0)}{\cos \theta} \quad (2.4)$$

Où,  $\gamma(n_0)$  est l'énergie superficielle (tension de surface) d'une terrasse d'orientation  $n_0$ . (L'unité de mesure de la tension superficielle selon le système CGS est le newton par mètre [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ]).

Pour déterminer l'énergie d'une marche, nous introduisons à la formule précédente l'énergie de surface d'une marche pour (pour  $\theta \neq 0$ ) d'orientation  $\mathbf{n}$  par unité de longueur [69] :

$$\frac{\gamma(n)}{\cos \theta} = \gamma(n_0) + \frac{\beta}{h} |\tan \theta| \quad (2.5)$$

$$\frac{\gamma(n)}{\cos \theta} = \gamma(n_0) + \frac{\beta}{l} \quad (2.6)$$

Où,  $\beta$  est l'énergie de formation d'une marche par unité de longueur, et  $\tan \theta = \frac{h}{l}$

L'équation 2.6 confirme macroscopiquement le point soulevé dans la discussion du modèle T.L.K. : pour minimiser l'énergie totale de la surface, il faut maximiser la longueur des terrasses (sachant que l'angle de désorientation restera constant).

### 2.3.2 Énergie de cran

Pour calculer l'énergie d'un cran de surface, nous utilisons la même démarche adoptée pour le calcul de l'énergie d'une marche. En présence des crans géométriques sur une surface vicinale, une succession périodique de marches crantées est formée comme le montre la [figure 11](#). Une marche crantée est caractérisée par deux énergies, l'énergie de marche et l'énergie de formation de cran.[70]

Un nouveau terme est ajouté à la formule de calcul de l'énergie d'une marche crantée  $\beta(\alpha)$  :

$$\frac{B(\alpha)}{\cos \alpha} = \beta(0) + \frac{\varepsilon_c}{h_c} |\tan \alpha| \quad (2.7)$$

Où,  $\alpha$  est l'angle de désorientation suite à la formation de cran,  $\beta(0)$  est l'énergie de marche non crantée,  $\varepsilon_c$  est l'énergie du cran, et  $h_c$  la hauteur d'un cran.

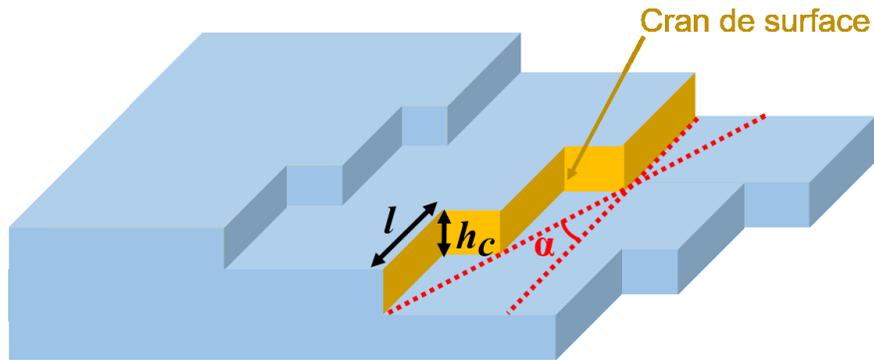
La formule générale de l'énergie de surface vicinale en présence des marches et de crans devient :

$$\frac{\gamma(n)}{\cos \theta} = \gamma(n_0) + \frac{\beta(0)}{h} |\tan \theta_0| + \frac{\varepsilon_c}{hh_c} |\tan \theta_0| |\tan \alpha| \quad (2.8)$$

Où,  $\tan \theta_0 = \cos \alpha \tan \theta$

En particulier, pour un angle  $\alpha$  égal à zéro, il n'y a aucun effet des crans sur l'énergie de surface. Veuillez noter que  $\alpha$  n'est pas nécessairement un paramètre global, il est plutôt défini localement. Par conséquent, une terrasse en forme de méandre pour laquelle  $\alpha$  est différent de zéro presque partout, présente un état d'énergie de surface élevée.

**Figure 11 : Géométrie d'une surface à marche crantée.**



**Surface à marche qui montre la formation des crans de surface selon un angle  $\alpha$ .**

Veuillez noter la corrélation entre l'équation 2.8, qui décrit des paramètres macroscopiques et le modèle T.L.K. qui est une description microscopique. Le premier terme dans l'équation 2.8 correspond à la coordination 5, le deuxième terme à la coordination 4 tandis que le troisième terme correspond aux coordinations 2 et 3 (courbure de terrasse convexe ou concave). La contribution des adatoms individuels n'est typiquement pas considérée dans la description macroscopique.

---

## 2.4 Évolution de la surface vicinale

Étant donné que la surface vicinale est constituée de différents sites réactifs tels que les marches, les crans, les lacunes et d'autres défauts, l'énergie libre de surface tend à augmenter avec l'augmentation de la densité des sites réactifs ce qui implique la formation d'une surface plus rugueuse et une forte perturbation de l'arrangement de surface. Le phénomène de relaxation et de reconstruction de surface implique le réarrangement des atomes de surface. Ces deux phénomènes peuvent se produire dans le cas où le système (atomes de la surface) tend à minimiser son énergie libre de surface pour rétablir un équilibre thermodynamique.

Ces réarrangements de surface sont parfois limités par des facteurs cinétiques liés à la présence de barrières énergétiques qui empêchent leurs formations. En plus, le modèle T.L.K. tel que présenté dans la section précédente pour un cristal cubique simple avec une coordination octaédrique, pour laquelle chaque coordination apporte la même énergie, est une idéalisation importante. La réalité des surfaces à moindre symétrie avec des motifs plus complexes et des énergies de liaisons réelles est beaucoup plus complexe et donne une grande variété de surfaces possibles.

### 2.4.1 La relaxation de surface

La relaxation de surface est un faible réarrangement qui permet la diminution de l'énergie du système (cristaux ioniques et métaux). Le processus de relaxation implique l'écartement entre le dernier plan atomique et le plan sous-jacent, et il peut toucher les premières couches atomiques au voisinage de la surface comme l'indique la [figure 12](#). Le phénomène de relaxation n'a aucun effet sur la périodicité de la structure de surface et sa symétrie. Dans toutes les surfaces, ce phénomène peut résulter en une distorsion de plans contenant des cations et des anions. Dans un cas similaire, les cations vont se déplacer vers l'extérieur, et les anions vers l'intérieur ce qui consiste en une variation du paramètre de maille  $c$  dans la direction normale à la surface tandis que le paramètre «  $a$  » reste fixe.

Figure 12 : Illustration de relaxation de surface.

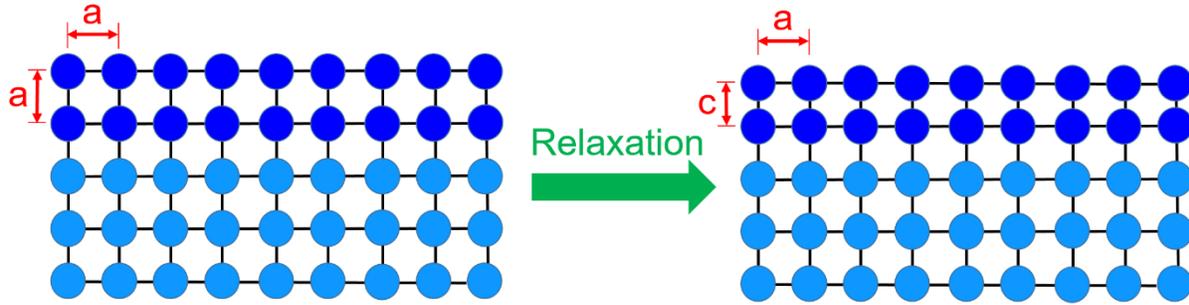
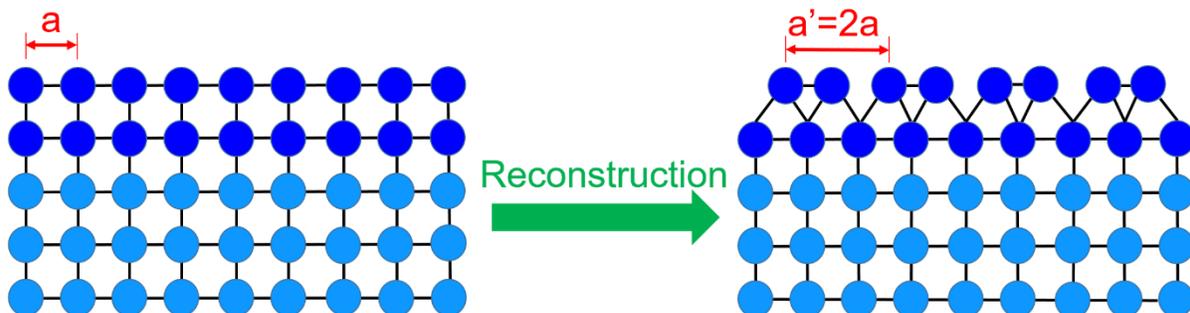


Illustration d'une surface non-relaxée (à gauche) et d'une surface relaxée (à droite).

### 2.4.2 La reconstruction de surface

La reconstruction est un phénomène couramment observé sur les surfaces des cristaux covalents et certains métaux. Contrairement au phénomène de relaxation, ce processus implique un large réarrangement et déplacement des atomes parallèlement à la surface permettant ainsi la formation d'un nouveau réseau bidimensionnel caractérisé par des paramètres différents de ceux du réseau volumique comme présenté dans la [figure 13](#). Cette réorganisation se distingue par rapport à la relaxation pour le changement de la périodicité de la structure de surface et dans quelques cas par le changement de la symétrie de surface. La reconstruction de surface à l'échelle atomique est induite afin de minimiser l'énergie libre de surface.

Figure 13 : Illustration de reconstruction de surface.



Représentation schématique de la reconstruction d'une surface suivie par une augmentation de pas de  $a$  à  $a'$ .

---

Veillez noter que la relaxation et la reconstruction d'une surface changent l'arrangement des atomes de sorte qu'on devrait s'attendre à ce que la surface ait des propriétés électroniques, mécaniques et dynamiques (p. ex. vibrationnelles) différentes du volume.

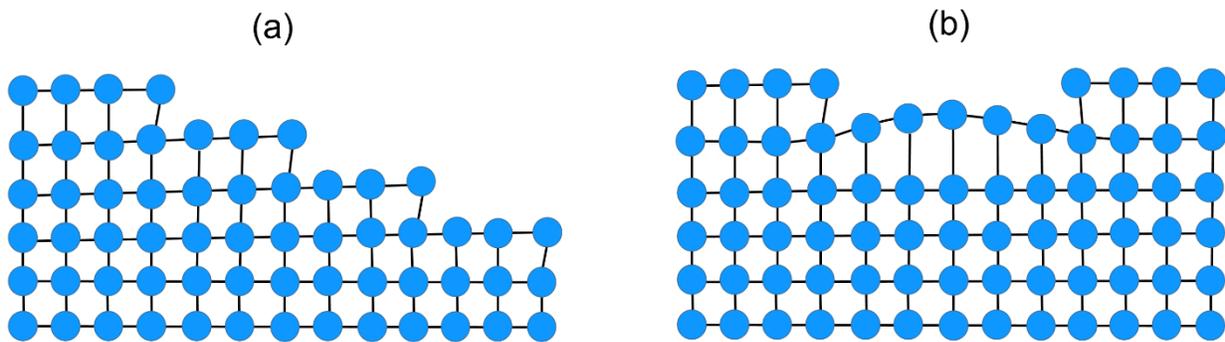
## 2.5 Différents types d'interactions entre les marches

Une surface vicinale est formée par un ensemble de marches en escalier qui interagissent entre elles. Les marches voisines ont un effet considérable sur les bords d'une marche donnée ce qui peut conduire à la formation d'une énergie d'interaction traduite par une fluctuation des marches et formation de plusieurs défauts à la surface. Les interactions entre les marches peuvent être d'origine élastique, entropique et électronique.

### 2.5.1 Interaction élastique

Considérons deux marches proches sur une surface vicinale, chaque marche est caractérisée par un champ de déformation due à la relaxation du réseau cristallin au bord de la marche. Cette relaxation est très forte étant donné que le nombre d'atomes à faible coordination est beaucoup plus important qu'à la surface des terrasses. [71] Cette interaction dépend de la distance entre deux marches et elle est inversement proportionnelle au carré de la distance séparant deux marches voisines.

Figure 14 : Déformation élastique des marches d'une surface vicinale.



(a) Formation de marches de même signe, (b) formation de marches de signe opposées.

---

Elle possède un caractère répulsif si les marches sont de même signe alors qu'elle est attractive ou répulsive dans le cas des marches de signes opposés. [72] L'énergie d'interaction élastique entre marches par unité de longueur peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{\text{élast}} = \frac{A_{\text{élast}}}{l^2}; A_{\text{élast}} > 0 \quad (2.9)$$

Cette expression est valide dans le cas de marches suffisamment étroites. Pour des marches de différentes largeurs, l'expression de l'énergie d'interaction élastique nécessite un ajustement à l'aide d'un potentiel empirique du type  $A/l^2 + B/l^2$  ( $A > 0$  et  $B < 0$ ).

### 2.5.2 Interaction entropique

Les marches d'une surface vicinale sont caractérisées par des fluctuations thermiques à température non nulle induites par l'interaction entropique. Cette fluctuation peut provoquer un déplacement de marche et donne lieu à un désordre morphologique. [73] Cependant, le déplacement des marches est toujours limité par la présence de part et d'autre de marches voisines ce qui empêche le croisement de ses dernières. Par conséquent, le désordre lié aux fluctuations est restreint par la condition de non-croisement des marches et la contribution entropique diminue. [74] L'énergie d'interaction entropique varie en  $1/l^2$  pour une densité de marche faible :

$$E_{\text{entrop}} = \frac{A_{\text{entrop}}(T)}{l^2}; A_{\text{entrop}} > 0 \quad (2.10)$$

Où  $l$  est la distance qui sépare les marches, sachant que tous les déplacements des atomes à une surface sont thermiquement activés, souvent selon la loi d'Arrhenius.

### 2.5.3 Interaction électrostatique

La présence d'une marche sur une surface modifie le nuage électronique ce qui engendre l'augmentation du moment dipolaire électrique. L'énergie d'interaction dipôle-dipôle varie comme l'interaction élastique et entropique en  $1/l^2$  ( $l$  est la distance qui sépare les marches).

---

Suivant l'orientation du dipôle à la surface, elle peut être attractive ou répulsive. L'expression de l'énergie d'interaction électrostatique est :

$$E_{dip} = \frac{A_{dip}}{l^2} \quad (2.11)$$

avec,  $A_{dip} > 0$  ou  $A_{dip} < 0$  (selon l'orientation du dipôle).

---

## Croissance sur des surfaces vicinales

La croissance des couches minces est un processus thermodynamique qui nécessite des conditions particulières. Les différentes caractéristiques structurales de la croissance dépendent fortement du matériau support (substrat) sur lequel le matériau de la couche est déposé ainsi que des paramètres de croissance tels que la température, la pression et le flux des adatoms.

Pour répondre au besoin actuel des industries, les couches minces en fabrication doivent être synthétisées avec un très bon contrôle des propriétés physico-chimiques, une bonne qualité cristalline, ainsi qu'une stabilité maintenue pour assurer leur intégration dans des dispositifs électronique, optique, chimique, électrochimique, etc.

Dans cette étude, le mode de croissance des couches minces est dominé par des paramètres thermodynamiques de surface vicinale à marches ainsi que des processus cinétiques compétitifs d'arrangement et de diffusion des adatoms à la surface.

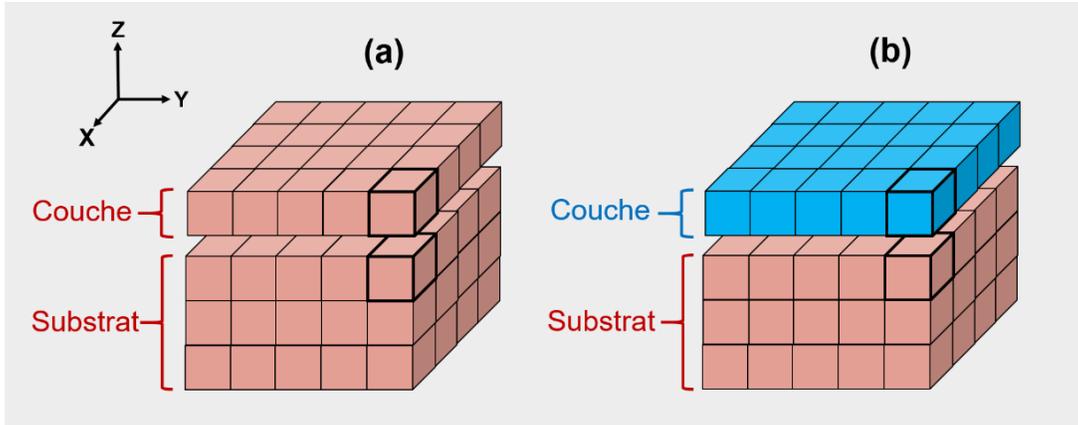
### 2.6 Épitaxie

L'épitaxie est une combinaison de deux mots grecs « épi » qui veut dire « sur » et « taxie » qui veut dire « arrangement ». Le terme a été défini par Louis Royer en 1928 et décrit la relation particulière de l'orientation entre les axes cristallographiques de deux structures [75] ceux du substrat et de la couche mince déposée au-dessus. [76] L'épitaxie dépend de l'uniformité cristallographique des deux matériaux à l'interface et aussi de leur homogénéité chimique. La croissance épitaxiale est un processus de fabrication des hétérostructures cristallines simples et même complexes avec un contrôle de toutes les caractéristiques structurelles (cristallinité, composition, épaisseur, etc.). Le contact ou l'adhésion entre la couche et le substrat provoque la création d'un réarrangement à l'interface ce qui diminue l'énergie de tout le système et maintient son équilibre thermodynamique. Cet équilibre met en évidence un ensemble de paramètres essentiels comme l'énergie de surface et d'interface et la relaxation des contraintes. [77]

On parle d'une croissance homoépitaxiale quand une couche cristallisée est déposée sur un substrat du même matériau (voir la [figure 15 \[a\]](#)). Cette technologie est utilisée pour croître des couches beaucoup plus pures que le substrat et pour fabriquer des multicouches avec des différents degrés de dopage. Cependant, on parle d'une hétéroépitaxie dans le cas où la croissance

épitaxiale se fait sur une couche formée d'un matériau différent de celui du substrat (voir la figure 15 [b]).[78, 79]

Figure 15 : Les deux principaux types de croissance épitaxiale.



(a) Croissance homoépitaxiale, (b) croissance hétéroépitaxiale.

## 2.7 La croissance hétéroépitaxiale

La croissance hétéroépitaxiale d'un matériau cristallin sur un matériau différent est nécessaire pour le développement d'une large variété de dispositifs utilisés dans nombreuses applications dans le domaine microélectronique, micromécanique, optique et optoélectronique. [80] L'intérêt de la croissance hétéroépitaxiale est dû principalement à l'ingénierie du substrat et à la création de couches multifonctionnelles. [79]

### 2.7.1 Désaccord de maille

La croissance hétéroépitaxiale peut induire des contraintes plus ou moins importantes dans la couche mince principalement due au désaccord de maille qui existe entre le substrat et la couche. Le désaccord de maille est donc un paramètre très important en épitaxie qui caractérise la compatibilité structurale entre la couche mince et le substrat. [81] Il est défini comme la différence entre les paramètres de maille du substrat et ceux de la couche à l'interface.

$$\Delta = \frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{substrat}} \quad (2.12)$$

Où  $a_{substrat}$  est le paramètre de maille du substrat et  $a_{couche}$  est le paramètre de maille de la couche mince.

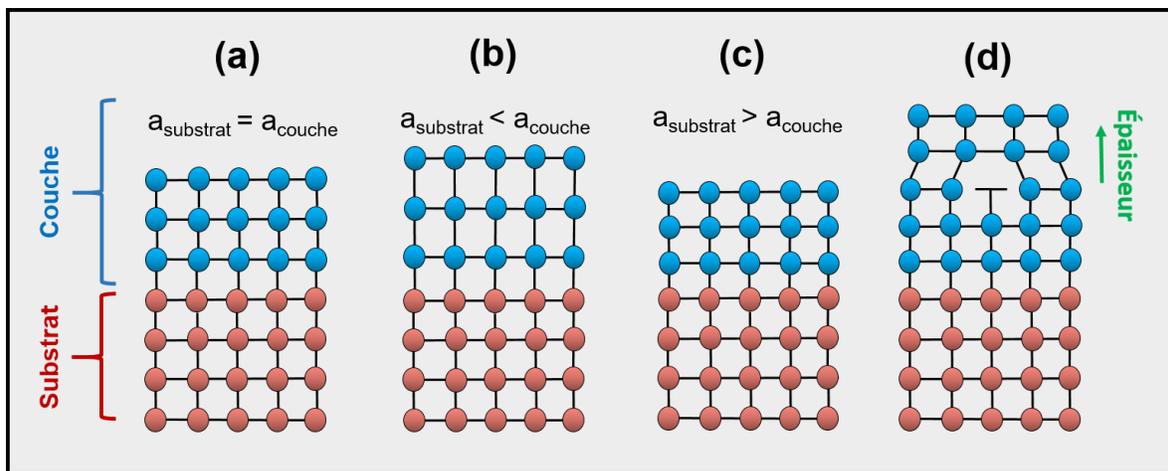
Si le désaccord de maille  $\Delta = 0$ , la croissance est idéale, c'est-à-dire la compatibilité entre la couche et le substrat est parfaite. L'arrangement ne présente aucune modification de la maille à l'interface comme le montre la [figure 16 \(a\)](#).

Si le désaccord de maille  $\Delta \neq 0$ , la croissance est accompagnée par une déformation de la maille à l'interface dans le but d'ajuster la cohérence du système et minimiser l'énergie de l'interface. Dans ce cas, la croissance est caractérisée par la présence d'une contrainte qui peut être soit tensile soit compressive selon le signe du désaccord substrat-couche comme décrit par la [figure 16 \(b-c\)](#).

Pour une épaisseur critique, particulière pour chaque matériau en croissance, l'énergie de déformation élastique devient très importante, ce qui entraîne la relaxation des contraintes épitaxiales et l'introduction des dislocations comme illustrée dans la [figure 16 \(d\)](#). [82, 83]

Un faible désaccord de maille entraîne une croissance pseudomorphique tandis qu'un désaccord important induit la formation de dislocations à l'interface. [82] Ces dislocations peuvent engendrer une perte de cohérence à l'interface couche-substrat.

**Figure 16 : Hétéroépitaxie et l'effet de la différence des paramètres de mailles du substrat et de la couche sur la déformation formée.**



(a) Croissance parfaite de la couche (désaccord de maille nul), (b) Déformation verticale de la couche due à la présence d'une contrainte compressive, (c) Déformation horizontale de la couche due à la présence d'une contrainte tensile, (d) relaxation de la couche par formation de

---

dislocations d'interface. L'effet est exagéré pour l'illustration et veuillez également noter que typiquement une compression de la maille dans le plan est accompagné par une expansion hors plan et vice versa pour minimiser le changement de volume.

### 2.7.2 Mécanisme de croissance

Le mécanisme de la formation d'une couche mince met en évidence deux processus qui sont décrits dans l'illustration de la [figure 17](#) : la nucléation qui est traduite par l'adsorption des atomes (adatome) à la surface du substrat et la croissance qui consiste en la construction d'une couche continue par adhésion successive des atomes. Lors de la nucléation, les atomes se déposent sur le substrat et sont adsorbés par sa surface.[84] Cette étape dépend principalement de l'énergie de cohésion (interaction adatome-adatome) ainsi que l'énergie d'adhésion (interaction adatome-substrat). L'énergie libre totale de dépôt peut s'écrire selon la formule suivante :

$$E_{libre} = \gamma_{couche} - \gamma_{substrat} + \gamma_{interface} \quad (2.13)$$

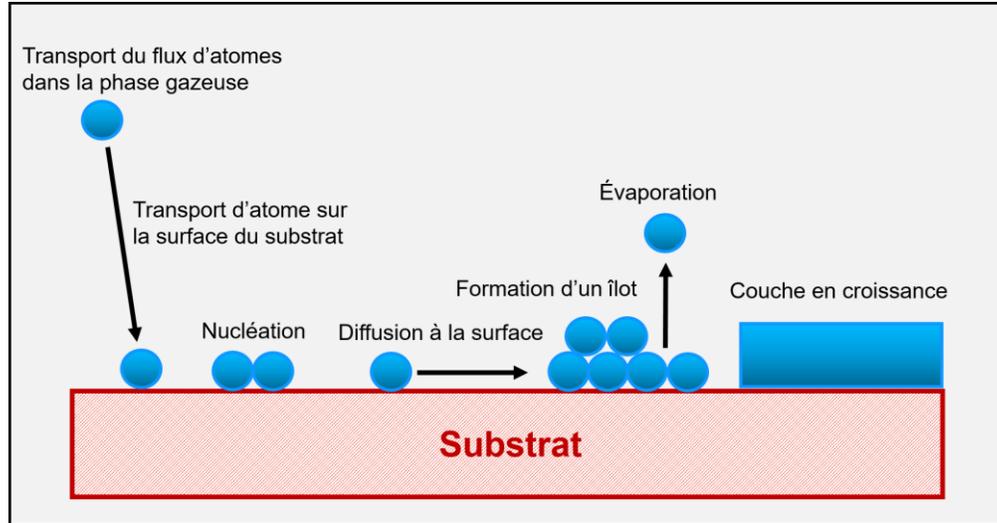
Où  $\gamma_{couche}$  est l'énergie de surface de la couche en croissance,  $\gamma_{substrat}$  l'énergie de surface du substrat et  $\gamma_{interface}$  l'énergie d'interface substrat-couche.

Dans certains cas, les adatomes ne sont pas stables puisque plusieurs paramètres agissent directement sur le flux déposé et leur diffusion à la surface. Pour qu'un adatome trouve son état d'équilibre, il doit posséder une énergie suffisante pour diffuser et trouver le site de nucléation favorable avec un minimum d'énergie. Dans le cas où les adatomes n'atteignent pas l'énergie d'activation nécessaire pour diffuser à la surface, ils interagissent entre eux et favorise la nucléation des îlots.

Pour une taille critique, les îlots deviennent stables thermodynamiquement et l'étape de nucléation est franchie. Le développement des îlots dépend de nombreux paramètres tels que les énergies d'activation, d'adsorption et de désorption, la diffusion thermique et d'autres paramètres de dépôts.[83] Par la suite, les îlots s'agglomèrent en diminuant la surface non couverte du substrat et la couche commence à se former. Cette étape d'agglomération peut être rapide si la température du substrat est élevée ce qui induit la formation d'autres îlots pour

remplir les trous qui existent à la surface. La croissance de la couche continue à se développer après le remplissage des trous.

**Figure 17 : Différentes étapes de croissance d'une couche mince.**



### 2.7.3 Modes de croissance

Le processus de croissance et de nucléation peut être décrit thermodynamiquement suivant quatre différents modes comme le montre la [figure 18](#). Chaque mode est déterminé selon les conditions particulières de recouvrement de surface du substrat. [83]

**Frank-van der Merwe:**  $E_{libre} < 0 \Rightarrow \gamma_{couche} + \gamma_{interface} < \gamma_{substrat}$

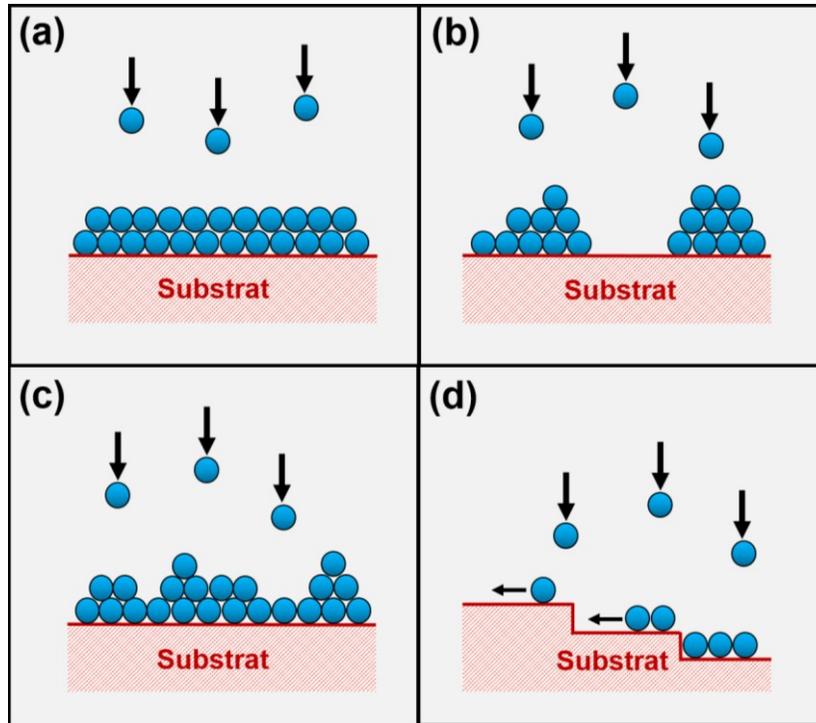
Au cours de la croissance, le matériau en croissance a tendance à couvrir au maximum la surface entière du substrat, ce qui engendre une forte compatibilité chimique entre la couche et son substrat même en présence d'une différence de paramètres de maille. Ce mode permet d'avoir une croissance bidimensionnelle 2D monocouche par monocouche ce qui abaisse l'énergie totale du système et permet l'obtention des couches parfaitement continues (voir la [figure 18 \[a\]](#)). [85]

**Volmer-Weber:**  $E_{libre} > 0 \Rightarrow \gamma_{couche} + \gamma_{interface} > \gamma_{substrat}$

Ce mode de croissance 3D est favorisé lorsque l'énergie nécessaire à la formation de la couche et l'interface est beaucoup plus élevée que l'énergie de surface du substrat seul. Ce mode tend à réduire la forte énergie à l'interface en minimisant la surface de contact entre le matériau de la

couche et celui du substrat. La croissance entraîne la formation d'îlots à la surface avec une plus forte affinité entre eux qu'avec le substrat (voir la [figure 2.18 \[b\]](#)). [86]

**Figure 18 : Schéma illustratif des différents modes de croissance.**



(a) Frank-Van der Merwe (croissance 2D de monocouche par monocouche), (b) Volmer-Weber (croissance 3D d'îlots), (c) Stranski-Krastanov (croissance mixte de monocouches et d'îlots), (d) Step flow (croissance par écoulement de marches).

**Stranski-Krastanov** : Au début, la croissance monocouche par monocouche est dominante. Quand l'épaisseur de la couche augmente, la croissance 2D devient instable en raison de l'augmentation de la déformation élastique induite par la différence de paramètre de maille entre la couche et le substrat. À partir d'une certaine épaisseur, le mode de croissance bascule vers le 3D et se poursuit par formation d'îlots, ce qui permet de relaxer élastiquement les contraintes et de libérer l'énergie emmagasinée par la couche contrainte (voir la [figure 2.18 \[c\]](#)). [84]

**Step flow growth (croissance par écoulement de marches)** : Ce mode nécessite une croissance sur un substrat caractérisé par un angle de désorientation, autrement dit un substrat à marches atomiques. Dans le cas d'une croissance à faible température, ou pour un flux élevé, les adatoms migrent vers les bords de marches, la croissance monocouche par monocouche ou même par

formation d'îlots est favorisée. Tandis que si la température du substrat est élevée, et le flux est faible, la mobilité des adatoms devient très grande ce qui facilite leur incorporation au bord des marches avant d'avoir la possibilité de nucléer. Dans ce cas la croissance épitaxiale de la couche se produit par avancement des marches sur les terrasses sans recours à l'étape de la nucléation (voir la [figure 2.18 \[d\]](#)). [87]

## 2.8 La physique de la croissance par écoulement de marches

La dynamique des marches ainsi que leurs évolutions lors de la croissance épitaxiale peuvent être décrites suivant différents processus et modèles selon les paramètres thermodynamiques et cinétiques au cours du dépôt.

La croissance épitaxiale est dynamique. Le réarrangement final de la couche mince sur une surface à marches ainsi que son état morphologique dépend de différents paramètres cinétiques en compétition. En présence de marches atomiques, les adatoms déposés sur la surface diffusent et s'attachent préférentiellement aux marches où ils seront fortement liés au substrat. [63] Le processus de diffusion est un processus thermique qui permet la migration des adatoms dans un système. Le déplacement par diffusion est dû à un gradient de potentiel qui peut être d'origine thermique, mécanique, électrique ou même chimique. Le mécanisme de croissance sur des substrats vicinaux à marches comporte 3 étapes : (1) l'adsorption des atomes à la surface, (2) la diffusion des adatoms nucléés (3) l'attachement au bord de marches comme illustré dans la [figure 19](#).

Lorsque le phénomène de diffusion est maintenu à une température  $T$  donnée et suivant un seul mécanisme, le coefficient de diffusion des adatoms peut s'écrire selon la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Où  $D_0$  est un facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion (eV ou J),  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Le temps  $\tau_D$  nécessaire pour qu'un adatome diffuse jusqu'au bord d'une marche augmente avec l'accroissement de la largeur de terrasse  $l$  et il est inversement proportionnel au coefficient de diffusion  $D$ .

---

L'expression du temps de diffusion d'atomes jusqu'au bord de marche peut s'écrire comme suit :

$$\tau_D = \frac{l^2}{4D} \quad (2.15)$$

**Diffusion sur la surface à marches :** Pour que le mécanisme de croissance par diffusion des adatoms vers le bord des marches soit dominant, il est nécessaire que la longueur de diffusion  $L_D$  de l'adatom à la surface d'une terrasse soit plus grande que la largeur de la terrasse. Il faut noter que la longueur de diffusion dépend fortement de la température du substrat. La longueur de diffusion est donc le paramètre le plus important qui permet d'identifier le mode de croissance sur les surfaces à marches. Si la longueur de diffusion est faible par rapport à largeur de terrasse, la formation des îlots sur les terrasses est la plus favorable. Tandis que si la longueur de diffusion est grande, la mobilité des adatoms est élevée ce qui favorise leur migration au bord des marches et on obtient une croissance par avancement de marche ou écoulement de marches. [88] La présence de marches sur la surface est représentée par une barrière énergétique  $\Delta E_m$  qui représente un site de piégeage préférentiel pour l'adatom. [64] Chaque adatom présente une certaine probabilité de diffusion d'un site atomique initial à un site final et cette probabilité dépend de la température et de la barrière d'énergie. Elle peut s'écrire selon cette formule :

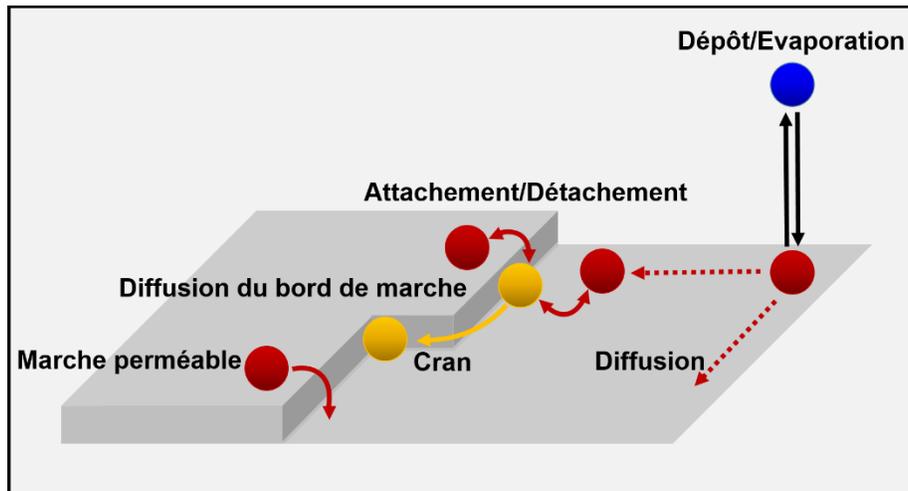
$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Où  $v_0$  le nombre de tentatives que l'adatom fait pour franchir la barrière d'énergie.

**Attachement et détachement au bord de marches :** Quand un adatom atteint le bord d'une marche, il a la possibilité de s'attacher à ce site et dans ce cas il contribue à l'évolution de la marche. Au cas où le bord de marche présente des crans, les adatoms vont préférentiellement diffuser vers le bord, mais s'attacher aux crans. [88] Si le processus de diffusion au bord de la marche est suffisamment rapide, les adatoms seront attachés à n'importe quelle position le long de la marche. Si le transport des adatoms est uniquement déterminé par des mécanismes cinétiques, le processus de diffusion au bord de marche ne joue aucun rôle lorsque les marches présentent une densité élevée de crans à la surface.

**Perméabilité de marche :** la perméabilité de marche fait partie des processus de diffusion, et qui montre que pour une faible densité de crans, les adatoms peuvent diffuser et franchir le bord d'une marche sans s'y attacher. Ce type de marche est appelé transparent ou perméable.[89-91]

**Figure 19 : Dynamique atomique des surfaces à marches au cours de la croissance épitaxiale.**



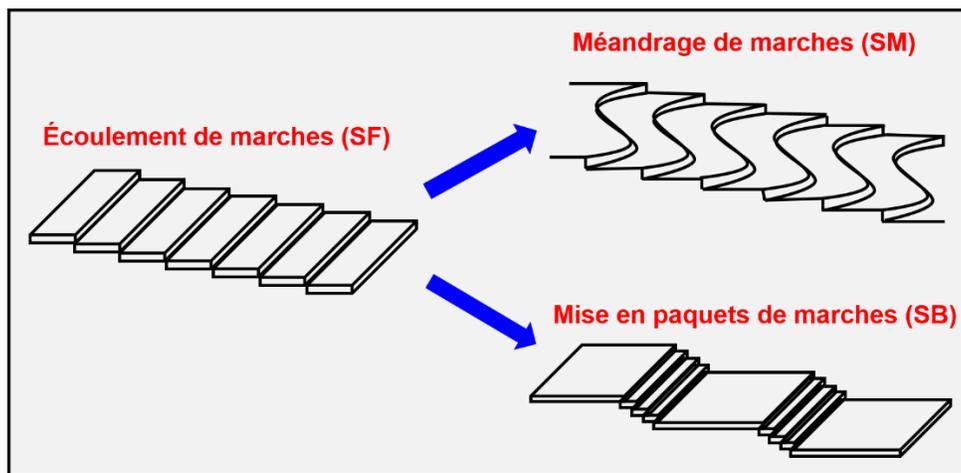
Les adatoms en diffusion sont présentés en rouge, les atomes de bord de marche sont présentés en jaune et l'atome de la phase vapeur est en bleu.

## 2.9 Les instabilités de surface à marches

Le mode de croissance épitaxiale par écoulement de marche est un processus qui nécessite un régime d'équilibre pour lequel les marches auront la même hauteur avec des bords réguliers, qui avancent en adoptant la même vitesse ainsi que des terrasses équidistantes et de mêmes largeurs. Ce régime peut devenir instable sous l'effet de plusieurs facteurs qui agissent directement sur la morphologie et l'arrangement atomique d'équilibre et engendrent la naissance des instabilités inhérentes à ce processus de croissance. L'auto-organisation de certaines nanostructures est obtenue grâce à ces instabilités qui conduisent à la réorganisation et au réarrangement des terrasses ainsi que des bords de marches. Parmi les facteurs principaux de la formation de ces instabilités, les fluctuations thermiques qui peuvent engendrer facilement de la rugosité. Un autre facteur est l'effet de contraintes élastiques qui entraînent une relaxation des bords de marche, ce qui engendre la diminution de l'énergie élastique emmagasinée et entraîne l'apparition du phénomène d'ondulation de la surface et même parfois l'apparition de nouvelles orientations de croissance dans la direction orthogonale à la surface vicinale. D'autres facteurs

cinétiques peuvent donner lieu à des instabilités telles que la variation de la vitesse d'écoulement des marches. Tous ces facteurs s'amplifient au cours du temps et peuvent donner lieu à deux types d'instabilité qui peuvent être observés durant la croissance ou pendant la réorganisation des surfaces à marches : Le **méandrage de marches** « step meandering » et la **mise en paquets des marches** « step bunching » comme décrite par la [figure 20](#).

**Figure 20 : Schéma illustratif des principales instabilités qui peuvent être observées en cours de la croissance ou sur des surfaces à marches.**



La figure indique deux principales instabilités morphologiques qui peuvent intervenir : le méandrage et la mise en paquets des marches.

### 2.9.1 Le méandrage de marches

Le méandrage de marche « step meandering » est une instabilité cinétique qui concerne principalement la forme du bord des marches. Elle est induite par les fluctuations thermiques. Si la direction de la déformation est parallèle aux marches, le méandrage résulte en une forte ondulation spontanée du profil des bords des marches, une perturbation de l'arrangement de la surface qui s'amplifie au cours de la croissance et conduit à la formation de buttes dans la direction perpendiculaire aux marches, séparées par des sillons.[92, 93] Pendant la croissance épitaxiale, si les adatoms possèdent une longueur de diffusion importante par rapport à la largeur des terrasses, ils peuvent s'attacher aux bords des marches. S'ils ont plus d'énergie, ils peuvent atteindre le haut d'une marche et s'incorporer sur la terrasse, ou bien descendre la marche atomique pour s'incorporer. Cependant, la cinétique d'attachement des adatoms n'est

---

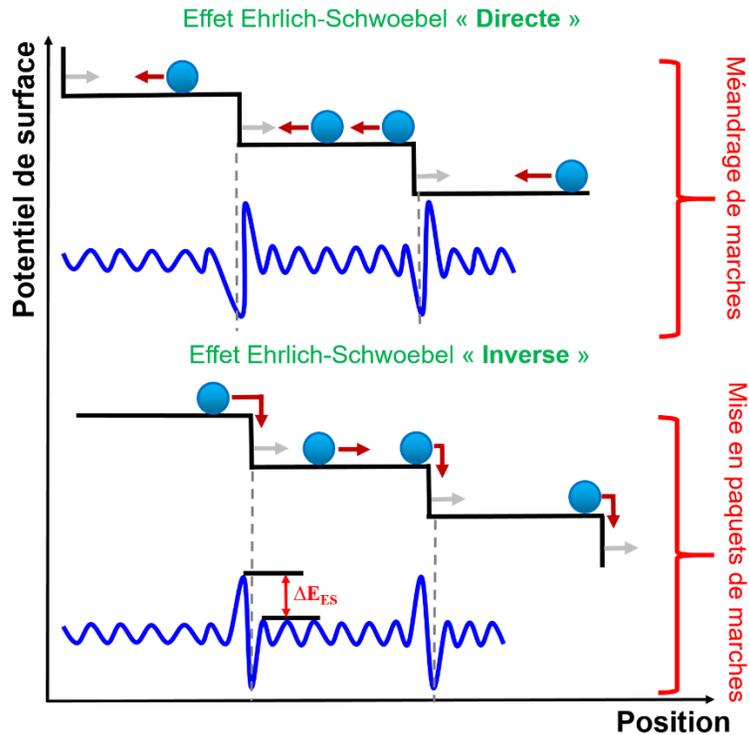
pas identique, et le potentiel associé à l'incorporation des adatoms sur la surface vicinale est affecté par la présence de marches.

Pour qu'un adatome diffuse vers une marche, il doit franchir une barrière énergétique directe, appelé **barrière d'Ehrlich-Schwoebel** (ES) qui est principalement responsable de l'apparition du phénomène de méandrage et fait en sorte que les adatoms incorporés au bord de marches proviennent principalement de la basse terrasse et seront incorporés aux sites les plus proches d'eux, surtout dans les saillies des bords de marches.[94, 95] En effet, le déplacement d'une marche peut se faire de trois façons différentes : Les adatoms peuvent s'attacher à la marche, se détacher de la marche ou bien diffuser parallèlement à la marche comme l'indique la [figure 21](#). Puisque le méandrage est un arrangement de morphologie qui est issu d'une instabilité, l'attachement à la marche est déstabilisant comparé au détachement et à la diffusion de ligne. Par conséquent, pour que l'instabilité de méandre puisse se manifester à la surface, la contribution déstabilisante doit dominer les contributions stabilisantes.

### 2.9.2 La mise en paquets des marches

L'autre forme d'instabilité cinétique qui peut se manifester sous certaines conditions expérimentales particulières durant la croissance ou après est la mise en paquets de marches « step bunching ». Cette instabilité est connue par l'élargissement de l'espacement entre les marches voisines et l'augmentation de leur hauteur atomique. L'évolution des marches commence par le regroupement de ces dernières pour former des facettes et des terrasses larges. Au cours du facettage, les marches élémentaires avancent ensemble et commencent à se mettre sous forme de paquets denses et former des marches plus hautes et des terrasses plus larges appelées des macromarches.[96] La mise en paquets de marches peut aussi s'expliquer par la présence de la barrière inverse d'Ehrlich-Schwoebel. [97, 98] *Schwoebel et Shipsey* ont démontré que si l'incorporation des adatoms aux marches se fait à partir de la terrasse d'en face plutôt qu'à partir de celle du dessus, l'espacement entre les marches sera uniforme alors que dans le cas contraire (cas de mise en paquets de marches), les marches vont s'apparier et recueillir tous les adatoms qui arrive sur cette terrasse. Par la suite, chaque marche avance rapidement vers les autres marches élémentaires, formant un groupe avec un élargissement important des terrasses. [99]

Figure 21 : Représentation schématique de l'effet Ehrlich-Schwoebel.



Effet « Direct » dans le cas de la présence du phénomène de méandrage de marches, et effet « Inverse » dans le cas de la présence du phénomène de mise en paquets de marches.

➤ Effet de la température du recuit

Le recuit d'une surface à marches espacées d'une manière homogène permet le réarrangement de ces marches en une structure modulée entre de larges terrasses et de régions à forte densité de marches. L'augmentation de la température de la surface peut facilement induire une grande diffusion surfacique des adatoms. Un traitement thermique à une température activant une forte diffusion des adatoms peut entraîner un changement important sur l'arrangement des marches, et surtout la formation de l'instabilité de la mise en paquets de marches.[100, 101] L'évolution de la taille des terrasses ainsi que la hauteur de marches est aussi à l'origine du contrôle du temps du traitement et l'atmosphère gazeuse de recuit utilisée. L'effet des paramètres indiqués ici sur l'évolution des marches et la morphologie de la surface sera discuté dans le chapitre de traitement du substrat et de la croissance de couche mince de titanate de strontium.

---

## 2.10 Autres origines d'instabilités des marches

### 2.10.1 Présence de contraintes

Les couches minces hétéroépitaxiales sont dans la plupart des cas sous contraintes en raison de la présence d'un désaccord de maille à l'interface couche-substrat. Cette contrainte peut directement affecter la morphologie de la couche en modifiant l'arrangement et la disposition des adatoms sur les marches. Si la déformation élastique due à la présence de cette contrainte est faible, les contraintes seront relaxées. Alors que si cette énergie est importante, plusieurs instabilités morphologiques de croissance peuvent apparaître comme la croissance des îlots (3D), une rugosité élevée et la perturbation de surface de la couche. [102] Cette énergie élastique peut même parfois dépasser la valeur critique et engendrer la nucléation de dislocations à l'interface. L'étude de cet effet a été réalisée par *Asaro, Tiller* et *Grinfeld* qui ont montré le rôle important de présence des contraintes sur le bilan énergétique d'une surface hétéroépitaxiée. [103-105] L'effet de contrainte sur l'arrangement de surface a aussi été étudié sur des systèmes où l'instabilité de mise en paquets de marches a été observée. [106] Pour la suite de cette étude, il est important de constater qu'une contrainte mécanique sort la surface de son état de moindre énergie de sorte que les énergies de liaisons qui jouent dans la loi d'Arrhenius (équation 2.14) pour l'activation de la diffusion sont diminuées facilitant ainsi la diffusion. À la surface d'une couche sous contrainte mécanique, nous pouvons donc nous attendre à des effets de diffusion amplifiés.

### 2.10.2 Présence d'impuretés

La présence d'impuretés sur la surface peut changer la morphologie et même l'arrangement des marches. Plusieurs études expérimentales et même théoriques ont démontré l'effet des impuretés sur l'évolution des marches. [107] Les impuretés peuvent déstabiliser l'uniformité des marches et entraîner la coalescence et la formation de paquets de marches. Pour des concentrations importantes, elles réduisent dramatiquement la vitesse de marches. [108] En plus, il y a un effet possible d'interdiffusion d'atomes entre le substrat et la couche ce qui peut, à température élevée, modifier la composition de la couche ainsi que le désaccord de maille.

---

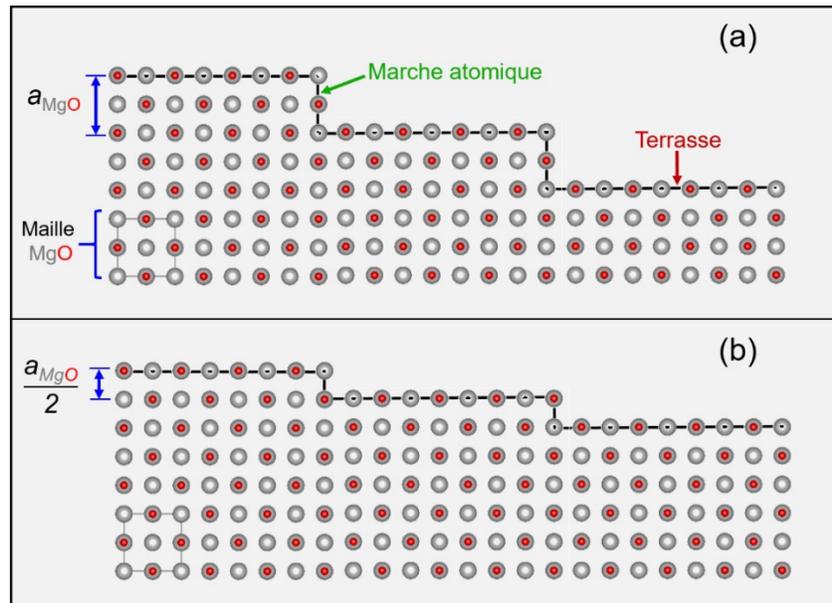
## Chapitre 3 : Étude et structuration des surfaces de l'oxyde de magnésium

La croissance épitaxiale des couches minces de haute qualité cristalline ou des nanostructures (auto) organisées avec des propriétés physicochimiques stables est directement liée à la qualité cristalline et morphologique du substrat que l'on choisit pour la croissance. [25, 66] L'un des plus grands défis de la croissance moderne et de la synthèse d'oxydes multifonctionnels est de déterminer le substrat adéquat. Le choix du substrat a un effet important sur le mode de croissance ainsi que les propriétés finales du système. [39, 109] En effet, le substrat doit avoir peu de défauts pour éviter la détérioration de l'interface couche/substrat et des performances du matériau en croissance. Un autre aspect très important est d'avoir un substrat avec un faible taux d'impuretés et d'adsorbat (physi- et chimi-) pour minimiser les interférences avec la couche ou les nanostructures. [110, 111]

Pour diminuer au maximum les contaminants ou impuretés, il est indispensable de traiter la surface et de s'assurer de sa bonne qualité avant de commencer le processus du dépôt. L'un des aspects clés de la synthèse d'une interface couche/substrat contrôlée est de pouvoir produire des surfaces qui présentent une densité élevée et uniforme en terrasses et marches atomiques avec une terminaison unique et étendue sur toute la surface. L'optimisation de la morphologie de surface du substrat permet de garantir sa stabilité morphologique jusqu'au dépôt et constitue une clé fondamentale pour la croissance épitaxiale des matériaux de haute qualité.[112]

Dans ce chapitre, nous allons principalement nous concentrer sur la préparation et le contrôle de la morphologie de l'oxyde de magnésium, orienté selon le plan (100) que nous nommerons par la suite MgO (100), notre substrat de choix pour faire croître le SrTiO<sub>3</sub>. Deux défis principaux se présentent pour réussir la préparation des substrats de MgO : le premier, sera de contrôler par le traitement thermique leurs morphologies et de s'assurer de la présence des marches atomiques régulières dont la hauteur correspond à  $a_{MgO}$  et/ou  $a_{MgO}/2$  [113, 114] (voir la [figure 22](#)) et le deuxième défi sera de minimiser la quantité des adsorbants et des contaminants qui existent sur la surface de MgO avant un dépôt.[115]

Figure 22 : les principales configurations de marches atomiques du MgO.



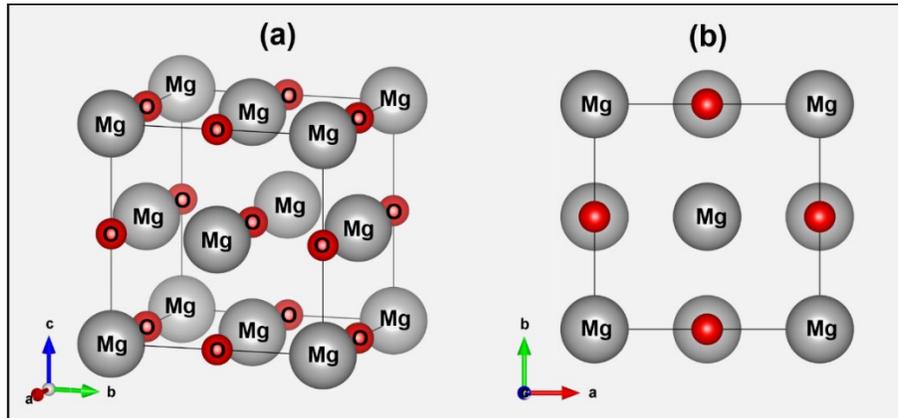
(a) Surface avec des marches atomiques d'une hauteur égale à  $a_{\text{MgO}}$ , (b) Surface avec des marches atomiques d'une hauteur égale à  $a_{\text{MgO}}/2$ .

### 3.1 L'oxyde de magnésium (MgO)

Le MgO est l'un des matériaux oxydes les plus abondants sur terre. C'est un substrat très utilisé comme gabarit pour la croissance de différents types de matériaux en raison de son paramètre de maille qui est légèrement plus grand que celui de la plupart de pérovskites. Le MgO est un cristal ionique ayant une structure cubique de type *NaCl* et un paramètre de maille  $a_{\text{MgO}} = 4.213 \text{ \AA}$ . [116] La structure cristalline de MgO est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (CFC) de  $\text{Mg}^{2+}$  et d' $\text{O}^{2-}$  imbriqués l'un dans l'autre comme le montre la [figure 23](#). Cet oxyde possède une permittivité diélectrique ( $\epsilon_r \sim 9.8$ ). [113, 117]

En comparaison avec le MgO d'orientation (110) et (111), le MgO (100) est la structure la plus stable et celle caractérisée par une séquence de plans neutre (non polaire) avec un nombre égal en ions magnésium et oxygène.[114] Dans des conditions ambiantes, l'adsorption des petites molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'oxyde de carbone  $\text{CO}_2$  à la surface de MgO (100) est possible, mais la réactivité de la surface reste inférieure comparée à la surface de MgO (110) et surtout celle de (111).[117, 118]

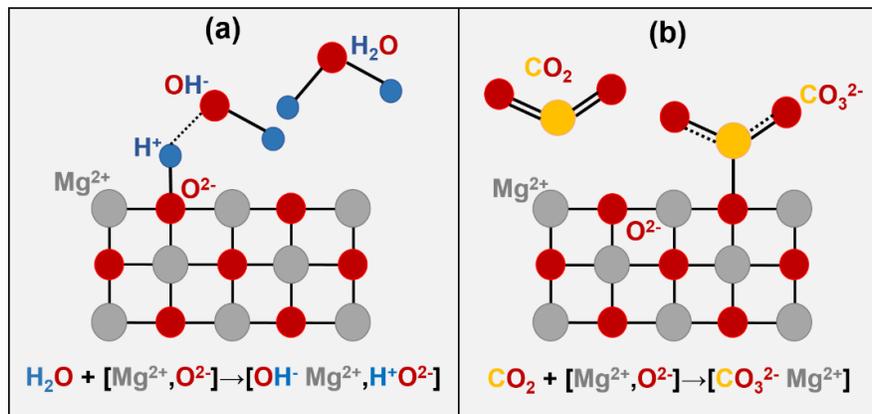
Figure 23 : Schéma de la structure cubique MgO.



(a) représentation de la structure 3D, (b) projection de la structure selon l'axe « c ».

Le caractère hygroscopique et la présence des contaminants tels que les adsorbats hydroxylés et les groupements carbonates provenant du contact de la surface avec le milieu ambiant peuvent facilement détériorer la qualité de la surface de MgO (100) ainsi que l'interface couche/substrat (voir la figure 24). En effet, des modifications profondes de la structure et même de la composition peuvent se produire si le MgO réagit longtemps avec le H<sub>2</sub>O et/ou le CO<sub>2</sub>. [115, 119]

Figure 24 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption du H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> à la surface du MgO.



(a) l'adsorption d'une molécule d'eau sur la surface de MgO, [120] (b) l'adsorption de la molécule de dioxyde de carbone sur la surface de MgO. [121]

---

## 3.2 Étude de la surface du substrat de MgO (100)

Les substrats de MgO (100) utilisés au cours de cette étude de surface et durant la croissance des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> sont des monocristaux de taille (10 × 10 × 5 mm<sup>3</sup>) fournis par *Crystec GmbH*. Les substrats sont caractérisés par un angle de désorientation  $\alpha$  tel que  $0^\circ < \alpha < 0,5^\circ$ . On assume que pour cette gamme d'angles, les substrats doivent présenter des surfaces d'escaliers avec des terrasses séparées par des marches de hauteur 0,21 nm ce qui correspond à la demi-périodicité du cristal. Ces marches, selon les spécifications du fournisseur, devraient être séparées d'une distance minimale de 24 nm pour un angle de désorientation de 0,5°. Nous sommes conscients de l'importance de l'angle de désorientation sur l'évolution des marches, et une variation de cette valeur d'un échantillon à l'autre complique l'analyse approfondie, mais pour des angles de désorientation relativement faibles comme dans notre cas, nous pouvons au moins assumer que les marches sont suffisamment espacées pour ne pas interagir directement et intervenir dans la réorganisation des atomes à la surface. Pour réussir à améliorer la surface de MgO (100) et faire apparaître des marches atomiques uniformes et stables, nous avons opté pour un processus de reconstruction de la surface qui consiste à faire un prétraitement chimique suivi d'un recuit thermique à haute température des substrats du MgO préalablement au dépôt pour pouvoir étudier leur morphologie et contrôler l'évolution de leurs marches atomiques.

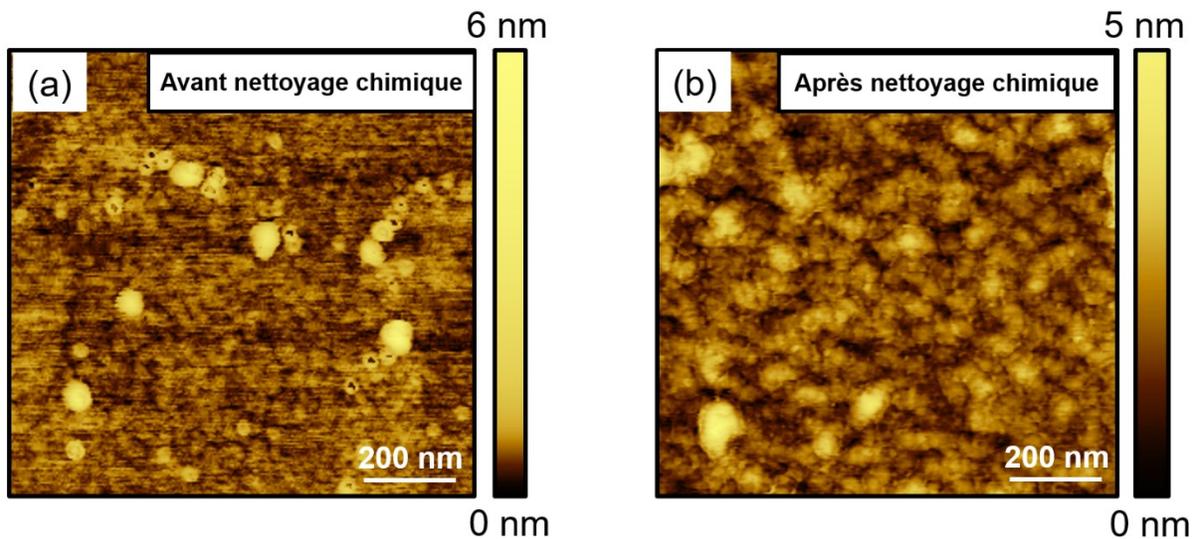
### 3.2.1 Prétraitement chimique

Nous avons initialement opté pour un prétraitement par voie chimique qui consiste à un nettoyage ultrasonique de la surface de MgO en utilisant trois solutions différentes. La première solution est l'acétone, la deuxième est l'isopropanol et la troisième est l'éthanol. Ces solutions sont principalement utilisées pour décomposer les composés hydroxylés et les groupements carbonates. Le nettoyeur ultrason est utilisé pour le nettoyage des résidus de polissage industriel et pour la dissolution des composés hydroxyles et des groupements carbonatés par un effet purement mécanique.[122] Une fois tous les substrats traités dans le bain d'ultrasons, ils sont rincés dans l'eau désionisée pendant 5 minutes et séchés à l'azote.

Le traitement chimique est pourtant limité concernant la désorption de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> comme le montre la [figure 25](#), seulement quelques structures amorphes avec une taille latérale autour de 50 nm ont diminué. L'analyse AFM des morphologies du substrat avant et après le

prétraitement chimique est présentée dans la [figure 25](#). L'image AFM de la [figure 25 \(a\)](#) montre la surface typique de MgO avant le prétraitement. La morphologie ne présente aucune marche atomique visible. Par contre, il est possible d'observer des impuretés de taille importante sur la surface. La rugosité moyenne (rms) calculée est de l'ordre de 0,35 nm. En observant la [figure 25 \(b\)](#), nous pouvons constater qu'à la suite du prétraitement chimique, la qualité morphologique de la surface s'est légèrement améliorée et la rugosité a légèrement diminué pour devenir 0,32 nm. L'image AFM de la [figure \(b\)](#) montre que la surface est beaucoup plus homogène par rapport à la surface (a), ce qui indique la dissolution de certains contaminants au cours du prétraitement chimique. Cependant, il n'y a pas d'effet visible sur l'évolution de la morphologie de surface de MgO, ce qui indique que la surface est toujours recouverte par une couche amorphe.

**Figure 25 : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la surface de MgO (100).**



**(a) Avant le prétraitement chimique, (b) après le prétraitement chimique.**

### 3.2.2 Prétraitement thermique

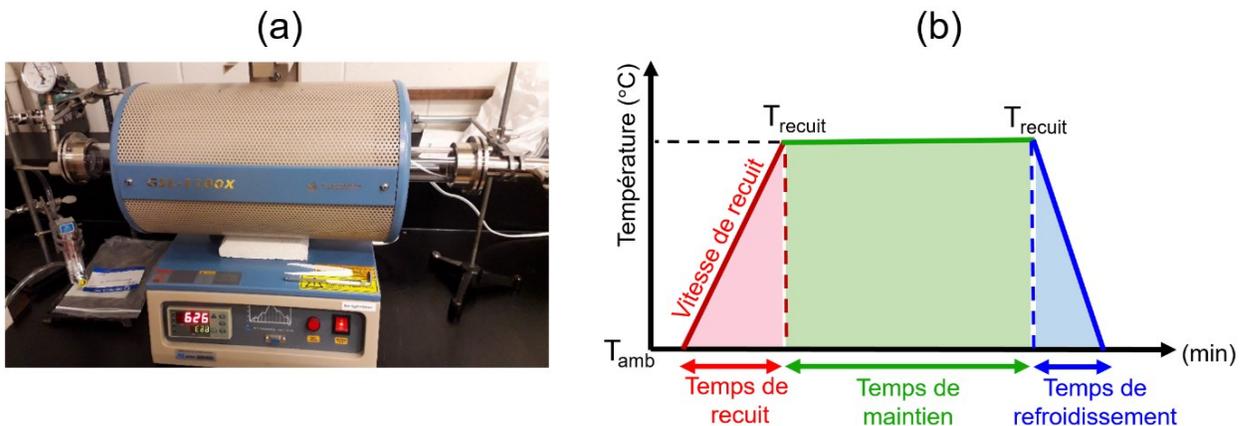
Un prétraitement thermique permet d'abord de désorber la plupart d'adsorbants et, par la suite, de modifier la surface par le réarrangement des atomes jusqu'à atteindre une structure d'équilibre. Le recuit des substrats comprend 3 étapes : (1) le chauffage à une température désirée (2) le maintien de cette température et finalement (3) le refroidissement à température ambiante. Différentes études ont été effectuées pour déterminer la meilleure façon d'obtenir des substrats

avec des surfaces à marches. La plupart d'entre elles ont démontré que le seul prétraitement efficace pour avoir des surfaces vicinales à marches est le recuit thermique.[113] L'effet de recuit est unique pour chaque matériau et type de surface, donc le contrôle des conditions de recuit et surtout des paramètres comme la température, l'atmosphère, la durée de maintien et le refroidissement est crucial pour optimiser le protocole et réussir à avoir un prétraitement thermique reproductible et efficace pour chaque type de substrat.

Dans notre étude, l'objectif principal du recuit thermique est de réussir à obtenir une surface vicinale modèle de MgO (100), c'est-à-dire une surface où les terrasses sont d'une bonne uniformité, présentant la même largeur et est régulièrement agencé. En effet, le recuit thermique a de nombreux effets sur la surface, il peut induire différents processus dynamiques tels que la diffusion, l'évaporation d'atomes, la reconstruction et le changement de la morphologie de surface. L'un des facteurs les plus importants dans le processus de recuit est de refroidir rapidement l'échantillon pour figer la nouvelle structure.

Une fois nettoyés chimiquement, les substrats de MgO sont directement déposés dans un tube de quartz lui-même introduit dans un four tubulaire présenté dans la [figure 26 \(a\)](#). Celui-ci est capable de faire des recuits jusqu'à une température de 1100 °C.

**Figure 26 : Système et procédure de recuit thermique.**



**(a) Image du four de recuit utilisé dans cette étude, (b) Schéma descriptif du profil thermique de recuit et les différentes étapes nécessaires pour obtenir une surface recuite.**

Les substrats de MgO sont ensuite préchauffés à la température souhaitée dans une atmosphère oxygénée (voir [la figure 26 \(b\)](#)). Comme le recuit se fait dans un tube de quartz, il n'est pas

---

possible de travailler autrement que sous pression ambiante, mais la reproductibilité est assurée en contrôlant le débit d'oxygène en sccm. Le recuit ne peut pas être effectué sous air puisque l'exposition de la surface à l'air mène à une déficience en oxygène. Par contre, lors du recuit sous oxygène, la composition reste stœchiométrique.[123] Nous allons étudier l'effet de deux paramètres de recuit principaux :

- (1) la variation de la durée de maintien de la température de recuit.
- (2) la variation de la température de recuit.

Bien conscients que la température est l'élément déclencheur pour la diffusion de surface selon la loi d'Arrhenius, nous avons d'abord établi une durée de recuit qui permet de comparer les effets observés à des températures différentes.

### 3.3 Effet de la durée du maintien de la température de recuit

La durée du traitement thermique a une grande influence sur l'évolution des marches des surfaces vicinales. La diffusion thermique est principalement liée à la durée du maintien de la température de recuit. Ce temps doit être suffisamment long pour aboutir au changement morphologique nécessaire de la surface de MgO, et plus précisément pour permettre la formation des marches uniformes sur tout l'échantillon.[112]

Différentes études de préparation des substrats de type oxyde ont montré que le recuit à des températures entre 1000 °C et 1200 °C est suffisant pour obtenir des marches atomiques visibles. [123, 124] Pour l'étude de l'effet du temps de maintien de température sur l'évolution de la morphologie de la surface de MgO, nous avons décidé de fixer la température de recuit à 1000 °C (la vitesse de recuit est 20 °C/min) et de varier le temps du maintien. La caractérisation AFM de l'évolution de la morphologie de surface des échantillons MgO (100) en fonction de la variation du temps de maintien pour un intervalle de temps entre 30 et 300 minutes est présentée dans la [figure 27](#). L'image AFM de la [figure 27 \(a\)](#) montre que le recuit pendant 30 minutes donne lieu à une légère apparition de marches à la surface, le temps de maintien ne semble pas encore suffisant pour la transformation totale de la surface en marches atomiques. L'augmentation du temps de maintien était nécessaire pour atteindre des longueurs de diffusion plus importantes. Pour 60 minutes de recuit, un changement brusque de la morphologie de surface peut être observé sur l'image de la [figure 27 \(b\)](#). La surface indique la formation de différentes terrasses

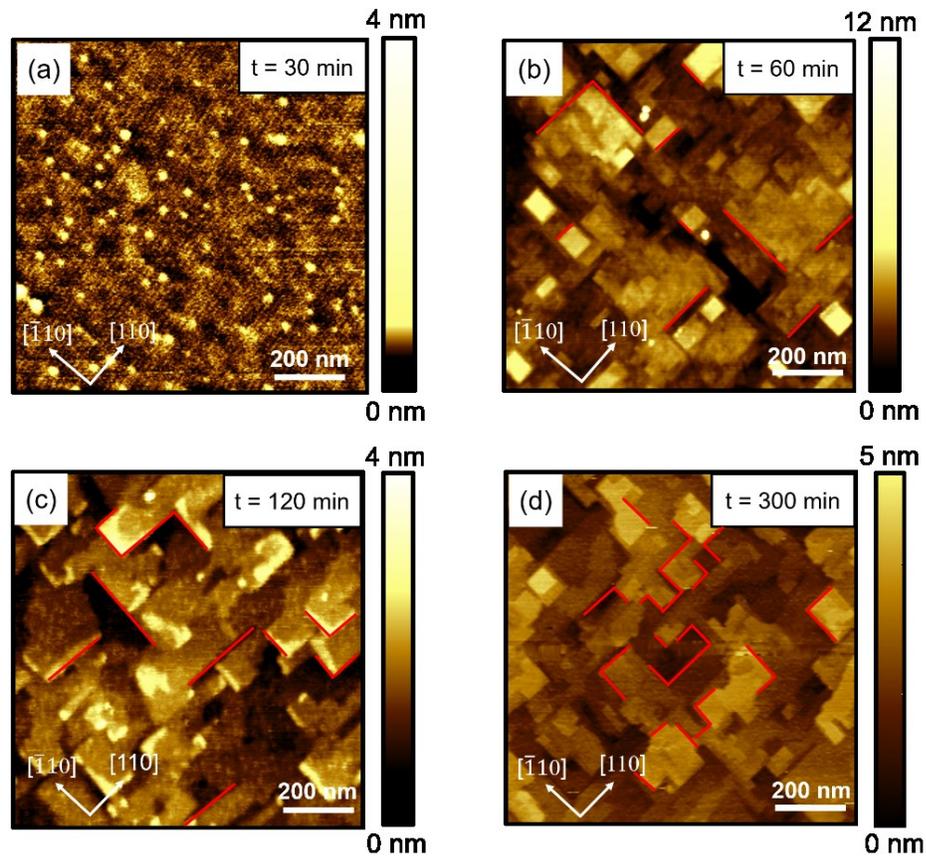
---

interconnectées entre eux dans un motif croisé, dont certaines sont très larges alors que d'autres, très petites et caractérisées par des marches de hauteurs multiples.

Quand le temps de recuit augmente jusqu'à 120 minutes et même pour 300 minutes comme le montrent les figures 27 (c-d), le motif croisé des terrasses devient beaucoup plus prononcé et le chevauchement de terrasses devient plus important. Les deux topographies AFM des figures 27 (c-d) montrent que les bordures de marches sont plus fines et nettes, ce qui indique l'efficacité du prétraitement thermique par rapport au prétraitement chimique. L'image AFM de la figure 27 (d) du recuit de surface pour 300 minutes montre la formation de marches d'une hauteur moyenne de 1 à 5 nm. Ce réarrangement morphologique ainsi que la formation de marches avec une hauteur qui dépasse la taille d'une maille unitaire suggère un phénomène de mise en paquets des marches « step bunching ». La mise en paquets de marches a été reportée dans certaines études de préparation des substrats lors du recuit à haute température. [93, 101, 125] La mise en paquet de marche est le résultat de l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes à la surface suite au recuit à haute température qui entraîne l'accélération de la diffusion thermiquement. Par conséquent, le mouvement d'avancement des marches devient plus rapide. Si nous tenons compte des interactions entre les marches, la probabilité de détachement des atomes des marches supérieures et leur diffusion vers celles d'inférieures ayant la moindre énergie est forte. Dans ce cas, l'augmentation de la largeur des terrasses et le regroupement des marches élémentaires est énergétiquement favorable.

Nous soulignons que les topographies de la surface dans les figures 27 (b), 27 (c) et 27 (d) sont plus rugueuses que dans la figure 27 (a). Il est important de constater qu'il est impossible de faire les mesures AFM toujours au même endroit d'une surface. Il est également impossible d'expliquer une augmentation de la rugosité de surface dans le modèle T.L.K. ou bien dans la description macroscopique de l'énergie lors d'un recuit. Nous interprétons ces topographies comme une reconstruction locale située dans un creux local suite à un défaut mécanique de la surface. Comme ce genre de défaut est facilement plus grand que le champ de vue du microscope à force atomique, il est impossible de vérifier cette hypothèse, mais il est évident qu'il ne peut pas s'agir d'une simple évolution d'une surface (100).

Figure 27 : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ), effet de la variation du temps de maintien de la température du recuit ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur la surface  $\text{MgO}(100)$ .

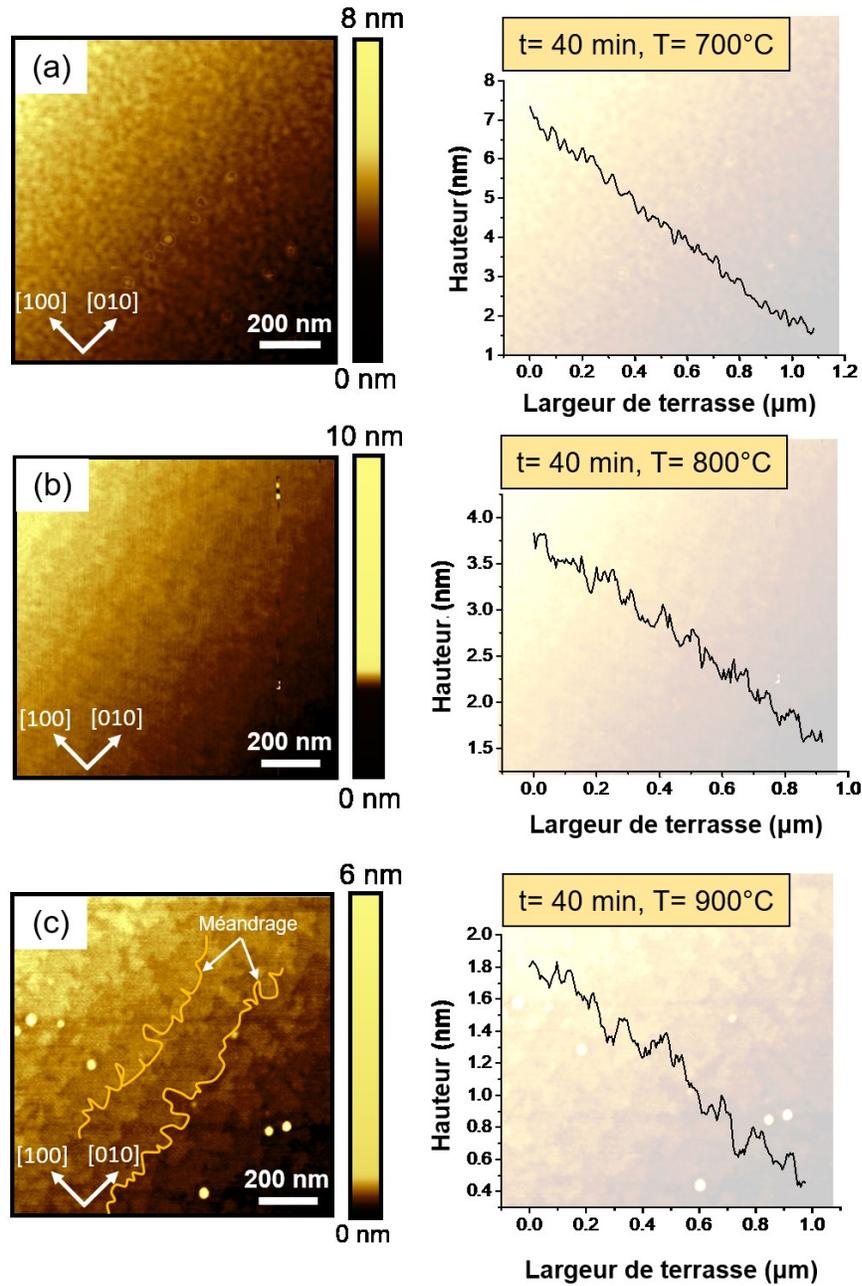


(a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min et (d) 300 min.

### 3.4 Effet de la température de recuit

Nous avons décidé par la suite d'étudier l'influence de la température de recuit pour favoriser la formation des marches atomiques. L'évolution de la morphologie de surface de  $\text{MgO}$  en fonction de la température de recuit est présentée dans la [figure 28](#). Nous avons fixé la vitesse du recuit pour  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  et nous avons opté pour cette durée de recuit de 40 minutes parce que nous avons pu observer une légère apparition de marches à la surface dans l'image AFM de la [figure 27 \(a\)](#) après un recuit de 30 minutes. Cette augmentation de temps de recuit peut-être suffisant pour induire la formation de marches et de terrasses visibles à la surface.

Figure 28 : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ), effet de la variation de la température de recuit (40 min) sur la surface MgO(100).



(a) 700°C, (b) 800°C et (c) 900°C. Les figures à droite correspondent à la variation des lignes de profil de chaque morphologie en fonction de la variation de la température.

Pour une température de recuit de 700 °C, la topographie AFM présentée dans la [figure 28 \(a\)](#) indique le début de développement des marches sur toute la surface mesurée. La rugosité

---

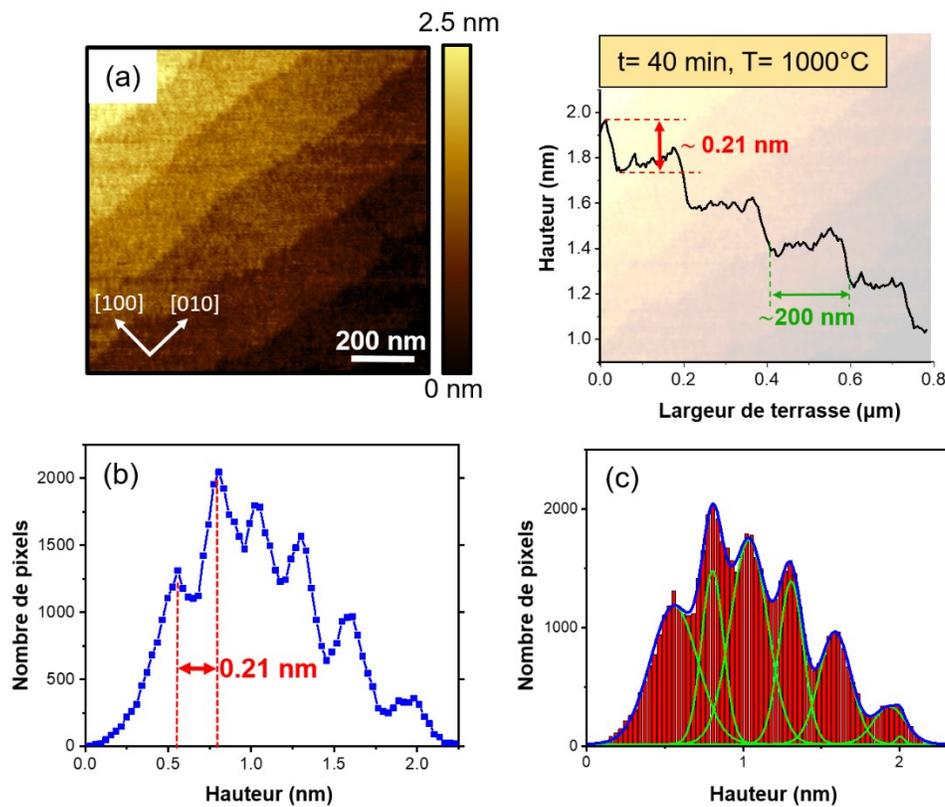
moyenne sur les terrasses de l'ordre de 0,3 nm. Cette observation est contradictoire aux résultats obtenus par *Zama et al.*, [113] qui ont observé la formation de terrasses uniformes à 700 °C. L'augmentation de la température de recuit jusqu'à 800 °C a permis l'amélioration de la visibilité des marches à la surface et la décomposition des adsorbants de surface. À partir de la ligne de profile de morphologie de l'image AFM de la [figure 28 \(b\)](#), on peut distinguer clairement les bords de marches ainsi que l'augmentation de la largeur des terrasses. La rugosité moyenne calculée sur la surface des terrasses a diminué considérablement et est de l'ordre de 0,19 nm.

L'arrangement atomique de la surface s'est encore amélioré lors du recuit de la surface à 900 °C comme le montre l'image AFM de la [figure 28 \(c\)](#), avec l'élargissement des terrasses et la formation de marches plus hautes (voir la ligne de profile de la [figure 28 \(c\)](#)). Nous avons constaté que les images topographiques AFM des surfaces obtenues pour le recuit à 800 °C et 900 °C, montrent un méandrage des marches, qui se traduit par l'ondulation du bord des marches et des fluctuations de la distance entre ses derniers. Le méandrage est une instabilité due à la diffusion des atomes de surface hors équilibre et sa présence indique une transition morphologique incomplète. La même instabilité a été observée après un recuit à 1200 °C pour 2 heures du substrat de SrTiO<sub>3</sub> (110).[93]

Pour réussir à obtenir la surface MgO souhaitée et éviter les instabilités morphologiques, nous avons augmenté encore la température jusqu'à 1000 °C. L'image AFM de la topographie après le recuit de la surface ainsi que la ligne de profile est présentée dans la [figure 29](#). L'image AFM présentée dans la [figure 29 \(a\)](#) montre un arrangement de terrasses planes, bien uniformes et parallèles sur toute la surface mesurée et correspond à un minimum thermodynamique. Cette organisation morphologique a permis la diminution de la rugosité par terrasse qui est de l'ordre de 0,12 nm. La ligne de profile de la morphologie AFM indiquée dans la [figure 29 \(b\)](#) montre une ligne consécutive de marches équidistantes dont la hauteur correspond à une demi-maille unitaire de MgO et des terrasses régulières d'une largeur égale à 200 nm. Pour déterminer la signification statistique de la morphologie obtenue, nous avons déterminé l'histogramme de distribution de la population de pixels de l'image AFM des terrasses comme présentée dans la [figure 29 \(c\)](#). L'histogramme obtenu indique la présence de sept populations différentes de pixels et chacune représente une terrasse de hauteur particulière. Nous avons ajusté les différents pics de l'histogramme par sept distributions gaussiennes, en assumant la présence d'une erreur systématique dans le calcul de l'ordre de 0,05 nm. L'ajustement obtenu nous a permis d'obtenir

une valeur moyenne de l'ordre de  $0,21 \pm 0,05$  nm de séparation entre les différentes populations de pixels de l'histogramme (voir la [figure 29 \(d\)](#)). Cette valeur statistique confirme la valeur expérimentale de la hauteur de marche que nous avons obtenue à partir de la ligne de profile de la morphologie de surface après un recuit de  $1000\text{ °C}$  pendant 40 minutes. La largeur de ces courbes, qui est plus élevée qu'attendu pour une surface atomiquement plate, est due à une inclinaison de la surface qui n'a pas pu être complètement compensée numériquement. En comparant les images topographiques AFM obtenues dans les [figures 27 \(b-c-d\)](#) avec celle de la [figure 29 \(a\)](#), nous pouvons constater que la diffusion contrôlée des atomes de surface nécessite un contrôle précis à la fois de la température d'activation ainsi que de la durée du recuit.

**Figure 29 : La structuration de morphologie de surface de MgO (100) après l'optimisation des paramètres de recuit.**



**(a) Image AFM de topographie ( $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ ) de la surface MgO (100) après un recuit à  $1000\text{ °C}$  pendant 40 minutes, La figure à droite de l'image AFM montre la ligne de profile de la morphologie des marches, (b) Histogramme de la distribution des sept populations de pixels**

---

qui présentent les terrasses en fonction de la hauteur de marches, (c) Ajustement de la distribution statistique par un ensemble de fonctions gaussiennes.

### 3.5 Effet du milieu de conservation

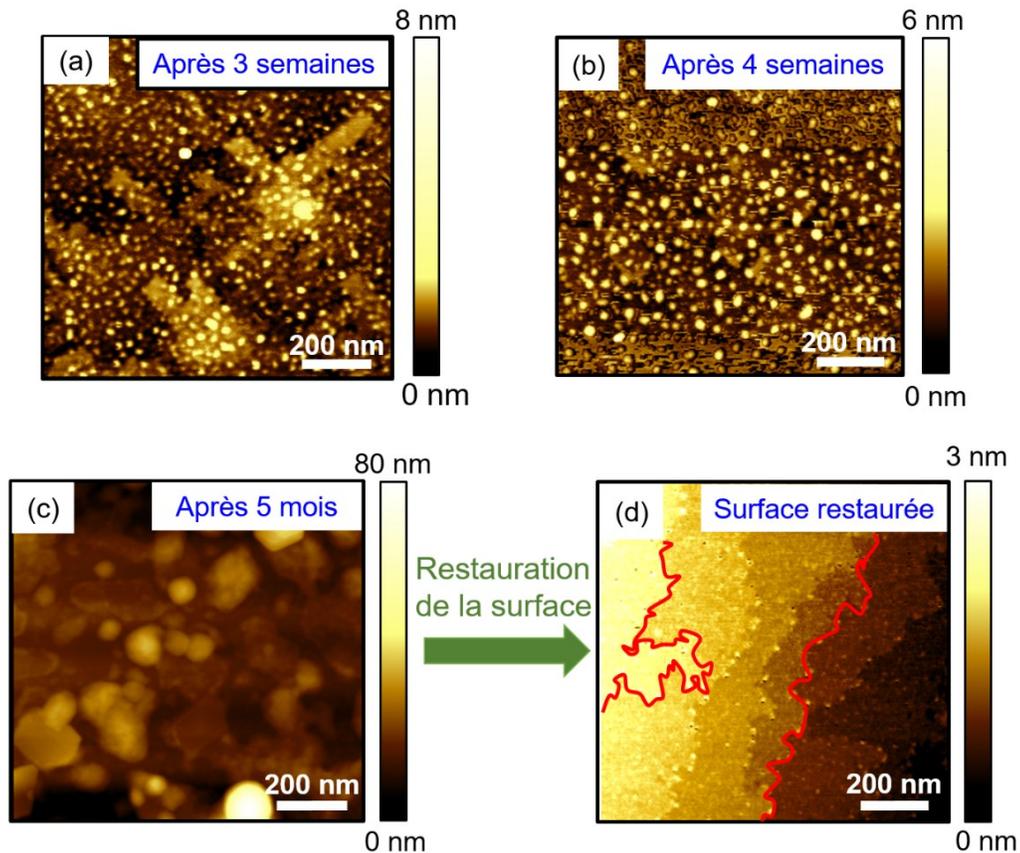
Pour évaluer la stabilité et l'évolution de la morphologie des substrats MgO fraîchement préparés (prétraités chimiquement et recuits dans les conditions optimales) et comprendre la réactivité des atomes de surface, nous avons conservé des substrats prétraités qui présentent des marches atomiques dans un milieu ambiant afin de connaître les effets de vieillissement. Les topographies AFM des surfaces MgO en fonction de la variation de la période de conservation en milieu ambiant sont présentées dans la [figure 30](#). Après trois semaines de stockage, nous pouvons constater à partir de l'image AFM de la [figure 30 \(a\)](#) qu'il n'y a plus d'arrangement régulier des marches, la plupart des terrasses ont disparu complètement et quelques-unes ont perdu leur régularité. De nouvelles structures granulaires, sphériques et tridimensionnelles ont pris leurs places. La présence de ces structures 3D indique l'adsorption de contaminants provenant de l'air sur la surface de MgO. Les principaux contaminants qui peuvent exister sur la surface sont les groupements hydroxyles issus de la réaction de la surface MgO avec les molécules de H<sub>2</sub>O et les groupes carbonatés issus de la réaction avec les molécules de CO<sub>2</sub> dans l'air. [121, 126]

La modélisation de l'adsorption de l'eau et des carbonates à la surface du MgO montre qu'il existe différents sites d'adsorption qui favorisent l'interaction de ces composées avec les ions de magnésium et d'oxygène. Pour la surface (100), *Walter, Langel et al.* ont reporté la possibilité de l'adsorption des groupements hydroxyles et carbonatés sur les terrasses et les différents défauts de surface tels que, les coins de bord de marche terminés par un oxygène ou un magnésium, les crans et les bilacunes comme illustrées sur la [figure 31](#). [127, 128]

La détérioration morphologique de la surface de MgO est plus prononcée quand la période de conservation augmente jusqu'à 4 semaines (voir la [figure 30 \(b\)](#)). On observe la disparition complète des marches atomiques et la présence d'une densité élevée de structures sphériques. Quand la période d'exposition atteint 6 mois, les structures deviennent volumineuses et nous pouvons observer sur l'image AFM présentée dans la [figure 30 \(c\)](#) la formation d'une couche stable et étendue sur toute la surface de MgO (100). L'adsorption de l'eau et les carbonates formés sur les marches atomiques peuvent non seulement changer les propriétés morphologiques de la

surface du MgO (100) mais aussi les propriétés physiques, structurales, et bien sûr la composition chimique. La morphologie de marches atomiques peut être restaurée par l'application du prétraitement chimique et thermique optimisé.

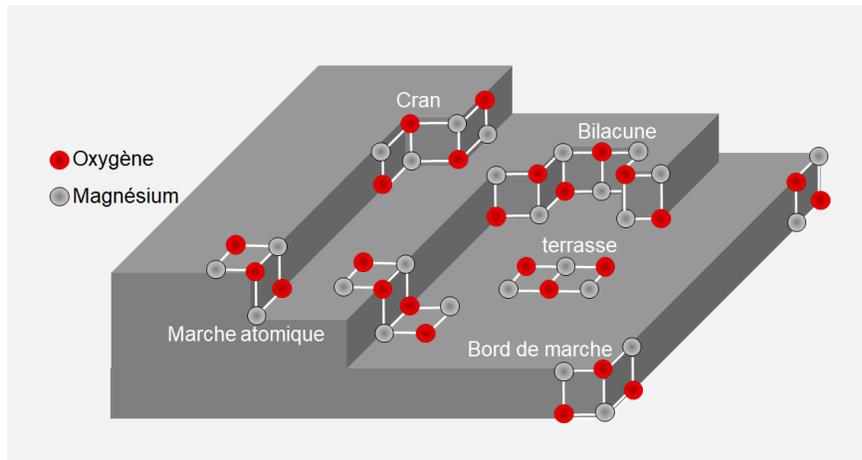
**Figure 30 : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la variation du temps de stockage des substrats de MgO (100) dans un milieu ambiant.**



**(a) après l'exposition à l'air pendant 3 semaines, (b) après l'exposition à l'air pendant 4 semaines et (c) après l'exposition à l'air pendant 6 mois.**

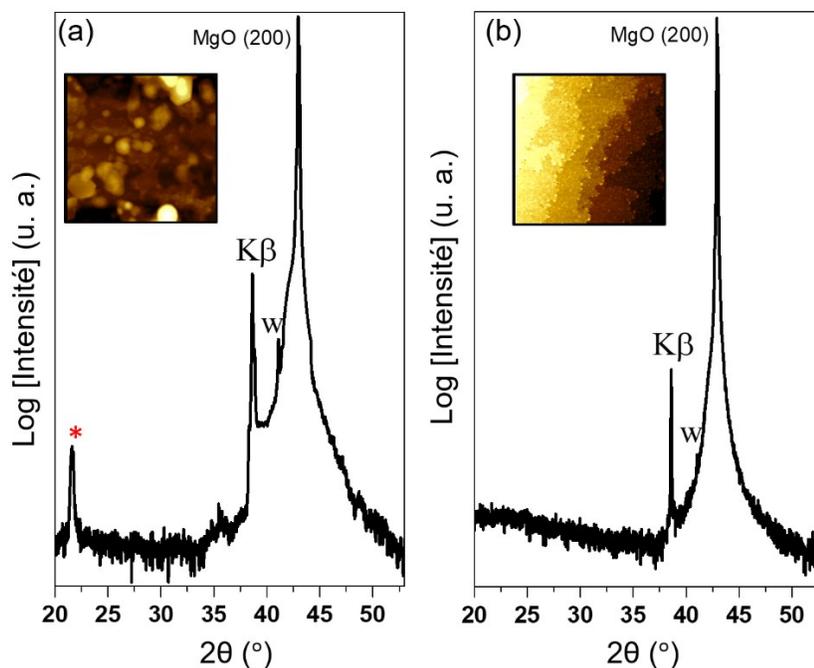
L'image AFM décrite par la [figure 30 \(d\)](#) de la morphologie de surface après la restauration montre la présence des terrasses sur la surface ainsi que la disparition de la couche des contaminations qui ont été formées après 6 mois d'exposition à l'air. Ceci dit, nous observons une difficulté de diminuer le méandrage des terrasses lors de la restauration ce qui est probablement causé par une agrégation de défauts qui ralentissent la diffusion d'atomes le long des coins de terrasses.

Figure 31 : Illustration des différents sites d'adsorption sur la surface de MgO (100).



Pour confirmer la présence des contaminants sur la surface MgO, des mesures en diffraction des rayons-X ont été réalisées sur le substrat exposé à l'air pendant 6 mois et un substrat dont la surface a été restaurée. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure 32.

Figure 32 : Diffractogrammes des Rayons X mesurés sur deux substrats de MgO (100).



(a) d'un substrat MgO (100) exposé pendant 6 mois à l'air, (b) d'un substrat MgO (100) dont la surface est restaurée par un traitement thermique optimisé.

---

Les mesures effectuées sur les deux substrats indiquent l'observation d'un pic de réflexion caractéristique du MgO suivant le plan (200) est présent vers  $2\theta = 42,9^\circ$ . On remarque que le diffractogramme du substrat détérioré observé dans la [figure 32 \(a\)](#) montre un pic additionnel par rapport à celui du substrat restauré vers  $2\theta = 21,6^\circ$ . Ce pic n'appartient pas aux réflexions de la structure MgO (100) mais il indique la dégradation de la structure et la formation de monocouche de groupements carbonatés ( $\text{MgCO}_3$ ) en raison de présence de plusieurs défauts de surface. La disparition de ce pic additionnel observé dans le premier diffractogramme après la restauration thermique de la surface et la réorganisation de marches atomiques (voir la [figure 32 \(b\)](#)) confirme que sa formation est due à la présence d'une couche formée par les groupements carbonatés stables.[129]

### 3.6 Conclusions

- Dans ce chapitre, nous avons expliqué l'importance de l'étape du traitement des substrats et la procédure que nous avons adoptée pour le prétraitement de la surface de MgO (100) avant le dépôt du  $\text{SrTiO}_3$ . Nous avons étudié l'effet du prétraitement chimique et thermique sur l'évolution de la morphologie, l'organisation des marches et la désorption des groupements hydroxyles et carbonates. Les résultats que nous avons obtenus suggèrent que le prétraitement chimique n'est pas suffisant pour pouvoir éliminer toute sorte d'adsorbats à la surface. Le réarrangement de la morphologie, la formation de marches atomiques équidistantes et l'obtention des terrasses uniformes nécessitent un traitement thermique qui favorise la diffusion suffisante et la mobilité des atomes de surface jusqu'à atteindre un équilibre et une stabilité favorable pour la formation des marches atomiques.
- Trois paramètres ont été pris en compte pour réussir à contrôler les conditions du recuit thermique. L'optimisation du recuit des substrats à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 40 minutes nous a permis d'obtenir la morphologie souhaitée. L'AFM nous a permis de confirmer que dans ces conditions optimales, il est possible de former des marches contrôlées d'une hauteur qui correspond à une demi-maille élémentaire de MgO. Pour une durée de recuit très longue, le phénomène de la mise en paquets de marche est observé en formant des marches plus hautes et des terrasses plus larges. Pour une température de recuit inférieure

---

à 1000 °C, l'instabilité de méandrage des marches a pu être distinguée par l'AFM et a engendré l'ondulation des bords de toutes les marches observées.

---

## Chapitre 4 : Étude d'optimisation des paramètres de dépôts des couches minces de titanate de strontium

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré l'importance du traitement de la surface des substrats de MgO (100) pour obtenir des surfaces à marches atomiques et organisées. Afin de faire croître nos couches minces de titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub> sur ces substrats, une étude de l'optimisation des paramètres de dépôts par pulvérisation cathodique radio fréquence doit être menée. Nous allons montrer que la réalisation des dépôts a été accompagnée par une gravure et une repulvérisation intense due à la pulvérisation « on axis ». L'objectif de cette partie est de réussir à minimiser l'effet de cette gravure ainsi que de la repulvérisation et d'avoir des conditions optimales pour le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>.

### 4.1 Optimisation du processus et des paramètres des dépôts

L'élaboration et la croissance de couches minces de SrTiO<sub>3</sub> peuvent être réalisées par différents systèmes de dépôts comme la méthode d'ablation laser pulsé (PLD), [130-132] la méthode de dépôt de couche atomique (ALD), [133, 134] l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), [56, 135] l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD), [136] la synthèse hydrothermale, la méthode de dépôt de solution chimique [137] et le procédé sol-gel.[138] Nous avons choisi la méthode de pulvérisation cathodique radio fréquence « on axis » décrite dans l'**annexe I** pour le dépôt des couches minces de SrTiO<sub>3</sub>. Par rapport à d'autres méthodes de dépôt, la pulvérisation cathodique offre un meilleur compromis entre l'obtention des couches adhérant bien au substrat et la possibilité de réaliser des dépôts uniformes sur de grandes surfaces.[139] Par contre, plusieurs défis se présentent quant au transfert de la stoechiométrie entre la cible et la couche en croissance. Ces défis sont principalement dus à la pulvérisation « *on axis* » qui peut facilement provoquer la repulvérisation « *re-sputtering* » et même parfois la gravure du substrat.[140] Dans cette première partie, nous allons étudier l'optimisation des paramètres de croissance de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100) afin de limiter au maximum l'effet de repulvérisation et protéger la surface du substrat de la gravure.

### 4.1.1 Méthodologie

Le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> a été réalisé par la méthode de pulvérisation cathodique radio fréquence « on axis » à différentes températures de dépôts (25 °C- 750 °C). Les dépôts effectués sont tous de 15 nm d'épaisseur. Un disque polycristallin de céramique SrTiO<sub>3</sub> (2,54 cm en diamètre et 0,317 cm en épaisseur) a été utilisé comme cible pour les dépôts. Les différents paramètres de dépôt employés au cours de cette étude sont regroupés dans le **tableau 4** suivant :

**Tableau 4 : Paramètres de dépôt de SrTiO<sub>3</sub> en couches minces.**

<b>Substrat</b>	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si ; MgO (100)
<b>Cible</b>	SrTiO <sub>3</sub>
<b>Puissance RF</b>	10 - 60 W
<b>Distance (cible-substrat)</b>	11 cm
<b>Type de gaz</b>	Mélange Ar + O <sub>2</sub>
<b>Pression totale du dépôt</b>	0.8 et 6.5 Pa
<b>Température du substrat</b>	25 - 750 °C
<b>Temps du dépôt</b>	60 min - 180 min

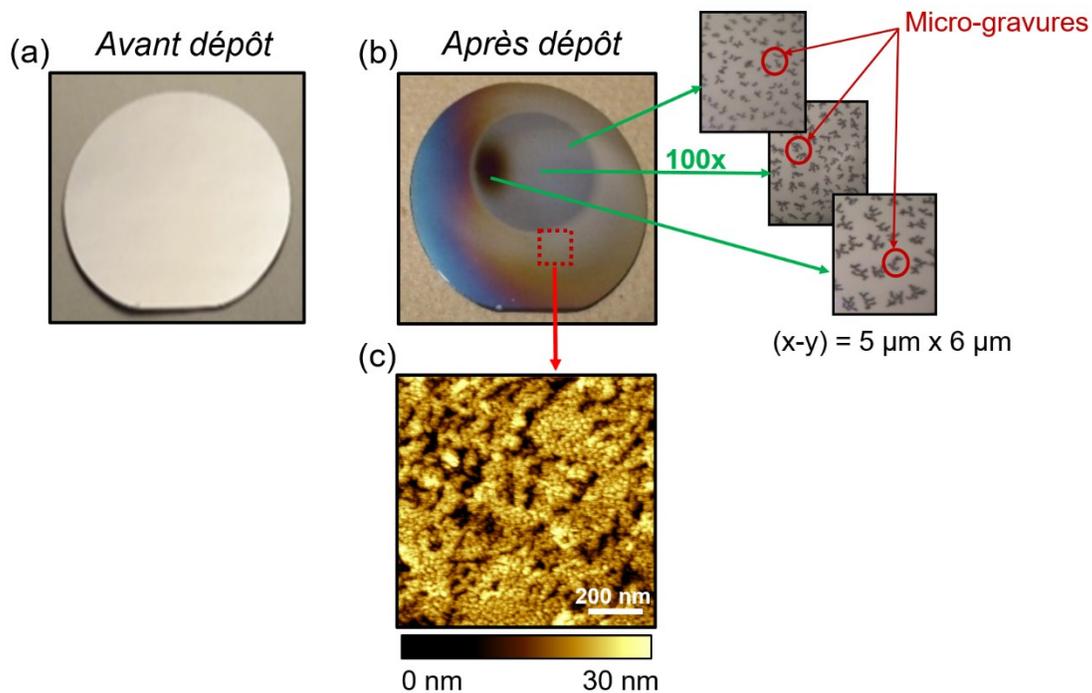
Avant le début du dépôt, la chambre a été pompée d'air jusqu'à une pression de l'ordre de 10<sup>-5</sup> Torr. Un régulateur PID est utilisé pour le contrôle de la variation de la pression de la chambre pendant les dépôts. La cible a été prépulvérisée pendant une période 15 minutes pour maintenir l'homogénéité de sa composition. Le processus de prépulvérisation permet d'éliminer la surface contaminée de la cible suite à l'oxydation.

## 4.2 Repulvérisation et gravure du substrat pendant le dépôt

Pour réaliser un dépôt uniforme de SrTiO<sub>3</sub>, il est important de comprendre l'effet de la pulvérisation « on axis » sur le dépôt. Pour cette étude, j'ai choisi de déposer le SrTiO<sub>3</sub> sur un substrat de deux pouces de silicium platinisé (5,08 cm en diamètre) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (voir la [figure 33](#)) et réaliser des dépôts de type « on axis ». La température de dépôt a été fixée à 600 °C, la pression partielle d'oxygène a été fixée à 50 % par rapport à la pression totale et nous avons

choisi une puissance du dépôt de 10W en nous basant sur les résultats précédemment obtenus dans notre laboratoire sur le dépôt de BaTiO<sub>3</sub>. Le résultat AFM du dépôt et l'image du substrat sont présentés dans la [figure 33 \(c\)](#). Contrairement aux résultats obtenus sur le BaTiO<sub>3</sub> à cette puissance RF [141] le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> à une puissance de 10 W n'a pas montré une surface homogène. Comme le montre la [figure 33 \(b\)](#), à partir des différentes couleurs observées sur la surface du dépôt, nous pouvons constater qu'une grande partie de la matière de la couche a été répulvérisée au cours du dépôt. Cet effet est probablement dû à la vitesse élevée du bombardement des ions arrivant à la surface du substrat.

**Figure 33 : Effet de gravure du substrat pendant le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>.**



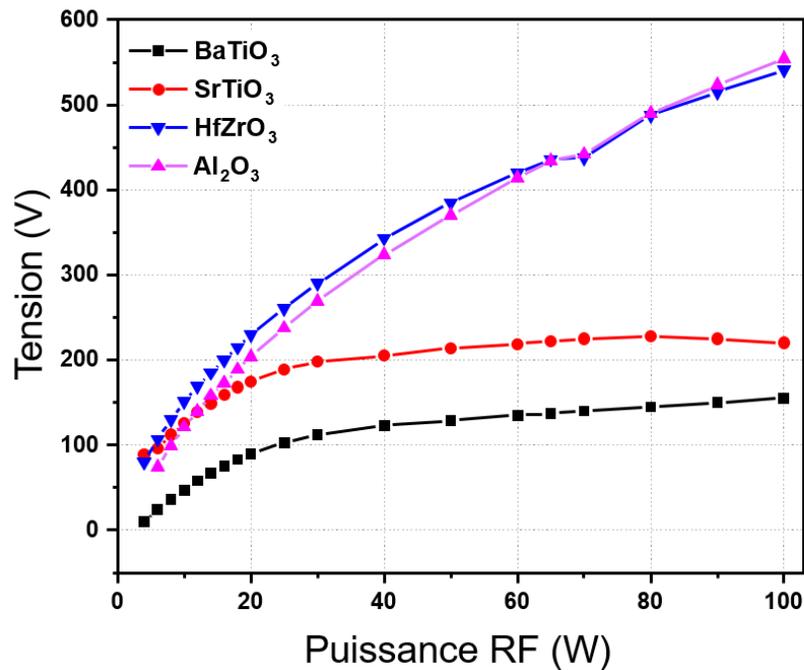
(a) Image de la surface du substrat de silicium platinisé avant le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>, (b) Image de la surface du substrat après le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>. L'agrandissement de 3 régions différentes du substrat est présenté dans les trois figures à droite, (c) Image AFM (1 × 1 μm<sup>2</sup>) de la morphologie de la couche déposée à l'extérieur de la partie totalement gravée du substrat.

La région de couleur foncée présente est une zone où le maximum de répulvérisation s'est produit, tandis que les régions de couleur bleu et jaune montrent une diminution de vitesse de gravure en comparaison avec la zone au centre de la surface de dépôt. Un tel scénario montre

qu'il y a possiblement une gravure complète de la surface du platine déposé en tant que couche supérieure sur le substrat de silicium. Les agrandissements de la [figure 33 \(b\)](#) montrent un large nombre de microfissures ou microgravures qui forment des structures dendritiques uniformément distribuées sur toute la zone agrandie. L'image topographique prise au bord du substrat ([figure 33 \(c\)](#)), montre une rugosité (rms) de 4,3 nm. Il est possible malgré la gravure et la repulvérisation de voir des petits grains de  $\text{SrTiO}_3$  sur la surface, mais le dépôt ne paraît pas uniforme et nous pouvons observer sur l'image AFM des trous de différentes tailles à la surface.

Afin de comprendre l'effet de la gravure intense du substrat et pour minimiser l'effet de repulvérisation de  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons étudié la variation de la tension radio fréquence en fonction de la puissance radio fréquence. Les résultats obtenus sont présentés dans la [figure 34](#). La courbe de la variation de la tension RF en fonction de la puissance RF pour le  $\text{SrTiO}_3$  montre un changement de pente entre 10W et 25W. Pour des valeurs élevées de puissance RF, la courbe reste constante. Le même phénomène a été observé pour  $\text{BaTiO}_3$ , mais pas pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , pour lesquels la tension augmente constamment avec la puissance RF. [142]

**Figure 34 : Variation de la tension en fonction de la puissance de dépôts des couches mince de  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



Ce phénomène de repulvérisation est principalement dû à la présence d'ions incidents suffisamment énergétiques pour déplacer les atomes du substrat, particulièrement les cations d'oxygène qui sont responsables de la différence de stœchiométrie entre la cible et le dépôt effectué. [143] D'autres travaux de recherches ont déjà démontré que la formation des cations d'oxygène est responsable de la repulvérisation et de la gravure de substrat. En effet, la collision entre les atomes au cours du dépôt engendre l'augmentation de l'énergie des ions négatifs d'oxygène de 80 eV jusqu'à 100 eV. [144] La raison pourquoi les ions d'oxygène sont pulvérisés du SrTiO<sub>3</sub> sous la forme d'ions négatifs a été expliqué par *Ohya et al.*[145] Selon cette étude, pour un composé AB, l'élément B peut former des ions négatifs si :

$$(I_A - EA_B) \leq 3.4 \text{ eV}$$

Où,  $EA_B$  est l'affinité électronique de l'atome B et  $I_A$  le potentiel d'ionisation de l'atome A.

Le potentiel d'ionisation de Sr et Ti est  $I_{Sr} = 5.69 \text{ eV}$  et  $I_{Ti} = 6.84 \text{ eV}$ , respectivement, tandis que l'affinité électronique de l'oxygène est  $EA_O = 2.3 \text{ eV}$ .

Dans le système TiO<sub>2</sub>, l'expression  $(I_{Ti} - EA_O) = 4.54 \text{ eV}$ .

Dans le système SrO, l'expression  $(I_{Sr} - EA_O) = 3.39 \text{ eV}$ .

Selon le calcul obtenu, il est possible de former des ions négatifs d'oxygène au cours du dépôt du SrTiO<sub>3</sub>. Ces derniers peuvent fortement affecter le comportement de la décharge en changeant les propriétés de transport ou la densité électronique et la température. Les ions négatifs d'oxygène sont générés dans la gaine de plasma. Ces ions négatifs formés directement à la cible atteignent une énergie cinétique importante qui correspond à la tension appliquée au magnétron. Par conséquent, ils seront émis de la gaine cathodique et accélérés jusqu'à la surface de dépôt où ils peuvent endommager et repulvériser les atomes de la couche déposée sur le substrat surtout si la pression totale utilisée pour faire le dépôt est faible et la puissance de pulvérisation est très forte. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la formation des oxygènes négatifs. La contribution des ions positifs (de haute énergie) est généralement impliquée, par la pulvérisation d'un atome adsorbé par un ion positif ce qui conduit à la formation d'un ion négatif, ou par la rétrodiffusion d'un ion positif entrant en tant qu'un ion négatif. Il est même possible durant la collision d'un ion positif avec une espèce neutre au sein de la gaine de former une paire d'ion positif-négatif.

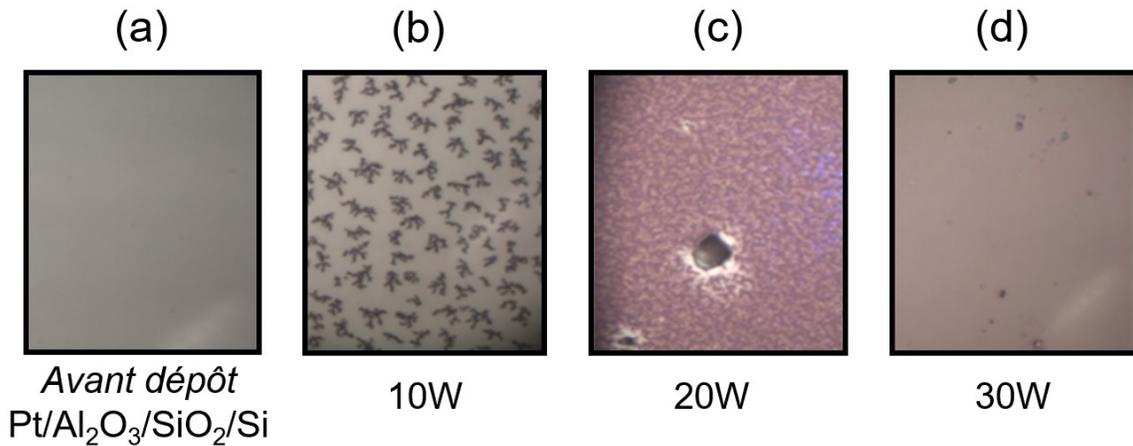
---

La quantité d'ions au voisinage de la cible permet de contrôler la quantité de matière pulvérisée tandis que celle au voisinage du substrat permet d'ajuster le bombardement ionique en cours de croissance et donc d'influencer la diffusion des adatoms en surface. Dans la majorité des cas, des couches de meilleure qualité (plus denses) peuvent être obtenues en présence d'un apport d'énergie externe par un faisceau d'ions positifs. Par contre, un excès de bombardement du substrat peut engendrer de la repulvérisation des atomes déposés et même causer des dommages ponctuels et étendus, aboutissant ainsi à des couches de mauvaise qualité. Pour atteindre la bonne stœchiométrie des couches et éviter la repulvérisation et la gravure, nous avons réalisé une analyse de l'effet de la puissance RF, de pression partielle d'oxygène ainsi que de pression totale du dépôt sur la qualité des couches obtenues.

#### 4.2.1 Effet de la puissance RF

L'effet de l'augmentation de la puissance RF sur la qualité du dépôt est présenté dans la [figure 35](#). Pour une puissance faible de l'ordre de 10W, l'image de la [figure 35 \(b\)](#) prise par le microscope optique du substrat platinisé montre une distribution uniforme de gravures ponctuelles. L'augmentation de la puissance RF (voir les [figures 35 \(c et d\)](#)) indique la repulvérisation complète des atomes arrivant à la surface du substrat et la gravure progressive de la couche de platine. En effet, l'accroissement de la puissance permet d'augmenter le nombre d'atomes ionisés qui arrivent sur la cible. Dans ce cas, le nombre d'atomes arrachés de la cible est plus élevé et la vitesse de pulvérisation continue à augmenter. En raison de la grande vitesse du bombardement, les atomes déposés seront arrachés donnant lieu au phénomène de repulvérisation et par la suite à la gravure du substrat.

Figure 35 : Images optiques ( $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la puissance RF sur la repulvérisation du dépôt et la gravure du substrat.

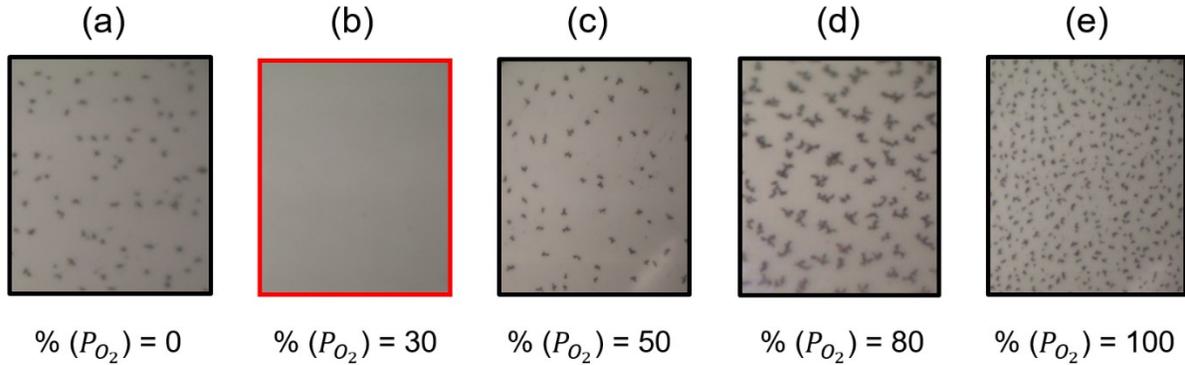


(a) Surface du substrat Pt/Si (100) avant le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>, (b) après le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> à 10 W, (c) après le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> à 20 W et (d) après le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> à 30 W.

#### 4.2.2 Effet de la pression d'oxygène

La puissance RF n'est pas le seul paramètre qui doit être ajusté afin d'éviter les dommages du dépôt et la repulvérisation. L'effet des autres paramètres de dépôt est aussi important et une balance entre eux tous doit être prise en considération. L'effet de la variation de la pression partielle d'oxygène  $P_{O_2}$  notamment a été étudiée dans cette partie et les résultats sont présentés dans la [figure 36](#). Les dépôts de SrTiO<sub>3</sub> ont été effectués à une puissance RF de 10W pour une pression de l'ordre de 5,33 Pa (40 sccm).

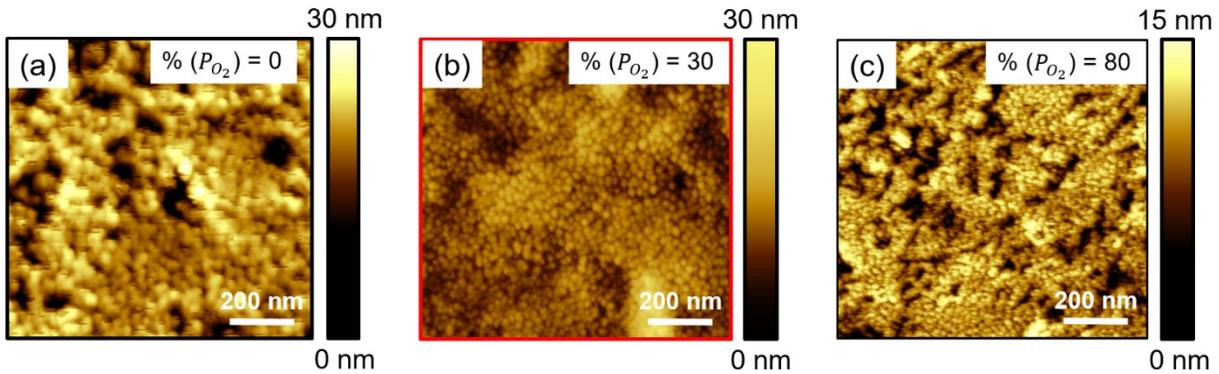
Figure 36 : Images optiques ( $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la pression partielle d'oxygène dans la chambre sur la repulvérisation du dépôt et la gravure du substrat.



(a)  $P_{O_2}=0\%$ , (b)  $P_{O_2}=30\%$ , (c)  $P_{O_2}= 50\%$ , (d)  $P_{O_2}=80\%$ , (e)  $P_{O_2}=100\%$ .

En absence d'oxygène dans la chambre de pulvérisation ( $P_{O_2} = 0 \%$ ), quelques petites gravures peuvent être observées sur la [figure 36 \(a\)](#). La topographie AFM du dépôt ([figure 37 \(a\)](#)) montre la présence de quelques trous profonds de quelques dizaines de nanomètres. L'augmentation de la pression d'oxygène  $P_{O_2} = 50 \%$  à  $80 \%$ , induisent une augmentation de la densité des gravures à la surface (voir les [figures 36 \(c, d\)](#)). Le dépôt dans un environnement totalement oxygéné  $P_{O_2} = 100 \%$  indique une détérioration de la surface et engendre l'augmentation de la densité des dommages et des gravures comme le montre la [figure 36 \(e\)](#). La topographie AFM du dépôt à une pression d'oxygène  $P_{O_2} = 80 \%$  de la [figure 37 \(c\)](#) indique la présence de plusieurs fissures réparties sur toute la surface du dépôt. Toutefois, la topographie AFM présentée dans la [figure 37 \(b\)](#) du dépôt à une pression d'oxygène  $P_{O_2} = 30 \%$ , montre la disparition complète des fissures causées par la gravure du substrat. D'après l'image AFM de la [figure 37 \(b\)](#), nous pouvons confirmer la disparition des trous et des fissures observés sur les surfaces des autres dépôts, la morphologie montre la formation d'une couche dense de petites structures granulaires, ayant une distribution homogène sur toute la surface analysée. La rugosité de la surface a diminué considérablement par rapport aux dépôts sans et à pression élevée d'oxygène, est de l'ordre de  $1.6 \text{ nm}$ . Ce résultat intéressant montre que le dépôt de  $\text{SrTiO}_3$  sans repulvérisation nécessite un bon contrôle de la pression d'oxygène introduite dans la chambre surtout dans le cas de la pulvérisation « on axis ».

Figure 37 : Images AFM topographiques ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de l'effet de la variation de la pression partiel d'oxygène dans la chambre sur la repulvérisation et la gravure du substrat.



(a)  $P_{O_2}=0\%$ , (b)  $P_{O_2}=30\%$ , (c)  $P_{O_2}=80\%$ .

#### 4.2.3 Effet de la pression du dépôt

L'étude de l'influence de la pression sur la composition du dépôt de  $\text{SrTiO}_3$  a été réalisée. Dans ce but, nous avons déposé les couches de  $\text{SrTiO}_3$  à une puissance RF de 15 W ( $2,5 \text{ W}/\text{cm}^2$ ), une pression partielle d'oxygène de 30% (2 sccm) en variant la pression de dépôt totale. L'étude de la composition chimique en fonctions de la pression totale du système a été réalisée par XPS. La [figure 38 \(a\)](#) présente le spectre XPS d'un dépôt de STO mesuré dans l'intervalle 1300 - 0 eV et présente les pics caractéristiques du strontium (Sr), titane (Ti) et oxygène (O).

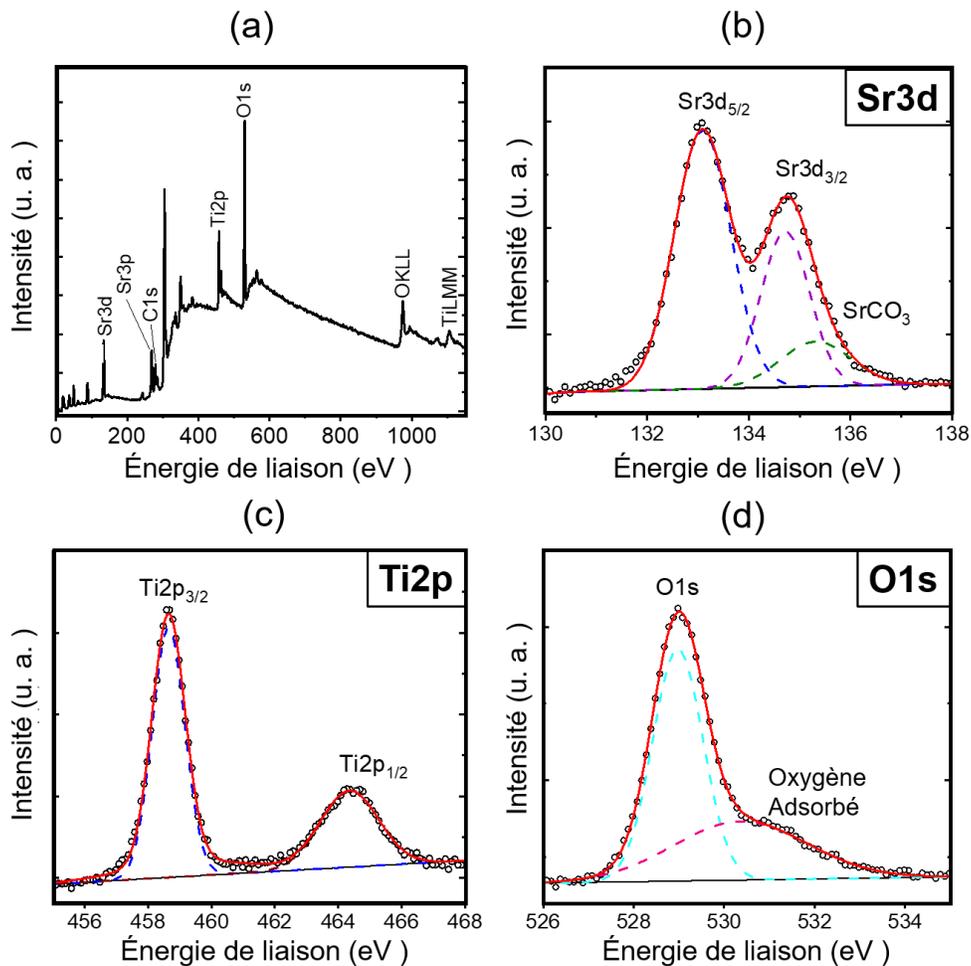
L'analyse des spectres haute résolution des niveaux de cœurs des éléments du  $\text{SrTiO}_3$  est en [figure 38](#). La [figure 38 \(b, c et d\)](#) montre trois spectres XPS à haute résolution respectivement associés aux éléments strontium (Sr3d), titane (Ti2p) et l'oxygène (O1s) et à partir desquels la composition du STO est déduite.

L'analyse des spectres XPS des [figures 38 \(b, c et d\)](#) indique:

- La présence du signal du niveau de cœur de Sr3d ([figure 38 \(b\)](#)) qui peut être déconvolué en 3 différents pics associés respectivement à  $\text{Sr}3d_{5/2}$  (pic centré à  $133,1 \pm 0,05 \text{ eV}$ ),  $\text{Sr}3d_{3/2}$  (pic centré à  $134,7 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) qui sont attribués à SrO. Le troisième pic qui apparaît (pic centré à  $135,3 \pm 0,05 \text{ eV}$ ) est dû à la réaction de la couche SrO avec l'air pour former un carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ .

- Le signal associé au niveau de cœur Ti2p présente 2 larges pics (figure 38 (c)), le Ti2p<sub>3/2</sub> (pic centré à 458,6 ± 0,05 eV) et le Ti2p<sub>1/2</sub> (pic centré à 464,4 ± 0,05 eV) dans le TiO<sub>2</sub>.
- Le signal relatif au niveau de cœur de l'oxygène a été déconvolué en deux pics (figure 38 (d)), le O1s (pic centré à 528,97 ± 0,05 eV) est associé aux atomes d'oxygène de la structure SrTiO<sub>3</sub> tandis que le pic de faible intensité (pic centré à 530,4 ± 0,05 eV) est attribué à l'oxygène adsorbé sur la surface.

Figure 38 : Mesures XPS obtenus sur un dépôt de SrTiO<sub>3</sub>.



(a) Spectre générale d'XPS dans la gamme [0 eV - 1300 eV] d'énergie de liaison, Spectre XPS à haute résolution pour les niveaux de cœur de (b) Sr3d, (c) Ti2p, (d) O1s.

**Tableau 5 : L'effet de la variation de la pression totale du dépôt sur la composition atomique en strontium (Sr3d), titane (Ti2p) et oxygène (O1s) et leurs stœchiométries.**

Pression de dépôt (Pa)	Substrat	Sr %	Ti %	O%	Sr/Ti
1.33	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	18.3	22.0	59.6	0.83
1.33	MgO (100)	17.3	21.3	62.3	0.85
3.00	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	18.9	21.3	59,7	0.88
3.00	MgO (100)	19.1	20.8	60.0	0.92
5.33	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> Si	19.8	19.1	61.0	1.03
5.33	MgO (100)	19.6	19.7	60.6	1.00

La variation de la composition chimique en strontium, titane et oxygène des dépôts de SrTiO<sub>3</sub> sur le substrat de silicium platinisé et le MgO (100) en fonction de la pression du dépôt est présentée dans le **tableau 5**. La pression de dépôt a été variée entre 1.33 et 5,33 Pa. Nous pouvons constater à partir des résultats obtenus dans le tableau suivant que les dépôts de SrTiO<sub>3</sub> sur le Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et le MgO (100) ne sont pas stœchiométriques pour des pressions de dépôts faibles (1,33 et 3 Pa). L'augmentation de la pression du dépôt jusqu'à 5,33 Pa a permis l'obtention des dépôts stœchiométriques indépendamment de l'épaisseur des couches. Cette dépendance entre la variation de la pression du dépôt et la composition chimique a été reportée par *Sanderson et Hewitt*. [146] Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la pression du dépôt réduit la repulvérisation des atomes du substrat et permet de réaliser des couches stœchiométriques. La repulvérisation observée dans nos couches peut être due au rendement de pulvérisation élevé des atomes de titane par rapport à celui du strontium. Ce rendement dépend de l'énergie de liaison des atomes de surface de la cible ainsi que de l'angle d'incidence des ions incidents. [147]

Le taux de repulvérisation dépend de la concentration de l'oxygène dans l'atmosphère, mais aussi de l'énergie cinétique des atomes et des ions lors de leur impact sur le substrat. Bien que l'augmentation de la pression totale augmente la concentration absolue d'oxygène dans la chambre de dépôt, un autre effet devient dominant : la perte d'énergie cinétique des atomes pulvérisés de la cible à travers des collisions avec les ions du plasma, connu comme thermalisation. À une pression élevée dans la chambre et considérant la longue distance de

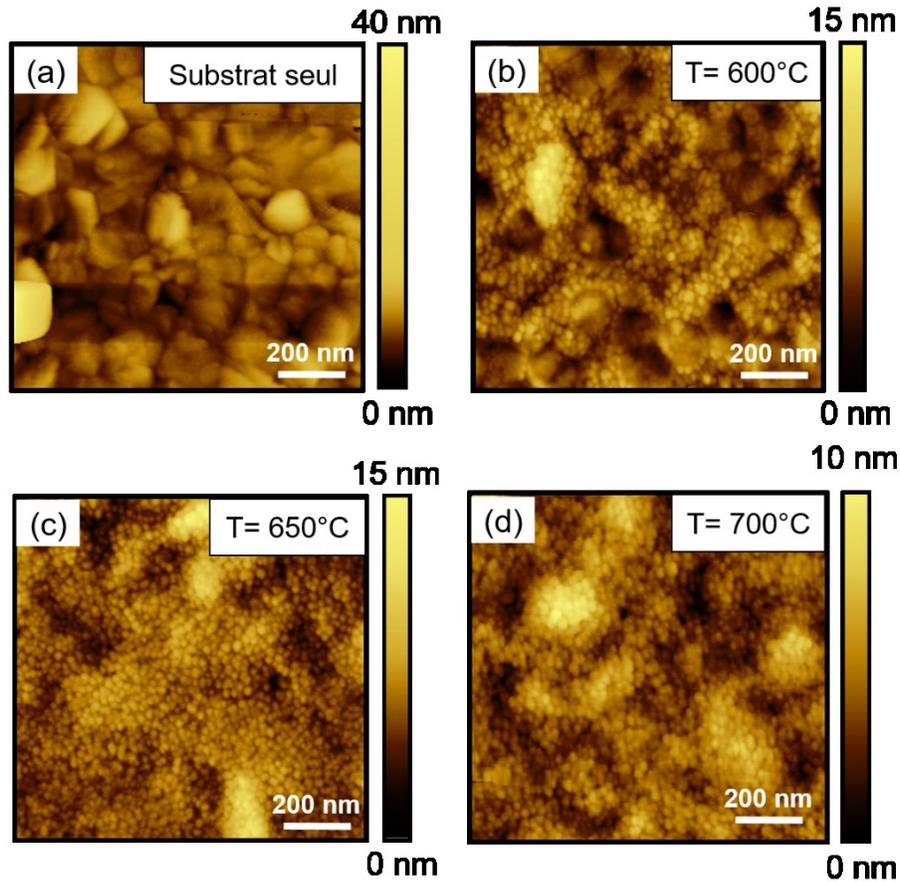
---

100 mm entre la cible et le substrat, arrivés à la surface, les atomes n'ont plus assez d'énergie cinétique de déclencher une repulvérisation. Selon les résultats XPS obtenus dans le **tableau 5**, l'obtention d'une concentration élevée en titane par rapport au strontium à pression de dépôt faible peut être expliquée par l'augmentation du rendement de repulvérisation du strontium de la surface de la couche dû à la faible collision entre les ions  $\text{Ar}^+$  et les ions  $\text{O}^-$  (le nombre d'ions  $\text{O}^-$  à la surface de la couche est plus élevé que celui d' $\text{Ar}^+$ ). Toutefois, quand la pression du dépôt augmente, la collision entre les ions  $\text{O}^-$  et les ions  $\text{Ar}^+$  augmente et engendre la réduction de l'énergie de ces ions négatifs, ce qui permet par la suite de minimiser la repulvérisation des atomes de la couche  $\text{SrTiO}_3$ . Les dépôts de  $\text{SrTiO}_3$  réalisés à une puissance RF de 15W, une pression d'oxygène optimisée et moyenne de 30 % et une pression de dépôt élevée de 5,33 Pa, ont permis d'obtenir une composition stoechiométrique de  $\text{SrTiO}_3$  avec un rapport Sr/Ti proche de l'unité et seront utilisés par la suite.

### 4.3 Effet de la température du dépôt

Nous avons étudié l'effet de la température du dépôt sur les couches fabriquées. La morphologie des dépôts de  $\text{SrTiO}_3$  sur les substrats du silicium platinisé pour des températures variant de 600 à 700 °C est présentée dans la [figure 39](#). L'image AFM en [figure 39 \(b\)](#) du dépôt à 600 °C indique la formation de petits grains sphériques uniformément distribués sur toute la surface du substrat. La rugosité de surface (rms) mesurée est de 1,5 nm. La topographie montre la croissance d'îlots polycristallins de  $\text{SrTiO}_3$  et le début de leur coalescence pour former une couche continue. Aucun effet de repulvérisation, ni de gravure du substrat n'est observé sur la morphologie. L'augmentation de la température du dépôt jusqu'à 650 °C montre la couverture totale de la surface du substrat par une couche granulaire due à l'augmentation de l'énergie de diffusion de surface ([figure 39 \(c\)](#)). Quand la température du dépôt atteint 700 °C, la morphologie observée dans la [figure 39 \(d\)](#), montre une augmentation légère de la taille des grains de  $\text{SrTiO}_3$  ainsi qu'une augmentation de la rugosité de surface (rms) à 3,9 nm.

Figure 39 : Effet de la température du dépôt sur la morphologie des couches SrTiO<sub>3</sub>.



(a) Image AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la surface du substrat Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) des dépôts de SrTiO<sub>3</sub> sur le silicium platinisé à : (b) 600 °C, (c) 650 °C, et (d) 700 °C.

#### 4.4 Conclusion

- L'optimisation des paramètres de dépôts des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par la méthode de pulvérisation cathodique a été discutée dans ce chapitre. Le dépôt à puissance RF élevé indique la repulvérisation des atomes de la couche ainsi qu'une gravure sévère du substrat.
- Le contrôle des paramètres de dépôt de SrTiO<sub>3</sub> par pulvérisation pour la fabrication de couches minces homogènes, stœchiométriques, en limitant le phénomène de repulvérisation et de la gravure de la surface du substrat a été présenté dans ce chapitre.

- 
- Nous avons déterminé les paramètres optimaux pour le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> concernant la composition pour la prochaine étape : le dépôt sur le substrat de MgO (100). L'optimisation de la pression partielle d'oxygène à 30 % par rapport à la pression partielle d'argon, l'augmentation de la pression totale du dépôt (5,33 Pa) ainsi que le dépôt à une puissance de l'ordre de 15W, a permis la réalisation des couches de bonne qualité, avec une composition stœchiométrique et sans endommager la surface du substrat. La température idéale reste à déterminer, elle ne peut pas être transférée du platine au MgO dû à la différence des énergies de surface ce qui affecte la mouillabilité et le mode de croissance.

---

## Chapitre 5 : Étude de la croissance et des organisations morphologiques des couches minces de titanate de strontium

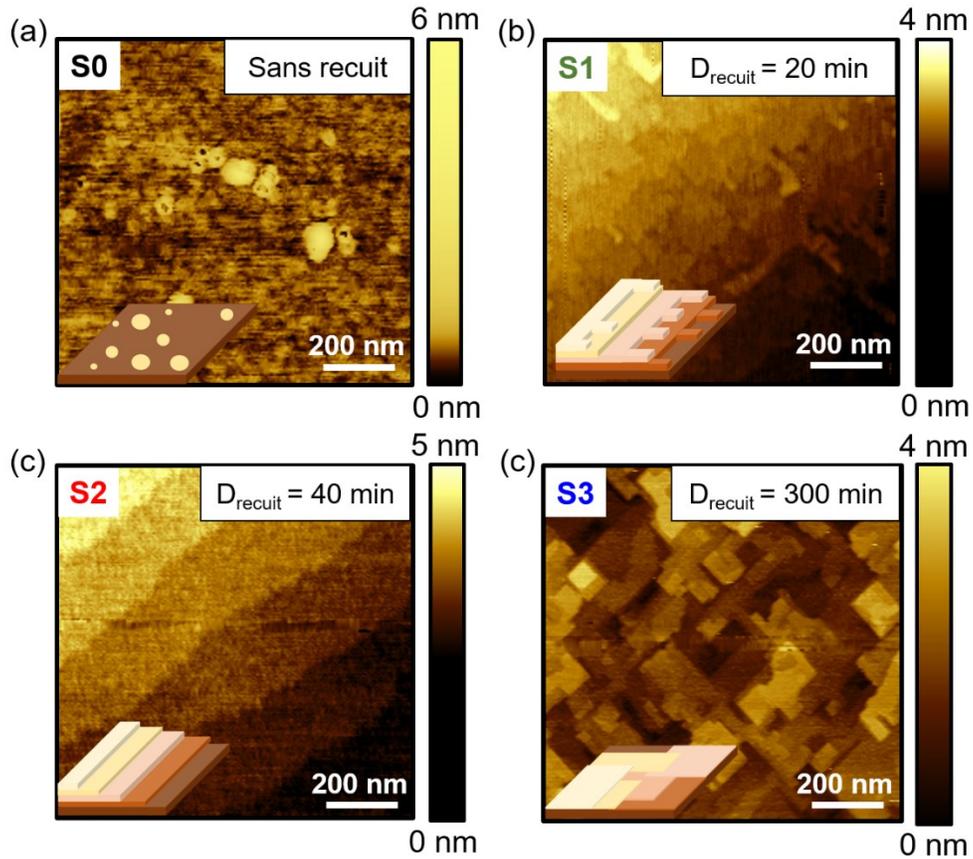
Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'optimisation des différents paramètres de dépôts par la méthode de pulvérisation cathodique RF « on axis » des couches minces de SrTiO<sub>3</sub>. Nous avons également contrôlé l'effet de la gravure du substrat lors de la croissance et minimisé le phénomène de repulvérisation des atomes de la couche ainsi que vérifié la composition stoechiométrique des dépôts.

Ce chapitre sera dédié à l'étude expérimentale de l'effet de l'organisation morphologique de la surface traitée des substrats de MgO (100) et l'effet de la température de recuit post-dépôt sur l'arrangement final des couches minces de SrTiO<sub>3</sub>. L'effet de la réorganisation de la surface du substrat sur l'état final des couches synthétisées sera étudié par des mesures de cristallinité, de morphologie et par l'analyse des différentes réorganisations formées à la surface des dépôts. Nous y discuterons également les différentes instabilités et phénomènes liés à la dynamique de diffusion des atomes à la surface des couches synthétisées. Les différents résultats expérimentaux obtenus permettront une bonne compréhension de l'évolution de la croissance de SrTiO<sub>3</sub> et de l'effet de la qualité morphologique du substrat sur l'apparition de différentes formes de réorganisation sur la surface.

### 5.1 Préparation des substrats

Les substrats de MgO (100) ont été initialement nettoyés chimiquement en utilisant la procédure décrite dans le **chapitre 3**. [148] Ensuite, un recuit à 1000 °C pour différents temps de recuit (20 min - 40 min - 300 min) a été effectué. Les substrats traités sont nommés **S1**, **S2**, **S3** (S pour substrat), respectivement. Un substrat sans aucun traitement chimique ni thermique, nommé **S0** a été aussi utilisé pour le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>. L'objectif du dépôt de SrTiO<sub>3</sub> sur des substrats de MgO ayant différentes organisations morphologiques est la compréhension de l'impact du substrat sur l'état final et la stabilité de la couche synthétisée. La morphologie des différents substrats a été analysée par microscopie à force atomique (AFM). La [figure 40](#) montre les images AFM des substrats de MgO (100) utilisés pour le dépôt de SrTiO<sub>3</sub>. Il est important de mentionner que tous les substrats utilisés sont caractérisés par un angle de désorientation (miscut) qui est de l'ordre de  $0,3^\circ \pm 0,1^\circ$ .

Figure 40 : Images AFM topographique ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la structuration de la surface des substrats de MgO (100) en fonction des conditions de recuit.



(a) la surface du substrat (S0) de MgO (100) sans traitement, (b) la surface du substrat (S1) de MgO (100) recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 20 min, (c) la surface du substrat (S2) de MgO (100) recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 40 min et (d) la surface du substrat (S3) de MgO (100) recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 300 min.

La morphologie de surface du MgO (100) non traitée S0 est présentée dans la [figure 40 \(a\)](#). Quelques contaminants sont visibles sur la surface et aucune indication de la présence de marches atomiques n'a été observée. La rugosité (rms) calculée pour cette surface est de l'ordre de 0,3 nm. Après le recuit de la surface à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes, la surface du substrat S1 est devenue plus propre et lisse. Les marches présentent un méandrage important bien visibles sur l'image AFM de la [figure 40 \(b\)](#). La rugosité calculée sur une terrasse est de l'ordre de 0,24 nm. L'augmentation du temps de recuit jusqu'à 40 minutes (du substrat S2), conduit à une surface très lisse avec des marches équidistantes, des terrasses régulières et la présence d'un méandrage

---

faible des bords de marches (voir la [figure 40 \(c\)](#)). La rugosité calculée sur une terrasse est de l'ordre de 0,21 nm. Pour le substrat **S3**, nous avons augmenté le temps de recuit jusqu'à 300 minutes, l'image topographique AFM de la surface du substrat correspondant (voir la [figure 40 \(d\)](#)) montre la formation de marches de différentes hauteurs séparées par des terrasses qui se croisent entre elles.

## 5.2 Élaboration de couches minces de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100)

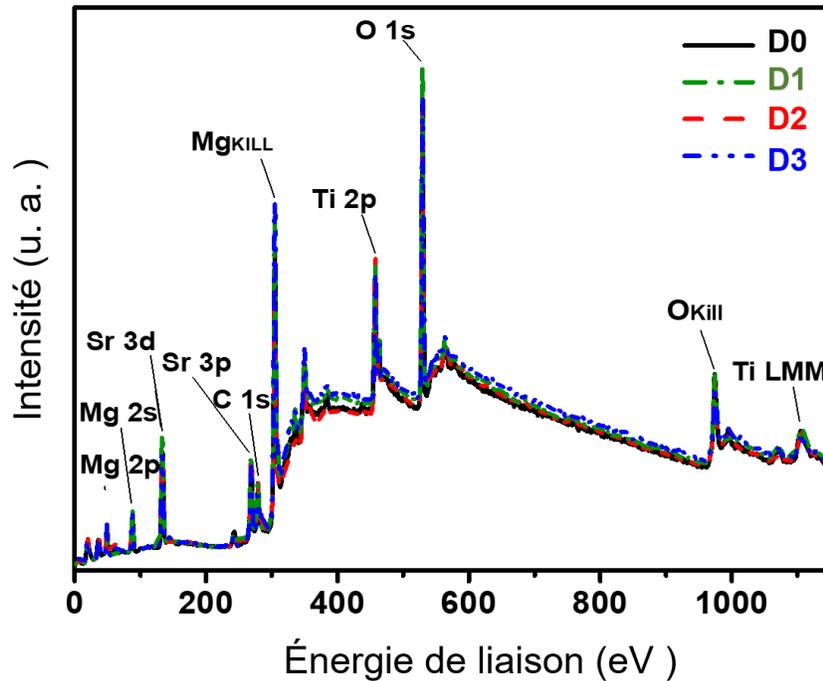
### 5.2.1 Méthodologie

Les échantillons de SrTiO<sub>3</sub> ont été synthétisés sous forme de couches minces par la méthode de pulvérisation cathodique RF « on axis » sur différents substrats de MgO (100) (**S0**, **S1**, **S2**, **S3**). Les dépôts ont été effectués dans les conditions optimales obtenues dans le chapitre 4.[149] La cible de SrTiO<sub>3</sub> est placée dans une enceinte primaire. Pendant le dépôt, une atmosphère contrôlée d'argon/oxygène est introduite dans la chambre de dépôt sous un flux respectif de 6 sccm et 2 sccm. La température du substrat pendant le dépôt des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> est égale à 650 °C, la puissance est de l'ordre de 15 W et la pression totale dans la chambre est de 40 mTorr (5,33 Pa). La remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt s'effectue par l'introduction de N<sub>2</sub> gazeux pour minimiser l'interaction avec l'air ambiant durant le refroidissement de la couche et le substrat. Pour simplifier la désignation des couches minces synthétisées, elles seront nommées « **D0**, **D1**, **D2** et **D3** » (**D** pour dépôt), respectivement.

### 5.2.2 Étude de la composition chimique

La composition chimique des échantillons de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100) déposée sur les substrats de MgO (**S0**, **S1**, **S2**, **S3**) a été étudiée systématiquement par la spectroscopie de photoémission des rayons-X (XPS). La [figure 41](#) montre les mesures XPS réalisées sur les différents échantillons **D0**, **D1**, **D2** et **D3**. Ensuite, la composition chimique des différentes couches a été calculée par la détermination du pourcentage atomique relatif du strontium (Sr), du titane (Ti) et de l'oxygène (O). Le calcul du pourcentage atomique des éléments par XPS ainsi que l'évaluation de la stœchiométrie des différents échantillons sont rassemblés dans le **tableau 6**.

Figure 41 : Mesures XPS effectuées sur les différents dépôts de SrTiO<sub>3</sub> D0, D1, D2 et D3, respectivement.



Les mesures montrent la présence de tous les éléments chimiques qui constituent la couche mince de SrTiO<sub>3</sub>.

Tableau 6 : Pourcentages atomiques de strontium, de titane et de l'oxygène déterminés par XPS pour les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> déposés sur les substrats de MgO (100) (S0, S1, S2 et S3).

Atome	Pourcentages atomiques (at %)			
	D0	D1	D2	D3
Strontium (Sr)	19.7	19.6	19.8	19.6
Titane (Ti)	19.8	19.7	19.8	20.3
Oxygène (O)	60.4	60.6	60.3	60.1

Les pourcentages obtenus sont approximatifs et dépendent de la précision de l'instrument ( $\pm 0,05$ ) mais ils permettent d'avoir une quantification suffisante et réelle de la composition des couches minces. Le tableau ci-dessus montre que le rapport Sr/Ti est très proche de l'unité pour les quatre échantillons analysés. Ce résultat atteste que la stoechiométrie est conservée dans toutes les couches déposées. Nous avons aussi constaté la présence d'un faible pourcentage de Mg dans

---

les quatre spectres XPS des échantillons **D0**, **D1**, **D2** et **D3**. Cette présence de Mg est attribuée à une diffusion thermique du MgO dans la structure de la couche mince déposée. La présence de MgO peut être due à des imperfections du dépôt.

### 5.2.3 Étude de la morphologique

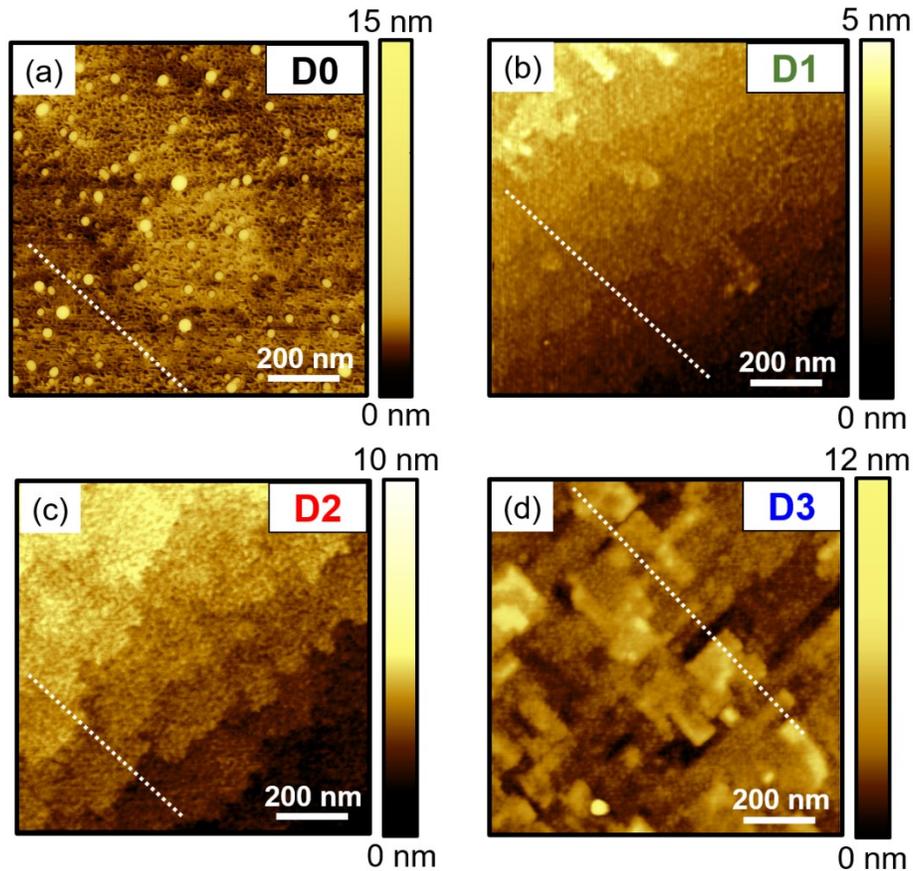
Nous présentons dans la [Figure 42](#) les images AFM des différentes organisations morphologiques obtenues après la croissance de SrTiO<sub>3</sub> pour les quatre substrats de MgO (**S0**, **S1**, **S2**, **S3**). La première remarque que nous pouvons tirer des quatre images AFM est la spécificité de chaque organisation des nanostructures en fonction de la structuration de la surface du MgO.

L'image AFM de la [Figure 42 \(a\)](#) présente le dépôt **D0** de SrTiO<sub>3</sub> sur la surface non traitée de MgO (100). La distribution des grains de différentes tailles est homogène à la surface. La morphologie de la couche indique la présence d'une surface granulaire (grains sphériques) et ne montre pas la formation des terrasses comme l'indique le profil de la [Figure 43 \(D0\)](#) réalisée sur l'image AFM de la [Figure 42 \(a\)](#). Ce résultat montre l'effet de la pauvre qualité morphologique du substrat sur laquelle la couche de SrTiO<sub>3</sub> est déposée. La rugosité de surface de l'échantillon **D0** est de ce fait importante (rms = 1,2 nm). Les images AFM présentées dans les [Figures 42 \(b, c et d\)](#), montrent les morphologies obtenues après le dépôt des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> (**D1**, **D2** et **D3**) sur les substrats de MgO(100) traité chimiquement et recuit à 1000 °C pendant 20 min (**S1**) ; 40 min (**S2**) et 300 min (**S3**). Les trois morphologies de dépôts obtenues montrent une orientation de terrasses systématiquement sous un angle proche de 45°. Ceci indique que les surfaces verticales des terrasses sont d'une nature (110) ce qui correspond à la surface de moindre énergie.

La [Figure 42 \(b\)](#) montre que le dépôt **D1** de SrTiO<sub>3</sub> sur la surface de MgO (100) est caractérisé par un méandrage sévère des bords de marches.[92] On observe des nanostructures de SrTiO<sub>3</sub> qui se développent sur des terrasses et forment ensemble une surface à marches. Les terrasses formées ne sont pas régulières et présentent des largeurs multiples visibles sur le profil en z de [Figure 43 \(D2\)](#). Néanmoins, la rugosité de surface a diminué progressivement par rapport à la rugosité du dépôt **D1** (rms = 0,35 nm). Cette diminution est due principalement à la surface en terrasses du substrat traité. Des fluctuations importantes de la largeur des terrasses ainsi que des ondulations parallèles aux marches peuvent aussi être détectées, montrant le développement de l'instabilité

du méandrage au cours de la croissance. Celle-ci est probablement induite par la présence d'un méandrage aigu sur la surface de départ du substrat de MgO (100).

**Figure 42 : Images AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la morphologie des couches minces nanostructurées de SrTiO<sub>3</sub> déposées sur les substrats de MgO (100) ; S0 (non traité), S1, S2 et S3 (traités chimiquement + recuit à hautes températures).**

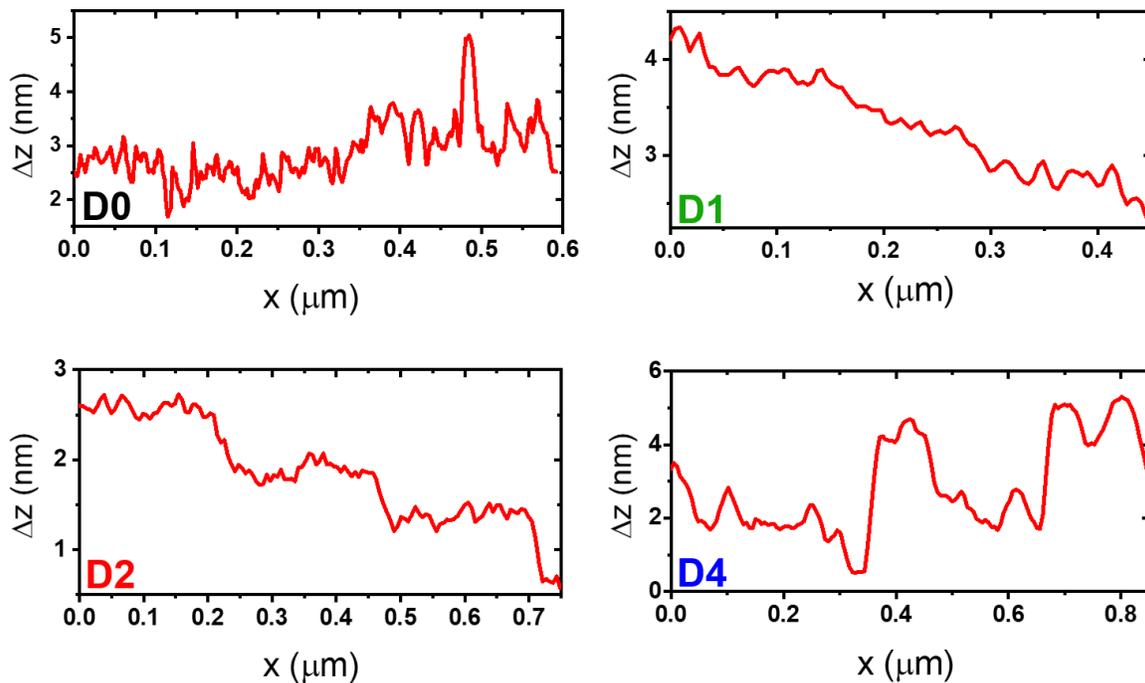


**(a) Morphologie du dépôt D0, (b) Morphologie du dépôt D1, (c) Morphologie de surface du dépôt D2 et (d) morphologie du dépôt D3.**

Par rapport au dépôt D2, nous pouvons constater que la longueur d'ondulation des méandres décroît pour un dépôt sur le substrat de MgO (100) (S2) caractérisé par des bords moins ondulés. Il a été déjà reporté dans des études antérieures que le méandrage des marches est une instabilité qui peut exister au cours de la croissance en régime d'écoulement de marches.[88] Les études ont montré que ce phénomène est principalement dû à la différence d'énergie de diffusion entre les adatoms de part et d'autre du bord de marche.[88] Un méandrage de marches identique à celui

que nous avons observé a été déjà reporté pour le  $\text{SrRuO}_3$  déposé sur des surfaces vicinales de  $\text{SrTiO}_3$  (001).[96, 150]

**Figure 43 : Variation du profil en z selon la ligne indiquée dans les images AFM des morphologies des dépôts D0, D1, D2 et D3 présentées dans la figure 42.**



Un changement important dans l'organisation des nanostructures de  $\text{SrTiO}_3$  peut être observé dans la Figure 42 (d). Nous pouvons remarquer à partir du profil en z de la Figure 43 (D4) la formation de multiterrasses très régulières et formant des facettes (100) et (011) de différentes hauteurs de marches (de 1 nm à 3 nm). Une morphologie présentant la même morphologie des terrasses croisées a été déjà reportée pour la croissance de c-GaN sur le MgO (001).[151] La morphologie du dépôt montre que la croissance de la couche s'est faite en suivant l'organisation et l'arrangement morphologique du substrat S3. Lui-même ayant montré la présence du step bunching après recuit thermique à 1000 °C pendant 300 min, cette observation confirme l'effet important de la morphologie initiale du substrat sur l'arrangement et la distribution finals des nanostructures de  $\text{SrTiO}_3$ .

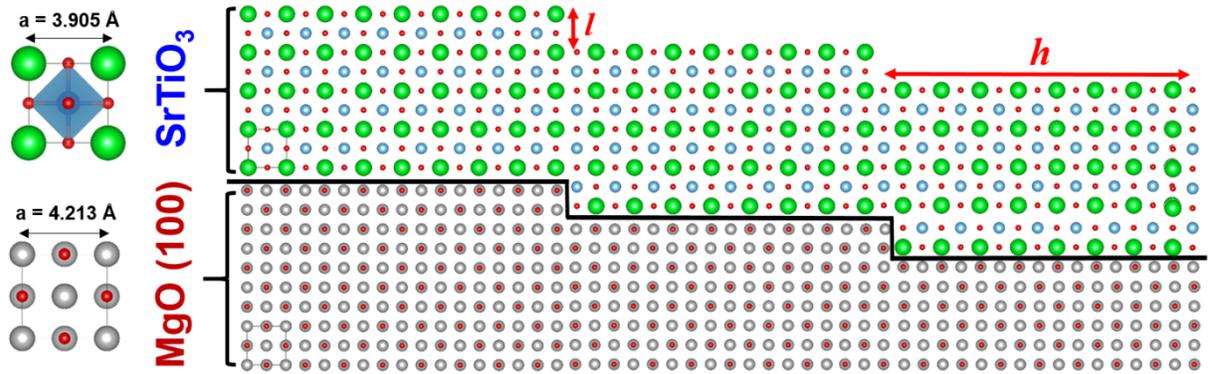
La présence de l'instabilité de méandrage des marches ainsi que la formation des multiterrasses ont déjà été largement observées pendant la croissance épitaxiale de couches métalliques. Ces phénomènes sont dus à la présence d'une barrière énergétique d'Ehrlich-

---

Schwoebel. [152, 153] Toutefois dans le cas du SrTiO<sub>3</sub>, la présence de ces instabilités est liée principalement à la qualité des substrats, mais aussi à la présence de contraintes résiduelles.[106] Un effet similaire à celui observé dans nos couches de SrTiO<sub>3</sub> a déjà été observé sur d'autres couches minces de pérovskites: le groupe de *Pandya & al.* [154] a rapporté l'influence des contraintes sur la réorganisation de la morphologie et la transition du mode de croissance dans le PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001). *Sanchez & al.* [25] se sont focalisés sur l'étude la croissance de SrRuO<sub>3</sub> /SrTiO<sub>3</sub> (001) et ont montré l'importance du contrôle de la morphologie du substrat sur la qualité des couches minces en croissance, mais aussi l'effet de plusieurs paramètres tels que le désaccord de maille, l'épaisseur critique [96] et la variation de l'angle de désorientation sur la réorganisation morphologique [150] le méandrage et le step bunching.[155]

L'origine des contraintes résiduelles est le désaccord de maille qui existe à l'interface de la couche de SrTiO<sub>3</sub> et du substrat de MgO (100) (figure 44). Il peut induire des changements importants dans la structure de la couche à l'interface. Il faut préciser qu'entre le SrTiO<sub>3</sub> et le MgO il est de l'ordre de 7,9 %. Ce désaccord important engendre la formation des contraintes tensile à l'interface beaucoup plus importante que l'on puisse envisager par un stress externe. Comme indiqué dans l'introduction, l'énergie élastique de chaque couche hétéroépitaxiale supplémentaire lors de la croissance pousse le système vers une relaxation inélastique de ces contraintes par des dislocations. Pour des épaisseurs de couche supérieure à 4 nm (nos échantillons de SrTiO<sub>3</sub>), la couche peut relaxer.[156] Cette dernière tend à relaxer en établissant une cohérence à l'interface. Cette relaxation consiste, pour les adatoms, à diffuser sur les surfaces libres de la couche de façon à former des configurations plus stables de point de vue énergétique, ce qui donne lieu à la « réorganisation » de surface.

Figure 44 : Illustration schématique de la croissance de SrTiO<sub>3</sub> sur des terrasses de MgO (100).



#### 5.2.4 Étude de l'épaisseur

L'épaisseur des couches minces de titanate de strontium a été évaluée en fonction du temps de dépôt de 1 heure, 5 heures et 7 heures, pour déterminer le taux de dépôt par heure. La [figure 45](#) montre les courbes obtenues par réflectométrie des rayons X (*XRR pour X-Ray reflectometry*) des mesures d'épaisseur des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> en fonction du temps de dépôt.

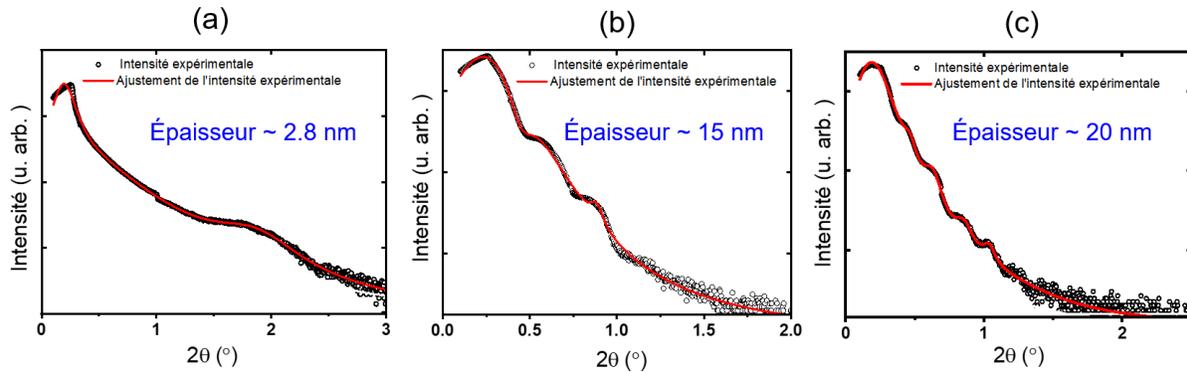
Les courbes montrent la présence des franges d'interférence de Kiessig. À partir de différentes courbes, nous pouvons constater que la surface des couches l'interface couche /substrat est bien définie. Le calcul de l'épaisseur des couches est réalisé à partir de l'équation suivante :

$$t = \frac{n\lambda}{2\sqrt{(\cos^2\theta_c - \cos^2\theta_i)}} \quad (1)$$

Où  $\theta_c$  est l'angle critique,  $\theta_i$  l'angle de la frange,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ( $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Les résultats des dépôts à différentes durées montrent que dans les conditions optimisées, le taux de dépôt moyen de SrTiO<sub>3</sub> est de  $\sim 2,8 \text{ nm}$  par heure. Ce faible taux permet un contrôle très précis de l'épaisseur de la couche ainsi que du mode de croissance par écoulement de marches.

Figure 45 : Variation de la courbe de réflectométrie des rayons X en fonction du temps de dépôt de SrTiO<sub>3</sub> sur MgO (100).

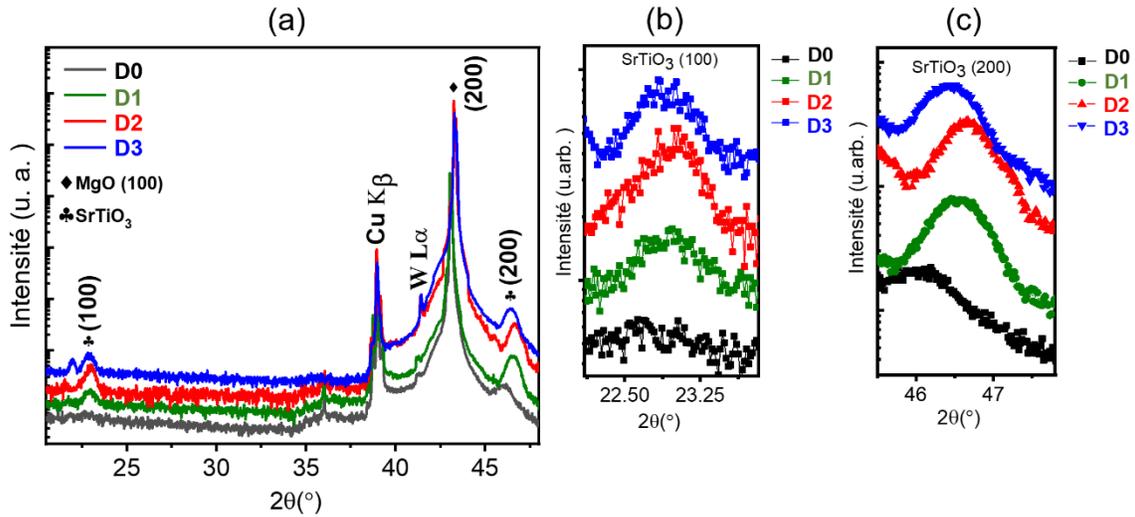


(a) 1 heure, (b) 5 heures, (c) 7 heures.

### 5.2.5 Étude de la structure cristalline

Pour déterminer les phases cristallines constituant les couches de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100) ainsi que l'éventuelle orientation cristallographique de celles-ci par rapport au substrat, nous avons recouru à l'analyse en diffraction de rayons X (DRX). Les figures 46 (a), (b) et (c) montrent respectivement les diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta/2\theta$  pour les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> (D0, D1, D2 et D3) déposées sur différents substrats de MgO (100) et dont la croissance est orientée parallèlement à l'axe « a ». Les mesures DRX sont réalisées pour un angle  $2\theta$  compris entre 20 et 70°, le pas de mesure étant fixé à 0,01° et le temps de comptage ajusté à deux secondes. La raie utilisée est le  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). L'analyse des diffractogrammes obtenus révèle la présence de pics de diffraction d'intensités très importantes correspondant à la réflexion des plans de diffraction (200) de la structure cubique de MgO vers  $2\theta = 43^\circ$ . D'autres pics peuvent être également distingués sur ces diffractogrammes, ils correspondent aux réflexions (100) et (200) de la phase cubique de SrTiO<sub>3</sub>. Les résultats obtenus indiquent l'occurrence d'une croissance monphasée dans la direction [100].

Figure 46 : Mesures DRX réalisées sur les dépôts de (D0, D1, D2 et D3).



(a) Diffractogramme de rayons X des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> (D0, D1, D2 et D3) indiquant une croissance fortement orientée selon le plan [100] du substrat. (b) les pics de diffraction (100) de la structure SrTiO<sub>3</sub> dans les couches déposées. (c) les pics de diffraction (200) de la structure SrTiO<sub>3</sub> dans les couches déposées.

Les positions angulaires respectives pour chaque pics ainsi que et le paramètre correspondant sont listés dans le **tableau 7**.

**Tableau 7 : Récapitulatif de différentes données extraites des diffractogrammes des Rayons X.**

Échantillon	D0	D1	D2	D3
2θ (°) [100] <sub>SrTiO3</sub>	22.7	22.75	22.78	22.80
2θ (°) [200] <sub>SrTiO3</sub>	46.10	46.50	46.55	46.40
Paramètre de maille c (Å)	3.918	3.904	3.901	3.906

Le titanate de strontium dans sa phase cubique simple est caractérisé par un paramètre de maille  $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.9051 \text{ \AA}$  (selon la fiche de référence (JCPDS 00-005-0634)). On observe par exemple dans le diffractogramme qui représente la couche D1, que le paramètre de maille calculé est très proche de la valeur commune estimée pour la maille de titanate de strontium dans sa phase cubique. Selon le tableau ci-dessus, tous les diffractogrammes obtenus montrent des valeurs de paramètres

---

de maille hors plan ( $c_{\perp}$ ) supérieures à ceux attendus dans le  $\text{SrTiO}_3$  sous une contrainte de tension. La présence de Mg détecté par XPS dans les quatre échantillons peut-être la raison principale de l'observation de cette augmentation des paramètres de maille hors plan.

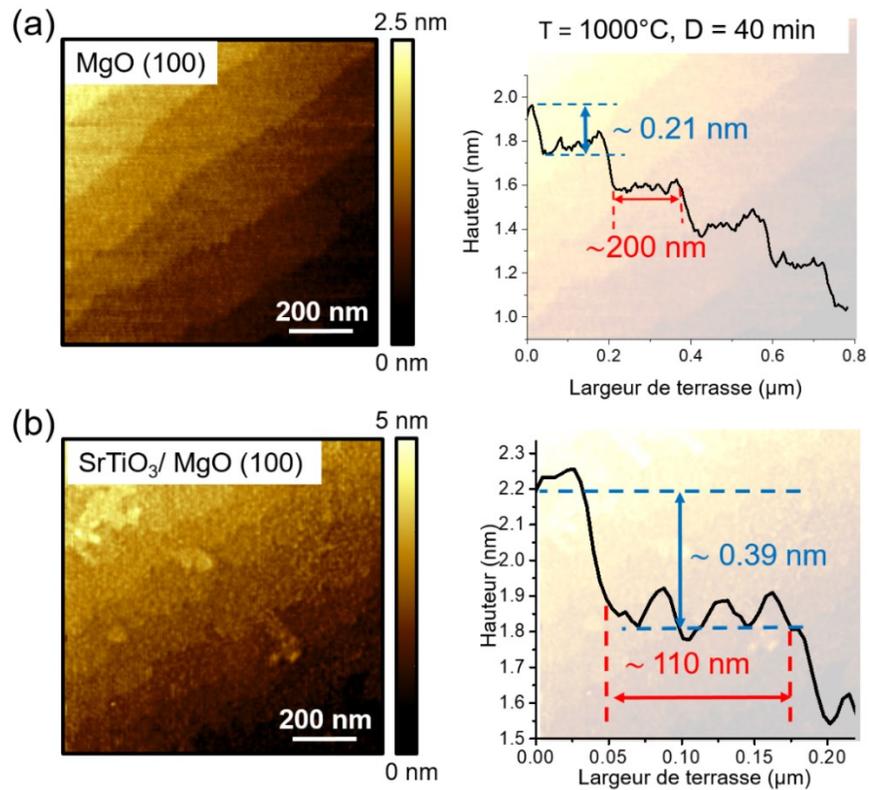
### **5.3 Étude de l'effet du recuit post-dépôt sur l'organisation morphologique du $\text{SrTiO}_3$**

Dans la section suivante, les images de la topographie par microscopie à force atomique sont orientées selon les axes principaux de sorte que le cadre des images est orienté parallèlement aux axes (100) et (010). Ceci permettra de faire un constat absolu concernant la nature cristalline des terrasses formées.

#### **5.3.1 Étude de la réorganisation morphologique**

Cette partie est dédiée à l'analyse de l'évolution de la morphologie et de la réorganisation des nanostructures des couches de  $\text{SrTiO}_3$ . L'analyse des nouvelles reconstructions de surface sous l'effet des recuits post-dépôt à haute température est présentée. Trois substrats de MgO (100) ont été préparés en utilisant les conditions optimisées de recuit (1000 °C pendant 40 min) pour avoir des marches atomiques et des terrasses équidistantes. L'image AFM de la [figure 47 \(a\)](#) montre la surface typique de MgO (100) utilisée pour cette série de dépôts caractérisés par des marches régulières d'une hauteur égale à 0,21 nm et des terrasses uniformes d'une largeur égale à 200 nm, tandis que la [figure 47 \(b\)](#) montre le dépôt typique de la couche de  $\text{SrTiO}_3$  sur une surface vicinale de MgO (100) traitée et que nous avons préparé 3 exemplaires pour l'analyse des nouvelles reconstructions de surface sous l'effet des recuits post-dépôt à haute température

Figure 47 : Image AFM de topographie de la surface de MgO (100) traitée et de la topographie post-dépôt de la couche mince de SrTiO<sub>3</sub> synthétisée sur la surface vicinale de MgO (100).



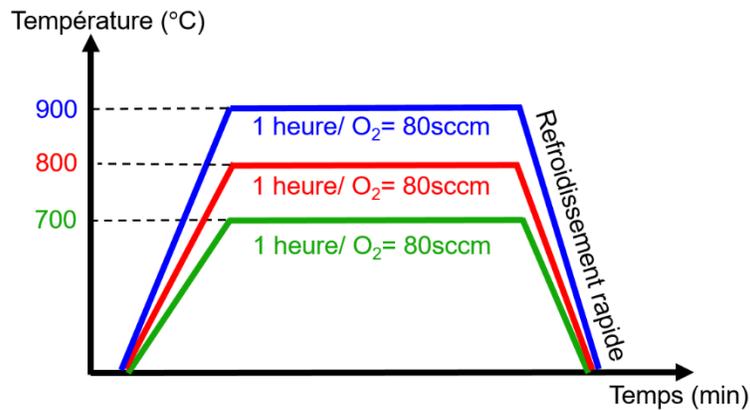
(a) À gauche, l'image AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) typique de la morphologie de surface de MgO (100) sur laquelle la nouvelle série de dépôt a été effectuée et à droite la ligne de profile le long des terrasses (b) à gauche, l'image AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la morphologie de surface de dépôt de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100) avant aucun traitement thermique et à droite la ligne de profile le long d'une terrasse.

. Comme l'indique la ligne de profile le long d'une terrasse dans la figure 47 (b), une marche d'une hauteur égale à 0,39 nm (1 c. u.), toutes les marches observées sur la topographie AFM présentent la même hauteur, indiquant la formation d'une surface avec une terminaison unique. Selon la valeur de la hauteur de marche, la terminaison de la couche de SrTiO<sub>3</sub> est identique sur toute la surface mais il n'y a pas un caractère discriminant qui permet de savoir si c'est bien la terminaison Ti-O ou Sr-O vu que les deux sont obtenues quand la hauteur de marche est égale à 0,39 nm.[25] L'existence d'une seule terminaison dans les couches déposées de SrTiO<sub>3</sub> est d'une grande

importance puisque la majorité des applications avancées nécessitent un contrôle précis de la terminaison afin que les propriétés émergentes soient stables.

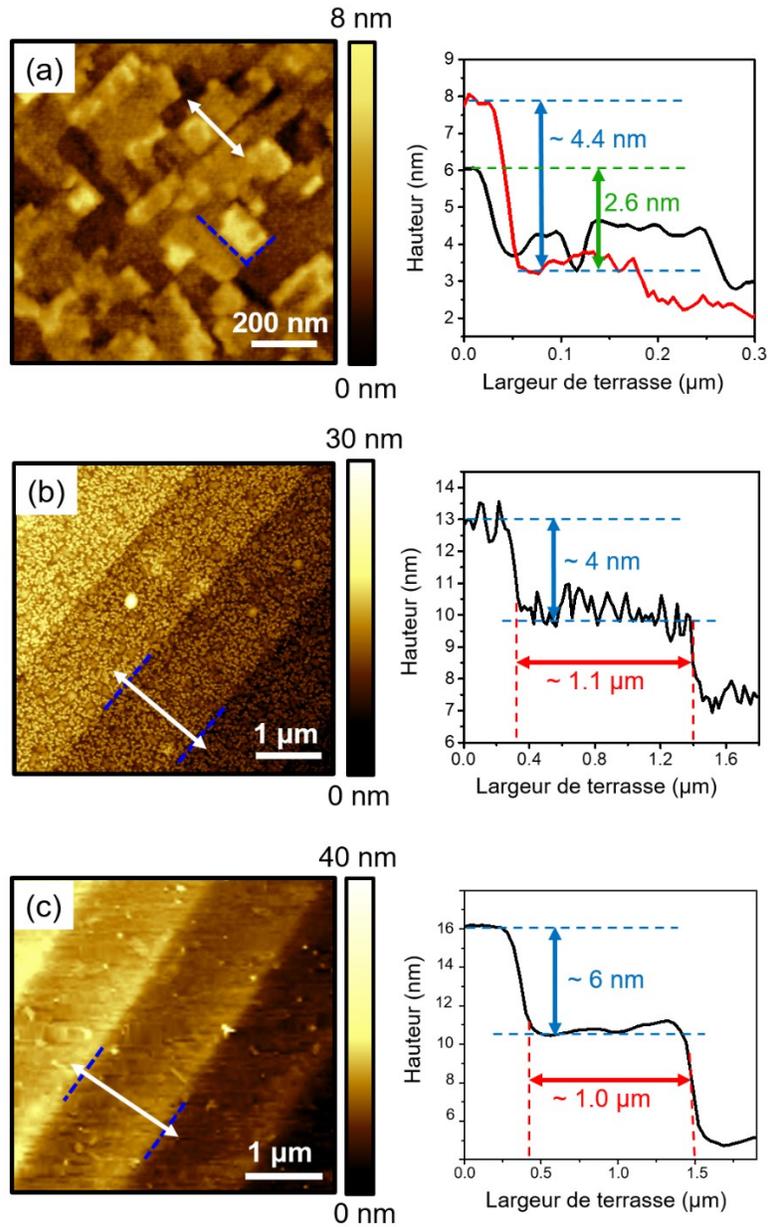
Trois exemplaires de couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  synthétisées ayant initialement des morphologies de surface identique à celle observée en [figure 47 \(b\)](#) sont recuits à des températures de 700 °C, 800 °C et 900 °C, respectivement pendant une durée d'une heure et sous une atmosphère oxygénée (~ 80 sccm) comme illustrée dans le profil thermique de la [figure 48](#). L'atmosphère oxygénée permet le maintien de la stœchiométrie et favorise la présence de marches. Le but du recuit à haute température est de réorganiser la surface en minimisant son énergie. Une telle réorganisation n'est possible que si nous fournissons assez d'énergie thermique aux atomes pour s'activer et avoir des longueurs de diffusion suffisantes pour trouver l'arrangement le plus stable.

**Figure 48 : Schéma illustratif du profil thermique des recuits des dépôts de  $\text{SrTiO}_3$ .**



Les recuits de  $\text{SrTiO}_3$  ont conduit à trois différentes réorganisations de surface. La [figure 49](#) présente les topographies AFM des couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  nanostructurées après les différents post-recuits à haute température sous oxygène. L'image AFM de la [figure 49 \(a\)](#) montre la topographie AFM après le post-recuit à 800 °C pendant une durée d'une heure dans une atmosphère oxygénée. Nous pouvons constater la présence de terrasses croisées associées à un regroupement de marches lui-même traduit par l'augmentation de leur hauteur (entre 2 et 8 nm). Un accroissement de la température entraîne donc une augmentation de la hauteur de marches ce qui indique une mobilité importante des atomes de surface.

Figure 49 : Image AFM de topographie de l'évolution de l'organisation des nanostructures de SrTiO<sub>3</sub> sur les surfaces de MgO (100) après un recuit thermique à haute température.



(a) 800 °C, (b) 900 °C et (c) Double recuit à 900 °C suivie d'un deuxième recuit à 700 °C. Les profils qui accompagnent chaque image AFM correspond à la variation de la hauteur de marche et la largeur de terrasse en fonction de la température de recuit adoptée.

Nous pensons que pendant le recuit thermique, plusieurs mécanismes de transport d'atomes peuvent être mis en jeu. La diffusion en surface et le transport par

---

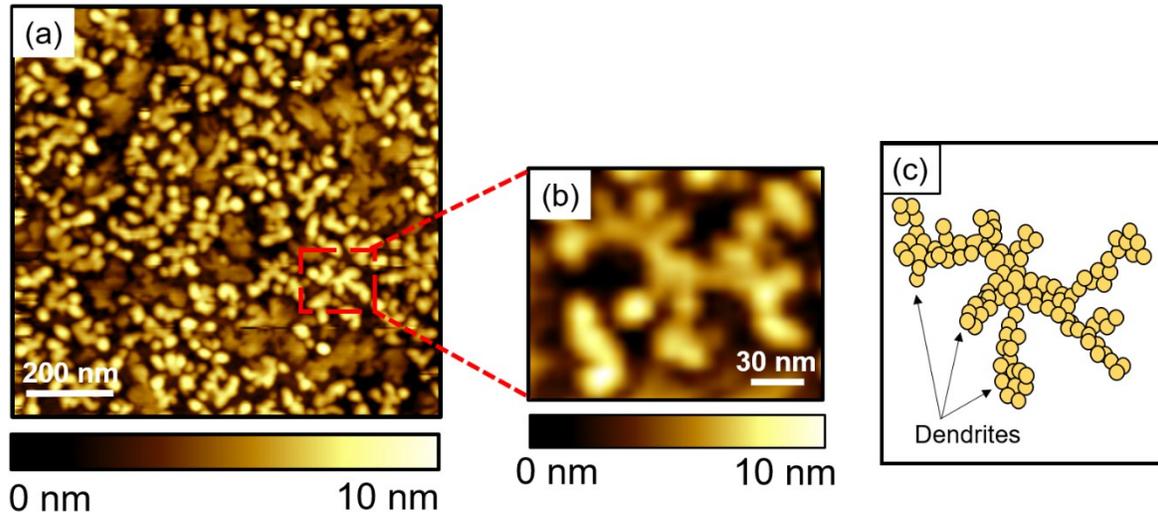
évaporation/condensation sont les principales méthodes de réorganisation. Les deux modes sont influencés par l'atmosphère de recuit thermique. La nature de l'atmosphère thermique peut facilement modifier le mode de diffusion surtout dans le cas des surfaces d'oxydes. Un traitement thermique à température élevée et sous oxygène comme celui adopté dans notre étude permet d'augmenter la mobilité des atomes d'oxygène de la surface et par la suite accélérer la diffusion et engendrer le regroupement des marches et la reconstruction de surface. [113] L'augmentation de la température de post-recuit jusqu'à 900 °C a permis d'obtenir la morphologie observée dans la [figure 49 \(b\)](#). Un changement morphologique surprenant est visible : il consiste en une réorganisation complète de la surface et en la formation de terrasses très larges séparées par des marches régulières de bords très fins. La ligne de profil prise suivant une terrasse montre la formation de marches d'une hauteur supérieure à 4 nm (qui correspond à 10 mailles) et une largeur de terrasse de l'ordre de 1,1 µm. L'organisation des terrasses est intéressante par rapport à la surface obtenue après le post-recuit à 800 °C, une telle évolution de la morphologie montre l'effet très important de la température sur le réarrangement des dépôts et la distribution des terrasses à la surface. La comparaison avec l'échantillon D2 de la [figure 42 \(c\)](#), confirme une augmentation importante de la largeur des terrasses et de la hauteur de marches. Rappelons-nous que l'élargissement des terrasses présente un état de moindre énergie par rapport à l'état initial suivant l'[équation 2.6](#) (chapitre 2).

Nous soulignons que les échantillons sont orientés et les terrasses apparaissent systématiquement sous un angle proche de 45°. Ceci indique que les surfaces verticales des terrasses sont d'une nature (110). Selon l'étude de *Sano et al.* [157] basés sur la formation de facettes dans des nanocristaux et le théorème de Wulff, c'est la surface (100) qui a une énergie légèrement inférieure aux énergies des surfaces (110) et (111). Notre résultat est en désaccord avec cette conclusion.

L'image AFM présentée dans la [figure 49 \(b\)](#) indique aussi que la surface des terrasses est constituée d'îlots dont certains sont bien individualisés et ramifiés alors que d'autres sont attachées les uns aux autres. Les îlots forment des nanostructures dendritiques avec des dendrites larges. L'agrandissement de l'image AFM de la [figure 49 \(b\)](#) montré dans la [figure 50 \(a\)](#) permet de bien distinguer les nanostructures fractales bidimensionnelles formées à la surface de chaque terrasse. L'image AFM indique l'uniformité de distribution des dendrites et la coalescence entre elles pour former des larges nanostructures interconnectées. [158] La présence de ce type de

nanostructures fractales (voir la [figure 50 \(b\)](#)) sur les terrasses après post-recuit peut être expliquée par le mécanisme de diffusion des atomes à la surface. [159]

**Figure 50 : Réarrangement morphologique et formations des structures fractales.**



**(a) Image AFM de topographie ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) de la morphologie des fractales de STO après un post-recuit à  $T \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant heure, (b) Image AFM d'une structure fractale 2D, (c) Illustration schématique d'une fractale qui montre la coalescence entre différents atomes pour former les dendrites.**

Lors de la diffusion d'un grand nombre d'atomes déposés sur la surface, une liaison entre deux atomes peut se former à la suite d'une collision et ainsi une molécule peut se former. L'énergie de cette dernière est supérieure à celle d'un atome isolé. À partir d'un seuil, les îlots formés de ces molécules restent fixes, car l'énergie nécessaire pour leur diffusion est plus importante que l'énergie qu'ils possèdent. Le déplacement de ces larges structures compactes dépend donc de leur taille et de la température du substrat. De plus, en présence de larges terrasses, les îlots formés diffusent lentement le long d'une marche et sont en mesure de coalescer avec d'autres îlots sur la terrasse et former une structure plus grande avant d'atteindre la marche en raison de la faible vitesse de diffusion. L'organisation spontanée en fractales le long de la marche est pilotée par la température de la surface. Les fractales formées sont des formes hors équilibre d'un point de vue thermodynamique et morphologique. En cas d'excès d'énergie, les nanostructures formées tendent à relaxer ce qui engendre une réorganisation des nanostructures à la surface

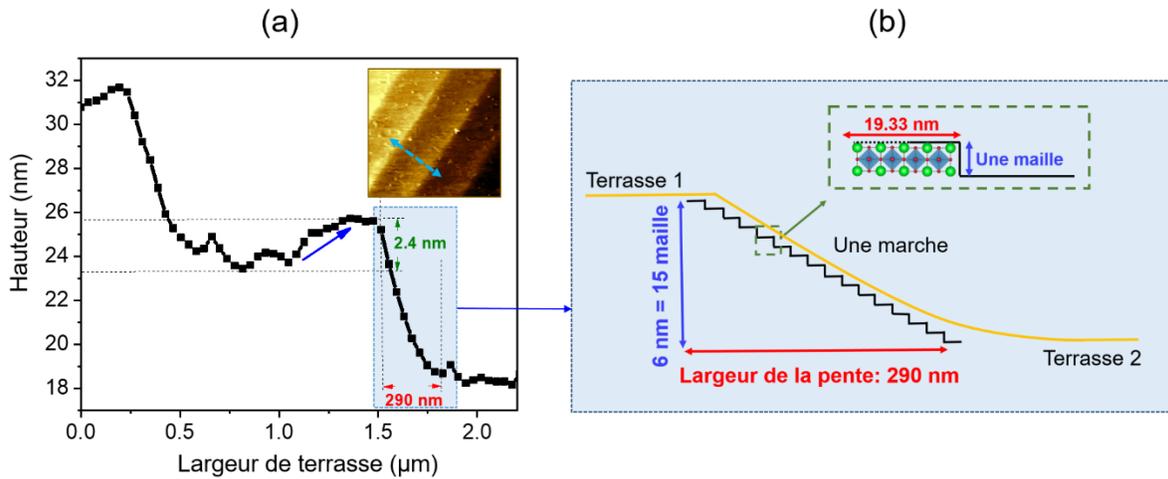
---

suivie de la formation d'un nouveau réarrangement morphologique, l'évolution du système vers l'équilibre peut être activée par un recuit à une température plus faible.

Pour obtenir une surface en équilibre stable et limiter la formation de nanostructures fractales, nous avons pensé à réaliser un second recuit à plus faible température de l'ordre de 700 °C. L'image AFM du dépôt après un double recuit (un premier recuit post-dépôt à 900 °C suivi d'un deuxième à 700 °C pendant une heure et sous atmosphère oxygénée) est présentée dans la [figure 49 \(c\)](#). La [figure 49 \(c\)](#) topographique indique la formation de larges terrasses équidistantes et similaires à celles reportées dans la figure AFM de la [figure 49 \(b\)](#) avec des marches fines, parfaitement parallèles les unes aux autres. La [figure 49 \(c\)](#) montre la disparition complète des nanostructures fractales. Il apparaît que les îlots initialement formés sont devenus plus larges, ont coalescé et formé une couche continue et dense de SrTiO<sub>3</sub>. Le nouveau réarrangement montre que l'apport énergétique a permis aux atomes d'avoir une longueur de diffusion supérieure à la largeur des grandes terrasses pour atteindre les bords de marches et s'incorporer. La ligne du profil morphologique mesurée entre deux terrasses consécutives sur la [figure 49 \(c\)](#) montre la formation de terrasses avec 1 micron de largeur séparé par des marches de 6 nm de hauteur correspondant à 15 mailles atomiques de SrTiO<sub>3</sub>. Ceci confirme la mise en paquet des marches (step bunching).

L'analyse quantitative de la ligne de profil de la [figure 51 \(a\)](#) d'une marche montre une largeur de pente égale à 290 nm ([figure 51 \(b\)](#)). L'analyse de la pente montre que les 15 mailles regroupées dans une seule marche sont caractérisées par une largeur de terrasse en moyenne égale à 19,33 nm comme l'indique la représentation schématique de la [figure 51 \(b\)](#). Il est intéressant aussi de mentionner que la ligne de profile montre la présence d'un bourrelet en bord de terrasse (flèche bleue de la [figure 51 \(a\)](#)). Ce bourrelet peut être expliqué par la présence d'une barrière énergétique qui bloque la diffusion des atomes vers la terrasse inférieure et donc empêche le regroupement d'autres petites marches atomiques provenant de la terrasse supérieure. Ce bourrelet est une manifestation directe de la **barrière Ehrlich-Schwoebel**: les atomes diffusant vers la terrasse inférieure sont empêchés de descendre et restent préférentiellement dans la zone indiquée par une flèche bleue dans la [figure 51 \(a\)](#).

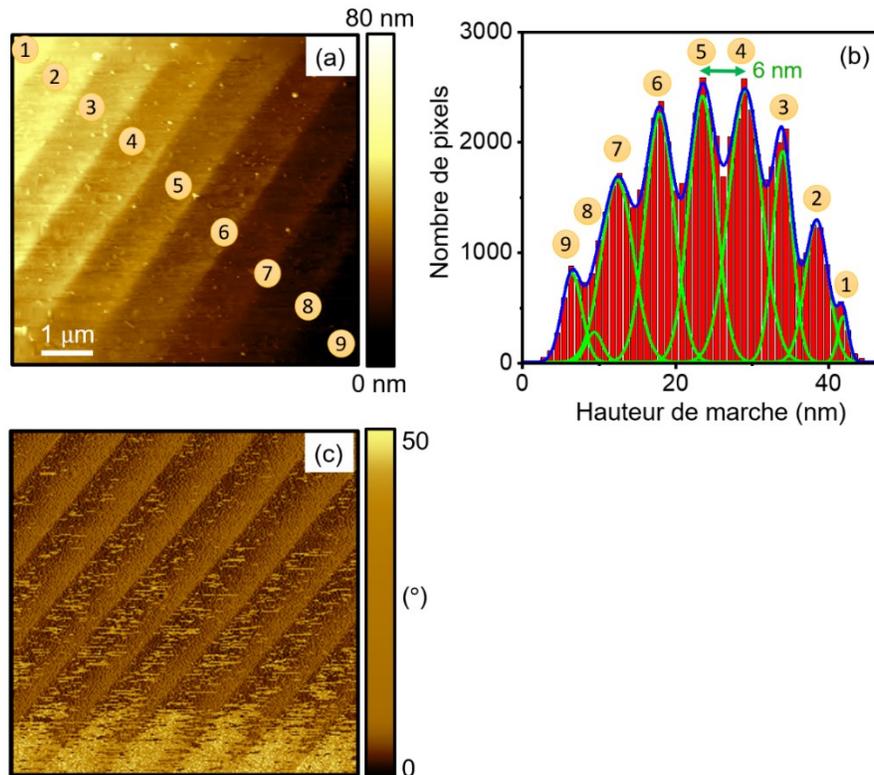
**Figure 51 : Représentation schématique de regroupement de marches formée après le double recuit post-dépôt de la couche mince de SrTiO<sub>3</sub> à 900 °C puis à 700 °C pendant 1 heure.**



**L'analyse quantitative du bord de la marche indique la formation de 15 marches atomiques unitaires avec une largeur de terrasse égale à 19.33 nm.**

Pour déterminer la signification statistique de la morphologie AFM obtenue dans la [figure 49 \(c\)](#), nous avons créé un histogramme ([figure 52 \(b\)](#)) qui regroupe les différentes populations de pixels dans l'image AFM ([figure 52 \(a\)](#)). À partir de l'historgramme, neuf différentes populations de pixels peuvent être distinguées. Elles sont directement associées au nombre de terrasses. L'ajustement (le fit) numérique des différents pics de l'historgramme en utilisant une fonction gaussienne montre que toutes les terrasses sont séparées par des marches de même hauteur, égale à 6 nm (~ 15 mailles unitaires). Il est aussi intéressant de mentionner que l'image en phase de la topographie AFM ([figure 52 \(c\)](#)) ne présente aucun contraste entre les différentes terrasses formées ce qui atteste la formation d'une surface avec une unique terminaison.

Figure 52 : Analyse statistique des terrasses obtenues après le double recuit post-dépôt de la couche de SrTiO<sub>3</sub>.



(a) Image AFM de topographie ( $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ ) de la morphologie du dépôt de SrTiO<sub>3</sub>/MgO (100) après le double recuit successif (b) l’histogramme correspondant qui montrant l’ajustement gaussien des différentes populations des pixels, indiquant le nombre exact de terrasses formées ainsi que la hauteur obtenue des marches (c) image AFM en phase de la topographie en (a).

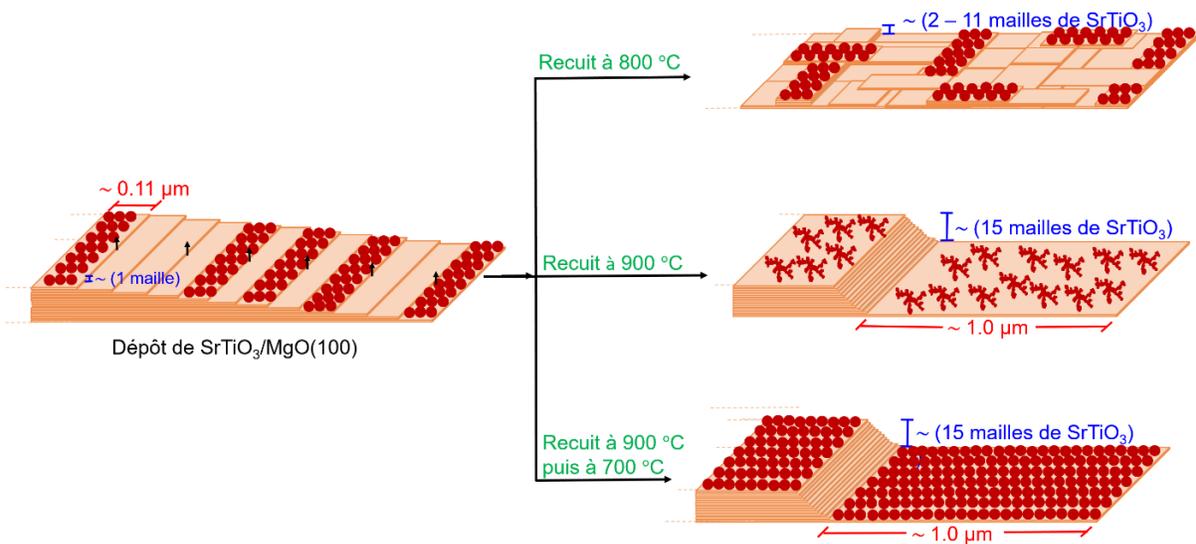
Le dépôt de SrTiO<sub>3</sub> à 650 °C sur une surface MgO (100) ayant des marches atomiques nous a permis d’avoir une couche avec **un écoulement de marches** dont la hauteur de marche est égale au paramètre d’une seule maille cristalline de SrTiO<sub>3</sub> (1 cellule unitaire). Le recuit thermique de ces dépôts réalisés à 650 °C conduit à différentes réorganisations morphologiques des nanostructures et permet le contrôle des dimensions des terrasses et des marches. Trois reconstructions importantes ont été obtenues sur nos échantillons comme l’indique la [figure 53](#) :

- Avec un recuit post-dépôt à 800 °C, la morphologie de surface a complètement changé selon **un régime que nous avons appelé « de transition »**. Celui-ci est décrit par la

formation des terrasses croisées séparées par des marches de hauteurs multiples. Ces hauteurs sont beaucoup plus importantes (2 à 11 cellules unitaires) que celles observées dans le cas d'un écoulement de marches et indiquent un début de regroupement des marches en raison de la mobilité élevée des atomes de bords. Comme il est impossible de décrire cette structure dans le cadre du modèle de terrasses détaillé ci-dessus, nous suggérons qu'il s'agit d'un état de la surface intermédiaire qui sert à remplir des défauts à l'échelle de quelques microns sur la surface.

- L'augmentation du recuit jusqu'à 900 °C a permis la réorganisation des atomes de surface et a favorisé la mise en paquet de marches associée à l'apparition de nanostructures fractales non stables.
- En fin le double recuit post-dépôt à 900 °C et à 700 °C a conduit les atomes et les îlots formés à la surface de passer d'un état hors équilibre à un état plus stable où nous constatons la formation de terrasses très larges d'environ un micron et une **mise en paquet de marches** caractérisées par des bords très fins.

**Figure 53 : Principales réorganisations de surface obtenues après les post-recuits effectués sur les dépôts de SrTiO<sub>3</sub> sur les surfaces traitées de MgO (100).**



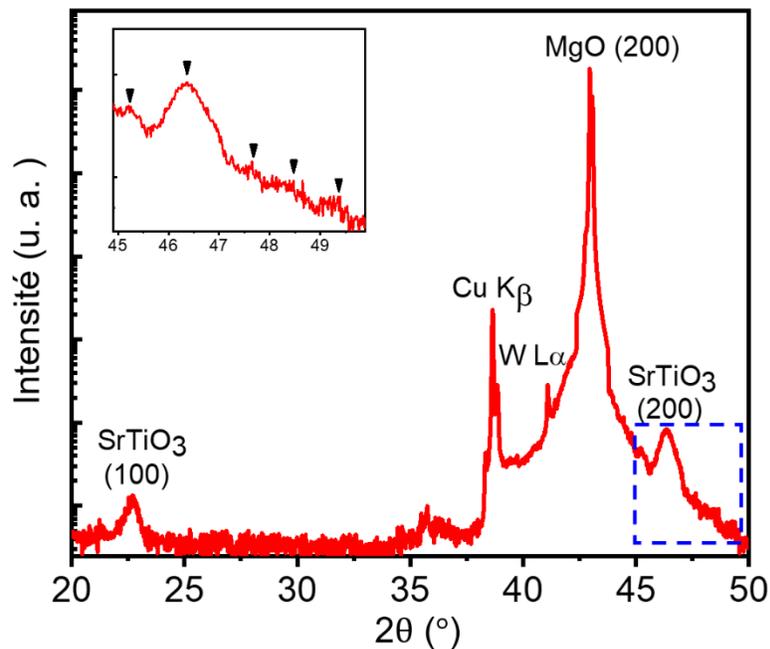
L'illustration montre l'effet important du recuit post dépôt des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> nanostructurée sur le réarrangement et la réorganisation morphologiques des nanostructures.

### 5.3.2 Étude de la structure du dépôt de SrTiO<sub>3</sub>

Dans cette partie, nous allons étudier la structure cristalline du dépôt de SrTiO<sub>3</sub> sur lequel nous avons effectué deux recuits successifs post-dépôt et caractérisée par la mise en paquets de marches observées sur la [figure 49 \(c\)](#). Des caractérisations structurales par diffraction de rayon X ( $\theta - 2\theta$ , figure de pôle) sont réalisées pour déterminer la cristallinité de la couche mince, ses paramètres de maille et déterminer la relation d'épitaxie entre la couche mince et son substrat.

La qualité cristalline de la couche est évaluée à partir de spectre  $\theta - 2\theta$  (voir la [figure 54](#)). Le diffractogramme des rayons X obtenu en mode  $\theta - 2\theta$  d'une couche mince ne révèle pas la présence d'une phase supplémentaire. Sur le diffractogramme, nous observons un pic de diffraction de très forte intensité (échelle logarithmique) attribuée à la réflexion (200) du substrat de MgO vers  $2\theta = 42,9^\circ$ . Les réflexions (100) et (200) liées à la phase cubique de SrTiO<sub>3</sub> sont visibles à  $2\theta = 22,70^\circ$  et  $2\theta = 46,37^\circ$ , respectivement attestant l'orientation de la couche selon l'axe « *a* ».

**Figure 54 : Mesure DRX en mode  $\theta - 2\theta$  réalisée sur la couche de SrTiO<sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt.**

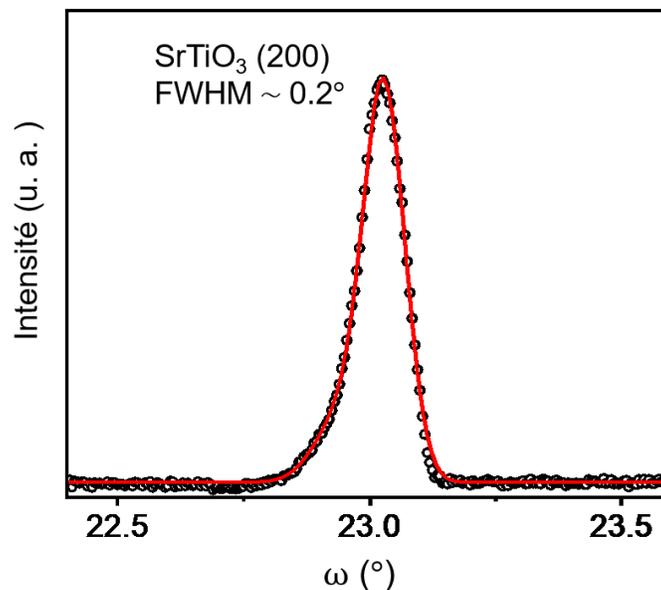


(a) Diffractogramme de rayons X mesuré sur la couche de SrTiO<sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt indiquant une croissance fortement orientée avec les plans (100) parallèles à la surface du substrat et l'axe cristallographique '*a*'.

Le paramètre de maille hors plan est estimé en utilisant les pics de diffraction (100) et (200) et après la normalisation par rapport au substrat de MgO (100), ce qui donne  $c \approx 3,914 \text{ \AA}$ . Cette valeur est plus importante de 1 % par rapport à la valeur de paramètre de maille du SrTiO<sub>3</sub> massif ( $c \approx 3,905 \text{ \AA}$ ). L'augmentation du paramètre de maille hors plan de la couche mince pourrait s'expliquer par la présence des contraintes compressives, mais cette hypothèse est rejetée, car le paramètre de maille de MgO est de  $4\,213 \text{ \AA}$ . Il est donc beaucoup plus grand que celui de SrTiO<sub>3</sub> ( $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ ) avec un désaccord de maille positif de 7,9 %. Dans ces conditions, le paramètre hors plan  $c$  devrait diminuer à cause de la contrainte en tension qui devrait conduire en compensation à une augmentation des paramètres de mailles dans le plan. Cette augmentation imprévue du paramètre de maille hors plan observé dans le SrTiO<sub>3</sub> sera étudiée dans la prochaine section de ce chapitre.

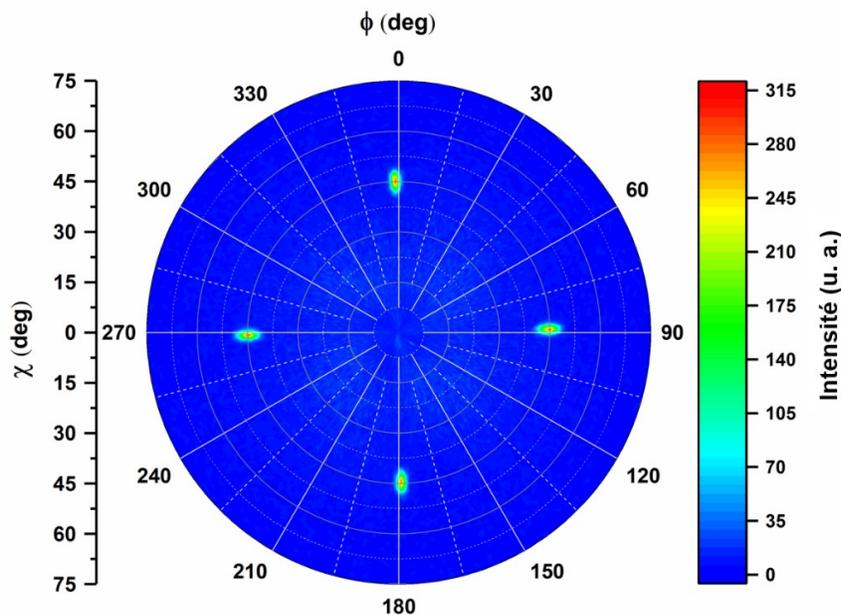
Nous avons par la suite étudié la qualité cristalline des couches minces et déterminé s'il y a une certaine mosaïcité dans l'organisation des nanostructures en faisant une mesure de rocking curve « Montage Oméga ». La [figure 55](#) montre la mesure effectuée selon la réflexion du pic (200) de SrTiO<sub>3</sub>. Elle indique la présence d'un pic légèrement asymétrique caractérisé par une largeur à mi-hauteur de l'ordre de  $0,2^\circ$  confirmant un bon alignement des plans [200] de SrTiO<sub>3</sub> avec les plans [200] du substrat de MgO et indiquant une faible mosaïcité.

**Figure 55 : Rocking curve « Montage Oméga » pour le pic de diffraction (200) du SrTiO<sub>3</sub>.**



Afin de déterminer l'orientation de la maille élémentaire des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> dans le plan, nous avons effectué une mesure de figure de pôle présentée dans la [figure 56](#). Dans ces mesures nous visualisons la famille de plan (110) qui se situe à  $2\theta = 32,4^\circ$ . Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant un balayage simultané de  $\phi$  et de  $\chi$ . Les spectres d'intensité en fonction de l'angle de rotation  $\phi$  autour de la normale au substrat sont enregistrés sur  $360^\circ$ . Cette opération est répétée pour chaque angle d'inclinaison  $\chi$  tous les  $1^\circ$  entre  $0^\circ$  et  $75^\circ$  pour un temps d'acquisition de 1 s. Les centres d'intensités sont représentés dans une figure de pôle par projection stéréographique des tâches de diffraction détectées sur la sphère de pôle. L'échelle de couleur correspond à l'intensité diffractée, allant du bleu « faible intensité » au rouge « forte intensité ». La figure de pôle montre 4 pics de diffraction discrets de plans possédant tous le même espacement interréticulaire. Ces pics sont dus au fait que les plans cristallins appartenant à une même famille sont parallèles entre eux dans la couche mince de SrTiO<sub>3</sub> formée sur le substrat de MgO. La figure de pôle ne montre aucun anneau, car la couche de SrTiO<sub>3</sub> n'a aucune distribution angulaire aléatoire autour de l'axe de rotation. La figure de pôle obtenue illustre la relation d'épitaxie entre le plan de base cubique de la couche mince de SrTiO<sub>3</sub> et celui du substrat de MgO.

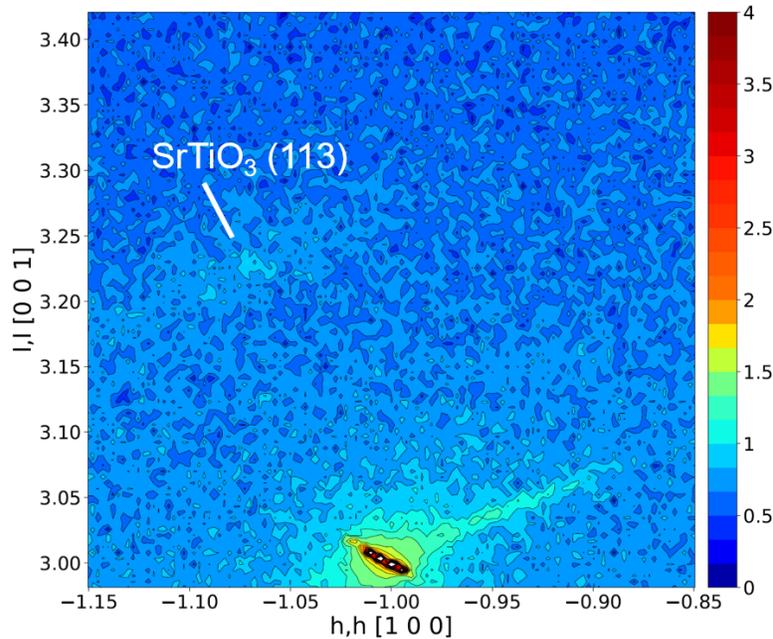
**Figure 56 : Mesure en figure de pôle réalisée sur la couche de SrTiO<sub>3</sub> après le double recuit post-dépôt.**



La figure confirme la relation d'épitaxie de cube sur cube entre le SrTiO<sub>3</sub> sur le substrat de MgO (100).

Pour avoir des informations sur l'état de relaxation de la couche de SrTiO<sub>3</sub>, une cartographie du réseau réciproque a été réalisée. Étant sensible aux différents paramètres de mailles présents dans le système de couche synthétisé, cette technique permet de mesurer l'état des différentes couches, à la fois dans et hors du plan de croissance. La cartographie du réseau réciproque obtenue sur l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub> étudiée est présentée dans la [figure 57](#). La tâche la plus importante correspond à l'intensité du signal appartenant au substrat de MgO (100). À partir de la position de réflexion de Bragg (113) pour la couche de SrTiO<sub>3</sub>, nous constatons que l'intensité du signal appartenant à la couche de SrTiO<sub>3</sub> est faible, mais nous avons pu confirmer l'occurrence d'une relaxation de la couche. Nous attendons à ce que la couche de 15 nm de SrTiO<sub>3</sub> commence à relaxer pour une épaisseur de 4 nm comme démontré par *Peng et al.*[156] Cette relaxation est accompagnée par la formation des dislocations qui favorisent la formation de gradients de contrainte.

Figure 57 : Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion SrTiO<sub>3</sub> (113).



---

### 5.3.3 Étude de la composition chimique

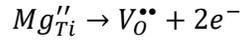
Nous avons réalisé une caractérisation par spectroscopie XPS sur l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub> caractérisé par un paramètre de maille hors plan plus important que celui prévu pour une couche sous une contrainte en tension. La [figure 58](#) présente les spectres XPS obtenus. La [figure 58 \(a\)](#) présente notamment la totalité du spectre et des pics détectés. L'identification des pics par le logiciel CASA-XPS a permis de confirmer l'observation des éléments du SrTiO<sub>3</sub>. On note également la présence de quelques impuretés de carbone. Les spectres à haute résolution des niveaux Sr3d, Ti2p et O1s sont présentés dans la [figure 58 \(b\)](#).

La déconvolution du pic de Sr (3d) a permis l'identification des composantes correspondant au niveau de cœur. Quatre composantes peuvent être distinguées, les deux premières sont le 3d<sub>3/2</sub> et le 3d<sub>5/2</sub> séparées par une énergie de 1,76 eV, tandis que les énergies correspondantes aux liaisons Sr-O sont observées à 132,05 eV et 133,81 eV, respectivement. L'interaction de la surface de la couche avec le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) a donné lieu à des traces de SrCO<sub>3</sub> à 132,75 eV et à 134,51 eV.

La déconvolution du pic de Ti (2p) a montré la présence de deux pics du niveau de cœur 2p<sup>3/2</sup> et 2p<sup>1/2</sup> associés à Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>4+</sup>, respectivement. Le pic de Ti<sup>3+</sup> a été localisé à une énergie de liaison de 457,10 eV et 462,82 eV, alors que celui de Ti<sup>4+</sup> a été localisé à 457,78 eV et 463,5 eV. Les deux états d'oxydation du Ti existent en une proportion de 26% et 73,4% dans le SrTiO<sub>3</sub>. La présence du Ti<sup>3+</sup> est due à la possibilité de diffusion des ions magnésium (Mg<sup>2+</sup>) dans la couche mince de SrTiO<sub>3</sub>. Cette contamination peut être expliquée par une diffusion thermique du magnésium dans la couche de SrTiO<sub>3</sub> lors de la croissance ou pendant le recuit thermique. Étant donné que le rayon de Mg (0,72 Å), Sr (1,44 Å) et Ti (0,61 Å), la probabilité de diffusion des ions Mg<sup>2+</sup> vers les sites occupés par des ions Ti est beaucoup plus forte que de diffuser vers les sites occupés par des ions Sr. Par conséquent, l'ajustement par la fonction Voigt a permis de voir un rapport Sr/Ti ~ 1.10, qui indique que le pourcentage de titane dans le SrTiO<sub>3</sub> est moins que l'unité par rapport à celui du Sr.

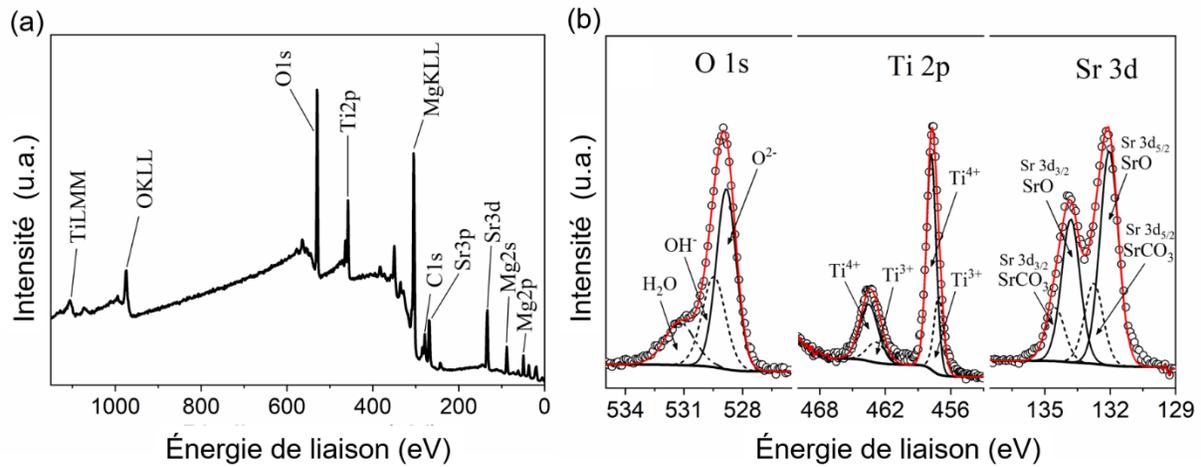
La déconvolution du pic O (1 s) a montré trois composantes localisés à 528,83 eV, 529,47 eV et 531,21 eV: un premier pic principal correspondant à l'énergie de liaison de l'oxygène avec les autres atomes de la maille, représentatif de la couche de SrTiO<sub>3</sub>, un second pic à correspondant à la liaison hydroxyde et le troisième est dû à l'adsorption de l'eau à la surface. Pour une

composition stœchiométrique en oxygène dans le  $\text{SrTiO}_3$ , la probabilité de substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  entraîne la formation des lacunes d'oxygènes due à la déficience en charge comme le montre la notation de Kröger-Vink :



Considérant le pourcentage de chaque ion dans le  $\text{SrTiO}_3$  de 14,42% en Sr, 13,07% en Ti et 32,09% en O, le rapport atomique Sr:Ti:O est de 1 :0,91 :2,23 (soit  $\text{SrTi}_{0,91}\text{O}_{2,23}$ ).

**Figure 58 : Mesures XPS réalisées la couche de  $\text{SrTiO}_3$  après le double recuit post-dépôt.**



**(a) Spectre XPS complet montrant les différents pics mesurés, (b) Pics XPS et déconvolution associée pour : Sr3d, Ti2p et O1s.**

Nous avons montré à partir de la mesure  $\theta - 2\theta$  que la couche mince de  $\text{SrTiO}_3$  analysée présente un paramètre de maille hors plan de 0,391 4 nm. Cette valeur est large par rapport à la valeur de paramètre de maille  $c$  attendu pour une couche relaxée. Cette augmentation du paramètre de maille hors plan est expliquée par la présence de Mg détecté par XPS dans la couche. Une étude réalisée par *Tkach et al.*, [160] a reporté que la substitution du Ti par le Mg entraîne l'augmentation du paramètre de maille  $c$ . Ils ont montré que le dopage de  $\text{SrTiO}_3$  par un pourcentage de  $\sim 13\text{-}15\%$  de Mg engendre l'augmentation du paramètre de maille  $c$  à 0,391 4 nm, ce qui correspond au paramètre de maille  $c$  observé dans notre échantillon. En suivant l'analyse de *Tkach et al.*, nous attribuons l'augmentation du paramètre de maille du  $\text{SrTiO}_3$  hors plan qui correspond aussi à une non-préservation du volume de la cellule primitive à un dopage de magnésium non intentionnel par le recuit thermique.

---

L'augmentation de la température de recuit induit une reconstruction de la surface de la couche de SrTiO<sub>3</sub> par la recristallisation et l'activation de la diffusion des atomes à la surface. Toutefois, la stœchiométrie de SrTiO<sub>3</sub> peut changer durant le recuit à haute température due à la formation de plusieurs défauts tel que la formation des lacunes d'oxygène. Cette présence de lacunes d'oxygène augmente par la substitution d'une partie des ions Ti par des ions de Mg et permet d'amplifier la diffusion cationique et donc facilite la formation de paquets de marches. Nous pensons que la formation de ces larges terrasses avec des bords de marches fins n'est pas due seulement à la contribution du recuit thermique à haute température, mais plutôt la formation de paquets de marches a été amplifiée par la diffusion de Mg et la formation des lacunes d'oxygène.

#### 5.4 Conclusion

- Dans ce chapitre nous avons confirmé l'effet important de la morphologie des substrats de MgO (100) sur la croissance des couches minces de SrTiO<sub>3</sub>, en montrant le possible contrôle des sites de nucléation en fournissant un gabarit structuré avant le dépôt.
- Nous avons aussi montré l'efficacité de la procédure de recuit post-dépôt à haute température sur la diffusion des atomes et la réorganisation morphologique des nanostructures de SrTiO<sub>3</sub>. Nous avons réussi à éliminer l'instabilité de méandrage et la formation de structures fractales. Nous avons pu obtenir une organisation parfaite de terrasses larges et de marches très fines et parallèles qui peuvent être utilisées pour faire croître plusieurs types de nanomatériaux potentiellement intéressants pour la réalisation de gaz 2D et de boîtes quantiques. La largeur des grandes marches correspond à plusieurs milliers de paramètres de maille.
- Après une optimisation de tous les paramètres de dépôt, nous avons constaté que la diffusion thermique est consistante avec l'apparition du magnésium (Mg) dans les spectres XPS ainsi que son effet sur l'augmentation du paramètre de maille hors plan.

---

## Chapitre 6 : Étude Raman de la dynamique vibrationnelle et la brisure de la centrosymétrie dans les couches minces de titanates de strontium

Beaucoup de recherches expérimentales ainsi que théoriques ont été réalisées pour étudier et comprendre les propriétés des modes Raman du  $\text{SrTiO}_3$  massif. Récemment, plusieurs chercheurs ont concentré leurs recherches sur la dynamique photonique des couches minces dans le but de comprendre l'impact des propriétés structurales (distorsion, contrainte/gradient de contrainte, dopage, non-stœchiométrie, etc..) sur l'évolution des propriétés diélectriques et même sur la ferroélectricité et la flexoélectricité. Plusieurs études se sont focalisées sur l'étude de l'évolution des modes Raman de couches minces lors de la transition paraélectrique-ferroélectrique en fonction de la température. À partir de ces études, les chercheurs ont montré que le  $\text{SrTiO}_3$  en couche mince présente des propriétés physiques très intéressantes, en comparaison du même matériau massif, en particulier en microélectronique et en recherche de nouveaux matériaux multifonctionnels.

Parmi plusieurs techniques spectroscopiques, la spectroscopie Raman est une technique puissante pour l'étude de la dynamique photonique de couches minces. En effet la richesse des informations optiques ainsi que le caractère non destructif de la méthode, lui confère une grande efficacité. Ceci est d'autant plus vrai que la structure parfaite du  $\text{SrTiO}_3$  en volume n'a pas de signature Raman du premier ordre de sorte que chaque apparition d'un signal Raman autre que les faibles modes de deuxième ordre indique un changement de la structure, soit par un changement de la symétrie global, soit par des défauts. La complexité de cette analyse se trouve surtout dans la multitude des effets possibles à considérer, dans la complexité de l'analyse et – pour les nanostructures – dans le petit volume disponible ce qui cause des défis d'obtenir un signal détectable. Le choix du  $\text{MgO}$ , qui est également silencieux en Raman, comme substrat facilite la détection de faibles signaux qui pourraient autrement être camouflés par la signature du substrat. L'avantage de la spectroscopie Raman est sa sensibilité aux changements de la structure et aux distorsions liées à la présence des contraintes. Dans le cas du  $\text{SrTiO}_3$ , cette sensibilité est encore plus importante, est peut être traduite par l'apparition de nouveaux signaux qui indiquent un changement significatif dans ces propriétés structurales. Bien qu'il soit souvent possible d'identifier l'origine et les effets de ses changements sur la structure cristalline par la

---

spectroscopie Raman, cette technique nécessite souvent des outils avancés de la théorie de groupes d'espace et des outils de simulation numérique afin de réduire la complexité de l'identification et l'interprétation de signaux Raman qui apparaissent.

Ce chapitre est destiné à examiner les propriétés vibrationnelles des couches de SrTiO<sub>3</sub> synthétisées dans cette étude en comparaison avec le même matériau massif afin de comprendre l'effet des contraintes interfaciales sur l'évolution des modes Raman de premier ordre. Nous commençons par décrire brièvement les principes de la spectroscopie Raman. Par la suite, nous expliquons l'effet de la présence des déformations dans les couches minces SrTiO<sub>3</sub> sur le changement des modes de vibration. Nous allons calculer les fréquences de vibration ainsi que les intensités des pics et les spectres des modes Raman et infrarouge de premier ordre en utilisant le code CRYSTAL14 [161] afin de vérifier la précision des fonctionnelles de la DFT utilisée et par la suite comparer les fréquences calculées avec celles observées expérimentalement.

## 6.1 La diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique fondamentale pour l'étude de la structure, de la dynamique et la réactivité des matériaux. L'effet Raman fut observé pour la première fois par les chercheurs *C.V. Raman* et *K. S. Krishnan* qui ont pu détecter expérimentalement le premier signal de diffusion inélastique de la lumière dans un fluide en 1928. [162] Leur découverte a été honorée par le prix Nobel de physique en 1930.

Le phénomène de la diffusion Raman est basé sur l'**interaction lumière-matière**. Le faisceau de lumière produit par un laser de fréquence  $\nu_0$  est focalisé sur un échantillon à analyser. L'énergie de la radiation incidente  $E_0$  est définie par cette relation :

$$E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (6.1)$$

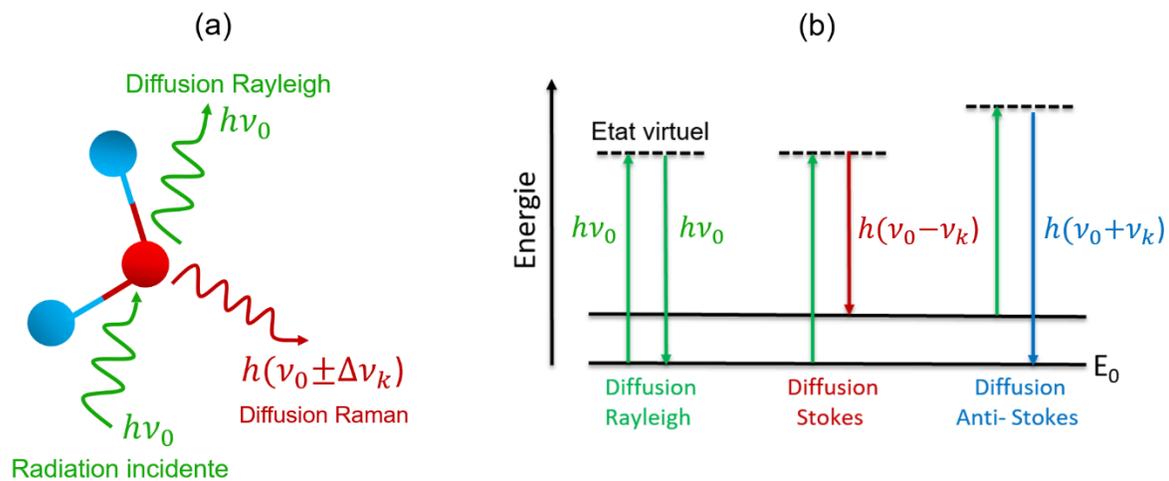
Où :

- $h$  : Constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J·s) ;
- $\nu_0$  : Fréquence de la radiation incidente ;
- $c$  : Vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) ;
- $\lambda_0$  : Longueur d'onde de la radiation incidente.

Lorsque la matière est éclairée par un faisceau de lumière monochromatique, la majorité de la lumière est absorbée, réfléchiée ou même transmise alors qu'une faible fraction sera diffusée. La majorité de cette faible fraction de lumière sera diffusée élastiquement à la même fréquence que la radiation incidente.

Ce phénomène de diffusion est nommé **la diffusion Rayleigh**. Cependant, une petite partie de cette radiation (environ 1 ppm) est diffusée inélastiquement par échange d'énergie avec le système et ce phénomène est appelé **la diffusion Raman**, comme le montre la [figure 59 \(a\)](#). Cet échange d'énergie peut se traduire soit par une perte d'énergie du matériau correspondant à l'absorption d'un phonon et dans ce cas on parle de la **diffusion Raman anti-Stokes**, soit par un gain d'énergie correspondant à la création d'un phonon et dans ce cas on parle de **la diffusion Raman Stokes** comme observée dans la [figure 59 \(b\)](#). [163] Généralement, on étudie les raies Stokes, car les raies Anti-Stokes sont moins intenses. Par conséquent, un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée inélastiquement en fonction de la différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés.

**Figure 59 : Représentation schématique de la diffusion Raman et du diagramme énergétique de diffusion.**



**(a) Représentation schématique de l'irradiation d'une molécule par un faisceau de lumière, (b) illustration en niveaux énergétiques de la diffusion Rayleigh (gauche), la diffusion Raman Stokes (centre) et la diffusion Raman Anti-Stokes (droite).**

---

## 6.2 Intensité Raman

L'intensité Raman dans un cristal dépend de la morphologie du tenseur Raman, de la fréquence de la radiation incidente et aussi de la température. Les analyses Raman impliquent la détermination des tenseurs Raman qui sont importants pour lier l'activité des modes Raman aux propriétés cristallographiques et physiques du cristal étudié. L'intensité du signal Raman s'écrit :[164]

$$I_R = I_0 K \bar{\nu}_0^4 |e_0 \bar{\alpha} e_s|^2 d\Omega \quad (6.1)$$

Où :

- $\nu_0$  : Fréquence de la radiation incidente ;
- $\bar{\alpha}$  : Le tenseur de polarisabilité ;
- $e_0$  et  $e_s$  : Les vecteurs définissant les directions de polarisation du laser et de l'observation;
- $d\Omega$  : Angle solide de collection.

### Analyse de raie (pic) Raman

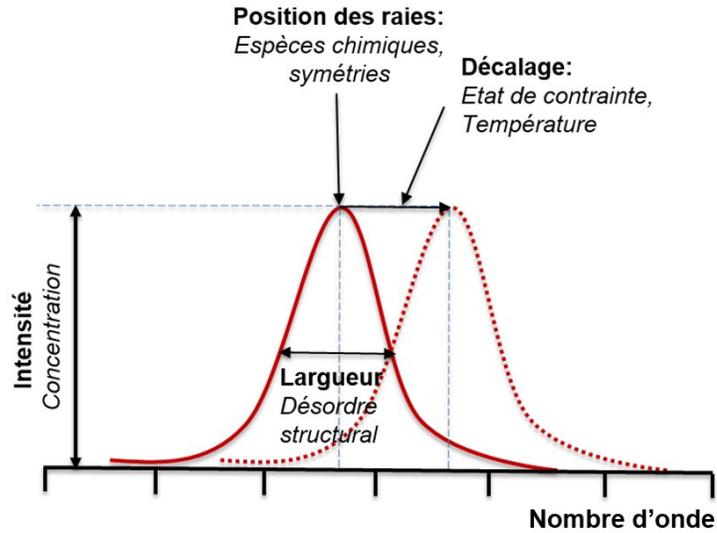
Chaque raie Raman (pic) est propre à une entité chimique en vibration. À partir d'une raie Raman nous pouvons extraire plusieurs informations pertinentes sur l'échantillon mesuré comme le montre la [figure 60](#). Parmi les informations que nous pouvons tirer d'une raie Raman: l'identité des espèces chimiques dans l'échantillon en se basant sur la position de la raie, la qualité cristalline à partir de la largeur à mi-hauteur, la présence des déformations, la distorsion de la maille et l'effet de la température à partir du décalage de la raie et la concentration de l'espèce chimique dans l'échantillon à partir de l'intensité du signal Raman.[163] Le phénomène de diffusion Raman est associé à la polarisabilité  $\alpha$  du cristal étudié. La radiation électromagnétique incidente induit un moment dipolaire dans le cristal et engendre l'émission d'un photon Raman. Le champ incident  $E$  oscille selon la fréquence  $\omega = 2\pi\nu_0$  :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.3)$$

Où :

- $\nu_0$  : Fréquence de la radiation incidente ;
- $t$  : Temps.

Figure 60 : Les différentes informations qualitatives et quantitatives qu'une raie Raman peut fournir pendant l'analyse des spectres Raman. (Figure adaptée de la Réf. 165) [164]



Le dipôle induit  $\mathbf{P}$  sous l'effet d'un champ incident  $\mathbf{E}$  peut être exprimé sous la forme d'un développement en puissance :

$$P = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E E + \frac{1}{6}\gamma E E E \quad (6.4)$$

Où :

$\alpha$  : Tenseur polarisabilité du solide ou de la molécule et qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique ;

$\beta$  : Tenseur d'hyperpolarisabilité ;

$\gamma$  : Second tenseur d'hyperpolarisabilité.

Sachant que l'effet Raman du premier ordre est déjà faible, les termes en  $\beta$  et  $\gamma$  seront négligés dans la suite. Le développement du premier ordre de la polarisabilité en fonction de la coordonnée de vibration  $u$  qui représente le déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre  $u_0$  donne : [165]

$$\alpha = \alpha_0 + \left[ \frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \right]_{u=u_0} u \quad (6.5)$$

Si l'on remplace  $\alpha$  par son expression, l'équation du dipôle induit sans tenir compte de  $\beta$  et  $\gamma$  peut-être décrit par :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)_{u=0} u_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)] \quad (6.6)$$

Où :

$\nu_p$  : Fréquence de l'onde transmise ;

$(\nu_0 + \nu_p)$  : Fréquence liée à la raie anti-Stokes ;

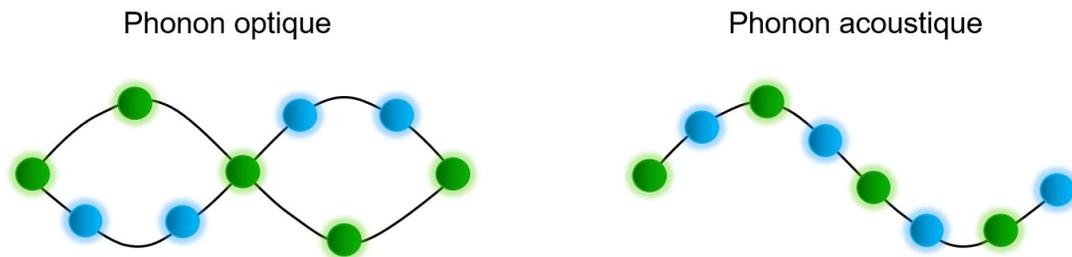
$(\nu_0 - \nu_p)$  : Fréquence liée à la raie Stokes.

Pour qu'un mode de vibration puisse être actif en Raman, la condition nécessaire est alors que  $\left[ \frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \right]_{u=0} \neq 0$ . Pour une structure, dans laquelle chaque atome ou ion se trouve dans une symétrie d'inversion parfaite comme dans le MgO et le SrTiO<sub>3</sub>, cette condition ne peut jamais être valide.

### 6.2.1 Les vibrations Raman

On peut associer une onde lumineuse de quantité d'énergie  $h\nu$  à un constituant élémentaire : le phonon. Un phonon est une particule qui d'un point de vue ondulatoire, peut être associée à la polarisation du champ électromagnétique. On distingue deux types de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques comme le montre la [figure 61](#).

**Figure 61 : Illustration schématique des types de modes de phonons.**



Les modes de phonons : optique (gauche) et acoustique (droite). Les boules Bleues et vertes représentent des atomes.

Le même concept peut s'appliquer sur un mode de vibration dans un cristal solide qui est caractérisé par une quantité d'énergie associée à la vibration d'une entité chimique. Les modes de vibrations dans un cristal sont différents vu qu'ils sont associés à plusieurs atomes selon l'environnement chimique. On distingue deux modes de vibration : les modes acoustiques et les modes optiques.

Pour mieux comprendre l'origine de ses modes de vibrations dans un réseau cristallin, nous allons représenter les relations de dispersion de modes de phonons dans le cas d'une chaîne diatomique. Considérons le modèle d'oscillateur harmonique tel qu'un couple d'atomes est lié par un ressort, l'oscillation résultante est décrite par une fonction sinusoïdale dont la fréquence  $\nu$  est décrite comme suit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.7)$$

Où  $k$  est la constante de force de liaison,  $m$  est la masse atomique.

La solution de déplacement  $x$  pour  $n$  atome dans le réseau cristallin par rapport à leur position d'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$x = A \cos(qa - 2\pi\nu t) \quad (6.8)$$

Où  $q$  est le vecteur d'onde de la vibration, tel que  $q = \frac{2\pi}{\lambda}$

A partir de cette équation, on peut écrire les relations de dispersion qui correspondent à des solutions de la forme :

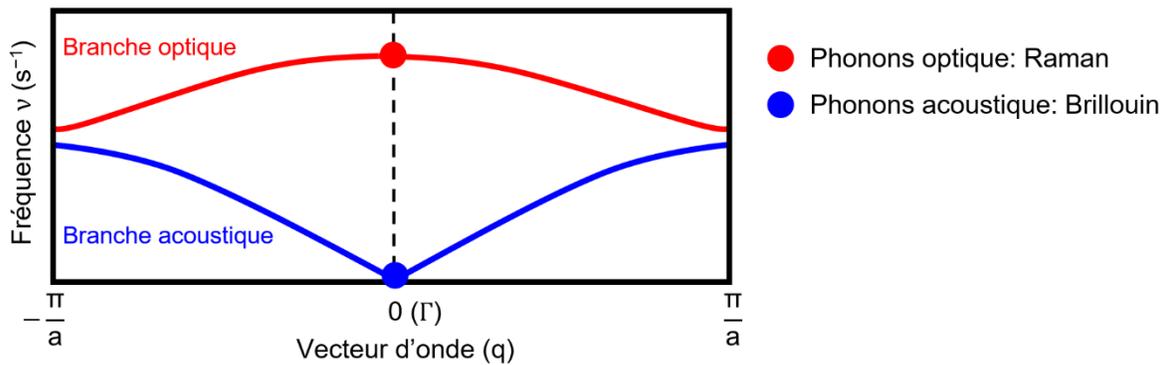
$$\nu_{\pm}^2(q) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{k}{m^2} (2m \pm \sqrt{2m^2(1 + \cos qa)}) \quad (6.9)$$

Les courbes de dispersion qui correspondent aux solutions obtenues sont représentées dans la [figure 62](#).

Les modes de vibration acoustique correspondent à des vibrations du réseau cristallin dans lequel les atomes du motif de la structure cristalline vibrent en phase. La dérivée au centre de la zone de Brillouin de la fréquence des vibrations acoustiques en fonction du vecteur d'onde  $q$  est non nulle. Tandis que pour les modes de vibrations optiques, les atomes du motif de la structure

vibrent en antiphase (indépendamment dans le cas général). La dérivée au centre de la zone de Brillouin de la fréquence des vibrations acoustiques en fonction du vecteur d'onde  $q$  est nulle. Un mode optique ou acoustique peut être longitudinal (LO/LA) si la direction de vibration est parallèle à la direction de propagation de l'onde, ou transversale (TO/TA) si la direction de vibration est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Ces appellations, bien qu'on les trouve assez souvent dans la littérature, ne sont qu'une description de la configuration expérimentale, elles ne donnent aucune information sur la nature de l'oscillation. Ceci est généralement fait par des représentations irréductibles, exprimées par des symboles Mulliken.

**Figure 62 : Représentation schématique des courbes de dispersion de phonons dans un cristal dans la première zone de Brillouin.**



### 6.2.2 Mode actif Raman et Règle de sélection

La symétrie impose des règles de sélection qui conditionnent l'activité des modes de vibration en spectroscopie Raman. Certaines modes vibrationnels seront actifs Raman, d'autres pas, cela dépendra de la symétrie du système. Le nombre total de vibrations est égal à  $3N$ , où  $N$  est le nombre d'atomes par maille. Les vibrations  $3N$  peuvent être divisées entre  $3N-3$  modes optiques et 3 modes acoustiques. L'ensemble des modes de vibration peut être divisé en : (1) modes actifs Raman (1) modes actifs infrarouge et (3) modes silencieux sachant qu'un mode peut être actif en Raman et en IR. Dans le cas particulier des matériaux centrosymétriques comme le  $\text{SrTiO}_3$ , les modes de vibration inactifs Raman sont actifs IR, et réciproquement, on parle d'une exclusion mutuelle. Le changement de la symétrie du cristal peut lever des dégénérescences de modes ou activer des vibrations inactives en Raman. Chaque mode de vibration est classé selon sa symétrie par un symbole de Mulliken. Il est important à noter que le formalisme suivant n'est

valable que pour des structures cristallines, pour chaque défaut (perte de symétrie globale), le traitement devient beaucoup plus complexe. Nous soulignons déjà qu'une surface représente un défaut majeur d'une structure cristalline qui évoque une réduction de la symétrie locale et engendre fort probablement un changement de la signature Raman par rapport à la structure volumique. Dans le **tableau 8**, nous avons présenté les symboles de Mulliken que nous utilisons dans notre description des modes de vibration mesurés ou calculés dans le cas de SrTiO<sub>3</sub>.

**Tableau 8 : Représentation de quelques symboles de Mulliken. Le A et le B correspondent aux modes avec simple dégénérescence alors que le E est un mode doublement dégénéré.[166]**

Symbole de Mulliken	Description
<i>E</i>	Mode 2D dans le plan
<i>A</i>	Symétrie par rapport à la rotation de l'axe principal
<i>B</i>	Anti-symétrie par rapport à la rotation de l'axe principal
Indice <i>g</i>	Symétrie d'inversion
Indice <i>u</i>	Anti-symétrie d'inversion
Indice <i>1</i>	Symétrie par rapport au miroir plan perpendiculaire à l'axe principal
Indice <i>2</i>	Anti-symétrie par rapport au miroir plan perpendiculaire à l'axe principal

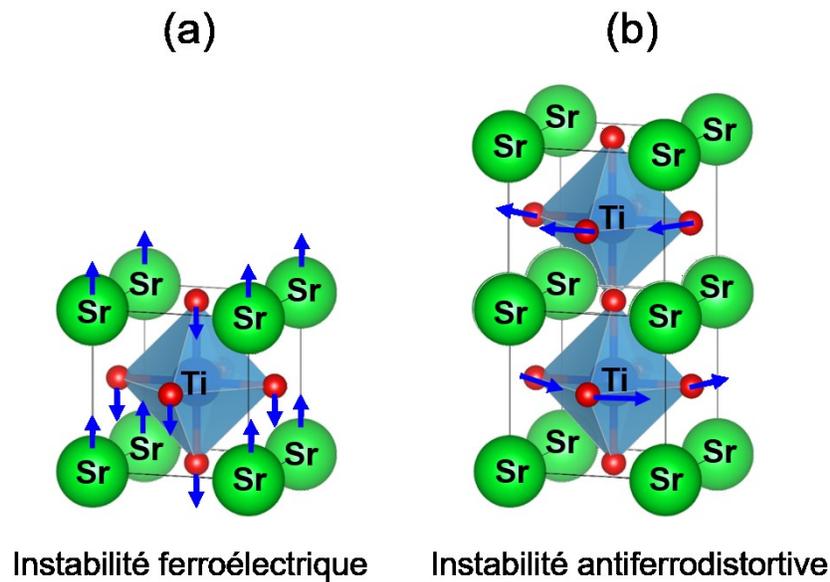
Pour réussir à identifier si un matériau est actif en Raman ou pas, il suffit d'identifier son groupe d'espace et les différentes positions et sites de symétrie de chaque atome dans la maille. Tous les modes possibles dans le cas des pérovskites de type ABO<sub>3</sub> sont reportés dans cette référence.[167]

### 6.3 Généralités théoriques et dynamique cristalline dans le SrTiO<sub>3</sub>

Le SrTiO<sub>3</sub> dans ces deux formes massive et couche mince a été le sujet de plusieurs études récentes en raison de son comportement diélectrique inhabituel. Beaucoup d'études ont été réalisées sur la dynamique vibrationnelle du SrTiO<sub>3</sub> et l'impact de la diminution de l'épaisseur, l'effet de contraintes et la présence des distorsions sur les modes de vibration Raman de premier ordre. À ces études s'ajoutent toujours les effets des défauts les plus communs : les lacunes d'oxygène.

À température ambiante, le  $\text{SrTiO}_3$  cristallise dans une structure pérovskite cubique de groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$  centrosymétrique. La maille contient 5 atomes, positionnés aux points d'inversion de symétrie. Dans la zone de Brillouin, 15 degrés de liberté sont composés d'un mode acoustique  $F_{1u}$  triplement dégénérés, trois modes  $F_{1u}$  et un mode optique  $F_{2u}$  triplement dégénéré.[168] Les modes optiques sont divisés en branches de type TO et LO. En raison de la symétrie du matériau, les modes Raman de premier ordre sont interdits, seuls les modes Raman de second ordre sont observables.[169] À température ambiante, la phase cubique de  $\text{SrTiO}_3$  montre deux types d'instabilités : l'instabilité antiferrodistortive (AFD) et l'instabilité ferroélectrique (FE). Ces deux instabilités sont décrites dans les figures 64 (a et b).[170]

Figure 63: Principales Instabilités dans la phase de  $\text{SrTiO}_3$ .

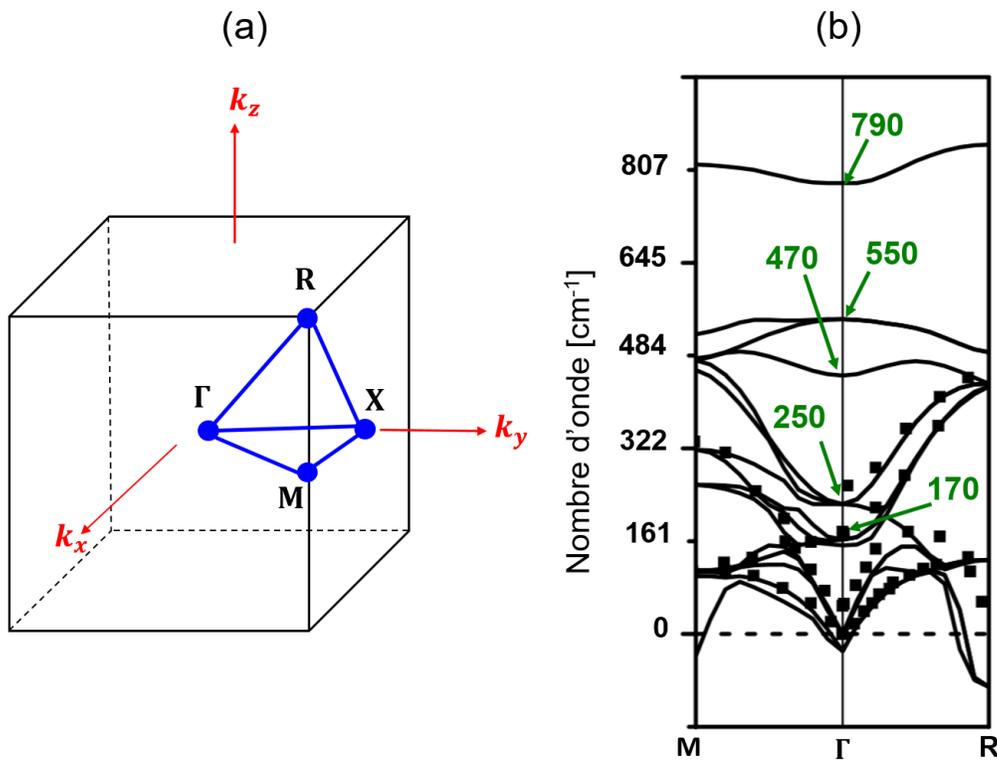


(a) Instabilité ferroélectrique, (b) Instabilité antiferrodistortive : rotation en antiphase des oxygène des octaèdres voisins dans le  $\text{SrTiO}_3$ .

La présence de l'une de ces deux instabilités peut donner lieu à la formation de modes mous à basse fréquence. Le mode mou antiferrodistortive [triple dégénérescence  $R'_{15}(F_{1g})$ ] est associé à la distorsion en antiphase des octaèdres  $\text{TiO}_6$ . La présence de cette instabilité permet le repliement du phonon du point R vers le centre de la zone de Brillouin ( $\Gamma$ ) [figure 65 (a)]. Une réduction de symétrie induite par cette instabilité antiferrodistortive peut activer les phonons mous  $A_{1g}$  et  $E_g$ . Pour l'instabilité ferroélectrique (FE) dans le  $\text{SrTiO}_3$ , des études ont montré qu'à température ambiante, le  $\text{SrTiO}_3$  peut présenter des nanodomains polaires [171] ou même devenir

ferroélectrique en appliquant un champ électrique ou en présence de contraintes mécaniques.[172] Ce changement structural entraîne l'activation des modes Raman du premier ordre liés à la contribution  $F_{1u}$  ( $\Gamma_{15}$ ) des trois modes transversaux optiques (TO2, TO3 et TO4).[173] Le diagramme de dispersion de phonons dans la structure cubique  $\text{SrTiO}_3$  entre les points  $\Gamma$  (0 0 0),  $R$  ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) et  $M$  (0 0  $\frac{1}{2}$ ), respectivement à température ambiante est présenté dans la figure 65 (b).[174]

**Figure 64: (a) Représentation schématique de la zone de Brillouin, (b) diagramme de dispersion des modes de phonons dans le  $\text{SrTiO}_3$ .**



**(b) Diagramme de dispersion des modes de phonons dans la phase cubique de  $\text{SrTiO}_3$  calculé à température ambiante entre les points R, M et  $\Gamma$ . (Figure adaptée de la référence 168)[174]**

L'étude de la dynamique cristalline dans le  $\text{SrTiO}_3$  est devenue très intéressante vu les différents changements observés dans le comportement des phonons. Il était déjà démontré que dans sa forme de couche mince, le  $\text{SrTiO}_3$  est caractérisé par des modes Raman de vibration différents de ceux observés dans le  $\text{SrTiO}_3$  massif. La présence des contraintes qui résultent du désaccord de maille entre la couche mince de  $\text{SrTiO}_3$  et le substrat de  $\text{MgO}$  est l'effet dominant qui induit ces

---

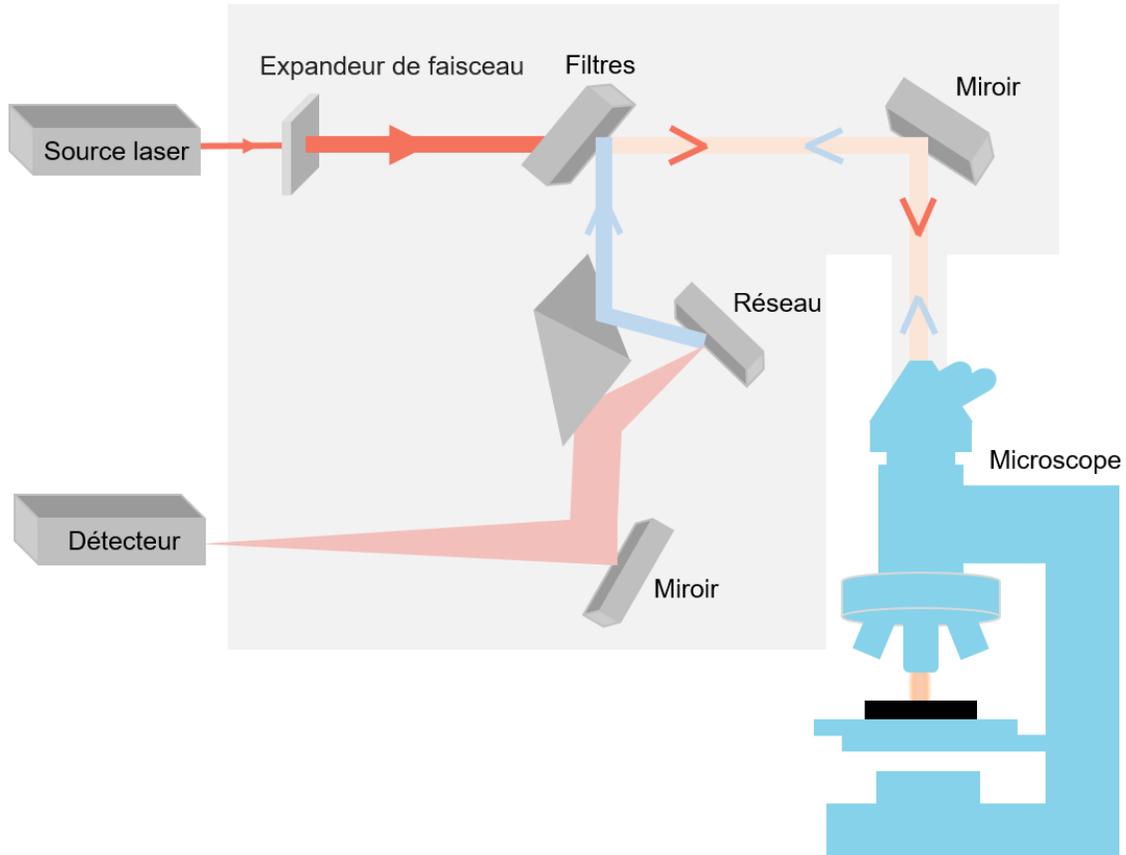
changements. Ce désaccord de maille engendre la formation d'une contrainte interfaciale qui peut être accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène. Cette contrainte peut facilement induire des distorsions dans la structure  $\text{SrTiO}_3$  et par la suite favoriser le déplacement des ions de la maille hors de leurs positions d'équilibre. L'activité des phonons Raman du premier ordre et les propriétés polaires dans le  $\text{SrTiO}_3$  dépendent fortement de la symétrie cristalline. À température ambiante et sous l'effet des déformations induites dans la maille, la symétrie de la structure  $\text{SrTiO}_3$  peut changer et par conséquent les règles de sélection Raman seront modifiées. En raison de la difficulté de détection des modes Raman de premier ordre dans les couches minces et ultraminces, un nombre limité d'études a été enregistré sur l'évolution des modes Raman dans les couches minces et ultraminces de  $\text{SrTiO}_3$ . La formation de lacunes d'oxygène est favorisée dans les oxydes et particulièrement dans le  $\text{SrTiO}_3$ . L'entropie de formation de la lacune est l'une des raisons qui poussent aux changements de mode de vibration dans le  $\text{SrTiO}_3$ . En plus des gradients de contrainte, les lacunes d'oxygène peuvent former des régions distordues autour d'elles (nanorégions polaires), résultant en une brisure de la symétrie et l'apparition d'une signature Raman correspondant à la présence de lacunes d'oxygène.[175]

## 6.4 Instrumentation

Les mesures Raman réalisées au cours de cette étude ont été obtenues par un système Raman intégré avec un microscope confocal *Olympus BX-41* couplé à un spectromètre *iHR320* de la marque «HORIBA Scientific» caractérisé par une longueur focale de 320 mm. L'ensemble est schématisé dans la [figure 65](#). Le microscope est équipé de 3 objectifs ayant un facteur de grossissement de 10X (O.N. : 0,25), 50X (O.N. : 0,5) et 100X (O.N. : 0,9), respectivement. Ce microscope est caractérisé par un porte-échantillon motorisée qui permet le déplacement des échantillons et l'ajustement du point focal avant l'analyse. La source laser utilisée pour l'irradiation des échantillons est de type solide pompe à diode (DPSS) de la marque *Cobolt*. Le laser émet un rayonnement de longueur d'onde de 473,10 nm d'une puissance maximale de 35 mW d'un mode TEM00 avec polarisation linéaire. L'appareil dispose de différents filtres de densité (ND) qui permettent la variation de l'intensité lumineuse à laquelle est soumis l'échantillon. Pour cette longueur d'onde, la résolution spectrale maximale est de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre possède 3 réseaux de 1200, 1800 et 2400  $1/\text{mm}$ . L'instrument est équipé d'un détecteur CCD  $1024 \times 256$  pixels de type « Back-illuminated » et « Deep Depletion » refroidi par

effet thermoélectrique qui permet de recueillir simultanément les informations spatiales et spectrales.

**Figure 65 : Représentation schématique du microscope Raman confocal.**



#### 6.4.1 Conditions expérimentales

La première étape pour la mise en œuvre de la spectroscopie Raman confocale est la calibration du spectromètre en utilisant le néon comme échantillon de référence. Cette calibration permet d'extraire des paramètres de correction qui seront utilisés pour ajuster les positions du pic Rayleigh du laser et les pics Raman qui caractérisent l'échantillon de référence. Afin d'obtenir le décalage par rapport à l'origine, une régression linéaire est effectuée sur les valeurs de référence et les valeurs extraites expérimentalement. Une fois la calibration est terminée, l'étape qui s'en vient est celle de placer l'échantillon étudié sur le porte échantillon du microscope dont le déplacement selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  est assuré par un moteur piézoélectrique. Cette étape est

---

suivie par la focalisation de la source de radiation laser à l'aide d'une caméra sur la zone d'étude. Pour réussir à détecter un spectre Raman, il est nécessaire de déterminer les paramètres d'acquisition des mesures et bien choisir la puissance laser de la radiation incidente afin de maximiser l'intensité des pics et éviter l'endommagement de la surface de l'échantillon. Plusieurs paramètres de mesures doivent être déterminés afin d'avoir le signal adéquat dans la gamme spectrale étudiée. Parmi ces paramètres, on peut citer le choix du réseau qui permettra à la fois d'avoir une meilleure résolution, une forte dispersion de la lumière ainsi que la possibilité de détecter des pics dans une gamme spectrale large (détecter le maximum des pics Raman). Le choix du temps d'acquisition du spectre et le nombre d'accumulations des spectres qui permet de maximiser le signal et d'avoir une intensité importante surtout dans le cas de caractérisation des couches minces et ultraminces. Le choix de l'autofocalisation qui permet de focaliser le rayon incident pendant tout le temps de la mesure et éviter la délocalisation qui ne permet pas d'avoir des mesures consistantes et reproductibles.

## **6.5 Étude par spectroscopie Raman des modes de vibration dans le SrTiO<sub>3</sub>**

### **6.5.1 Méthodologie**

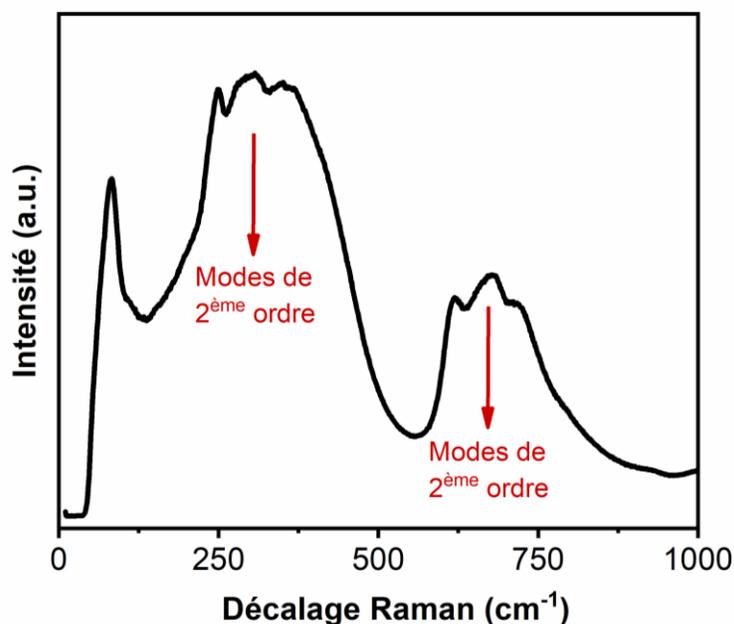
Au cours de notre étude Raman, toutes les mesures réalisées ont été effectuées avec un laser de longueur d'onde excitatrice Raman de 473,10 nm en utilisant l'objectif 100X et un filtre ND qui permet d'utiliser 50 % de la puissance du laser. Le réseau 2400 l/mm a été choisi pour la détection des données Raman. La température de la pièce est contrôlée pour être toujours entre 22 et 24 °C dans le but de s'assurer de la stabilité du spectromètre et des autres éléments optiques. Le temps d'acquisition et le nombre d'accumulations des spectres sont déterminés selon le type d'échantillon analysé (substrat ou couche mince).

### **6.5.2 Signature Raman du SrTiO<sub>3</sub> massif**

Les premières mesures Raman effectuées au cours de notre étude ont été réalisées sur des substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> (100). Ces mesures Raman ont pour but d'avoir une idée sur les différents pics caractéristiques de SrTiO<sub>3</sub> massif en vue d'une comparaison par rapport aux couches minces.

À température ambiante, les mesures Raman obtenues sur le cristal de  $\text{SrTiO}_3$  (100) montrent un spectre formé de deux bandes spectrales larges vers 200-400  $\text{cm}^{-1}$  et 600-800  $\text{cm}^{-1}$  qui présentent chacune 3 différents pics (figures 66). Comme expliquer précédemment, la structure cristalline de  $\text{SrTiO}_3$  est centrosymétrique pour chaque position dans la cellule primitive, tous les modes Raman de premier ordre sont interdits. Par conséquent, les pics observés sont attribués aux modes de vibration des phonons transverses acoustiques de second ordre qui résultent des combinaisons de phonons à différents points de la zone de Brillouin.[169]

Figure 66 : Spectre Raman typique d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (100).



Le spectre Raman du  $\text{SrTiO}_3$  massif montre la présence de pics très larges de deuxième ordre.

### 6.5.3 Calcul des fréquences de vibration du $\text{SrTiO}_3$ massif

Le logiciel CRYSTAL14 [161] a été utilisé pour calculer les modes de vibrations ainsi que le spectre Raman correspondant au  $\text{SrTiO}_3$  massif. Les calculs numériques effectués ont été réalisés pendant mon stage à l'université de Toulon où j'ai appris à utiliser le logiciel CRYSTAL14 pour le calcul des spectres Raman. La description de la méthode de calcul numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que l'optimisation de géométrie du cristal pour prédire la structure d'équilibre est présentée en **annexe II**. Les effets d'échange - corrélation ont été incorporés dans l'approximation de gradient généralisé (GGA) en utilisant différents

fonctionnelles (LDA, PBE, B3LYP..). Une fois la géométrie optimisée, le calcul des fréquences de vibration est effectué. Le **tableau 9** ci-dessous montre les différentes fréquences de vibrations calculées par CRYSTAL17 après optimisation de la géométrie de la structure SrTiO<sub>3</sub> massif en utilisant différentes fonctionnelles.

**Tableau 9 : Optimisation de la géométrie et calcul théorique des fréquences de vibration du SrTiO<sub>3</sub> massif.**

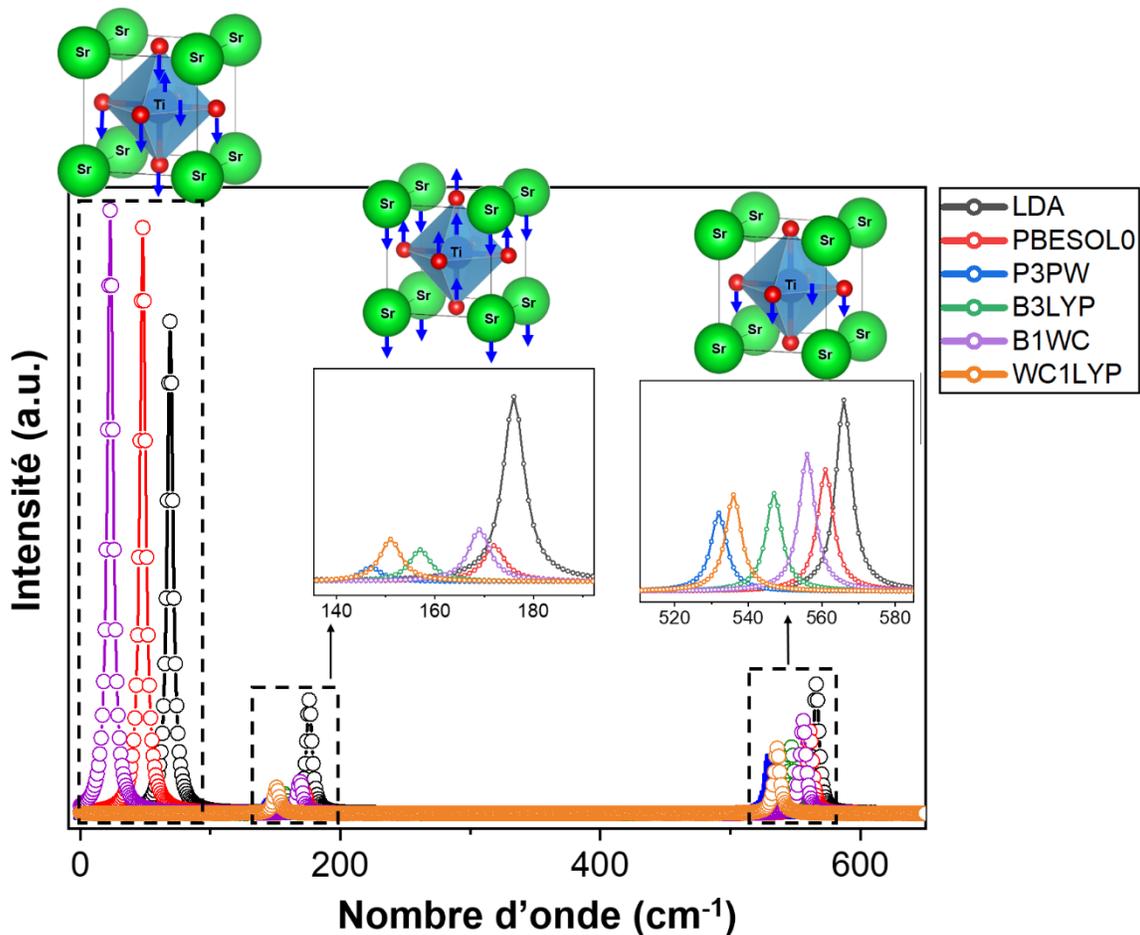
Fonctionnelle	LDA	PBESOL0	B3LYP	P3PW	B1WC	WC1LYP	Activité Raman
<i>a<sub>optimisé</sub></i> (Å)	3.8654	3.8720	3.9332	3.9086	3.8822	3.9161	
<i>F<sub>1u</sub></i>	68.94	48.23	-----	-----	23.46	-----	Inactif
<i>F<sub>1u</sub></i>	175.74	171.93	146.74	157.24	168.58	151.43	Inactif
<i>F<sub>1u</sub></i>	566.08	560.54	546.61	546.61	555.82	536.42	Inactif
<i>F<sub>2u</sub></i>	224.81	254.71	245.43	246.43	245.61	239.09	silencieux

Le **tableau 9** confirme que le cristal ne possède pas de modes Raman de premier ordre. Par contre nous avons pu calculer les fréquences de vibration actives infrarouge correspondant à la symétrie *F<sub>1u</sub>*. C'est ainsi que des études expérimentales réalisées sur des couches de SrTiO<sub>3</sub> par ellipsométrie et par réflectance ont reportées des fréquences similaires à celles calculées dans notre étude.[176, 177] Nous avons pu aussi calculer un mode silencieux qui correspond à la symétrie *F<sub>2u</sub>* et qui est interdit par excitations Raman et infrarouge dans le SrTiO<sub>3</sub> massif. Le tableau montre une faible variation des fréquences Raman en fonction de la fonctionnelle utilisée en raison des différentes approximations utilisées pour chaque fonctionnelle.

La méthode de calcul des modes Raman et infrarouge caractérisant le SrTiO<sub>3</sub> massif n'est pas suffisante pour simuler le spectre expérimental. Un calcul supplémentaire doit être réalisé afin de calculer les intensités associées à chaque mode. Les détails des calculs effectués pour avoir les fréquences et les intensités des modes seront expliqués en **annexe II**.

La [figure 67](#) présente le spectre des modes IR calculé avec les fonctionnelles citées dans le tableau ci-dessus. Le spectre simulé est en excellent accord avec les spectres obtenus expérimentalement. On note que la position des pics dépend de la fonctionnelle utilisée. La gamme de variation de la position des modes selon la fonctionnelle employée est de 10 à 50  $\text{cm}^{-1}$ . La fonctionnelle P3PW est celle qui nous a permis d'avoir la configuration avec un paramètre de maille très proche de celui déterminé expérimentalement, avec  $a_x = 3,9086 \text{ \AA}$ ,  $a_y = 3,9086 \text{ \AA}$  et  $a_z = 3,9086 \text{ \AA}$ .

**Figure 67 : Le spectre IR du bulk  $\text{SrTiO}_3$  massif à température ambiante simulé par CRYSTAL14 en utilisant différentes fonctionnelles de la DFT et en calculant les fréquences de vibration et les intensités de modes.**



Le spectre montre les modes de phonons actifs en infrarouge dans la phase cubique de  $\text{SrTiO}_3$  massif.

---

La [figure 67](#) montre trois modes infrarouges avec des rapports d'intensités différents. Le mode à basse fréquence obtenue à 20-65  $\text{cm}^{-1}$  selon la fonctionnelle utilisée est un mode mou. Ce mode correspond aux vibrations de l'atome de titane en opposition par rapport aux six oxygènes de l'octaèdre. Le mode infrarouge à 150-180  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des atomes de strontium du sommet de cube en opposition par rapport à l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ . Enfin, le dernier mode observé à 530-570  $\text{cm}^{-1}$  est un mode de flexion qui correspond au mouvement axial des 4 oxygènes plan de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ .

#### 6.5.4 Signature Raman des couches minces de $\text{SrTiO}_3$

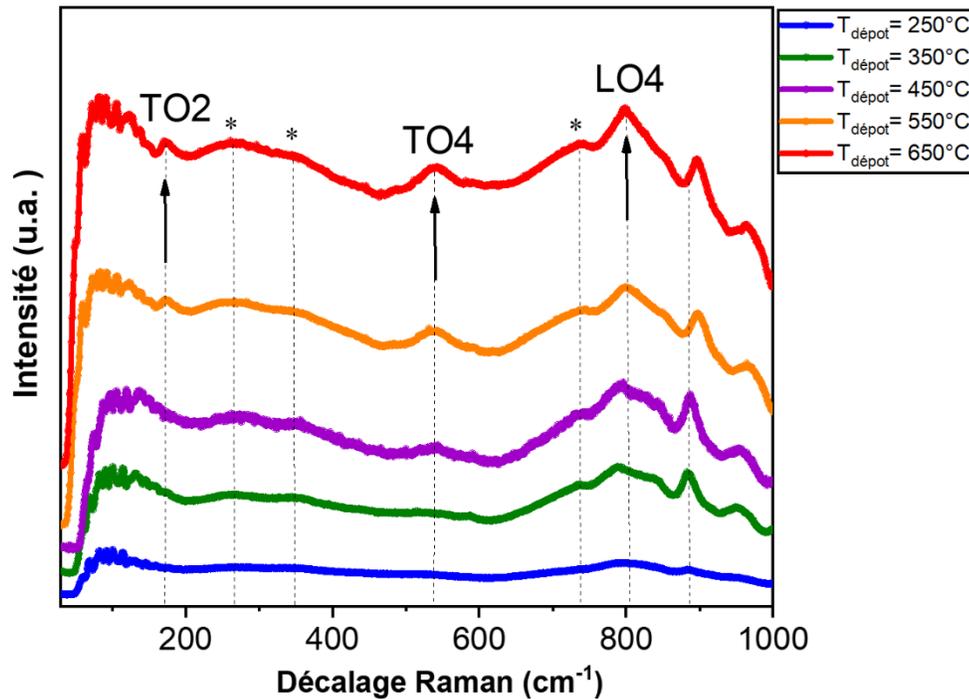
Des couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  de 15 nm d'épaisseur ont été synthétisées par la méthode de pulvérisation cathodique en utilisant les paramètres de dépôt optimisés présentés dans le **chapitre 5**. Toutes les couches ont été déposées sur des substrats de  $\text{MgO}$  (100) traités avant d'effectuer les dépôts. Les mesures Raman des couches minces ont été réalisées pour différentes températures de dépôt.

En raison de la faible épaisseur des couches synthétisées, le temps d'acquisition utilisé pour les mesures des spectres a été de l'ordre de 30 à 120 min pour s'assurer de collecter un signal significatif. Il a été essentiel de déposer le  $\text{SrTiO}_3$  sur un substrat dont les modes Raman sont silencieux pour s'assurer que son signal n'interfère pas avec le signal faible des couches très fines. C'est pour cette raison que nous avons opté pour l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ , silencieux en Raman. De plus, son désaccord de maille avec le  $\text{SrTiO}_3$  est favorable à la création de contraintes interfaciales qui engendrent la formation de distorsions dans les couches déposées. Les résultats des mesures Raman effectuées sur cinq couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  déposés à différentes températures (250 °C à 650 °C) sont regroupés dans la [figure 68](#). Toutes les mesures effectuées ont présenté une excellente reproductibilité.

Les spectres mesurés montrent la présence de pics supplémentaires attribués aux nouveaux modes Raman observée dans les couches minces. Les mesures Raman effectuées sur les couches de  $\text{SrTiO}_3$  déposées à 650 °C montrent des pics très visibles et fins par rapport à ceux des couches déposées à 450 °C, 350 °C et 250 °C. L'augmentation de l'intensité des modes avec l'augmentation de la de dépôt montre qu'à faible température, les couches de  $\text{SrTiO}_3$  ne sont pas complètement cristallisées. L'intensité des pics observés dans le spectre Raman du dépôt à 650 °C confirme qu'à

cette température le SrTiO<sub>3</sub> est bien cristallisé. L'analyse des spectres Raman indique la présence des pics assignés aux modes Raman de deuxième ordre de SrTiO<sub>3</sub> qui sont accompagnés par l'apparition de nouveaux modes de premier ordre.[178] Les pics Raman assignés aux modes de premier ordre de SrTiO<sub>3</sub> sont apparus suite à l'activation du mode de vibration des phonons optiques transverses TO2 lié aux vibrations des liaisons (O-Sr-O), le mode optique TO4 liés aux vibrations des liaisons (Ti-O-Ti) ainsi que les phonons optiques longitudinaux LO4 liés à l'élongation des liaisons (Ti-O). Ces modes Raman de premier ordre seront discutés plus en détail dans le **chapitre 7**.

**Figure 68 : L'évolution des modes Raman de différentes couches minces de SrTiO<sub>3</sub> déposées sur MgO (100) en fonction de la température de dépôt.**



Les spectres montrent l'apparition progressive des modes Raman de premier ordre TO2, TO4 et LO4 dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température de dépôt.

Les modes de premier ordre observés dans le spectre dépendent fortement de l'épaisseur des couches. *Xue Wei et al.* [179] ont montré que les modes Raman de premier ordre sont beaucoup plus intenses dans des couches d'épaisseur inférieure à 100 nm. La présence de ces modes dans les spectres Raman est une indication de la brisure de la centrosymétrie de la maille SrTiO<sub>3</sub>. Cet

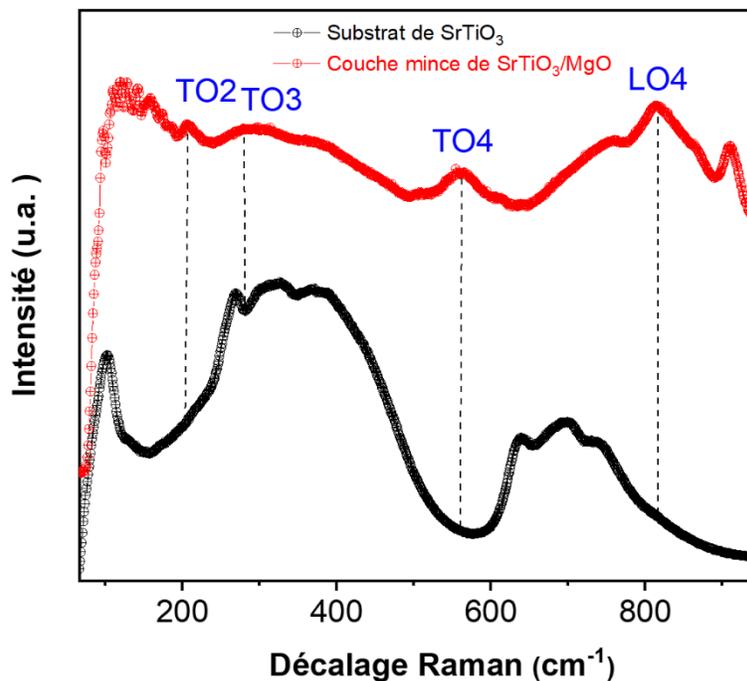
---

effet a été déjà observé sur des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> déposées par PLD et a été attribué à la présence de lacunes d'oxygène ou la formation de moments dipolaires associée aux joints de grains polaires dans les échantillons polycristallins ou texturés.[30, 180] Dans notre étude, nos échantillons sont épitaxiés et orientés selon une seule direction (single-cristalline films) sur MgO (100), par conséquent nous n'avons aucun effet lié aux joints de grains. Dans nos systèmes, le changement de symétrie dans la structure cubique est dû à la présence du désaccord de maille entre le SrTiO<sub>3</sub> et le MgO (100) qui est de l'ordre de 7,9 %. La couche de SrTiO<sub>3</sub> commence à relaxer les contraintes mécaniques d'une manière inélastique (c'est-à-dire par déplacements des positions d'équilibres des atomes/ion) par dislocations, mais la relaxation n'est pas complétée pour une épaisseur de 15 nm. Nous faisons donc face à la coexistence de défauts cristallins en grande densité (la distance d'équilibre des dislocations pour ce désaccord de maille étant 5 nm) avec la présence de contraintes élastiques résiduelles qui peuvent également entraîner la distorsion de mailles de SrTiO<sub>3</sub>. Nous pensons que la présence des contraintes non homogènes est la raison principale des distorsions, car les contraintes uni- et biaxiales uniformes ne permettent pas de briser la centrosymétrie de la structure cubique.[180, 181]

Nous avons par la suite focalisé nos mesures sur les échantillons déposés à 650 °C en raison de la forte cristallinité de la structure et la présence nette des modes de premier ordre par rapport aux autres dépôts. Afin de maximiser l'intensité du signal Raman et pour obtenir des modes beaucoup plus intenses, nous avons doublé le temps d'intégration de la mesure par spectre. Une amélioration importante du rapport signal sur bruit des modes de premier ordre est observée après l'intégration du signal pour 120 minutes comme le montre la [figure 69](#). Nous avons noté une augmentation significative de l'intensité des modes de premier ordre en comparaison avec le spectre mesuré sur le dépôt à 650 °C pendant un temps d'intégration d'une heure ([figure 69](#)). Les pics assignés aux modes de deuxième ordre sont positionnés à 340 et 738 cm<sup>-1</sup> et le mode silencieux TO3 à 278 cm<sup>-1</sup> tandis que les nouveaux modes Raman de premier ordre sont positionnés à 89,7 cm<sup>-1</sup>; 171.5 cm<sup>-1</sup>; 541 cm<sup>-1</sup> et 798,6 cm<sup>-1</sup> comme le montre le **tableau 10**. Les positions des modes identifiés montrent que les résultats Raman obtenus sont en bon accord avec les deux références de la littérature citées dans le tableau ci-dessous. Le décalage des pics observé vers des fréquences plus élevées est dû principalement à la différence de nature des systèmes mesurés, mais aussi à la présence des gradients de contrainte.

Commençons par l'apparition du mode TO1 vers  $90\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre, qui est un mode mou de basse fréquence. Ce mode indique une diminution locale de la centrosymétrie du cristal due à la formation de nanorégions polaires dans la couche.[182, 183] La forte activité de modes TO2 ( $172\text{ cm}^{-1}$ ) et TO4 ( $540\text{ cm}^{-1}$ ) confirme la brisure de la symétrie de  $\text{SrTiO}_3$ . L'apparition du mode TO2 dans le spectre Raman de  $\text{SrTiO}_3$  est due principalement au mouvement des atomes de strontium en opposition par rapport à l'octaèdre d'oxygène alors que l'apparition du mode de vibration de premier ordre TO4 vers  $540\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des octaèdres d'oxygènes.[13] Ces distorsions engendrent l'augmentation de l'ordre polaire dans la phase paraélectrique.[184]

**Figure 69 : Le spectre en noir est la signature Raman du  $\text{SrTiO}_3$  (100) massif et le spectre en rouge est le spectre Raman de la couche mince de  $\text{SrTiO}_3$  à  $650\text{ °C}$  mesuré après une intégration de 120 minutes.**



**Le spectre montre l'apparition de modes à basse fréquences comme le mode TO1 vers  $89.7\text{ cm}^{-1}$  et des modes Raman à hautes fréquences de premier ordre TO2, TO4 et LO4.**

En se basant sur des études reportées dans la littérature, l'apparition du mode LO4 à  $800\text{ cm}^{-1}$  est une confirmation d'une distorsion importante des octaèdres d'oxygène  $\text{TiO}_6$ . La présence de ses modes Raman de premier ordre confirme la naissance d'une polarisation locale dans certaines régions de la couche de  $\text{SrTiO}_3$ . En plus des modes de premier ordre que nous avons détecté dans

le spectre de SrTiO<sub>3</sub>, nous pouvons constater la présence vers 275 cm<sup>-1</sup> du mode TO3 (F<sub>2u</sub>) normalement silencieux en Raman. La présence de ce mode indique la brisure du centre d'inversion dans la couche mince. Des études antérieures ont montré que l'activation du TO3 dans les couches minces est due à une importante distorsion structurale étendue sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde du photon. Les mesures Raman obtenues confirment la présence des nanorégions polaires qui engendrent l'augmentation de l'intensité des modes polaires TO2 et TO4 en raison de la présence de gradients de contrainte.[35]

**Tableau 10 : Fréquences Raman mesurées dans la structure cubique de SrTiO<sub>3</sub> en couche mince en comparaison avec des mesures reportées dans la littérature.**

Position Raman (cette étude) (cm <sup>-1</sup> )	Position Raman <sup>[29]</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Position Raman <sup>[182]</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie
89.7	90	79	TO1 : E
171.5	170	176	TO2 : E
278	264	267	TO3 : A
541	545	545	TO4 : E
798.6	---	795	LO4 : A

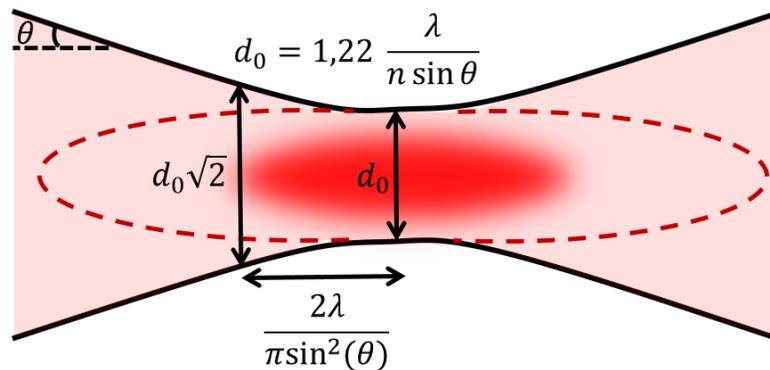
## 6.6 Conclusion

- Nous avons pu détecter les modes du premier ordre dans les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> synthétisées au cours de cette étude. Les nouveaux modes de vibration observés montrent la brisure locale de la symétrie cubique dans le SrTiO<sub>3</sub> en raison de l'apparition des distorsions. Ces distorsions sont dues à la présence de gradients de contrainte dans les couches minces, fortement associées à la grande densité de dislocations. Les domaines non centrosymétriques ont permis l'apparition des modes polaires TO2 et TO4 qui sont attribués à l'existence d'un ordre polaire dans le SrTiO<sub>3</sub>.

## Chapitre 7 : Étude par spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe des nouveaux modes détectés dans le titanate de strontium nanostructurée

L'étude des couches minces de  $\text{SrTiO}_3$  par la spectroscopie Raman conventionnelle est limitée par deux paramètres importants : **1)** le volume de la tâche focale qui détermine la résolution latérale le long de l'axe optique pour un médium transparent (Figure 70) et **2)** la faible efficacité de la diffusion (les sections efficaces de diffusion Raman sont typiquement d'environ  $10^{-29}$  à  $10^{-33}$   $\text{m}^2$ ). Pour un objectif avec une ouverture numérique (O.N.) de 0,7, une couche de 15 nm d'épaisseur n'occupe qu'approximativement 2% du volume focale et de sorte que la mesure du spectre Raman avec un rapport signal sur bruit suffisant prend environ une heure, ce qui est un temps d'acquisition déjà assez important.

Figure 70 : Volume focal d'un système optique.



L'étude de couches encore plus minces sera plus difficile et nécessite p. ex. l'utilisation du Raman résonant dans des conditions d'absorption ce qui change pourtant les règles de sélection comme pour le cas de 2 nm de  $\text{BaTiO}_3$  sur  $\text{SrTiO}_3$  [185]. En raison de la faible quantité de matière analysée, il sera problématique d'obtenir un spectre Raman avec des modes bien visibles, la transmission de la lumière étant beaucoup plus importante que la diffusion. La spectroscopie Raman pour l'analyse des couches ultraminces de  $\text{SrTiO}_3$  paraît dans ce cas inadaptée. Le fort intérêt pour les nanomatériaux en raison de leurs multiples applications technologiques nécessite des systèmes de détection à la fois très sensibles et dotés d'une résolution spatiale élevée, idéalement aussi sensible pour les surfaces. L'analyse vibrationnelle des couches minces et

---

ultramincines par la spectroscopie Raman confocale pour la détermination des modes associés à des changements de phase, à une distorsion ou à la présence de faible déformation sera donc très difficile, voire même impossible dans les systèmes nanométriques. Les exigences liées à l'étude des systèmes nanométriques imposent l'augmentation de l'intensité du signal de diffusion Raman associé à des résolutions spatiales nanométriques.

Pour obtenir des informations sur les modes phononiques des couches déposées de SrTiO<sub>3</sub> et comprendre les propriétés optiques de notre système, nous avons réalisé une étude par spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS). C'est une méthode de caractérisation basée sur l'exaltation et le confinement du champ électromagnétique par une résonance d'un plasmon de surface localisée sur une pointe en métal noble (de l'or dans notre cas) et qui a démontré un potentiel énorme pour la caractérisation chimique de nanostructures et des molécules. La méthode fonctionne particulièrement bien sur des surfaces métalliques [186, 187] mais elle a récemment aussi démontré le potentiel de révéler des informations pertinentes sur des surfaces diélectriques, bien que assez souvent, d'une manière indirecte [188, 189]. Le TERS est une technique de champ proche optique qui repose sur l'exaltation de l'intensité du signal Raman par une pointe en métal noble agissant comme une nanoantenne. L'intérêt d'étudier les couches et les nanostructures de SrTiO<sub>3</sub> par la technique TERS est d'avoir une augmentation significative du signal Raman. Les mesures en champs proches pourraient nous permettre ainsi d'amplifier les signaux des modes de vibrations sensibles à toutes déformations et distorsions de la maille de SrTiO<sub>3</sub> et donc avoir une meilleure compréhension de l'évolution de l'ordre polaire de la structure cristalline ce qui facilite l'interprétation du changement des propriétés physiques de SrTiO<sub>3</sub> en couche mince et ultramince. Il devrait dès lors être possible aussi d'établir une corrélation entre les phonons et la morphologie de la couche.

## **7.1 La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS)**

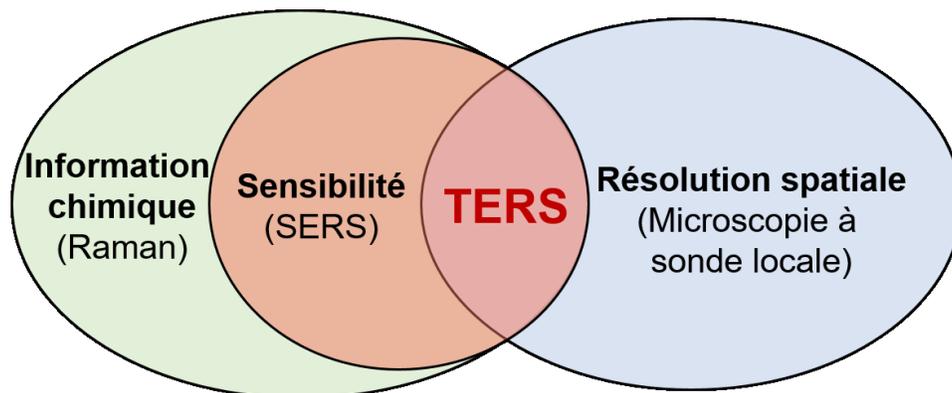
La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe est une technique non destructive de microscopie optique en « champ proche » qui a rapidement évolué pour être considérée comme une méthode de choix pour la caractérisation des systèmes nanométriques et des molécules isolées en raison de sa capacité à dépasser la limite de diffraction. Cette méthode combine les avantages de l'analyse chimique par la spectroscopie Raman confocale, la haute sensibilité de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface et la résolution spatiale nanométrique de la

microscopie à sonde locale telle que l'AFM ou le STM comme l'illustre la [figure 71](#). [190] Un autre avantage du TERS est la possibilité de corrélérer directement la géométrie de la surface aux spectres Raman par l'intermédiaire de cartographie à haute résolution.

Le concept du TERS a été proposé pour la première fois par *Wessel* en 1985. [191] Tandis que la première démonstration expérimentale du fonctionnement de cette méthode spectroscopique a été réalisée en 2000. [192, 193] Depuis, la compréhension de la théorie complexe des effets d'amplification TERS et son application ont rapidement évolué pour qu'il soit considéré parmi les techniques les plus adéquates d'analyse vibrationnelle ultrasensible associée à une haute résolution spatiale, typiquement de 10 jusqu'à 1 nm.

Dans les dernières années, le TERS a été employé pour des études multiples dans des domaines d'applications aussi variées que la biologie, la médecine, la catalyse, la détection de molécule et nanostructure isolée, l'étude du graphène et les nanotubes de carbone et la science de surface. [190, 194] Ces études TERS ont permis une meilleure identification des défauts, du changement structural et de conformation, de détermination du nombre de couches, de l'identification des différents constituants, de l'orientation moléculaire et de l'activité catalytique de surface. [194] Plusieurs matériaux inorganiques tels que le Si, [195] le GaN, [196] le SiGe, [197] le SnO<sub>2</sub> [198] ont été aussi étudiés par la spectroscopie TERS en relation avec différents effets physiques comme par exemple l'effet de présence contrainte sur l'évolution des propriétés vibrationnelles et l'ordre polaire. Néanmoins, les oxydes pérovskites en couche mince et ultramince ont été beaucoup moins étudiés par cette technique. [199, 200]

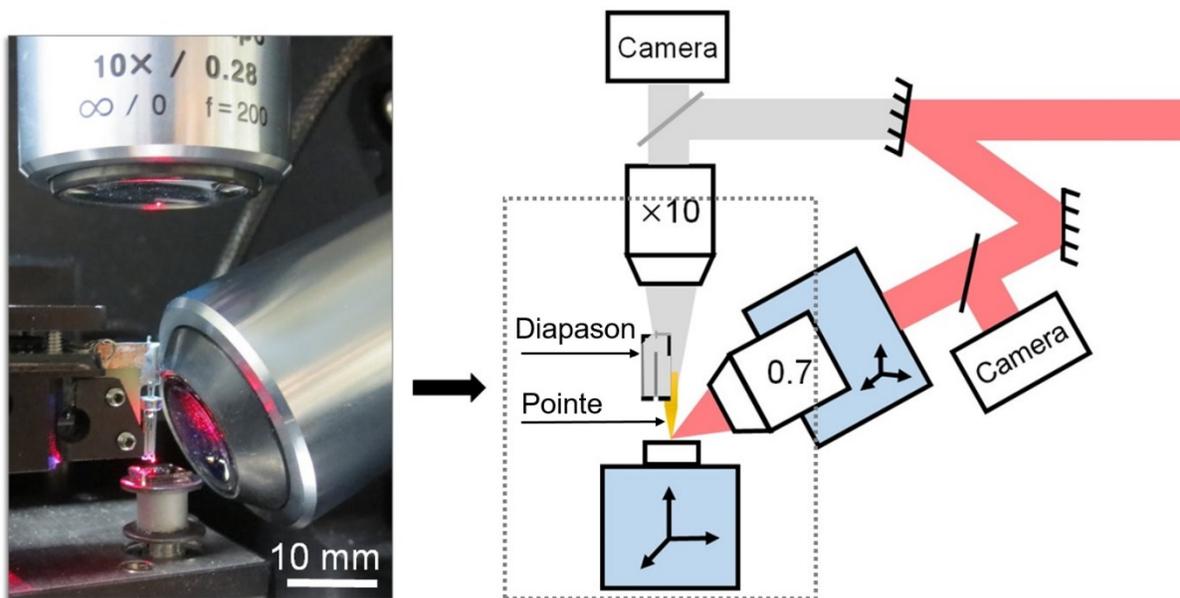
**Figure 71 : Illustration schématique du diagramme de Venn qui présente les avantages de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) par rapport à d'autres instruments spectroscopiques.**



## 7.2 Dispositif expérimental TERS

Les mesures TERS effectuées au cours de cette étude ont été réalisées avec un dispositif optique couplant un microscope à force atomique et un spectromètre Raman. Le système est composé d'un microscope confocal (Omegascope 1000, AIST-NT inc.) équipé d'un spectromètre Raman (Nanofinder 30, Tokyo Instruments inc.) et d'un détecteur CCD (Andor) à refroidissement thermoélectrique qui recueille la lumière diffusée par l'échantillon. Un laser hélium néon (He-Ne) de longueur d'onde 632,8 nm (TEM00, polarisation linéaire hors plan) est focalisé sur une pointe en or par un objectif à grande distance de travail (M Plan Apo 100X (O.N : 0,7), Mitutoyo Corporation) qui fait un angle de 65° avec le porte échantillon motorisé (figure 72). La puissance du laser varie entre 10 mW et 10  $\mu$ W selon le filtre de densité neutre employé.

**Figure 72 : Image et représentation schématique de la configuration d'illumination du système TERS.**



À gauche, une photo de la configuration d'illumination par l'objectif latéral dans le système TERS et à droite une illustration schématique détaillée de la focalisation du laser par l'objectif latéral sur la pointe métallique (figure adaptée : Plathier. J (2017). Étude de l'émission optique des pointes en or en spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe (Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique, Canada). [201]

---

### 7.2.1 Géométrie d'illumination

Un des grands défis de la spectroscopie TERS est de réussir à augmenter le contraste entre le signal du champ proche et du champ lointain. Le choix de la configuration d'illumination en TERS est l'une des clefs pour avoir un meilleur confinement du champ électrique aux interfaces. Trois principales géométries d'illumination de la pointe sont généralement adoptées pour le TERS : illumination supérieure, illumination inférieure et illumination latérale. [202] Notre système TERS adopte une illumination par un objectif latéral comme le montre la [figure 72](#). Les avantages de ce type d'illumination sont la possibilité de faire des mesures sur les échantillons opaques et d'avoir une projection de la polarisation de la lumière entre la pointe et la surface. Dans cette configuration, le rayonnement laser (632,8 nm) est focalisé par un objectif 100X (*O.N* : 0,7) sur l'apex d'une pointe métallique en faisant un angle de 65°.

### 7.3 Les pointes TERS

La pointe est l'élément central du TERS, car c'est l'antenne qui assure l'amplification et la haute résolution spatiale. Les pointes utilisées sont fabriquées généralement en or ou en argent, en fonction de la longueur d'onde du laser. Une telle pointe est caractérisée par une activité plasmonique lui permettant d'agir comme une nanoantenne sur laquelle le laser est focalisé pour exciter un plasmon de surface localisée à son apex. [203, 204] Par rapport à l'argent, l'or est chimiquement beaucoup plus stable et il est donc possible de fabriquer plusieurs pointes sans risque d'oxydation ou de contamination de surface. Par contre, l'exaltation du champ par une pointe en or est moins élevée que celle avec une pointe en argent. Toutefois, l'argent est connu pour être sujet à l'oxydation dans les conditions ambiantes ce qui peut engendrer la présence de contaminations à la surface de la pointe (particulièrement les composés carbonés), la déformation de son apex, l'augmentation de la rugosité de surface, la diminution de la durée de vie opérationnelle, des difficultés de manipulation, etc. Tous ces effets sont problématiques pour obtenir un signal TERS stable et reproductible. [205, 206]

#### 7.3.1 Fabrication et Structure des pointes

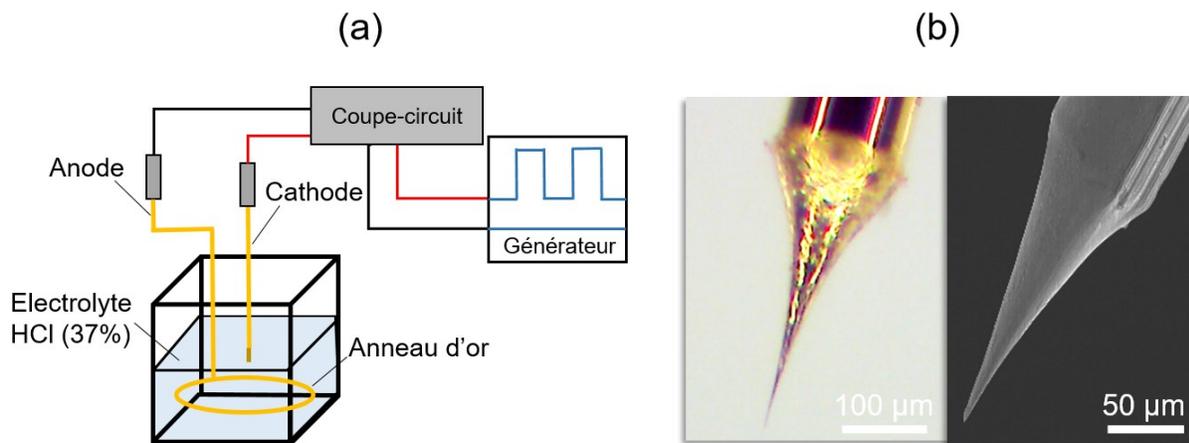
De nombreuses méthodes sont utilisées pour la fabrication des pointes TERS mais la reproductibilité et la performance restent toujours un défi. Dans notre étude, les expériences

TERS ont été réalisées avec des pointes en or pour des raisons précédemment expliquées. Le processus de fabrication de ces pointes est de type électrochimique ce qui assure un contrôle précis de leur structure associé à une bonne rapidité et simplicité.[207]

Trois paramètres géométriques sont importants pour la réalisation d'une pointe active en TERS: la forme de l'apex, le rayon de courbure et l'angle d'ouverture. La méthode de gravure de pointes en or adoptée dans cette étude a été développée par deux anciens doctorants de l'équipe : Julien Plathier et Mischa Nicklaus.[208]

Le principe de la gravure est basé sur l'application d'un potentiel électrique pulsé entre une anode formée d'un fil d'or pur (*GoodFellow*, 99.999%) de 7 mm de longueur, immergée dans une solution électrolyte d'acide hydrochlorique (*Sigma Aldrich*, 37 %), et une cathode formée d'un anneau d'or pur (*GoodFellow*, 99.999%), immergée d'un millimètre dans la solution électrolyte (figure 73 (a)).

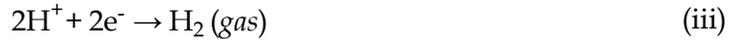
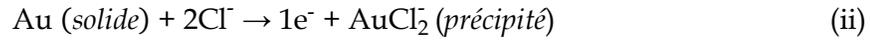
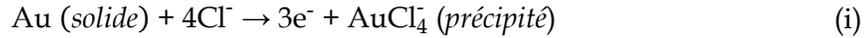
**Figure 73 : Représentation schématique du système de gravure et images d'une pointe TERS fabriquée.**



(a) Représentation schématique de la configuration instrumentale du système de gravure des pointes en or pour les mesures TERS (figure adaptée : Plathier. J (2017). Étude de l'émission optique des pointes en or en spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe (Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique, Canada),[201] (b) à gauche une image prise par un microscope optique du résultat final de la gravure du fil en or, à droite une image prise par un microscope électronique à balayage (MEB) d'une pointe en or après la gravure électrochimique. On note l'homogénéité de la gravure et la faible rugosité de surface.

---

Les réactions mises en jeu à l'anode pendant la gravure de l'or sont les suivantes :



La gravure des pointes a été réalisée en utilisant une installation équipée d'un coupe circuit et d'un générateur de tension pulsée, permettant le contrôle précis de la longueur et de forme de la pointe (figure 73 (b)) et donc de ses propriétés plasmonique et optique.[208]

#### 7.4 Mécanisme d'amplification du TERS

Le mécanisme d'exaltation ou d'amplification du signal TERS est basé sur des effets électromagnétiques et chimiques. [209]

**L'effet électromagnétique :** c'est un effet de résonance plasmonique (déplacement collectif de charges électriques à la surface du métal). Il résulte de la forte amplification locale du champ électrique à l'apex de la pointe suite à la résonance localisée des plasmons de surface (pour Localized Surface Plasmons Resonance (LSPR)). Les zones de champ fortement exaltées sont communément appelées « points chauds ». C'est leur forte localisation à l'apex de la pointe qui donne au TERS sa résolution spatiale nanométrique. C'est un mécanisme de résonance, il dépend de la longueur d'onde du rayonnement, de l'index de réfraction du milieu et de la nature de la pointe.

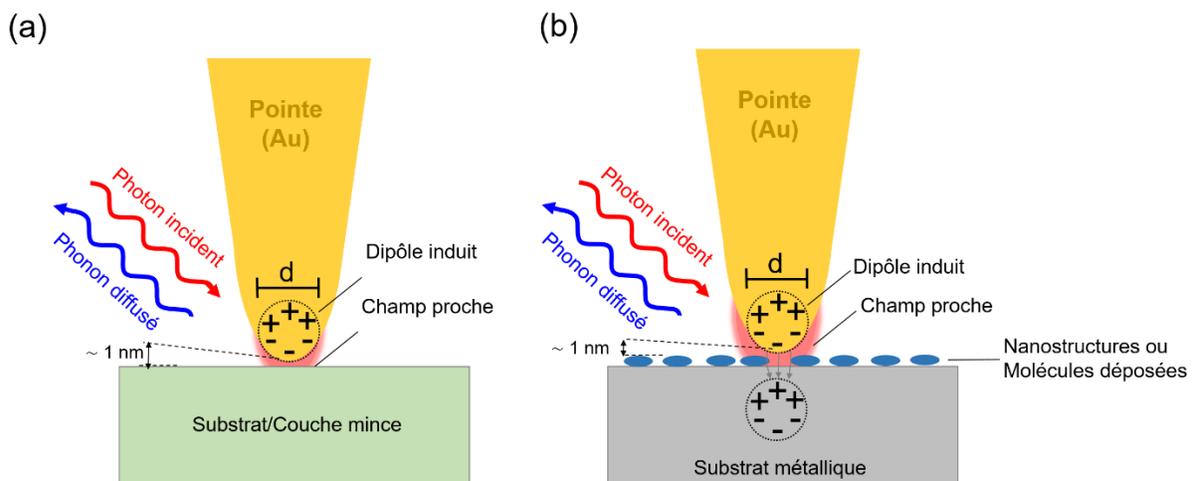
**L'effet chimique :** il résulte de l'interaction de nature chimique entre la surface métallique de la pointe et l'échantillon analysé. Cette interaction mène à un transfert de charge entre le métal et la nanostructure ou la molécule sondée. Par conséquent, le tenseur de polarisabilité Raman de celle-ci peut être modifié suite à la modification dans la distribution du nuage électronique. C'est un mécanisme complexe, encore largement mal quantifié, mais qui peut être contrôlé par la nature de la rétroaction du microscope à force atomique. Comme l'effet chimique nécessite un contact direct entre la pointe et l'échantillon, les modes de rétroaction sans contact (comme le mode de cisaillement du diapason dans notre étude) évitent des ambiguïtés induites par cet effet au prix d'une amplification inférieure. Ceci dit, les distances à l'échelle nanométriques restent

intrinsèquement susceptibles à des vibrations extérieures de sorte qu'un contact sporadique non intentionné peut difficilement être exclu avec certitude.

#### 7.4.1 Exaltation en champ proche

En TERS, l'utilisation des pointes nanométriques en métaux nobles tel que l'or et l'argent permet d'avoir une large gamme d'amplification électromagnétique dans le visible. Sous l'action du champ électrique du faisceau laser incident, les électrons se déplacent collectivement le long de l'axe de la pointe avec la même fréquence que celle de l'onde incidente. En général, la polarisation est selon l'axe de la pointe. Un dipôle électrique est alors généré à l'apex de la pointe, conduisant lui-même à un champ exalté fortement localisé comme présenté dans la [figure 74 \(a\)](#). [210] L'intensité de ce champ électromagnétique peut significativement être plus importante si la contribution de l'amplification ne vient pas juste de la pointe elle-même du substrat métallique sur lequel l'échantillon est déposé (voir la [figure 74 \(b\)](#)). Dans cette configuration, on parle de « Gap TERS ». Ce mode est intéressant pour les couches ultraminces de 1 à 3 nm ainsi que pour les échantillons biologiques ou les nano-objets individuels, car il assure une amplification électromagnétique très importante en comparaison du TERS standard par la génération d'un dimer virtuel.

**Figure 74 : Représentation schématique du processus de formation du champ électromagnétique confiné et amplifié à l'interstice entre la pointe et l'échantillon mesuré.**



**(a) Dans le cas dans substrat ou une couche mince (diélectrique), (b) un substrat métallique (gap TERS).**

Selon plusieurs estimations, l'effet électromagnétique est responsable d'une exaltation du signal pouvant atteindre jusqu'à un facteur de  $10^{10}$ . Cette valeur dépend fortement de plusieurs paramètres, tels que la longueur d'onde d'excitation, la structure (la taille, la forme) et le matériau de la pointe ainsi que de la distance entre la pointe et le substrat. La distance entre la pointe et le substrat est contrôlée par rétroaction (fréquence) pour être toujours de 1 à 2 nm favorisant ainsi un fort couplage du champ électromagnétique entre le substrat métallique et la pointe. Cet effet permet le confinement du champ à l'apex de la pointe TERS. Le champ électromagnétique confiné peut être employé pour amplifier le signal Raman mais aussi pour l'absorption infrarouge ou la fluorescence.[211] Un point intéressant aussi des cartographies TERS et qu'en plus de l'information de diffusion Raman, le mode de fonctionnement du dispositif fait que la topographie de la surface est toujours mesurée pendant l'acquisition. On obtient donc au final toujours au moins deux images : une cartographie Raman et la topographie (type AFM).

#### 7.4.2 Facteur d'exaltation (FE)

L'un des paramètres les plus importants en TERS est le facteur d'exaltation électromagnétique. On considère généralement que l'exaltation est dominée par la contribution électromagnétique [212], car la contribution chimique étant difficile à quantifier. L'exaltation du champ électromagnétique peut s'exprimer comme suit :

$$g = E_{Pointe}/E_0 \quad (7.1)$$

Où  $E_{Pointe}$  et  $E_0$  sont le champ électrique exalté, localisé à l'apex de la pointe et l'intensité du champ électromagnétique incident, respectivement. Le mécanisme de diffusion Raman met en jeu l'intensité de l'excitation électromagnétique, proportionnelle au carré du champ électrique incident, et l'intensité de l'onde diffusée, l'amplification ayant lieu au cours de ces deux phénomènes. Au final l'amplification globale du signal TERS peut donc s'écrire:

$$F_{TERS}(EM) = g_{Laser}^2 \times g_{Raman}^2 \quad (7.2)$$

L'exaltation du champ électromagnétique dépend de la fréquence, des longueurs d'onde du rayonnement incident et diffusé. Si le décalage Raman n'est pas très large, on peut alors assumer que l'exaltation du champ électromagnétique du laser et la diffusion Raman est pratiquement identique. Dans ce cas le facteur d'exaltation peut s'écrire :[190]

$$F_{TERS}(EM) = g_{Laser}^2 \times g_{Raman}^2 \approx g^4 \quad (7.3)$$

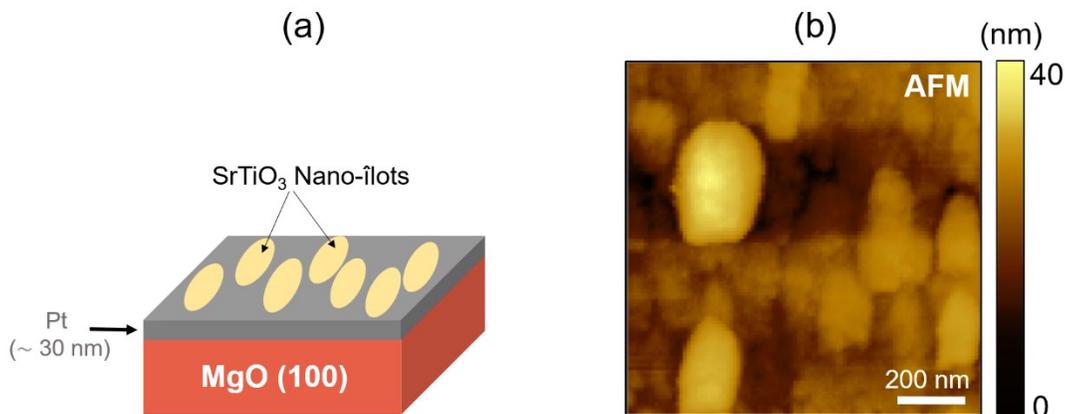
Une amplification du champ électrique d'un facteur de 10 donnera alors une augmentation du signal par un facteur de 10 000. Pour une analyse plus approfondie des facteurs d'amplifications, il faut également considérer le rapport entre le volume confocal et le volume assujéti à l'effet de champ proche.

## 7.5 Étude de la diffusion Raman de SrTiO<sub>3</sub> en champ lointain

### 7.5.1 Nanostructuration de surface

Avec l'intention de nous donner une meilleure amplification du champ proche par effet « Gap TERS », nous avons synthétisé des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> sur des substrats de MgO platinisés par la méthode de pulvérisation cathodique radiofréquence (figure 75).

**Figure 75 : Schéma illustratif du système étudié et image AFM du dépôt de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> sur le substrat de MgO platinisée.**



**(a) Schéma représentatif du système SrTiO<sub>3</sub>/Pt/MgO (100) étudié par TERS. (b) Topographie AFM (0.5 × 0.5 μm<sup>2</sup>) de l'échantillon étudié qui démontre la formation de nano-îlots de forme ellipsoïdale.**

Les dépôts ont été effectués dans les conditions de synthèse optimisées de SrTiO<sub>3</sub> présentées dans le chapitre 5. Le dépôt de la couche de platine (Pt) sur le MgO (100) a été réalisé à température ambiante (figure 75 (a)), pendant une durée de 3 minutes, en utilisant une puissance 10 ou 20 W

---

et une pression de dépôt de l'ordre de 5 mTorr dans une atmosphère d'argon (100 %). Dans ces conditions, il n'y a pas de croissance épitaxiale du platine, la couche est alors polycristalline.<sup>1</sup> La topographie AFM d'un échantillon SrTiO<sub>3</sub>/Pt/MgO (100) synthétisé est présentée dans la [figure 75 \(b\)](#). L'image morphologique montre la formation de nano-îlots de formes ellipsoïdales de 250 nm de diamètre.

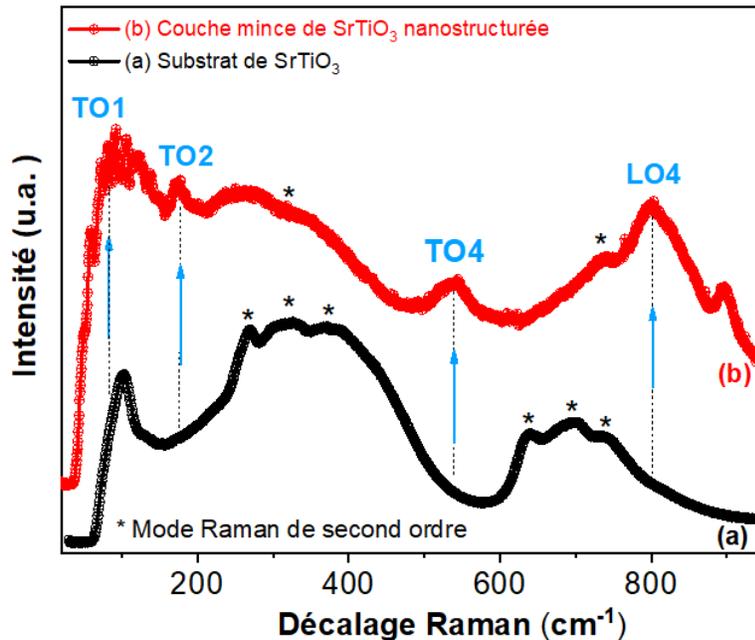
### 7.5.2 Signature Raman en champ lointain de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>

Afin d'avoir une meilleure idée sur l'intérêt de l'utilisation du TERS dans l'étude des modes de vibration de SrTiO<sub>3</sub>, nous avons tout d'abord commencé par mesurer le spectre Raman par la spectroscopie Raman confocal pour pouvoir le comparer dans un deuxième temps avec le spectre obtenu en champ proche par la spectroscopie TERS. Le spectre Raman acquis sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> a été mesuré après un temps d'acquisition de 120 minutes est présenté dans la [figure 76](#). La [figure 76](#) présente les spectres Raman obtenus sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> et celui d'un SrTiO<sub>3</sub> massif. Le spectre Raman (b) obtenu sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> montre l'apparition des nouveaux modes Raman par rapport au spectre de référence du substrat de SrTiO<sub>3</sub> ([figure 76](#)). Nous pouvons constater la présence des pics Raman de second ordre indiqués par des étoiles en noir sur le spectre, mais en plus, nous pouvons observer l'apparition des modes du premier ordre de SrTiO<sub>3</sub> : TO1, TO2, TO4 et LO4 ainsi que le mode silencieux TO3. Par rapport aux spectres de la [figure 69](#), nous notons une augmentation significative du mode TO2. La [figure 77](#) montre la déconvolution des pics Raman basse fréquence du spectre (b) de la [figure 76](#). Le spectre indique la détection de plusieurs modes assignés à des combinaisons des phonons de deuxième ordre dans le SrTiO<sub>3</sub>. La présence du mode mou TO1 est le signe de nanorégions polaires et localisées induites par l'instabilité de la structure cubique. L'apparition de mode du premier ordre TO2 est associée aux vibrations de déformation des liaisons (O-Sr-O). Le pic TO2 montre une faible asymétrie qui est attribuée à la présence d'une distorsion au niveau des octaèdres TiO<sub>6</sub> de la structure cubique de SrTiO<sub>3</sub>. [213]

---

<sup>1</sup> Des dépôts avec l'or comme support ont également été effectués et restent encore à analyser. La croissance de couches de Pt (100) hétéroépitaxiales sur le MgO (100) est prévue.

Figure 76 : Signature Raman des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> par rapport à celle du SrTiO<sub>3</sub> massif.



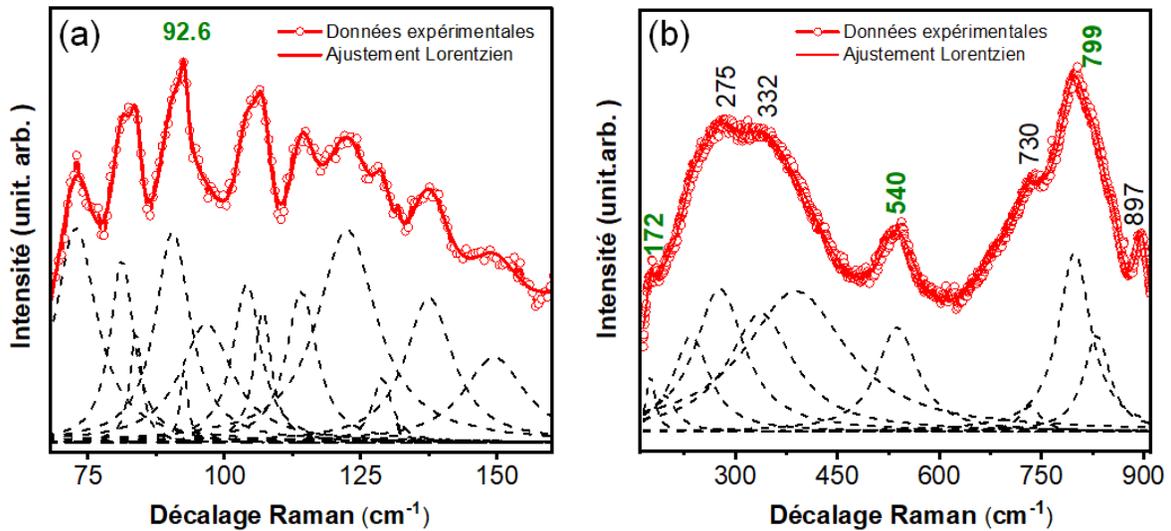
(a) la signature Raman du substrat de référence de SrTiO<sub>3</sub> (100) et (b) le spectre en rouge est le spectre Raman acquis sur l'échantillon de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> déposée sur le substrat de MgO platinisé mesurée après une intégration de 120 minutes. Le spectre montre l'apparition de modes de premier ordre TO1, TO2, TO4 et LO4<sup>2</sup> due à la brisure de la centrosymétrie dans la structure SrTiO<sub>3</sub>.

De même la présence du mode TO4 assignée aux vibrations de déformation des liaisons Ti-O-Ti indique une forte augmentation du volume des régions polarisées dans la couche nanostructurée en raison des instabilités des octaèdres d'oxygène TiO<sub>6</sub> (figure 77 (b)). L'activité du mode LO4 qui est liée aux vibrations d'élongation des liaisons Ti-O est une troisième confirmation de la distorsion des octaèdres d'oxygène TiO<sub>6</sub> des structures cubique de SrTiO<sub>3</sub>. [13] Nous pensons que ces distorsions sont localisées à proximité des zones qui présentent des dislocations. Nous avons aussi détecté l'activation du mode silencieux LO3 (A<sub>2u</sub>) à 275 cm<sup>-1</sup> qui correspond au mode

<sup>2</sup> Pour associer les modes TO1, TO2, TO3 et LO4 qui ne décrivent que la géométrie de l'expérience à des représentations irréductibles, la prochaine étape consisterait à faire des mesures de rapport de dépolarisation afin de monter au tenseur de polarisabilité. Étant donné la faible intensité du signal Raman en champ lointain, l'utilisation d'un analyseur dans le canal de détection n'était pas possible. Pour les expériences de champ proche, la définition même du rapport de dépolarisation n'est pas applicable à cause de la nature du champ proche qui est dépolarisé par la pointe. C'est pour cette raison que nous nous sommes fiés directement aux simulations numériques des modes Raman.

vibrationnel de déformation des liaisons O-Sr-O.[214] Le signal de ce pic n'est pas très intense, mais sa présence montre elle aussi la diminution de la symétrie des structures cubiques de SrTiO<sub>3</sub>. En plus des modes de premier ordre, le spectre Raman de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> montre la présence des modes Raman de second ordre vers 240 cm<sup>-1</sup> ; 335 cm<sup>-1</sup> ; 725 cm<sup>-1</sup> et 905 cm<sup>-1</sup>.[215]

**Figure 77 : Distribution Lorentzienne et déconvolution des pics Raman de premier ordre.**



**(a) Distribution Lorentzienne et déconvolution des pics Raman des modes phononiques de basses fréquences, (b) Distribution Lorentzienne et déconvolution des pics Raman de hautes fréquences mesurés dans les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>.**

## 7.6 Étude de la brisure de la symétrie de SrTiO<sub>3</sub>

### 7.6.1 Méthodologie

L'analyse de la brisure de la symétrie (groupe de point) dans l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub> a été réalisée en utilisant la microscopie de génération de seconde harmonique (GSH) au sein du laboratoire du professeur Légaré à l'INRS-EMT avec une longueur d'onde d'excitation de 810 nm et une durée d'impulsion de 150 fs. Cette méthode permet d'établir un critère qualitatif de la non-centrosymétrie dans les matériaux. Plus spécifiquement, l'observation d'un signal GSH dans notre échantillon, aussi faible qu'il soit, est une preuve directe de la non-centrosymétrie d'une certaine fraction volumique de SrTiO<sub>3</sub>. Le signal GSH consiste à la conversion d'un rayonnement

laser intense impulsionnelle de fréquence  $\omega$ , en son harmonique à  $2\omega$ , par la diffusion de 2 photons à  $\omega$  en un seul photon à  $2\omega$ . L'interaction de ces trois photons est décrite par un tenseur de troisième ordre, qui requiert la non-centrosymétrie du matériau comme le montre la formule suivante :

$$P(t) = \sum_{i=1}^{\infty} P^{(i)} = \epsilon_0 \sum_{i=1}^{\infty} \chi^{(i)} E(t)^{(i)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t)^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots \quad (7.4)$$

De sorte que quand :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (7.5)$$

$$E^2(t) = 1/2 E_0^2 (1 + \cos(2\omega t)) \quad (7.6)$$

ce qui représente une oscillation à double fréquence.

où,

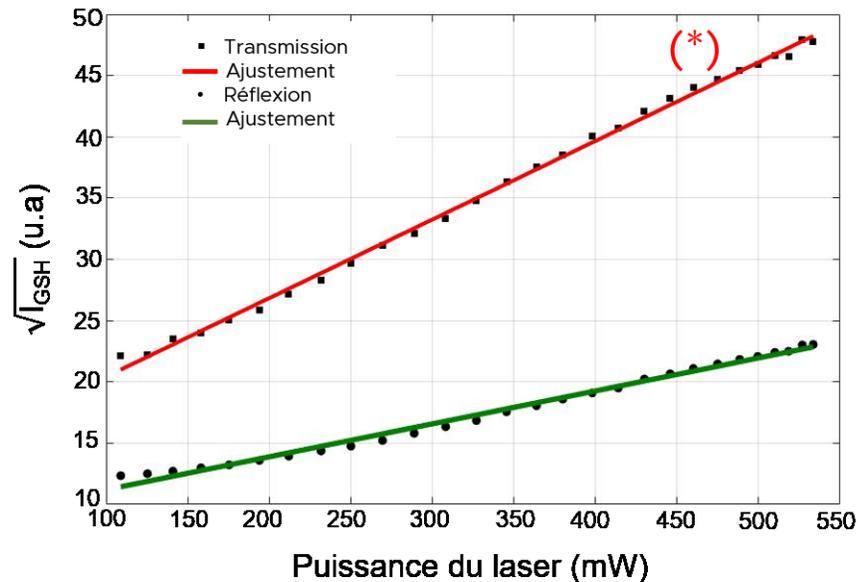
- $P(t)$**  : la polarisation diélectrique (C/m<sup>2</sup>)
- $E(t)$**  : le champ électrique (V/m)
- $\epsilon_0$**  : la constante de permittivité du vide
- $\chi^{(i)}$**  : la susceptibilité diélectrique d'ordre  $i$
- $i+1$**  : ordre du tenseur, les tenseurs de rang impair n'existent que dans les matériaux sans centrosymétrie

### 7.6.2 Détection du signal GSH dans le SrTiO<sub>3</sub>

L'émission d'un signal GSH dépend principalement de la classe du cristal i.e. la symétrie de pointe. Dans notre cas, nous avons pu montrer par la spectroscopie Raman confocale que la détection de nouveaux modes Raman de premier ordre est associée à une brisure de la symétrie de SrTiO<sub>3</sub>. Il est important de souligner qu'un cristal peut être actif en Raman et silencieux en GSH comme p. ex. le silicium. L'apparition d'un mode Raman de premier ordre n'implique pas nécessairement une modification de la symétrie de pointe. L'étude du signal GSH permet pourtant de vérifier si la brisure de la symétrie observée par effet Raman est associée à une réduction de la symétrie de pointe. Une activation du signal GSH dans ce cas est une confirmation

de la brisure de la centrosymétrie de la maille. La [figure 78](#) montre la racine carrée de l'intensité GSH mesurée à température ambiante sur l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub> dans une géométrie de transmission.

**Figure 78 : Signal GSH détecté dans l'échantillon de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> à température ambiante.**



Dépendance de l'intensité GSH mesurée dans l'échantillon de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> avec la puissance incidente pour une excitation du laser à 810 nm selon les géométries de : réflexion (droite verte) et de transmission (droite rouge).

La modélisation linéaire en rouge de la racine carrée de l'intensité GSH en fonction de la puissance du laser montre un excellent accord avec le comportement quadratique attendu, sachant que l'intensité émise est proportionnelle au carré de la polarisation induite. La droite obtenue par ajustement linéaire des données expérimentales GSH en fonction de la puissance d'excitation du laser est une confirmation de la nature de second ordre du SHG. Ce résultat montre la non-centrosymétrie de la maille d'une fraction volumique importante de l'échantillon de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> qui est partiellement à l'origine de l'apparition des modes Raman de premier ordre. Ceci n'exclut pas la possibilité des modes Raman induits par des changements de symétrie du motif i.e. de la cellule primitive. Les mesures de GSH sont non calibrées et donc qualitatives, la quantification de la première susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  n'était pas l'objectif de cette étude.

## 7.7 Étude en champ proche de la diffusion Raman des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>

### 7.7.1 Méthodologie

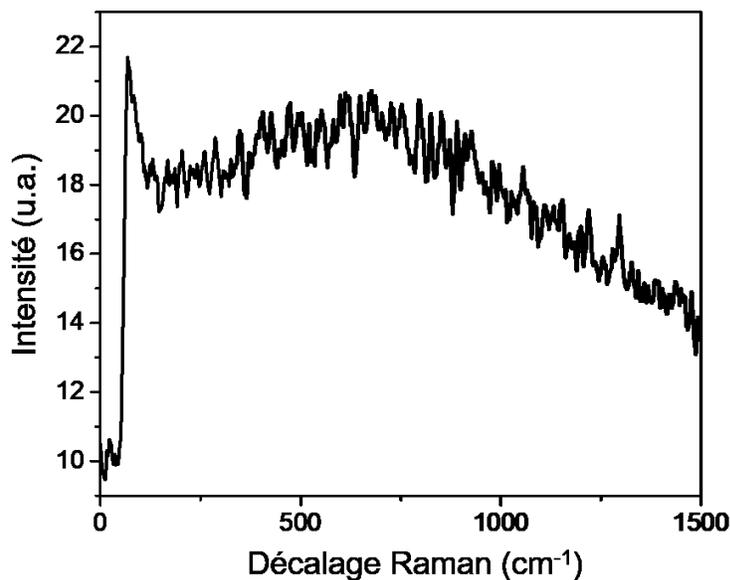
Les mesures en TERS ont été réalisées en utilisant le dispositif expérimental décrit précédemment dans ce chapitre. Les cartographies AFM et TERS ont été effectuées avec des pointes en or fabriquées en utilisant la méthode électrochimique (rayon de courbure : 10-20 nm) elle aussi précédemment décrite. Chaque pointe utilisée est collée à un diapason (*Abrakon Corporation*, AB38T - 32,768 kHz) caractérisée par une fréquence de résonance de 32 768 Hz. L'échantillon a été excité par un rayon laser de longueur d'onde égale à 632,8 nm. Le temps d'acquisition utilisé pour la mesure de spectres varie entre 1 et 20 s.

## 7.8 Analyse de l'amplification des nouveaux modes Raman dans le SrTiO<sub>3</sub>

### 7.8.1 Amplification des modes Raman du premier ordre

Nous remarquons que le spectre Raman en champ lointain observé dans la [figure 79](#) ne montre que le signal caractéristique de la luminescence de la pointe en or, aucun pic Raman lié au SrTiO<sub>3</sub> n'a été observé.

Figure 79: Spectre TERS sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>.



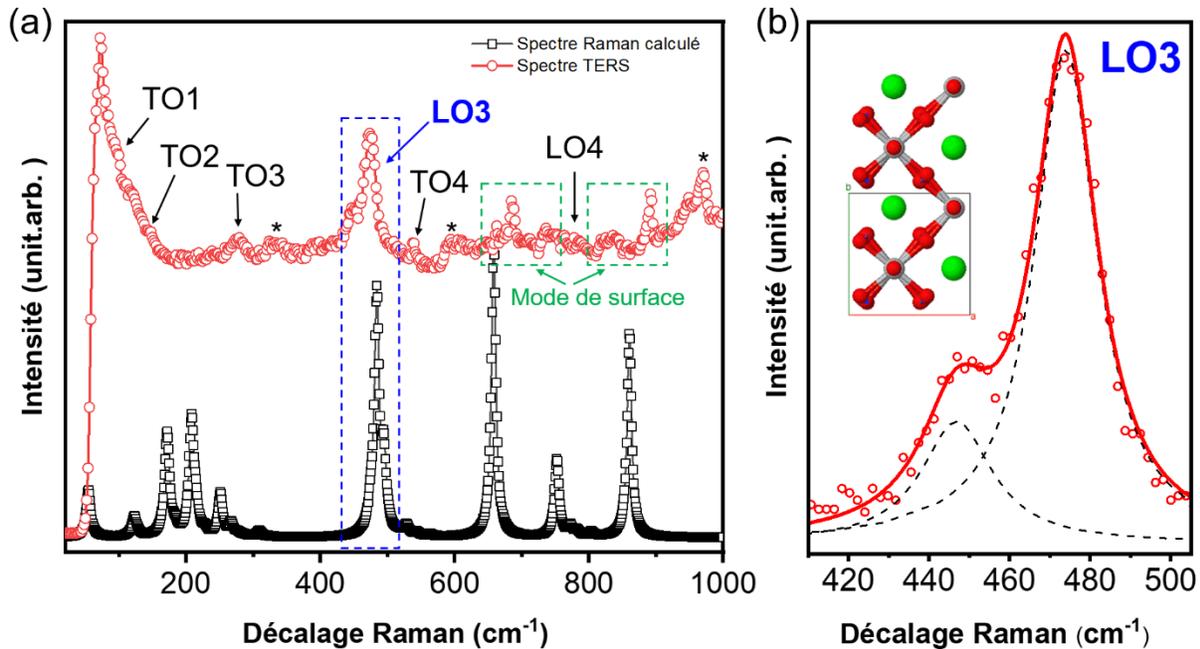
Par contre, nous avons remarqué un changement significatif du spectre Raman obtenu en champ proche en raison de l'amplification de l'intensité du signal des modes Raman de SrTiO<sub>3</sub>, favorisée par la présence de la pointe excitatrice en or (figure 80 (a)). Il est très intéressant de mentionner que le spectre a été obtenu après un temps d'acquisition de 20 s ce qui est très court par rapport au temps d'acquisition nécessaire pour mesurer un spectre en champ lointain. Nous pouvons identifier les modes de premier ordre tel que les TO1 à 97 cm<sup>-1</sup> et TO2 à 174 cm<sup>-1</sup> qui sont partiellement masqués par des pics de basses fréquences, ainsi que le mode TO4 à 545 cm<sup>-1</sup> qui résulte de l'existence d'une polarisabilité interionique entre le strontium et les ions oxygènes voisins. [214, 216] En plus des modes de premier ordre, nous avons détecté la présence du mode TO3 silencieux Raman à 277 cm<sup>-1</sup>. [215]

La réalisation des calculs de fréquences de vibration des modes Raman de premier ordre par le code CRYSTAL14, nous a permis d'obtenir des valeurs approximatives de fréquences de vibration proches de celles mesurées expérimentalement par le système TERS comme le montre le **tableau 11**. Le petit décalage entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est dû à l'utilisation des approximations.

**Tableau 11 : Fréquences des modes de vibration mesurées expérimentalement par le système TERS sur l'échantillon SrTiO<sub>3</sub>/Pt/MgO (100) ainsi que ceux calculés sur une couche de SrTiO<sub>3</sub> par le code CRYSTAL14.**

Fréquences TERS (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences calculées (cm <sup>-1</sup> )	Mode	Vibration	Symétrie
97	97.98	TO1	(D) Ti-O-Ti	E
174	173.15	TO2	(D) Ti-O-Ti (E) Ti-O	E
277	277.21	TO3	(D) O-Ti-O	A
473	475.53	LO3	(D) O-Ti-O (E) Ti-O	A
545	543.63	TO4	(D) Ti-O-Ti (E) Ti-O	E
795	798.43	LO4	(E) Ti-O	A

Figure 80 : Spectre TERS mesuré sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> superposé avec le spectre Raman des modes de premier ordre calculés par le code CRYSTAL14 sur une couche (2.5 nm) de SrTiO<sub>3</sub>.



(a) Spectre TERS acquis sur l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub>/Pt/MgO (100) en utilisant une pointe en or et une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm. Le spectre (rouge) montre l'apparition des modes Raman du premier ordre (marqués par des flèches noir) ainsi que l'amplification d'un mode infrarouge interdit en Raman LO3 (A<sub>2u</sub>) et la détection de nouveaux modes de surface. Le spectre TERS est superposé avec le spectre Raman calculé (noir) par le code CRYSTAL14 sur une couche de SrTiO<sub>3</sub> de 2.5 nm (b) Spectre correspondant au mode infrarouge LO3 (A<sub>2u</sub>) après l'ajustement et la déconvolution du pic par une distribution Lorentzienne.

### 7.8.2 Amplification des modes infrarouge

Mis à part les modes Raman du premier ordre, le spectre de la [figure 80 \(a\)](#) montre un pic supplémentaire très fin et intense à 473 cm<sup>-1</sup>. Nous pouvons constater que ce pic apparaît aussi dans le spectre Raman calculé par le code CRYSTAL14 ([tableau 11](#)) par contre il n'était pas observable sur le spectre Raman de la couche mince nanostructurée en champ lointain. Cette observation indique que ce mode est amplifié par la pointe en or. En effet, le pic correspond au mode LO3 (A<sub>2u</sub>) qui est un mode infrarouge normalement inactif en Raman. La [figure 80 \(b\)](#)

---

montre l'ajustement et la déconvolution du pic LO3 ( $A_{2u}$ ) en utilisant une fonction Lorentzienne. La déconvolution montre la présence de deux pics, l'un des pics correspond au mode LO3 ( $A_{2u}$ ) et l'autre à  $473\text{ cm}^{-1}$  est un pic Raman du deuxième ordre. L'amplification importante du mode LO3 ( $A_{2u}$ ) peut être expliquée par la présence des gradients du champ fortement confiné qui ont dû activer ce mode. Ce même effet a déjà été observé dans d'autres études par TERS sur différent type de matériaux tel que les nanocristaux de  $\text{LiNbO}_3$  [199] les nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  [198] et les monocouches de  $\text{MoS}_2$ . [217]

Dans le spectre TERS présenté ici, l'activation et l'amplification en Raman du mode infrarouge LO3 sont dues aux contributions cumulées de l'exaltation du champ électromagnétique et du fort gradient de champ à l'apex de la pointe en or. Les règles de sélection Raman dans les cristaux nanométriques sont potentiellement différentes en champ proche de celles en champ lointain, surtout en présence d'un gradient de champ. L'observation du mode LO3 ( $A_{2u}$ ) dans le spectre TERS et infrarouge montre l'existence d'une distorsion locale qui détruit localement la symétrie (absence de centre d'inversion) suite à l'augmentation de la polarisabilité du dipôle créée entre le titane et l'oxygène. Selon les calculs DFT réalisés par le code Crystal14, cette distorsion est relative au mouvement rotationnel anti-phasique des atomes d'oxygène dans les octaèdres  $\text{TiO}_6$  des mailles cubiques de  $\text{SrTiO}_3$  comme la montre la [figure 80 \(b\)](#).

### 7.8.3 Amplification des modes Raman de surface

En plus des modes décrits dans cette section, nous avons remarqué la présence de modes supplémentaires d'intensité plus faible par rapport au mode LO3 ( $A_{2u}$ ) et qui ne sont pas des modes du premier ordre, ni des modes infrarouges, mais plutôt des modes de surface (indiqués en vert dans le spectre TERS de la [figure 80 \(a\)](#)). Les modes de surface détectés expérimentalement dans le spectre sont positionnés à  $680\text{ cm}^{-1}$ ;  $830\text{ cm}^{-1}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman calculé sur une couche de  $\text{SrTiO}_3$  par CRYSTAL ([figure 80 \(a\)](#)) montre de même la présence de pics Raman dont les positions correspondent aux modes supplémentaires observés sur le spectre TERS. Les modes de surface calculés sont apparus à  $676\text{ cm}^{-1}$ ;  $752\text{ cm}^{-1}$  et  $860\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences des modes Raman de surface calculés sont légèrement supérieures à celles observées sur le spectre TERS et ce décalage est probablement en conséquence des approximations de notre modèle numérique.

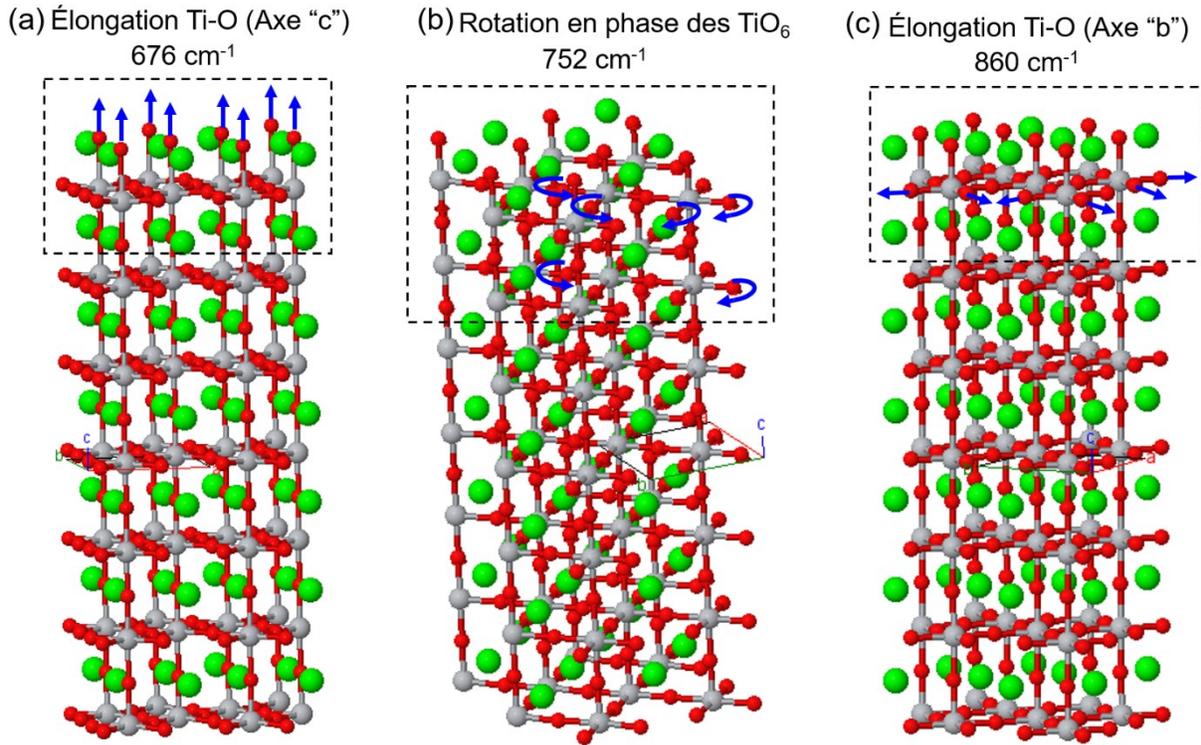
---

La [figure 81 \(a\)](#) montre les vibrations associées à chacun des modes de surface identifiés sur le spectre Raman calculé. Le mode de surface apparu à  $680\text{ cm}^{-1}$  ( $676\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman amplifié) est associé à une élévation suivant l'axe « c » des liaisons Ti-O des premières mailles de surface de la couche. La [figure 81 \(b\)](#) montre le deuxième mode à  $752\text{ cm}^{-1}$  associé cette fois à la rotation en phase des oxygènes dans les octaèdres  $\text{TiO}_6$ . Enfin, le troisième mode de surface à  $860\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élévation selon l'axe « b » des liaisons Ti-O visible dans la [figure 81 \(c\)](#).

L'observation de ces modes de surface est en effet une indication importante de la sensibilité du TERS à la détection de la relaxation de la surface et ceci par l'amplification de l'intensité Raman des modes de surfaces qui sont difficiles et même non détectables par la spectroscopie Raman conventionnelle. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour l'analyse de surfaces, en particulier la dynamique vers les instabilités (modes mous) qui peuvent amener vers une reconstruction de la surface. La spectroscopie TERS a donc le potentiel de compléter les techniques comme STM (scanning tunneling microscopy) et LEED (low energy electron diffraction) avec l'unique capacité de qualifier la dynamique des atomes de surfaces.

L'amplification du signal Raman des modes de surface de  $\text{SrTiO}_3$  dans le spectre TERS est une indication de l'importance du couplage entre l'effet d'amplification électromagnétique de la nanoantenne plasmonique et les modes vibrationnels de l'échantillon de nano-îlots. Ce couplage permet l'amplification du champ électrique qui à son tour active les modes silencieux de surface non détectables par la spectroscopie Raman confocal « classique ». Les vibrations associées aux modes de surfaces détectés dans le spectre TERS montrent la présence d'une instabilité structurale due à la déformation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  et indiquent la possibilité de présence de nanorégions polaires à la surface. À partir de l'analyse du spectre Raman amplifié, il est intéressant de préciser que la caractérisation de nano-îlots de  $\text{SrTiO}_3$  par le Raman en champ proche ne permet pas juste d'avoir un spectre de diffusion Raman ordinaire, mais aussi de détecter des modes de surface d'intensité très faible et des nouveaux modes non observables par Raman en champ lointain. Le TERS permet donc d'obtenir plus d'informations vibrationnelles sur le matériau.

Figure 81 : Modes de vibration de surface calculés avec CRYSTAL14 dans le SrTiO<sub>3</sub>.



Les vibrations associées aux modes Raman de surface calculés par le code CRYSTAL. Elles sont associées aux différentes vibrations des atomes d'oxygène dans les octaèdres TiO<sub>6</sub>.

## 7.9 Analyse de la cartographie optique des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>

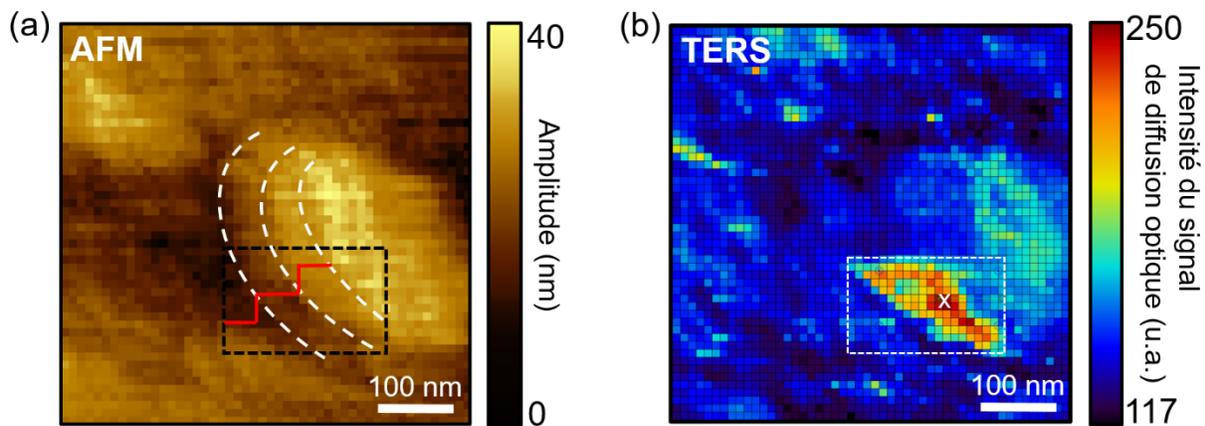
### 7.9.1 Signal de la pointe en or

Pour approfondir l'étude de la surface de l'échantillon de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> nanostructuré par TERS, nous avons analysé la cartographie optique obtenue par la combinaison simultanée des mesures de la topographie AFM et des spectres optiques comme le montre la [figure 79](#). Chaque balayage fournit à la fois une image topographique à relativement faible résolution et une image dite « hyperspectrale » qui fournit un spectre optique à chaque pixel. L'objectif est généralement de créer une cartographie de la composition chimique ou de la structure locale sur la surface basée sur la distribution des pics à travers la carte. L'objectif principal de cette partie est de montrer l'effet de la topographie de l'échantillon sur l'évolution de la position du plasmon de surface. Souvent, pour une multitude de raisons différentes (p. ex.,

pointe avec amplification insuffisante, trop peu de matériau, trop faible durée d'acquisition), les spectres ne contiennent pas de signature Raman. Pourtant, depuis le début de la spectroscopie TERS, il y a eu occasionnellement l'observation d'un fond spectral relativement large comme illustré dans la [figure 79](#). [218] Bien qu'au début, ce fond était considéré une nuisance, la recherche de notre équipe a démontré que la position du pic de ce spectre contient des informations concernant la position du plasmon de surface de la pointe qui dépend de l'indice de réfraction du médium autour, donc partiellement l'air, mais aussi partiellement la surface de notre échantillon en proximité directe de la pointe. [206, 219]

La cartographie optique présentée dans la [figure 82 \(b\)](#) est collectée sur une surface de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  (topographie en [figure 82 \(a\)](#)) avec une taille de pixel de l'ordre de 10 nm. À chaque pixel, un spectre Raman a été enregistré après un temps d'acquisition de 1 s et dans un intervalle de nombre d'onde compris entre  $0 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps d'acquisition par spectre est limité à 1 s pour éviter que la durée de réalisation de l'image complète soit trop importante et sensible à la dérive des céramiques piézoélectriques ce qui ferait perdre l'alignement entre le volume focal du laser et la pointe qui nécessite une précision inférieure à un micron sans rétroaction possible.

**Figure 82 : Image topographique AFM et la cartographie optique par TERS obtenue sur la zone analysée de l'échantillon de nano-îlot de  $\text{SrTiO}_3$ .**



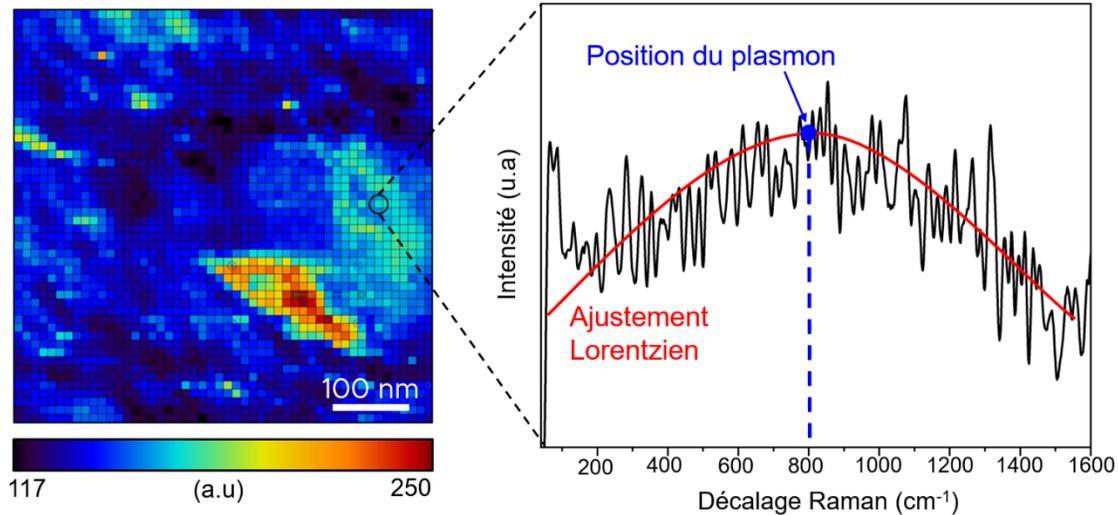
**(a) Topographie AFM ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) de la surface de nano-îlots, (b) l'intensité intégrée en champ proche obtenue après le balayage de la surface ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) par une pointe en or.**

---

Nous constatons une inhomogénéité de l'intensité totale du signal de diffusion optique traduit par la variation de la couleur de la cartographie entre le bleu (faible intensité) et le rouge (intensité élevée). Cette inhomogénéité en intensité, détectée en rétrodiffusion, et corrélée avec la topographie ce qui peut moduler l'effet d'amplification du champ électrique par la pointe. Les variations de l'intensité Raman montrent que la distribution de champ électrique est globalement inhomogène sur la surface. La cartographie optique montre un signal intense (en rouge) localisé aux bords des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>. L'image AFM de la [figure 82 \(a\)](#) montre qu'il ne s'agit pas d'un seul nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub>, mais de plusieurs qui sont superposés, formant des marches de différentes hauteurs (lignes blanches dans la [figure 82 \(a\)](#)).

La cartographie optique obtenue dans la [figure 83](#) est un ensemble de spectres optiques qui correspondent au signal de la pointe obtenu à différentes zones de la topographie de l'échantillon étudié et sont repartis sur un nombre de pixels bien déterminé.[220] Chaque spectre est associé à deux contributions : La première contribution est celle de la luminescence de la pointe, suffisamment large pour être considérée localement plate dans la gamme spectrale d'intérêt. La deuxième contribution est celle de la résonance de plaçons de surface localisée (LSPR) qui résulte du confinement du plaçons à l'apex de la pointe en or et joue le rôle d'un amplificateur optique pour le signal Raman. Comparée à la courbe de la luminescence de l'or, la courbe qui correspond à la LSPR est une courbe Lorentzienne plus fine.[206] Dans des travaux de recherches antérieurs, nous avons démontré que la LSPR est très sensible à l'environnement qui entoure la pointe en or pendant la mesure. En particulier, la position du plaçons est directement liée à la permittivité de l'environnement de l'apex de la pointe en or et donc dépend de la composition du matériau et son indice de réfraction.[188, 219] L'imagerie de la LSPR est importante pour l'étude de l'effet de l'environnement de la pointe sur les propriétés optiques du matériau en question puisque cette dernière est corrélée directement à tout changement d'indice de réfraction ( $n$ ) dans le matériau. Des travaux de recherches précédents, ont démontré que le changement de la position du plaçons peut être utilisé pour l'imagerie du changement de l'indice de réfraction d'un matériau, mais aussi ils ont suggéré la possibilité de l'existence d'un effet de topographie sur la position de ce plaçons. Cette influence topographique n'est pas encore bien analysée et nous allons essayer de l'éclaircir dans la section suivante.

Figure 83 : Signal Raman typique de la pointe en or mesuré pour un des pixels qui constituent la cartographie optique.



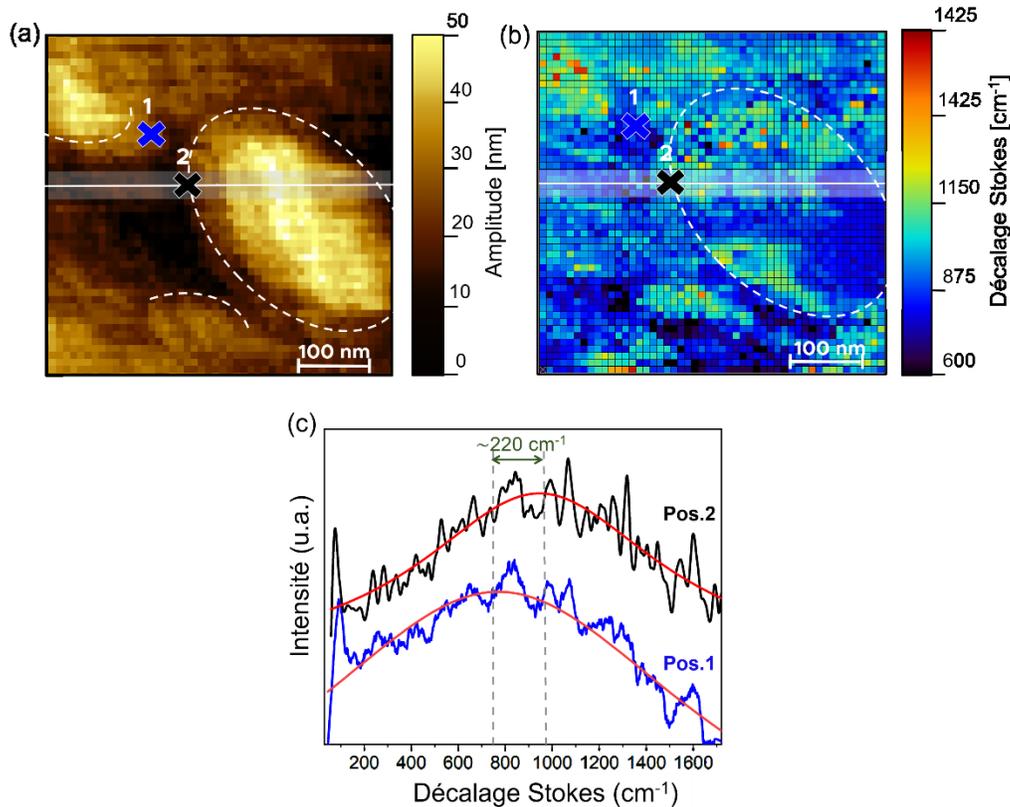
## 7.10 Effet de la topographie

### 7.10.1 Analyse de la cartographie de variation de la LSPR

Pour réussir à comprendre l'influence de la topographie sur la LSPR, nous avons reconstruit la cartographie optique en se basant que sur la variation de la position du plasmon à travers la topographie étudiée. La [figure 84 \(b\)](#) montre la cartographie de variation de la position de plasmon (résultat d'une régression linéaire pour une fonction Lorentzienne à chaque pixel) qui correspond à la zone d'analyse de la [figure 84 \(a\)](#). La position de la LSPR correspond à la longueur d'onde à laquelle la Lorentzienne atteint son maximum. Dans notre cas, cette position est directement liée à la permittivité effective de l'environnement qui entoure l'apex de la pointe en or, et qui est composé de l'air et de  $\text{SrTiO}_3$ . Il est important à noter que les contributions relatives à l'indice de réfraction de l'air et du  $\text{SrTiO}_3$  dépendent de la topographie locale. La [figure 84 \(c\)](#) montre deux spectres Raman qui correspondent au signal de la pointe mesuré à deux différentes positions de la topographie comme montrée par les croix dans la [figure 84 \(a\)](#). Nous avons choisi une première position près d'une marche et une deuxième position sur une surface plane. En observant la [figure 84 \(c\)](#), nous pouvons constater la présence d'un décalage vers des longueurs d'onde plus importante de la position du plasmon quand la pointe se déplace de la

région plane vers la région où il y a la marche de SrTiO<sub>3</sub>. Cet effet, ce décalage résulte du changement de la distribution de la permittivité aux alentours de l'apex de la pointe. Ces changements ne peuvent pas être expliqués par un changement de composition chimique de la surface (uniquement SrTiO<sub>3</sub>) mais a une variation de la topographie de notre échantillon.

**Figure 84 : Effet de la topographie AFM de nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> sur la variation de la position de la LSPR.**



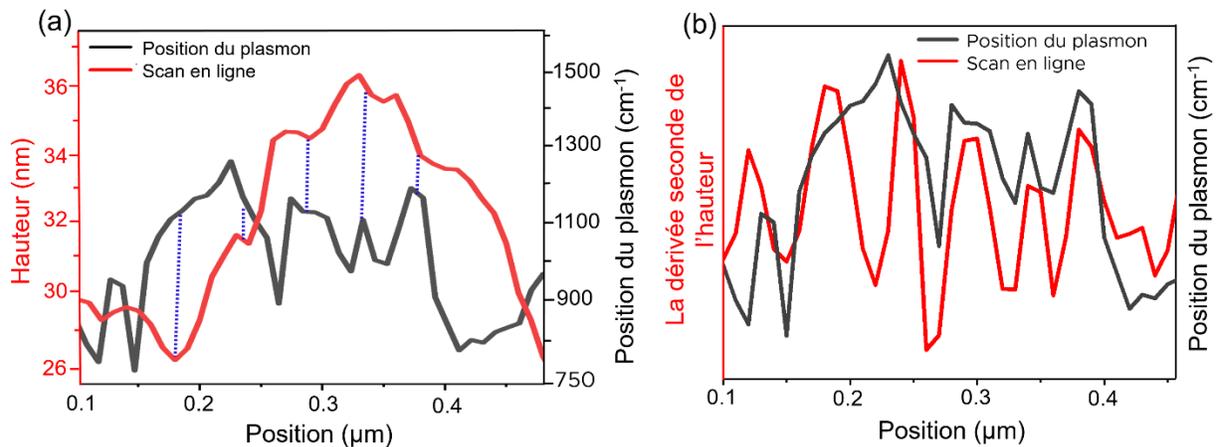
(a) Image AFM ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) de la zone topographique de SrTiO<sub>3</sub> étudiée, (b) Cartographie à haute résolution ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) de la variation de la position de la LSPR. Les lignes en blanc correspondent à la zone de mesures de ligne de profile (voir figure 85). (c) Signal Raman typique de la pointe en or mesuré sur une surface plane (pos. 1) and sur une marche de SrTiO<sub>3</sub> (Pos. 2) avec un ajustement par la fonction Lorentzienne (en rouge). La valeur  $220 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la différence entre les positions de la LSPR obtenues après l'ajustement par la fonction Lorentzienne.

À partir des figures 84 (a et b), nous pouvons repérer une corrélation importante entre la topographie AFM de l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub> et la position de la LSPR. Cette corrélation dépend

de la fraction du volume de SrTiO<sub>3</sub> par rapport à celle de l'air à l'apex de la pointe. Les travaux de recherches antérieurs ont démontré que la position du plasmon change avec l'indice de réfraction moyen de l'environnement de la pointe et à l'époque, c'était majoritairement associé à un changement de composition. Dans notre expérience avec une surface de composition homogène, la pointe en or est placée à un nanomètre de l'échantillon. L'environnement de la pointe est constitué de SrTiO<sub>3</sub> et de l'air. L'observation des deux figures 84 (a et b) montre qu'en plus de la composition chimique de l'environnement de la pointe, la topographie affecte aussi la position de la LSPR.

Pour confirmer notre hypothèse, nous avons tracé les profils des balayages en ligne réalisés sur la topographie AFM et la cartographie de la variation de la position de la LSPR comme le montre la figure 85.

**Figure 85 : Corrélation entre la topographie AFM et la variation de la position LSPR.**



(a) Analyse quantitative de l'anti-corrélation entre la variation de la position de la LSPR et le changement topographique de SrTiO<sub>3</sub>. Les lignes bleues indiquent l'évolution de la position de la LSPR quand la topographie des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> montre des marches, (b) Corrélation entre la variation de la position de la LSPR et la deuxième dérivée de la hauteur.

À partir de la figure 85 (a), nous pouvons remarquer que la position du plasmon est décalée vers des longueurs d'onde élevées à chaque fois que la pointe atteint une marche de SrTiO<sub>3</sub>. Quand la pointe scanne un matériau chimiquement homogène comme le cas de notre échantillon de SrTiO<sub>3</sub>, mais présentant une morphologie de surface variable, il est possible qu'à l'apex de la pointe la fraction du volume de matériau change d'une position de surface à une autre. Ce changement

---

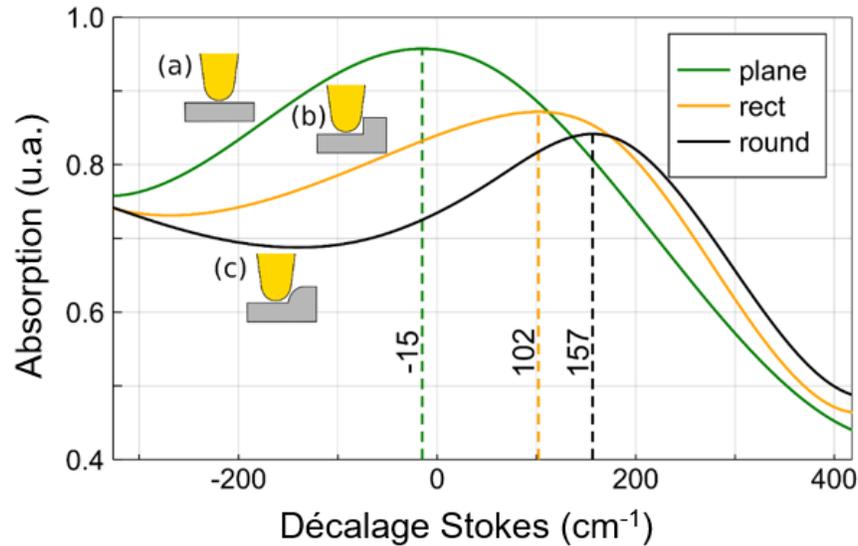
peut entraîner la variation de l'indice de réfraction moyen aux alentours de l'apex de la pointe. Par conséquent, la position du plasmon change. Pour mettre en évidence cette corrélation entre la topographie et la position du plasmon, nous avons comparé la position du plasmon à la dérivée seconde de la hauteur de la topographie AFM analysée comme l'indique la [figure 85 \(b\)](#). La figure montre que le changement de la position du plasmon est influencé par les formes concaves des marches de SrTiO<sub>3</sub>.

### **7.10.2 Analyse des spectres d'absorption du plasmon en fonction de la topographie**

Pour valider la dépendance entre la LSPR et la topographie de l'échantillon, des simulations ont été effectuées par le logiciel COMSOL 5.4 en utilisant le modèle des éléments finis. Les spectres d'absorption du plasmon ont été calculés ainsi que les décalages de pics selon la configuration de la topographie de surface de SrTiO<sub>3</sub> par A. Dörfler de notre équipe.[221] Les simulations ont été réalisées en modélisant un apex de pointe semi-sphérique avec un diamètre de 20 nm et une hauteur de marche de 10 nm qui correspond à la hauteur expérimentale de marche mesurée à partir de la topographie AFM. La forme exacte des marches obtenues expérimentalement n'est pas connue due à la convolution entre la pointe et la surface.

À partir des simulations, nous comparons les décalages de pics d'absorption qui sont indicatifs du décalage de la position de la LSPR comme le montre la [figure 86](#). L'absorption à l'apex de la pointe en or a été simulée pour trois configurations : a) au-dessus d'une surface plane, b) au-dessus d'une marche de forme rectangulaire, c) au-dessus d'une marche de forme concave. Les spectres d'absorption simulés montrent un décalage vers des longueurs d'onde élevée quand le rapport du volume de SrTiO<sub>3</sub>/air augmente, ce qui est consistant avec les résultats obtenus expérimentalement. Nous remarquons que les simulations prédisent des décalages plus importants que ceux observés expérimentalement dus aux conditions idéales des simulations, liées particulièrement à la forme de la pointe et de la surface. Néanmoins, les résultats des simulations confirment la présence d'un effet topographique qui influence la position de la LSPR. Cet effet doit être pris en considération surtout lorsqu'il s'agit des études basées sur l'imagerie d'indice de réfraction et ne doit pas être négligé dans l'analyse TERS parce que les changements de la topographie peuvent induire une variation de l'intensité des pics Raman et par conséquent, une variation des intensités des modes Raman amplifiés par effet de la pointe.

Figure 86 : Simulation des spectres d'adsorption en fonction de la topographie de marche.



## 7.11 Conclusion

- Dans ce chapitre, nous avons décrit brièvement le principe de la spectroscopie Raman exalté par effet de pointe (TERS) ainsi que le mécanisme de l'exaltation du signal Raman. Nous avons réalisé le dépôt de nano-îlots de  $\text{SrTiO}_3$  sur des substrats de  $\text{MgO}$  platinisé afin d'obtenir le gap TERS et étudier le  $\text{SrTiO}_3$  par le système TERS.
- Nous avons démontré la particularité du TERS par rapport au Raman conventionnel, notamment pour l'amplification des intensités des modes Raman de premier ordre associés à la brisure de la symétrie et la présence des gradients de contrainte, la détection de nouveaux modes vibrationnels tels que les modes infrarouges et les modes de déformations à la surface ainsi que la construction de cartographie optique de haute résolution qui fournissent des informations supplémentaires et pertinentes sur l'échantillon analysé, et ce qui a permis dans notre cas de prouver une dépendance entre la topographie de l'échantillon de  $\text{SrTiO}_3$  et la variation de la position de la LSPR.
- L'analyse du spectre TERS des nano-îlots de  $\text{SrTiO}_3$  nous a permis de détecter la présence des modes Raman de premier ordre et interdit par symétrie ( $\text{TO}_2$ ,  $\text{TO}_4$  et  $\text{LO}_4$ ) qui démontrent la présence de distorsions, de régions nanopolaire et la brisure de symétrie. Le TERS a permis aussi l'amplification de l'intensité de nouveaux modes interdits par

---

symétrie telle que le mode infrarouge LO3 est ceci est dû au changement des règles de sélection sous l'effet des gradients de champ électrique.

- À partir du signal GSH, nous avons confirmé la non-centrosymétrie de l'échantillon de SrTiO<sub>3</sub>. Ce résultat justifie la raison de l'apparition des modes Raman de premier ordre qui se sont rendus visibles par l'abaissement de la symétrie de SrTiO<sub>3</sub>. Nous avons démontré par les calculs théoriques en DFT des fréquences de vibrations Raman la présence des modes de surface non détectables par spectroscopie Raman conventionnelle. Ces modes de surface ont été amplifiés dans le spectre TERS en raison de l'effet amplificateur de la pointe en or.
- L'analyse des vibrations associées aux modes Raman de surface montre que ces derniers sont associés à des déformations de monocouches supérieures de SrTiO<sub>3</sub> déposées. Ce résultat montre la sensibilité de détection des effets de contrainte par le système TERS et surtout quand il s'agit des modes de très faibles intensités comme ceux des modes Raman de surfaces.
- L'analyse de la cartographie optique obtenue sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> montre une corrélation entre la position de la LSPR et la topographie de la surface analysée. Une variation importante du plasmon a été observée quand la pointe se déplace sur une marche de SrTiO<sub>3</sub>, quand le rapport du volume de SrTiO<sub>3</sub>/air est grand. Cet effet topographique s'ajoute à d'autres effets comme la composition et l'environnement chimique pour mieux interpréter les cartographies obtenues en champ proche par TERS et qui permettent d'extraire des informations pertinentes sur les propriétés physiques du matériau étudié.

---

## Conclusion générale

Au cours de ce projet de thèse, nous avons réussi à réaliser les trois objectifs principaux :

- Établir une procédure stable et reproductible pour le traitement des surfaces vicinales des substrats de MgO (100).
- L'étude de l'évolution de l'organisation des nanostructures de SrTiO<sub>3</sub> déposées sur les substrats de MgO (100) traités afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'effet de l'arrangement morphologique du substrat sur l'organisation finale de ces nanostructures. Les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> mettent en évidence de larges terrasses et des marches contrôlables, en surmontant les défis des instabilités de méandrage de marche et de formation des nano-îlots fractals.
- L'étude expérimentale et théorique de l'évolution des modes de vibrations Raman dans les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par la spectroscopie Raman confocal et la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) afin d'identifier les états de contrainte à une interface avec très fort désaccord de maille. Avec l'appui des calculs numériques des modes de vibrations dans le SrTiO<sub>3</sub>, nous avons montré que le TERS peut être adopté comme une méthode de choix pour la détection des modes de vibration sensibles aux gradients de déformation dans les nanostructures de type pérovskite, particulièrement pour l'amplification des modes de faible intensité qui permettent d'avoir des informations supplémentaires sur l'évolution du degré de polarité de SrTiO<sub>3</sub>.

Nous avons développé une méthode de préparation des substrats de MgO (100). L'évolution morphologique des surfaces vicinales a été suivie expérimentalement par la microscopie à force atomique (AFM). Les principales déductions de cette étude sont citées comme suite :

- L'optimisation du recuit thermique des substrats de MgO (100) à une température de 1000 °C pendant 40 minutes, nous a permis de former des surfaces d'une succession très organisée de terrasses et de marches atomiques sur lesquelles nous pouvons déposer p. ex. des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> de bonne qualité.

- 
- Quand la durée de recuit a dépassé 40 min, le phénomène de la mise en paquets de marche est observé en formant des facettes {110}, tandis que pour une température de recuit inférieure à 1000 °C, l'instabilité de méandrage des marches a pu être distinguée et a engendré l'ondulation des bords de toutes les marches formées.

Dans un second temps, les paramètres de dépôts des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> ont été optimisés afin d'obtenir des conditions de dépôts favorables pour réduire l'effet de repulvérisation de la matière et minimiser la gravure du substrat.

- Nous avons réussi à réduire au minimum la gravure par le contrôle de la pression partielle d'oxygène à 30 % par rapport à la pression partielle d'argon, l'augmentation de la pression totale du dépôt à 5,33 Pa ainsi que fixer la puissance RF à 15 W.
- Ce contrôle nous a permis de synthétiser des couches de bonne qualité, avec une composition stœchiométrique et sans endommager la surface du substrat.

Nous avons par la suite démontré l'effet de l'évolution de la morphologie des substrats de MgO (100) sur le développement de différents arrangements de nanostructures de SrTiO<sub>3</sub>. Nous avons montré l'efficacité de la procédure de recuit post-dépôt à haute température sur l'activité et la longueur de la diffusion des atomes de SrTiO<sub>3</sub> et surtout sur leurs réorganisations morphologiques. Les principales déductions de cette étude sont comme suit :

- Nous avons réussi à éliminer l'instabilité de méandrage de marche ainsi que la formation de structures fractales. Le double post-recuit contrôlé à 900 et 700 °C pour une durée d'une heure chaque ont permis l'occurrence du phénomène de « paquet de marche » suite à l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes à la surface.
- Nous avons démontré que cette augmentation de la longueur de diffusion a été amplifiée par la présence d'une barrière énergétique d'Ehrlich-Schwoebel qui bloque la diffusion des atomes vers la terrasse inférieure et favorise le regroupement d'autres petites marches atomiques provenant de la terrasse supérieure.
- La formation de paquet de marche a permis d'atteindre une hauteur de marches qui correspond à une dizaine de paramètres de maille de SrTiO<sub>3</sub> et des terrasses qui dépassent un micron de largeur.

- 
- Au cours de cette étude, la taille obtenue de terrasses et de marches a dépassé l'ordre de grandeur caractéristique des terrasses préexistantes actuellement de plusieurs pérovskites en couches minces. Une telle morphologie pourra servir comme un gabarit intéressant pour croître des nanomatériaux qui exigent de grandes longueurs de cohérence pour p. ex. la réalisation de gaz 2D ou des surfaces catalytiques homogènes.

L'étude de l'effet de présence des gradients de contrainte dans des couches nanostructurées de SrTiO<sub>3</sub> sur MgO (100) par la spectroscopie Raman confocale nous a permis de confirmer que :

- Non seulement les modes de deuxième ordre sont détectables dans les couches minces, mais aussi l'apparition des modes Raman de premier ordre TO1, TO2, TO4 et LO4 associés à une brisure locale de la symétrie de la structure cristalline de SrTiO<sub>3</sub>.
- La brisure locale de la symétrie cubique dans le SrTiO<sub>3</sub> est due principalement à la formation des distorsions. Ces distorsions sont dues à la présence de gradients de contrainte dans les couches minces de SrTiO<sub>3</sub> fortement associées à la grande densité de dislocations. Les domaines non centrosymétriques ont permis l'apparition des modes polaires TO2 et TO4 qui sont attribués à l'existence d'un ordre polaire dans le SrTiO<sub>3</sub>.

En raison de sa bonne résolution latérale, la rapidité d'analyse et la sensibilité des mesures Raman, nous avons opté pour la spectroscopie Raman exaltée par effet de point (TERS) pour mieux étudier l'évolution de cet ordre polaire dans les couches nanostructurées de SrTiO<sub>3</sub>. Le choix du TERS a été la clef pour obtenir une bonne efficacité de diffusion, assurée par le confinement du champ électromagnétique à l'apex de la pointe afin de détecter de nouveaux modes Raman associés aux gradients de déformations et de s'assurer même d'obtenir la signature des modes Raman de faible intensité tels que les modes de surface. Nous avons dû synthétiser des nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> sur de l'oxyde de magnésium platinisé afin de s'assurer de la présence d'un gap TERS. Nous avons détecté pour la première fois un spectre TERS sur une couche nanostructurée de SrTiO<sub>3</sub> de 15 nm après un temps d'acquisition de 20 s. À partir de cette étude, nous tirons les conclusions suivantes :

- Nous avons démontré la capacité du système TERS par rapport au Raman conventionnel notamment pour l'amplification des intensités des modes Raman de premier ordre et

---

interdits par symétrie (TO2, TO4 et LO4) qui démontrent la présence de distorsions, de régions nanopolaires et la brisure de symétrie.

- À partir du signal GSH, nous avons confirmé la non-centrosymétrie de la maille de l'échantillon de nano-îlots SrTiO<sub>3</sub> étudié. Ce résultat justifie la raison de l'apparition des modes Raman de premier ordre qui se sont rendus visibles par l'abaissement de la symétrie de SrTiO<sub>3</sub>.
- À partir des mesures TERS, nous avons réussi à détecter de nouveaux modes vibrationnels interdits par symétrie telle que le mode infrarouge LO3 est ceci est dû au changement des règles de sélection sous l'effet des gradients de champ électrique.
- Nous avons démontré par les calculs DFT des fréquences de vibrations Raman la présence des modes de surface non détectables par spectroscopie Raman conventionnelle. Ces modes de surface ont été amplifiés dans le spectre TERS en raison de l'effet amplificateur de la pointe en or qui a permis d'activer les modes silencieux de déformation de la surface non détectable par la spectroscopie Raman confocal « classique ».
- Nous avons déduit des informations supplémentaires importantes en analysant la cartographie optique obtenue sur les nano-îlots de SrTiO<sub>3</sub> et établir une corrélation directe entre la variation de la position de la LSPR et la topographie de la surface analysée. Cet effet topographique s'ajoute à d'autres effets comme la composition et l'environnement chimiques pour mieux interpréter les cartographies obtenues en champ proche par TERS et qui permettent d'extraire des informations pertinentes sur les propriétés physiques du matériau étudié.

---

## Perspectives

Compte tenu de l'avancement de cette étude, l'intérêt pour la structuration et le contrôle de la surface des substrats avant les dépôts nécessite une étude plus approfondie de la morphologie des substrats de MgO (100) caractérisés par des angles de désorientation différents afin d'optimiser les plages de variation de la morphologie et établir une évaluation plus large des réarrangements morphologiques possibles des couches de SrTiO<sub>3</sub>. Ceci permettra également de quantifier les paramètres de diffusion.

Une étude approfondie de la variation des gradients de contrainte en fonction de l'épaisseur des couches minces de SrTiO<sub>3</sub> par la détermination d'une plage contrôlée d'épaisseur optimale donnant lieu à des gradients de contraintes prononcées. Ceci permettra de contrôler et même de quantifier les gradients de contraintes dans le titanate de strontium. La quantification des gradients de contraintes en fonction de l'épaisseur des couches nous aidera à mieux comprendre l'effet de cette variation sur l'évolution des modes de vibrations Raman qui pourront servir à mieux quantifier leurs effets sur la polarité de la structure.

Des simulations du modèle de réarrangement morphologique observé et l'étude des paramètres de diffusion à la surface de SrTiO<sub>3</sub> pourront aussi être très intéressantes dans notre recherche pour la compréhension des mécanismes thermodynamiques et cinétiques qui interviennent dans la réorganisation de la surface. La réalisation d'un modèle qui décrit la surface de SrTiO<sub>3</sub> afin de calculer des coefficients de diffusion et les énergies d'activation de la diffusion sera importante pour mieux contrôler le traitement thermique de la reconstruction de la surface.

Une comparaison de la reconstruction des atomes de la surface de SrTiO<sub>3</sub> par rapport à la reconstruction des atomes d'autres matériaux pérovskites oxydes sera d'une grande importance pour étudier les différences et établir une recette optimisée de traitement efficace pour la reconstruction de la surface en paquets de marches stables pour toutes les couches minces d'oxydes pérovskites.

L'étude à basse température par la spectroscopie Raman et TERS de l'effet de la présence des gradients de contraintes sur l'évolution de la température de transition de la phase cubique à la phase tétragonale sera très pertinente pour analyser la variation des fréquences de modes mous et ceux de modes de surfaces dans les couches minces de SrTiO<sub>3</sub>.

---

Le seuil de sensibilité important du système TERS pour la détection des déformations de terminaisons et de modes de premier ordre liés à la reconstruction ou à la relaxation de la surface ouvre des nouvelles perspectives surtout pour l'analyse de l'évolution de la surface des nanomatériaux. L'utilisation du système TERS comme une spectroscopie de surface permettra d'étudier plus profondément les nanomatériaux dont les signatures Raman liées aux déformations à la reconstruction de surface sont très faibles et difficile à analyser avec d'autres systèmes spectroscopiques ou microscopiques.

---

## Annexe I : Méthodes expérimentales et principes théoriques

### I.1 Pulvérisation cathodique

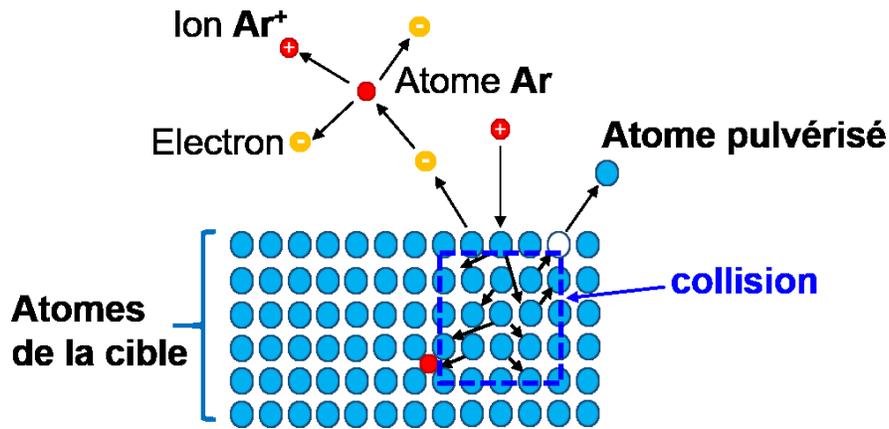
La pulvérisation est une technique de revêtement largement utilisée dans le domaine industriel et académique. Le processus de pulvérisation conventionnel implique un bombardement d'ions ou d'atomes d'une cible, ce qui provoque l'éjection du matériau. Le matériau pulvérisé est ensuite déposé sur un substrat. Des ions de gaz inertes tels que l'argon  $\text{Ar}^+$  sont utilisés pour le bombardement et l'éjection du matériau. Selon la pression de dépôt, les atomes ou les ions sont éjectés directement vers le substrat ou peuvent entrer en collision avec le gaz introduit dans la chambre et se diffuser vers le substrat. La pression du gaz peut être constituée d'argon, de l'oxygène ou des deux à la fois. [222, 223] La pulvérisation est qualifiée de cathodique parce que le matériau qui reçoit l'impact des cations est porté au potentiel le plus négatif. Les atomes éjectés dans toutes les directions vont se déposer sur les surfaces voisines par condensation, et en particulier sur le substrat pour y former un dépôt. Au cours du processus de pulvérisation, et par l'application d'une tension électrique d'une valeur de 50 à 1000 V à la cible, un plasma constitué d'ions argon et d'électrons est ainsi créé à l'intérieur de la chambre de dépôt. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide dans laquelle sont placés la cible (constituée du matériau à déposer) et le substrat.

#### I.1.1 Mécanisme de pulvérisation

Les ions argon créés sont attirés par l'électrode polarisée négativement : la cathode où se situe la cible. L'interaction avec la cible va libérer des atomes de la cible et à nouveau d'autres atomes de gaz seront ionisés à leur tour. L'éjection des atomes est un effet purement mécanique dû aux chocs des ions lors du contact avec la cible de matériau que l'on veut déposer comme le montre la [figure A1](#). Le seuil d'énergie pour la pulvérisation est beaucoup plus élevé que l'énergie de liaison de surface,  $W_b$ , des atomes qui sont de l'ordre de 4 à 8 eV. À des énergies plus élevées, les ions pénètrent trop profondément dans la cible et le rendement de pulvérisation diminue. Le taux de pulvérisation de la cible vers le substrat dépend de nombreux facteurs tels que l'organisation des atomes de la cible, les forces de cohésion, le rapport entre les masses des atomes de la cible et ceux du gaz pulvérisateur ainsi que la vitesse et l'angle d'incidence de ces derniers. L'atome éjecté arrive sur le substrat avec une certaine énergie, lui permettant d'adhérer au

substrat. Celui-ci se couvre progressivement d'une couche mince (un dépôt) de stoechiométrie similaire à celle du matériau cible par effet de condensation. [224]

Figure A1 : Interactions ion-cible



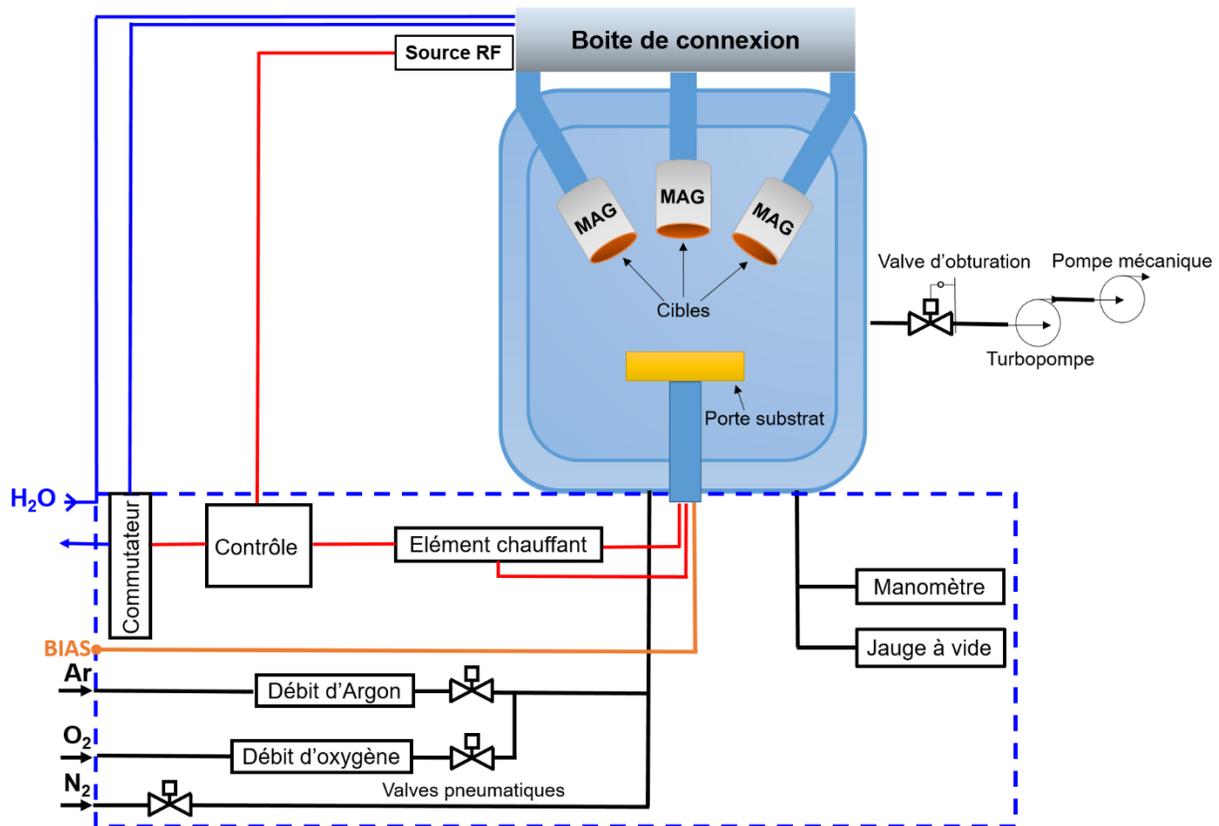
### I.1.2 La pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation à courant continu (DC) fonctionne très bien pour les matériaux conducteurs. Pour les matériaux isolants, la pulvérisation DC ne fonctionne pas, en raison de l'accumulation de charge à la surface de la cible. Cette accumulation de charge pendant le bombardement ionique est une source d'hétérogénéité du dépôt et d'instabilité du plasma. [139] Par contre, dans le cas de la pulvérisation de type Radio Fréquence (RF), des dépôts de matériaux de types conducteurs, isolants ou semi-conducteurs peuvent être effectués. La différence la plus importante entre les systèmes RF et DC est que le premier nécessite un réseau d'adaptation d'impédance entre l'alimentation et la chambre de pulvérisation cathodique. [139] La tâche principale de ce réseau est d'assurer une adaptation optimale de la charge au générateur RF, de sorte qu'une puissance suffisante puisse être livrée à la chambre de pulvérisation. Pour le dépôt de matériaux tels que les pérovskites, l'utilisation d'une pulvérisation cathodique de type RF dans laquelle il existe une polarisation oscillante à travers l'anode et la cathode de la chambre de pulvérisation est nécessaire. Au cours de la pulvérisation RF, une décharge de plasma haute fréquence doit être appliquée afin d'éviter l'accumulation de charge à la surface de la cible. Les systèmes de pulvérisations RF de laboratoire fonctionnent avec une alimentation en tension alternative appliquée de quelques centaines de volts, et à des fréquences inférieures à 0,5 MHz,



à l'une des trois cibles. Le refroidissement des magnétrons se fait par un circuit de refroidissement à l'eau afin d'éviter leur endommagement lors du dépôt.

**Figure A3 : Représentation schématique du système de pulvérisation utilisé au cours de cette étude pour les dépôts de couches minces.**



### I.1.3 Effets de paramètres de dépôt

La pulvérisation implique de nombreux paramètres qui peuvent affecter directement le processus de dépôt et les caractéristiques physico-chimiques du matériau déposé, tels que : le vide, la pression totale du dépôt, la pression de gaz de pulvérisation pendant le dépôt, la puissance de pulvérisation, la température du substrat et la distance cible-substrat. La microstructure de la couche ainsi que sa qualité, comprenant l'adhérence, la rugosité de surface, les impuretés, la densité, la stœchiométrie et la cristallinité de la couche produite par pulvérisation sont tous le résultat de l'interaction des différents paramètres cités ci-dessus. La

---

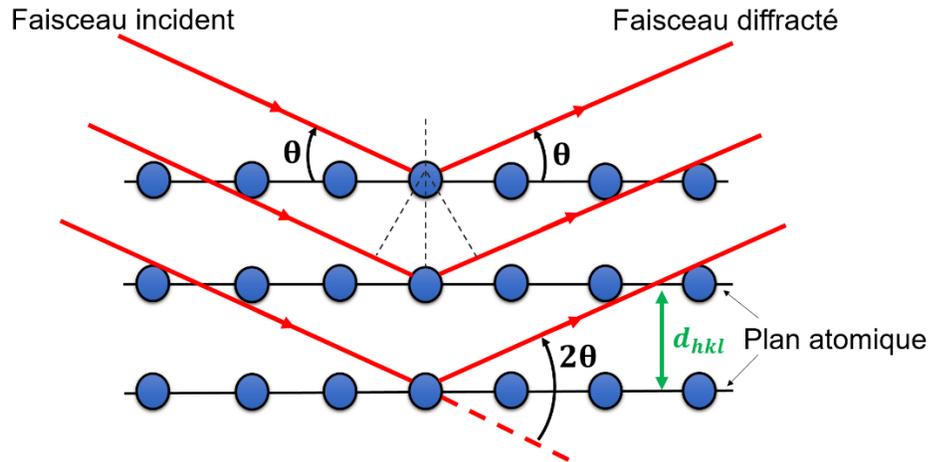
contribution d'un grand nombre des paramètres rend le processus complexe, mais permet de fournir également un grand degré de contrôle sur le processus de dépôt de la matière, si optimisé correctement.

## I.2 La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive utilisée pour l'identification et l'étude de la structure cristalline. Cette technique est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des échantillons et l'identification des différentes phases présentées basée sur la structure et la symétrie de la maille. D'autres informations peuvent aussi être déterminées telles que les orientations cristallines favorisées, les paramètres de maille, taille moyenne des cristallites, les défauts cristallins ainsi que les mesures de contrainte. Par conséquent, le diffractogramme mesuré constitue l'empreinte digitale de l'arrangement périodique dans un matériau donné. Les atomes dans un cristal sont rangés régulièrement en formant des plans parallèles que l'on nomme plans réticulaires ( $\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$ ) séparés par une distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ).

Considérant un faisceau incident de rayons X monochromatiques correspondant à la raie ( $K_\alpha$ ) du cuivre de longueur d'onde ( $\lambda$ ) de 1,5418 Å bombarde l'échantillon suivant un angle incident ( $\theta$ ) par rapport à la surface de l'échantillon (voir l'illustration de la [figure A4](#)). Par la suite, les rayons X interagissent avec les nuages électroniques des atomes, une partie de ses rayons sera transmise alors qu'une autre diffusera dans toutes les directions.

**Figure A4 : Illustration schématique de la diffusion et la diffraction des rayons X (principe de la loi de Bragg)**



Dans certaines directions, ils interfèrent de manière constructive pour donner des maxima d'intensité. Deux conditions nécessaires sont primordiales pour une interférences constructive :  
 1- l'interaction doit être élastique 2- les diffractions sur différents plans réticulaires doivent être en phase, c'est-à-dire satisfaire à **la loi de Bragg**: [225]

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

Où :

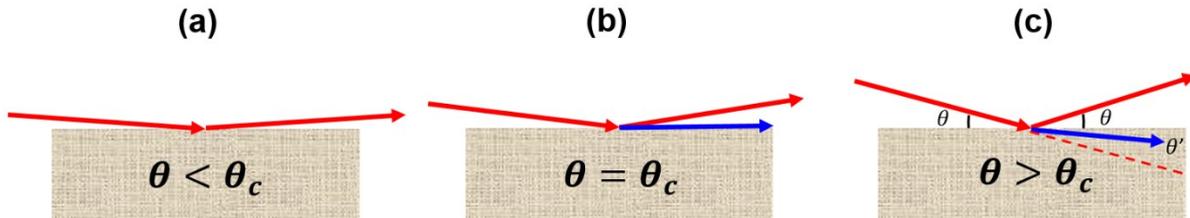
- $n$  : L'ordre de diffraction ;
- $\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X ;
- $d_{hkl}$  : L'ordre de diffraction ;
- $\theta$  : l'angle de Bragg (l'angle d'incidence des rayons X).

### I.3 Réflectométrie de rayons X à incidence rasante (XRR)

C'est une méthode analytique, qui repose sur la mesure de la réflectivité spéculaire d'un faisceau parallèle de rayons X mesurée en incidence rasante. La technique consiste à irradier un échantillon par un faisceau de rayons X sous incidence rasante et détecter les variations du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. Les diagrammes XRR résultent d'un phénomène d'interférence entre les couches de densité électronique distincte. Ce phénomène d'interférence se manifeste par la variation d'intensité du faisceau réfléchi traduite par des franges en fonction de l'angle d'incidence,  $\theta$  comme le montre la [figure A5](#). [226] Le faisceau de rayons X est entièrement réfléchi pour des angles d'incidence  $\theta$  inférieurs à l'angle critique  $\theta_c$ .

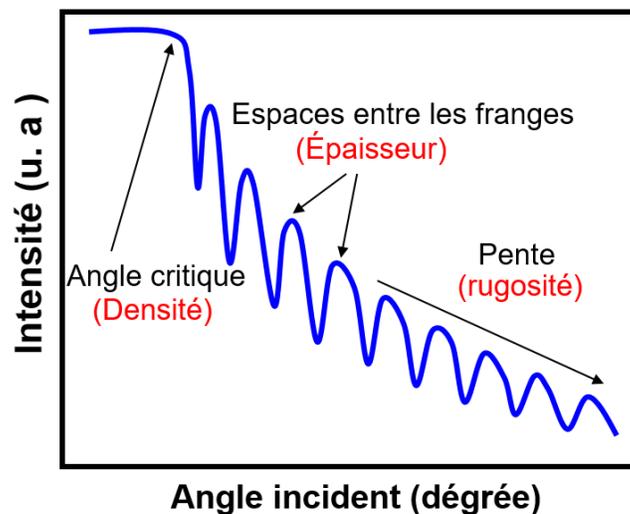
Dans le cas où les angles d'incidence sont supérieurs à  $\theta_c$ , une partie du faisceau sera réfracté et l'intensité de la réflexion diminuée. [226]

**Figure A5 : Réflexion et réfraction de rayons X en fonction de la variation de l'angle d'incidence rasante.**



Cette méthode non destructive permet d'étudier les matériaux cristallins, polycristallins et même amorphes. Elle est largement utilisée pour caractériser les couches minces et principalement estimer l'épaisseur de couche à partir de l'espace entre les franges, la densité à partir de l'angle critique  $\theta_c$  et aussi pour avoir une idée sur la rugosité de surface et d'interface à partir de l'amplitude des franges et de l'atténuation de la courbe de réflexion (voir la figure A6). Contrairement à l'ellipsométrie, le XRR fonctionne particulièrement bien à des épaisseurs de quelques nanomètres.

**Figure A6 : Diagramme schématique d'une courbe XRR.**

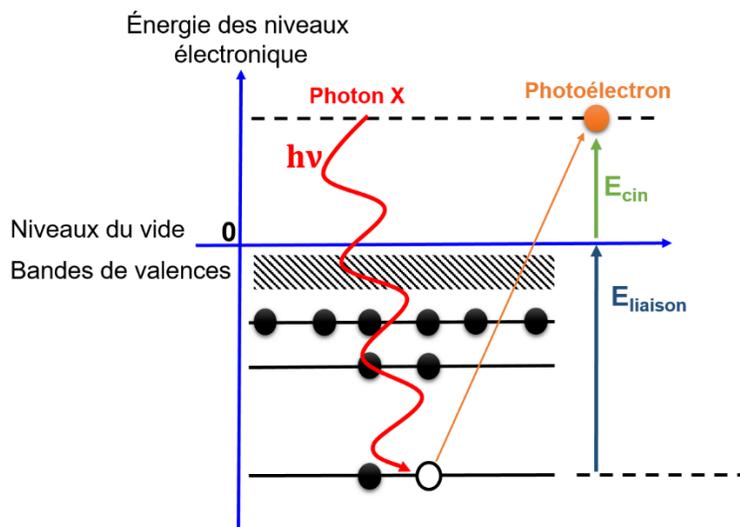


**Spécification de l'instrument employé :** Pour la réalisation de nos caractérisations structurales, nous avons utilisé le diffractomètre X'Pert PRO MRD de PANalytical équipé d'une source de rayons X au cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

#### I.4 La spectroscopie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est une méthode non destructive d'analyse de surface (qualitative et quantitative) basée sur la mesure l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon suite à l'excitation des électrons de noyau par des photons. L'XPS permet l'étude des liaisons chimiques et de la structure électronique des matériaux. Plus spécifiquement, elle fournit des informations a) sur la nature des atomes et b) sur leur état d'oxydation et c) possiblement sur la nature de la liaison. Sur le plan quantitatif, il est possible d'établir la composition chimique de l'échantillon. La variation de l'énergie de liaison ( $E_L$ ) des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes voisins sont l'origine principale de l'intérêt de cette technique. La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. Elle permet l'étude de la distribution de l'énergie cinétique ( $E_C$ ) des photoélectrons éjectés d'un échantillon par les photons X d'énergie monochromatique ( $h\nu$ ) comme le montre l'illustration de la [figure A7](#). [227]

**Figure A7 : Principe de la spectroscopie de photoélectrons (XPS).**



---

La méthode repose sur le principe de la conservation de l'énergie du photon incident et s'explique par la relation suivante :

$$h\nu = E_C + E_L + \varphi_{ech}$$

Où :

$h\nu$  : l'énergie du photon incident ( $h$  : la constante de Planck et  $\nu$  : La fréquence du photon incident) ;

$E_C$  : l'énergie cinétique du photoélectron ;

$E_L$  : l'énergie de liaison ;

$\varphi_{ech}$  : le travail de sortie de l'échantillon.

**Spécification de l'instrument employé** : Dans le cadre de ce travail, l'ensemble de l'analyse par spectroscopie photoélectronique a été réalisée par un VG Escalab 3 MKII. Les spectres photoélectroniques à rayons X sont collectés à l'aide d'une radiation monochromatique et focalisée de type Al K $\alpha$  (1486,6 eV), qui opère avec une puissance 300W et ayant une résolution d'environ 0,4 eV. Toutes les mesures ont été prises sous ultravide ( $10^{-9}$  Torr).

Pour les analyses, le spectromètre est calibré en utilisant les pics de photoémission de composés références d'or (Au4f $_{7/2}$  = 83,9 eV, par rapport au niveau de Fermi) et de cuivre (Cu2p $_{3/2}$  = 932,5 eV). Une fois l'ensemble des données acquises sont enregistrées, les zones spectrales sont calibrées en énergie par ajustement sur la valeur de la référence du carbone graphitique (hybridation sp $^2$ ) dont l'énergie de liaison du pic C1s est mesurée à 285  $\pm$ 0,05 eV. Un examen haute-résolution de zones énergétiques bien déterminées pour chaque atome de système étudié a été réalisé avec une bande passante d'énergie entre 100 eV et 20 eV. Les données XPS brutes sont traitées par la suite en utilisant le logiciel CASAXPS, principalement pour la décomposition des spectres et l'analyse élémentaire quantitative. La déconvolution des bandes est une fonction Voigt (70 % Gaussienne et 30 % Lorentzienne) tandis que la forme de bruit de fond est de type Shirley. Pour la quantification de la composition XPS, pour chaque élément, l'intensité des photoélectrons éjectés d'un orbital atomique (I) est donnée par l'équation suivante :

$$I = \frac{C}{RSF}$$

Où C, la concentration des atomes, RSF est le facteur de sensibilité relatif des atomes.

---

## I.5 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique est une technique largement utilisée pour l'étude et l'exploration de la topographie, la morphologie, la mesure de force et la manipulation de propriétés physique et chimique de surface d'échantillons cristallins sous vide, dans l'air et même en milieu liquide. [228, 229] La méthode repose sur une force d'interaction (attraction/répulsion) fortement localisée entre les atomes de surface et une pointe très fine amenée, soit en contact de la surface à étudier, soit à une distance de quelques Angströms pour faire balayer ligne par ligne la topographie de cette surface.[230] Parmi ces forces d'interaction, nous pouvons distinguer :

La force de répulsion à courte portée telle que l'interaction électrostatique répulsive entre des électrons de valence. Les forces attractives de *Van der Waals* à portée moyenne telles que les forces de London (interaction entre dipôles induits), les forces de Debye (interaction entre dipôle permanent et dipôles induits), les forces de Keesom (interactions intermoléculaires entre dipôles permanents). La force électrostatique entre des charges coulombiennes et la force magnétique de type dipôle magnétique – dipôle magnétique ont la plus grande portée.

### I.5.1 Le fonctionnement d'un AFM

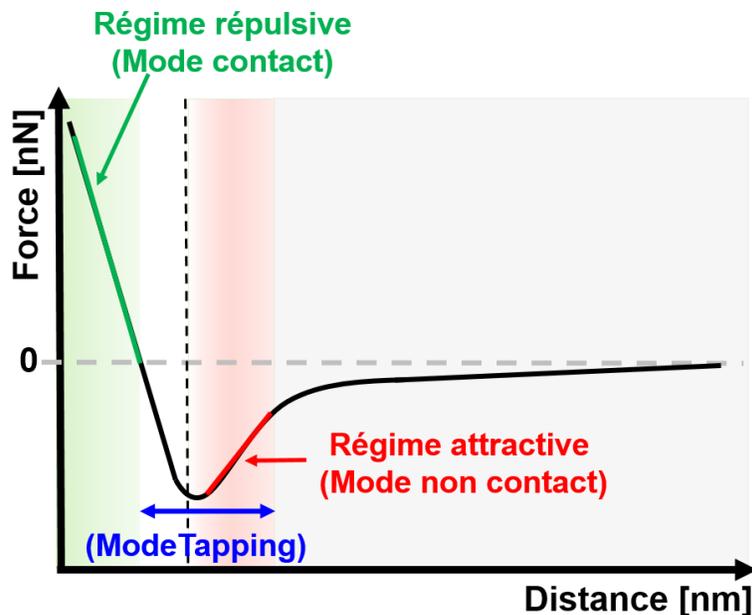
L'AFM peut opérer suivant trois différents régimes de fonctionnement à savoir, le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent comme l'explique la [figure A8](#).

Le « **mode contact** » est un mode de fonctionnement statique qui fait intervenir les forces de contact répulsives de courtes portées et au cours duquel la pointe et la surface sont maintenues en contact ou quasi-contrat à une force d'interaction constante, évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier. Ce mode permet d'obtenir des topographies à haute résolution sur des surfaces peu rugueuses ainsi que des vitesses de balayages élevées.[229] Elle permet aussi d'exploiter le contact direct pour l'application d'une tension électrique ou la détection d'un courant.

Le « **mode non-contact** » est un mode de fonctionnement qui fait intervenir les forces attractives interatomiques et au cours duquel la pointe et la surface sont maintenues à des distances faibles de l'ordre de quelques Angströms.[231] Le mode est peu pertinent pour les mesures à atmosphère ambiante, car la pointe interagit avec la surface supérieure soit les adsorbants.

Le « **mode contact intermittent (tapping)** » est un mode de fonctionnement qui correspond à une combinaison des modes contact et non contact. C'est un mode oscillant durant lequel la pointe vient taper légèrement la surface de l'échantillon par intermittence (touche la surface de façon transitoire). Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation diminue. L'appareil mesure cette différence d'amplitude et contrôle l'amplitude d'oscillation pour rétablir la topographie de l'échantillon. Contrairement au mode contact, il n'y a pas de force latérale sur la pointe lors du balayage ce qui diminue la friction et ce qui augmente la durée de vie des pointes. Contrairement au mode non-contact, le mode intermittent permet de pénétrer la couche des adsorbants et de fournir la topographie de l'échantillon.[232]

**Figure A8 : Principaux modes d'imagerie topographique d'un AFM.**

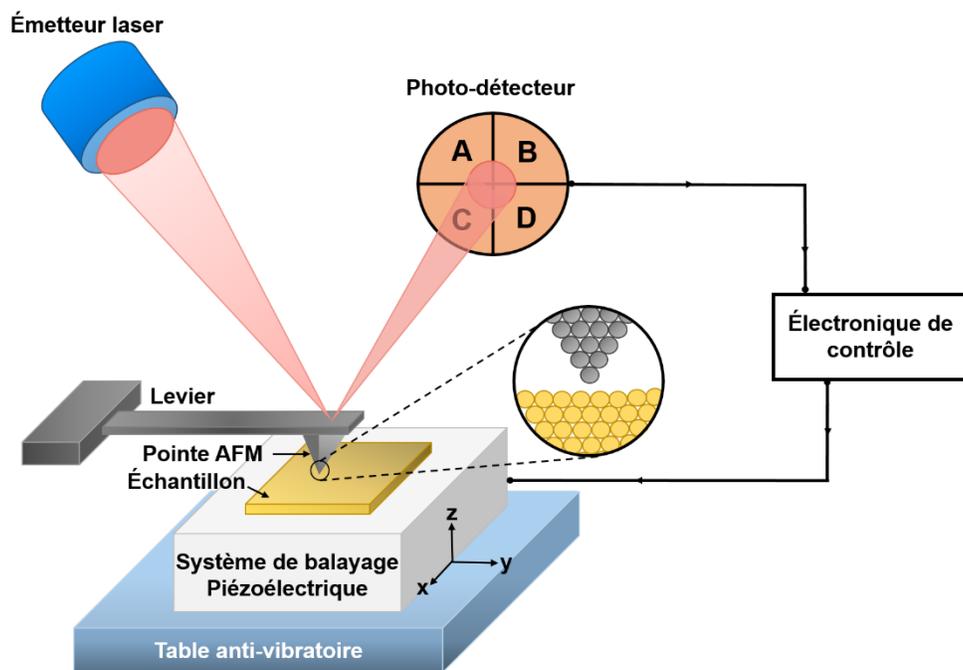


### I.5.2 Méthode de rétroaction

Le microscope à force atomique conventionnelle comme schématisé dans la [figure A9](#) est constitué d'une pointe fixée à l'extrémité libre d'un levier flexible (le cantilever), fabriqué généralement en silicium, et constitue une partie essentielle de l'instrument. Le levier peut se déplacer facilement dans toutes les directions grâce à un système de balayage piézoélectrique qui assure à son tour le contrôle du déplacement latéral suivant les directions (X, Y) dans le plan de

la surface et dans la direction verticale (Z) perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Un faisceau laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode à quatre cadrans. Les déplacements du faisceau sur la photodiode de détection permettent de détecter la variation de flexion du levier. Le système est piloté par un ordinateur qui numérise les informations recueillies par la pointe et la topographie de la zone étudiée peut ainsi être déterminée. Durant le balayage de la surface de l'échantillon étudié, trois types d'images à haute résolution peuvent être collectées simultanément pour le mode intermittent : la topographie, la phase qui contient des informations sur les forces d'adhésion qui dépendent de la terminaison et le signal d'erreur qui est un signal diagnostique du microscope. Pour une bonne acquisition des signaux, un système anti-vibratoire et une table optique sont nécessaires pour prévoir une bonne isolation de son et des vibrations. La rétroaction pour le fonctionnement du système TERS par cisaillement d'un diapason en quartz est également basée sur la détection de l'amplitude de l'oscillation.

**Figure A9 : Schéma illustratif du montage expérimental d'un AFM.**



**Spécification de l'instrument employé :** Les mesures AFM ont été réalisées dans une atmosphère ambiante et ont été effectuées par le microscope à force atomique SmartSPM™ 1000, développé par la société AIST-NT. Ce microscope est caractérisé par un alignement automatisé entre le levier et le laser de détection infrarouge (1300 nm). Il possède un scanner piézoélectrique avec un

---

système de balayage de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . La sensibilité de cet appareil hors plan est de l'ordre de 0,2 Angström, amplement suffisant pour la détection de marches atomiques. Dans le plan, le système de balayage est sans rétroaction les leviers adoptés pour nos caractérisations topologique et morphologique sont rectangulaires, de type HQ:NSC15/AL BS de chez  $\mu\text{masch}$  avec des dimensions de  $125 \times 30 \times 4 \mu\text{m}^3$ . Ils possèdent des fréquences de résonance  $F_r$  de l'ordre de 325 kHz. Les pointes fixées à l'extrémité des leviers sont à base de silicium enrobées par une couche d'aluminium, et possèdent un rayon de courbure de l'ordre de 8 nm.

---

## Annexe II : Étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des fréquences et intensités de vibrations Raman dans le titanate de strontium

Le développement des algorithmes basés sur la théorie quantique a permis le calcul de différentes propriétés physiques (élastique, photonique, spectroscopique, électronique...) de différents systèmes. Parmi les logiciels commerciaux, le code CRYSTAL14 est basé sur le calcul *ab initio* qui consiste à résoudre des équations de la mécanique quantique dans des matériaux réels. En effet, les calculs *ab initio* permettent d'étudier le matériau dans un niveau fondamental et de développer des modèles simples pour étudier des propriétés physiques qui sont connues ou en développement et d'estimer des valeurs numériques quantitatives qui sont difficiles à déterminer à partir des mesures expérimentales.

L'utilisation du code CRYSTAL14 dans notre étude est importante pour réussir à déterminer les différentes fréquences de vibration caractéristiques de SrTiO<sub>3</sub> dans sa forme massive et couche mince afin de les comparer avec les fréquences déterminées expérimentalement en utilisant le système Raman confocal et le système TERS.

Ce chapitre est dédié principalement à la compréhension générale de la méthode de calcul numérique des fréquences et des intensités Raman que nous avons réussi à obtenir par CRYSTAL14 en utilisant la méthode de *Hohenberg, Kohn* et *Sham*, qui est connue sous le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous commençons par décrire brièvement la notion de la fonctionnelle de la densité et les approximations utilisées dans les calculs des fréquences et des intensités Raman. Après, nous décrivons l'étape de l'optimisation de la géométrie qui est une étape cruciale pour stabiliser la structure et réussir les calculs.

### II.1 La fonctionnelle de la densité (DFT)

Inventée dans les années 60, la DFT est considérée comme l'approche la plus utilisée pour les calculs *ab initio*. Cette méthode est développée sur la base de deux théorèmes de *Hohenberg* et de *Kohn* qui ont réussi à établir une méthode permettant de simplifier la mécanique quantique des électrons en interaction. [233] C'est un outil mathématique potentiel qui permet de décrire différents systèmes et de prédire les propriétés des matériaux à une précision importante et une

---

méthode très efficace pour le calcul des fréquences de vibration pour les solides et c'est pour cette raison que nous l'avons utilisée dans cette étude.

## II.2 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans le cas de la DFT, l'énergie du système est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ . Une fonctionnelle est donc une application associée à une énergie  $E$ . Toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de cet état. Pour réussir à définir les fonctionnelles, des approximations qui permettent de calculer la contribution énergétique du système et qui définissent les énergies d'échange et de corrélation. [234] Parmi les approximations les mieux connues, l'approximation de la densité locale (LDA) où l'énergie d'échange-corrélation n'est qu'une fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  au point considéré (locale) et s'écrit de la forme:

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II.1})$$

Où,  $\varepsilon_{xc}$  désigne la densité d'énergie d'un système de référence.

Plusieurs erreurs dans cette approximation (LDA) sont principalement reliées à l'impossibilité de l'utiliser pour des systèmes où la variation de la densité électronique est élevée ont conduit au développement d'une nouvelle génération de fonctionnelles. Cette approximation est nommée (GGA) pour approximation du gradient généralisé et qui permet d'exprimer à la fois l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  et de son gradient  $\nabla\rho(r)$ .

$$E_{xc}^{GGA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\nabla\rho(r)) \quad (\text{II.2})$$

Bien que ces deux approximations soient robustes, malheureusement ils peuvent échouer dans le calcul de certaines propriétés et surtout à cause de la sous-estimation de la bande interdite. Pour résoudre ce problème, de nouvelles approches prometteuses sont mises en évidence afin d'ajouter d'autres paramètres ou dépendances à la densité électronique. Ces approches constituent la troisième génération de fonctionnelle dites « hybrides ». Parmi ces fonctionnelles hybrides : *Lee, Yang and Parr* (B3LYP), *Perdew and Wang* (B3PW) et *Perdew, Burke et Ernzerhof* (PBE)[235] qui utilisent les fonctions d'échange mixte de *Becke* [236] et de *Hartree-Fock* avec la corrélation locale de *Vosko, Wilk et Nusair* (VWN) [237] et corrigée du gradient de *Lee, Yang et Parr*. [238]

---

## II.3 Calculateur CRYSTAL

C'est un code de calcul développé par un groupe de théoriciens et adéquat pour performer des calculs des propriétés pour des systèmes périodiques. Ce code utilise les bases atomiques construites sur des gaussiennes qui se trouvent dans des banques de données et peuvent être optimisées selon le calcul. [161]

### II.3.1 Calcul des fréquences et des intensités de vibration Raman

Nous nous intéressons aux calculs des différentes fréquences et intensités phononiques de vibrations dans le SrTiO<sub>3</sub>. Les calculs que nous avons faits par le code CRYSTAL14 sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul théorique des vibrations de différents atomes dans la structure cristalline nous a servi pour déterminer le spectre Raman de vibration de SrTiO<sub>3</sub> sous sa forme massive et couche mince.

### II.3.2 Calcul des fréquences de vibration

Le calcul des fréquences de vibration Raman par le calculateur CRYSTAL14 est réalisé au point du centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  en utilisant l'approximation harmonique  $H_{ij}$ . Une matrice dynamique, est calculée par une évaluation numérique des premières dérivées des gradients atomiques analytiques tels que :

$$\begin{bmatrix} v_i \\ u_i \end{bmatrix} \approx \frac{v_i(0, \dots, u_i, \dots)}{u_i} \quad (\text{II.3})$$

Et

$$v_i = \left( \frac{\partial E}{\partial u_i} \right)_{u=0} \quad (\text{II.4})$$

Où  $u$  est le vecteur de de placement par rapport à la structure d'équilibre.

L'équation de calcul de la masse pondérée de la matrice dynamique s'écrit ainsi :

$$W_{\alpha i, \beta j}(q=0) = \frac{H_{ij}}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \quad (\text{II.5})$$

Où  $M_\alpha$  et  $M_\beta$  sont les masses des atomes  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont associés aux coordonnées  $i$  et  $j$ , respectivement et qui seront diagonalisées pour obtenir les fréquences et les modes de vibration Raman.[239]

Dans le code élaboré, les calculs de fréquences de vibrations peuvent être initiés par l'insertion du mot clé **FREQCALC** dans la section géométrique. Il est important de mentionner que les valeurs obtenues des fréquences calculées ne sont pas précises que si l'optimisation de la géométrie du cristal ou de la couche mince est réussite, c'est-à-dire la détermination d'un minimum ou plusieurs sur la surface d'énergie potentielle ce qui permet de minimiser l'énergie électronique du système étudié. À la fin des calculs, un fichier de sortie des résultats de calculs sera généré, regroupant les différentes fréquences des modes de premier ordre de la diffusion Raman.

### II.3.3 Calculs des intensités Raman

L'intensité Raman associée à un mode de vibration Raman de fréquence  $\omega_k$  s'écrit :

$$I_{ij}^k \propto C (\alpha_{ij}^k)^2 \quad (\text{II.6})$$

Où  $\alpha_{ij}^k$  est le tenseur Raman qui est exprimé comme suit :

$$\alpha_{ij}^k = \frac{\partial^3 E^{\text{TOT}}}{\partial Q_k \partial \mathcal{E}_i \partial \mathcal{E}_j} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\vec{\mathcal{E}}$  est le champ électrique externe.

Le pré-facteur  $C$  dépend de la fréquence du laser  $\omega_L$  et la température  $T$  et s'écrit comme suit :

$$C \sim \frac{1 + n(\omega_k)}{30\omega_k} (\omega_L - \omega_k)^4 \quad (\text{II.8})$$

Où  $n(\omega_k)$  est le facteur d'occupation de Bose qui est exprimé comme suit :

$$1 + n(\omega_k) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{K_B T}\right) \right] \quad (\text{II.9})$$

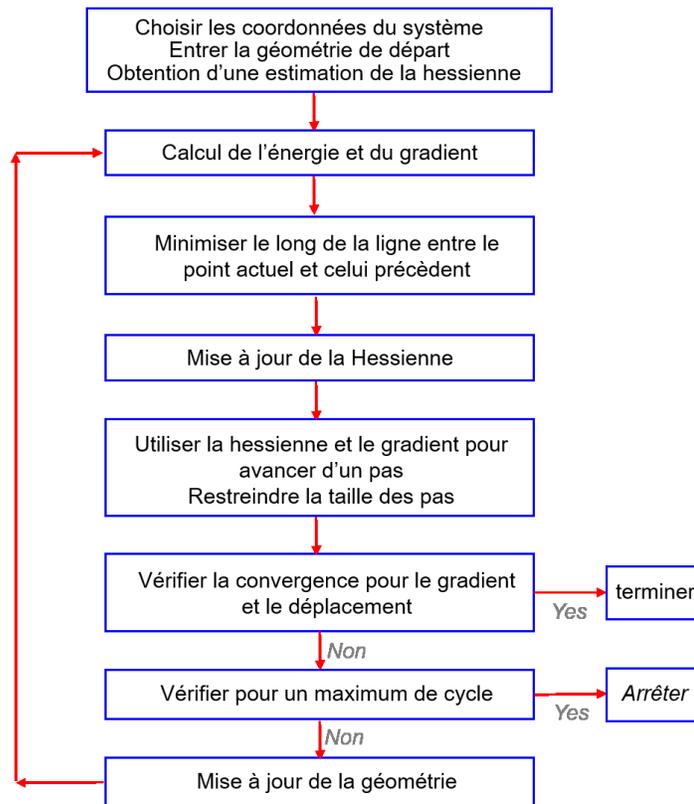
Dans le code élaboré, les calculs de fréquences de vibrations peuvent être initiés par l'insertion du mot clé **INTRAMAN** dans le bloc d'entrer des fréquences. À la fin des calculs, un fichier de

sortie des résultats de calculs sera généré, regroupant les différentes intensités Raman des différents modes du premier ordre.

## II.3.4 Optimisation de la géométrie de SrTiO<sub>3</sub>

### II.3.4.1 SrTiO<sub>3</sub> massif

Les optimisations de géométrie de SrTiO<sub>3</sub> massive et en couche mince ont été effectuées à l'aide de différents fonctionnelles afin de déterminer la fonctionnelle la plus adéquate pour avoir une convergence énergétique (convergence du cycle SCF) qui permet d'obtenir la configuration à l'équilibre le plus stable et de basse énergie ainsi que les paramètres structuraux proches de la réalité de nos systèmes. Le schéma suivant représente les différentes étapes simplifiées du processus d'optimisation de la géométrie :



Nous avons utilisé des bases gaussiennes, avec des jeux de base pour les atomes de Sr, Ti, et O qui sont respectivement 311(1 d)G,[240] 411(311 d)G,[240] 411(1 d)G.[241] En plus des bases gaussiennes, d'autres paramètres doivent être inclus dans le script du code élaboré afin de calculer la géométrie optimale de la structure SrTiO<sub>3</sub> pour chacune des fonctionnelles utilisées.

---

Parmi ces paramètres, les coordonnées des atomes dans la maille, le groupe ponctuel de symétrie, nombre d'atomes par maille et le mot clef pour performer les calculs, qui est **OPTGEOM**.

Les calculs sont effectués au niveau DFT avec un mixte de fonctionnelles d'échange et de corrélation de type Becke et PWGGA comme suggérée par Perdew et Wang. [242] Nous avons utilisé aussi de fonctionnelles hybrides mélangeant l'échange de Fock avec celui du Becke. Pour l'optimisation de la géométrie du SrTiO<sub>3</sub> massif, nous avons opté pour différents fonctionnelles tels que : LDA, PBESOL0, B3LYP, P3PW, B1WC et WCLYP afin de déterminer celle qui permet d'obtenir le paramètre de maille le plus proche d'un cristal SrTiO<sub>3</sub> de référence. Une fois nous déterminons la fonctionnelle, nous pouvons passer aux calculs des fréquences ainsi que des intensités Raman en utilisant la configuration du cristal stabilisée. La modélisation des structures optimisées et aussi l'animation des vibrations caractérisant chaque mode Raman sont effectuées par J-ICE l'interface JMOL en ligne. La configuration à l'équilibre du SrTiO<sub>3</sub> est obtenue à partir de la fonctionnelle hybride P3PW est illustrée dans la [figure A10](#).

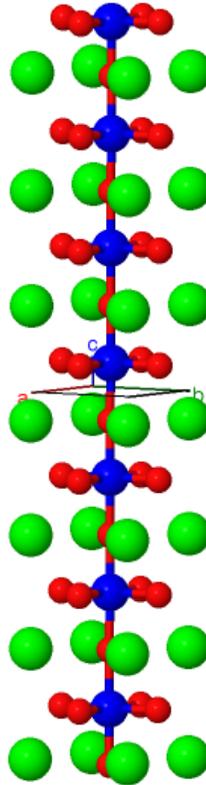
#### **II.3.4.2 SrTiO<sub>3</sub> en couche mince (7 tranches (7 slabs))**

Le code CRYSTAL permet le calcul des propriétés des couches minces aussi par la possibilité de la modélisation de sept tranches (7 slabs) d'épaisseurs très faibles. Il est évident que l'optimisation géométrique et le calcul des modes Raman de la couche nécessitent plus de temps par rapport à l'optimisation et le calcul des fréquences et des intensités Raman du SrTiO<sub>3</sub> dans sa forme volumique (massif) en raison de l'augmentation du nombre d'atomes dans le système et donc le nombre de cycles et des opérations du calcul établies. Dans notre cas, nous avons modélisé une couche de SrTiO<sub>3</sub> 2,5 nm afin de pouvoir simuler les modes de vibration Raman et les comparer avec ceux du volume. Nous n'avons pas simulé des couches avec la même épaisseur (15 nm) obtenue expérimentalement dans les couches SrTiO<sub>3</sub> étudiées en raison de la complexité des calculs et le temps nécessaire pour le terminer. Pour la même raison, nous n'avons pas encore commencé l'analyse détaillée des distorsions causées par des dislocations. Pour réaliser cette optimisation géométrique, nous avons opté pour la fonctionnelle hybride B3PW qui est basée sur la fonction d'échange Becke en combinaison avec la corrélation non locale PWGGA. Le choix de cette fonctionnelle est due premièrement à la facilité de convergence du calcul par rapport à d'autres fonctionnelles hybrides et deuxièmement au paramètre de maille résultant de

---

l'optimisation de la géométrie, qui est proche de la valeur obtenue expérimentalement dans la couche de SrTiO<sub>3</sub> ( $a_x = 3,898 \text{ \AA}$  ;  $a_y = 3,898 \text{ \AA}$  et  $a_z = 3,898 \text{ \AA}$ ).

**Figure A10 : Optimisation de la géométrie de 7 tranches (slabs) de SrTiO<sub>3</sub>.**



**Simulation de la structure des 7 tranches de SrTiO<sub>3</sub> optimisée par la fonctionnelle P3PW et utilisée pour le calcul de fréquences et de modes Raman de premier ordre.**

---

## Références Bibliographiques

- [1] J.P. Attfield, P. Lightfoot, R.E. Morris, *Perovskites*, Dalton Trans, 44 (2015) 10541-10542.
- [2] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology, *Materials Research Innovations*, 4 (2016) 3-26.
- [3] N. Ramadass, ABO<sub>3</sub>-type oxides-Their structure and properties-A bird's eye view, *Materials Science and Engineering*, 36 (1978) 231-239.
- [4] R.J.D. Tilley, An electron microscope study of perovskite-related oxides in the Sr-Ti-O system, *Journal of Solid State Chemistry*, 21 (1977) 293-301.
- [5] E.K.H. Salje, M.C. Gallardo, J. Jimenez, F.J. Romero, J.D. Cerro, The cubic-tetragonal phase transition in strontium titanate: excess specific heat measurements and evidence for a near-tricritical, mean field type transition mechanism, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10 (1998) 5535-5543.
- [6] G. Shirane, Y. Yamada, Lattice-dynamical study of the 110 K phase transition in SrTiO<sub>3</sub>, *Physical Review*, 177 (1969) 858-863.
- [7] T. Angsten, M. Asta, Epitaxial phase diagrams of SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, and SrHfO<sub>3</sub>: Computational investigation including the role of antiferrodistortive and A-site displacement modes, *Physical Review B*, 97 (2018).
- [8] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallographica Section B*, B28 (1972) 3384-3392.
- [9] R.A. Cowley, The phase transition of strontium titanate, *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A: Mathematical, physical and engineering sciences*, 354 (1997) 2799-2814.
- [10] A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-Hamida, L. Louail, Elasticity of SrTiO<sub>3</sub> perovskite under high pressure in cubic, tetragonal and orthorhombic phases, *Physica Scripta*, 82 (2010) 025602.
- [11] L.F. Silva, W. Avansi, J. Andres, C. Ribeiro, M.L. Moreira, E. Longob, V.R. Mastelaro, Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO<sub>3</sub> powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15 (2013) 12386-12393.
- [12] B. Seung-Hyub, E. Chang-Beom, Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon, *Acta Materialia*, 61 (2013) 2734-2750.

- 
- [13] I. Bdikin, B. Singh, J. Suresh Kumar, M.P.F. Graça, A.M. Balbashov, J. Grácio, A.L. Kholkin, Nanoindentation induced piezoelectricity in SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *Scripta Materialia*, 74 (2014) 76-79.
- [14] Y.J. Chang, A. Bostwick, Y.S. Kim, K. Horn, E. Rotenberg, Structure and correlation effects in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>, *Physical Review B*, 81 (2010).
- [15] E. Sawaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera, Dielectric constant of strontium titanate at low temperatures, *Journal of the Physical Society of Japan* 17 (1962) 1666-1667.
- [16] K. Van Benthem, C. Elsässer, R.H. French, Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 6156-6164.
- [17] R.A. Cowley, Lattice dynamics and phase transitions of strontium titanate, *Physical Review*, 134 (1964) A981-A997.
- [18] N.H. Chan, R.K. Sharma, D.M. Smyth, Nonstoichiometry in SrTiO<sub>3</sub>, *Journal of Electrochemical Society: Solid State Science and Technology*, 128 (1981) 1762-1768.
- [19] N.G. Eror, U. Balachandran, High-temperature defect structure of acceptor-doped Strontium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (1982) 426-431.
- [20] C.S. Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO<sub>3</sub>, *Physical Review*, 163 (1967) 380-390.
- [21] J.F. Schooley, W.R. Hosler, M.L. Cohen, Superconductivity in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>, *Physical review letters*, 12 (1964) 474-475.
- [22] H. Peng, Y. Zhang, Y.C. Zhou, Effects of SrTiO<sub>3</sub> buffer layer on structural and electrical properties of Bi<sub>3.15</sub>Nd<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films prepared by a chemical method, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (2012) 219-223.
- [23] D. Popescu, B. Popescu, G. Jegert, S. Schmelzer, U. Boettger, P. Lugli, Feasibility study of SrRuO<sub>3</sub>/ SrTiO<sub>3</sub>/ SrRuO<sub>3</sub> thin film capacitors in DRAM applications, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61 (2014) 2130-2135.
- [24] D.W. Reagor, V.Y. Butko, Highly conductive nanolayers on strontium titanate produced by preferential ion-beam etching, *Nature materials*, 4 (2005) 593-596.
- [25] F. Sanchez, C. Ocal, J. Fontcuberta, Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films, *Chemical Society Review*, 43 (2014) 2272-2285.
- [26] M.R. Castell, Nanostructures on the SrTiO<sub>3</sub>(001) surface studied by STM, *Surface Science* 516 (2002) 33-42.
- [27] D.S. Deak, Strontium titanate surfaces, *Materials Science and Technology*, 23 (2013) 127-136.

- 
- [28] R. Herger, P.R. Willmott, O. Bunk, C.M. Schleputz, B.D. Patterson, B. Delley, Surface of Strontium Titanate, *Physical Review Letters*, 98 (2007) 076102.
- [29] A.A. Sirenko, C. Bernhard, A. Golnik, A.M. Clark, J.H. Hao, S. Weidong, X.X. Xi, Soft mode hardening in SrTiO<sub>3</sub> thin film, *Lettre to Nature*, 404 (2000).
- [30] A.A. Sirenko, I.A. Akimov, J.R. Fox, A.M. Clark, L. Hong-Cheng, S. Weidong, X.X. Xi, Observation of the first-order raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Physical Review Letters*, 82 (1999).
- [31] D. Wang, J. Ye, T. Kako, T. Kimura, Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub> doped with Cr cations on different sites, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 15824-15830.
- [32] K.X. Jin, Y.F. Li, Z.L. Wang, H.Y. Peng, W.N. Lin, A.K.K. Kyaw, Y.L. Jin, K.J. Jin, X.W. Sun, C. Soci, T. Wu, Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO<sub>3</sub>, *AIP Advances*, 2 (2012) 042131.
- [33] H.A. Chin, S. Mao, F. Meng, K.K. Ohemeng, P.K. Purohit, S. Wagner, M.C. McAlpine, A flexible barium strontium titanate photodetector array, *Extreme Mechanics Letters*, 8 (2016) 47-54.
- [34] Z.Y. Zhai, X.S. Wu, Z.S. Jiang, J.H. Hao, J. Gao, Y.F. Cai, Y.G. Pan, Strain distribution in epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 262902.
- [35] H.W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M.D. Biegalski, P. Maksymovych, C.W. Bark, C.T. Nelson, C.M. Folkman, S.H. Baek, N. Balke, C.M. Brooks, D.A. Tenne, D.G. Schlom, L.Q. Chen, X.Q. Pan, S.V. Kalinin, V. Gopalan, C.B. Eom, Ferroelectricity in strain-free SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Physical Review Letters*, 104 (2010) 197601.
- [36] J.S. Speck, A.C. Daykin, A. Seifert, A.E. Romanov, W. Pompe, Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. III. Interfacial defects and domain misorientations, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 1696-1706.
- [37] S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, Can interface dislocations degrade ferroelectric properties?, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 2044-2016.
- [38] J. Hong, G. Catalan, J.F. Scott, E. Artacho, The flexoelectricity of barium and strontium titanates from first principles, *Journal of Physical Condensed Matter*, 22 (2010) 112201.
- [39] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev, Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films, *Physical Review Letters*, 80 (1998) 1988-1991.
- [40] D.G. Schlom, L.Q. Chen, C.B. Eom, K.M. Rabe, S.K. Streiffer, J.M. Triscone, Strain tuning of ferroelectric thin films, *Annual Review of Materials Research*, 37 (2007) 589-626.

- 
- [41] J. Welser, J.L. Hoyt, J.F. Gibbons, Electron mobility enhancement in strained-Si n-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, *IEEE Electron Device Letters*, 15 (1994) 100 - 102.
- [42] L.D. Nguyen, A.S. Brown, M.A. Thompson, L.M. Jelloian, 50 nm self-aligned gate pseudomorphic AlInAs/GaInAs high electron mobility transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39 (1992 ) 2007 - 2014.
- [43] Q. Gan, R.A. Rao, C.B. Eom, J.L. Garrett, M. Lee, Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 978-980.
- [44] L.W. Martin, D.G. Schlom, Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16 (2012) 199-215.
- [45] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, I. Sveklo, Epitaxial strain and superconductivity in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> thin films, *Physical Review Letters*, 89 (2002) 107001.
- [46] H. Sato, M. Naito, Increase in the superconducting transition temperature by anisotropic strain effect in (001) La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> thin films on LaSrAlO<sub>4</sub> substrates, *Physica C: Superconductivity*, 274 (1997) 221-226.
- [47] T.F. Nova, A.S. Disa, M. Fechner, A. Cavalleri, Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO<sub>3</sub>, *Science* 364 (2019) 1075-1079.
- [48] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom, Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>, *Nature*, 430 ( 2004 ) 758-761.
- [49] Y.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov, Stress effect on the ferroelectric-to-paraelectric phase transition in heteroepitaxial(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/(001) MgO thin film studied by Raman scattering and x-ray diffraction, *Physical Review B*, 66 (2002).
- [50] F. Sun, H. Khassaf, S.P. Alpay, Strain engineering of piezoelectric properties of strontium titanate thin films, *Journal of Materials Science*, 49 (2014) 5978-5985.
- [51] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R. Welche, J.F. Scott, Strain-gradient-induced polarization in SrTiO<sub>3</sub> single crystals, *Physical Review Letter*, 99 (2007) 167601.
- [52] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom, Room-temperature ferroelectricity, *Letters to Nature* 430 (2004).
- [53] J.H. Hao, Z. Luo, J. Gao, Effects of substrate on the dielectric and tunable properties of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 114107.

- 
- [54] R.J. Cottier, N.A. Steinle, D.A. Currie, N. Theodoropoulou, Band gap tuning of epitaxial SrTiO<sub>3-δ</sub>/Si(001) thin films through strain engineering, *Applied Physics Letters*, 107 (2015) 221601.
- [55] L. Zhang, Y. Wang, R. Engel-Herbert, Improving the structural quality and electrical resistance of SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si (001) via a two-step anneal, *Journal of Applied Physics*, 119 (2016) 045301.
- [56] G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M.G. Silly, F. Sirotti, G. Grenet, Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on silicon: The knitting machine strategy, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 5347-5355.
- [57] A.A. Sirenko, Lattice dynamical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films, 535 (2000) 201-217.
- [58] H.C. Jeong, E.D. Williams, Steps on surfaces: experiment and theory, *Surface Science Reports*, 34 (1999) 171-294.
- [59] G.H. Gilmer, J.D. Weeks, Statistical properties of steps on crystal surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 68 (1978) 950-958.
- [60] E.D. Williams, N.C. Bartelt, Thermodynamics of surface morphology, *Science*, 251 (1991) 393-400.
- [61] S.W. Ip, J.M. Toguri, The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy, *Journal of Materials Science*, 29 (1994,) 688-692.
- [62] J.C. Eriksson, Thermodynamics of surface phase systems: V. Contribution to the thermodynamics of the solid-gas interface, *Surface Science*, 14 (1969) 221-246.
- [63] Z. Zhang, M.G. Lagally, Atomistic processes in the early stages of thin-film growth, *Science*, 276 (1997) 377-383.
- [64] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 243 (1951) 299-358.
- [65] M.S. Hoogeman, L. Kuipers, D.C. Schlober, J.W.M. Frenken, Direct observation and analysis of kink dynamics, *Surface Science*, 447 (2000) 25-38.
- [66] F.J. Himpsel, J.L. McChesney, J.N. Crain, A. Kirakosian, V. Perez-Dieste, N.L. Abbott, Y.-Y. Luk, P.F. Nealey, D.Y. Petrovykh, Stepped silicon surfaces as templates for one-dimensional nanostructure, *Journal of Physical Chemistry B* 108 ( 2004) 14484-14490.
- [67] B.L. Hendriksen, M.D. Ackermann, R. van Rijn, D. Stoltz, I. Popa, O. Balmes, A. Resta, D. Wermeille, R. Felici, S. Ferrer, J.W. Frenken, The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations, *Nature chemistry*, 2 (2010) 730-734.

- 
- [68] H.J. Leamy, G.H. Gilmer, The equilibrium properties of crystal surface steps, *Journal of Crystal Growth*, 24-25 (1974) 499-502.
- [69] E.D. Williams, Surface steps and surface morphology: understanding macroscopic phenomena from atomic observations, *Surface Science*, 299-300 (1994) 502-524.
- [70] L. Vitos, H.L. Skrivera, J. Kollár, The formation energy for steps and kinks on cubic transition metal surfaces, *Surface Science*, 425 (1999) 212-223.
- [71] B. Croset, G. Prévot, Elastic relaxations and interactions for vicinal and self-organized surfaces: Role of crystalline anisotropy, *Physical Review B*, 73 (2006).
- [72] R.V. Kukta, A. Peralta, D. Kouris, Elastic interaction of surface steps: effect of atomic-scale roughness, *Physical Review Letters*, 88 (2002) 186102.
- [73] T. Ihle, C. Misbah, O. Pierre-Louis, Equilibrium step dynamics on vicinal surfaces revisited, *Physical review B*, 58 (1998) 2289-3008.
- [74] N.C. Bartelt, T.L. Einstein, E.D. Williams, The influence of step-step interactions on step wandering, *Surface Science*, 240 (1990) L591-L598.
- [75] L. Royer, De l'épitaxie ; quelques remarques sur les problèmes qu'elle soulève, *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 77 (1954) 1004-1028.
- [76] J.H. van der Merwe, Recent developments in the theory of epitaxy, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, 35 (1984) 365-401.
- [77] G.B. Stringfellow, Epitaxy, *Reports on Progress Physics*, 45 ( 1982 ).
- [78] I. Markov, S. Stoyanov, Mechanisms of epitaxial growth, *Contemporary Physics*, 28 (1987) 267-320.
- [79] F. Haußer, M.E. Jabbour, A. Voigt, A step-flow model for the heteroepitaxial growth of strained, substitutional, binary alloy films with phase segregation: I. theory, *Multiscale Modeling & Simulation*, 6 (2007) 158-189.
- [80] M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter, Epitaxy, *Springer Series in Materials Science* 63 (2004) 389-421.
- [81] J.H. Van Der Merwe, The role of lattice misfit in epitaxy, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 7 (1978) 209-231.
- [82] S.M. Hu, Misfit dislocations and critical thickness of heteroepitaxy, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 7901-7903.

- 
- [83] K. Oura, M. Katayam, A.V. Zoto, V.G. Lifshits, A. Saranin, Growth of thin films, *Surface Science*, DOI (2003) 357-387.
- [84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films, *Reports on Progress in Physics*, 47 (1984) 399-459.
- [85] J.H. Van Der Merwe, Misfit dislocations in epitaxy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 (2002) 2475-2483.
- [86] B.F. Usher, The contribution of kinetic nucleation theories to studies of Volmer-Weber thin film growth, *Applications of Surface Science*, 22-23 (1985) 506-511.
- [87] M.S. Altman, The Role of diffusion in step flow growth, *Surface Diffusion* 360 (1997) 227-233.
- [88] L. Balykov, A. Voigt, Kinetic model for step flow growth of [100] steps, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 72 (2005) 022601.
- [89] B. Ranguelov, M.S. Altman, I. Markov, Critical terrace width for step flow growth: Effect of attachment-detachment asymmetry and step permeability, *Physical Review B*, 75 (2007).
- [90] S.S. Kosolobov, Subsurface diffusion in crystals and effect of surface permeability on the atomic step motion, *Condensed Matter/Materials Science*, DOI (2019).
- [91] M. Sato, Effect of step permeability on step instabilities due to alternation of kinetic coefficients on a growing vicinal face, *The European Physical Journal B*, 59 (2007) 311-318.
- [92] G.S. Bales, A. Zangwill, Morphological instability of a terrace edge during step-flow growth, *Physical Review B*, 41 (1990) 5500-5508.
- [93] R. Bachelet, F. Valle, I.C. Infante, F. Sánchez, J. Fontcuberta, Step formation, faceting, and bunching in atomically flat SrTiO<sub>3</sub> (110) surfaces, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 251904.
- [94] R.L. Schwoebel, Step motion on crystal surfaces. II, *Journal of Applied Physics*, 40 (1969) 614-618.
- [95] J. Kallunki, J. Krug, M. Kotrla, Competing mechanisms for step meandering in unstable growth, *Physical Review B*, 65 (2002).
- [96] F. Sánchez, G. Herranz, J. Fontcuberta, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Giant step bunching from self-organized coalescence of SrRuO<sub>3</sub> islands, *Physical Review B*, 73 (2006).
- [97] K. Bellmann, U.W. Pohl, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Kneissl, Controlling the morphology transition between step-flow growth and step-bunching growth, *Journal of Crystal Growth*, 478 (2017) 187-192.

- 
- [98] A. Pascale, I. Berbezier, A. Ronda, A. Videcoq, A. Pimpinelli, Self-organization of step bunching instability on vicinal substrate, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 104108.
- [99] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, Step motion on crystal surfaces, *Journal of Applied Physics*, 37 (1966) 3682-3686.
- [100] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, M. Kusunoki, Sequential control of step-bunching during graphene growth on SiC (0001), *Applied Physics Letters*, 109 (2016) 081602.
- [101] J.H. Zhu, K. Brunner, G. Abstreiter, Observation of step bunches in units of 4 ML on vicinal Si(113) surfaces, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 2438-2440.
- [102] W.B. Carter, M.J. Aziz, L.J. Gray, T. Kaplan, Kinetically driven growth instability in stressed solids, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 1445-1448.
- [103] M.A. Grinfeld, The stress driven "Rearrangement" instability in crystalline films, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 4(1993) 76-81.
- [104] R.J. Asaro, W.A. Tiller, Interface morphology development during stress corrosion cracking: Part I. via surface diffusion, *Acta Metallurgica*, 3 (1972).
- [105] P. Vasudev, R.J. Asaro, W.A. Tiller, Interface morphology development during stress corrosion cracking – II. Via volume diffusion, *Acta Metallurgica* 23 (1975) 341-344.
- [106] J. Tersoff, Y.H. Phang, Z. Zhang, M.G. Lagally, Step-bunching instability of vicinal surfaces under stress, *Physical Review Letters*, 75 (1995) 2730-2733.
- [107] S. Masahide, Step bunching induced by immobile impurities in a surface diffusion field, *Journal of the Physical Society of Japan*, 86 (2017) 114603.
- [108] D. Kandel, J.D. Weeks, Step bunching as a chaotic pattern formation process, *Physical Review Letters*, 69 (1992) 3758-3761.
- [109] C.L. Chen, J. Shen, S.Y. Chen, G.P. Luo, C.W. Chu, F.A. Miranda, F.W. Van Keuls, J.C. Jiang, E.I. Meletis, H.Y. Chang, Epitaxial growth of dielectric Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin film on MgO for room temperature microwave phase shifters, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 652-654.
- [110] Q.Y. Zhang, J. Shaibo, J. Ju, M. Liu, S. Cheng, Y.J. Ma, J.Y. Xiao, X.N. Jiang, C.Y. Ma, Rehabilitation of MgO(001) substrate surface for growth of single-crystal LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> films by magnetron sputtering, *Crystal Growth & Design*, 16 (2016) 4272-4277.
- [111] N. Sacré, G. Hufnagel, J. Galipaud, E. Bertin, S. Hassan, M. Duca, L. Roué, A. Ruediger, S. Garbarino, D. Guay, Pt thin films with nanometer-sized terraces of (100) orientation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 12188-12198.

- 
- [112] M. Murugesan, H. Obara, Y. Nakagawa, S. Kosaka, H. Yamasaki, Influence of MgO substrate annealing on the microwave properties of laser ablated YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films, *Superconductor Science and Technology*, 17 (2004) 113-119.
- [113] Z. Hideaki, I. Yukie, Y. Hiroshi, M. Tadataka, Atomically flat MgO single-crystal surface prepared by oxygen thermal annealing, *The Japan Society of Applied Physics*, 40 (2001) 465-467.
- [114] S.R. Lu, R. Yu, J. Zhu, Atomic steps on the MgO(100) surface, *Physical Review B*, 87 (2013).
- [115] F. Freund, Mechanism of the water and carbon dioxide solubility in oxides and silicates and the role of O<sup>-</sup>, *Contrib Mineral Petrol* 76 (1981) 474-482.
- [116] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures*, 2<sup>nd</sup> edition, Inter science, New York 1(1963).
- [117] H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, Oxide surfaces as environmental interfaces, *Surface Science Reports*, 52 (2003) 63-161.
- [118] D. Cornu, H. Guesmi, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, Lewis acido-basic interactions between CO<sub>2</sub> and MgO surface: DFT and DRIFT approaches, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 6645-6654.
- [119] D.K. Aswal, K.P. Mutha, T. Shilpa, C. Sipra, N. Bagkarb, S. Ajay, S.K. Gupta, J.V. Yakhmia, XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals, *Journal of Crystal Growth* 236 (2002) 661-666.
- [120] M. Oncak, R. Wlodarczyk, J. Sauer, Water on the MgO(001) surface: Surface reconstruction and ion solvation, *Journal of Physical Chemistry Letter*, 6 (2015) 2310-2314.
- [121] C.A. Downing, A.A. Sokol, C.R. Catlow, The reactivity of CO<sub>2</sub> on the MgO(100) surface, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16 (2014) 184-195.
- [122] A. Le Febvrier, J. Jensen, P. Eklund, Wet-cleaning of MgO(001): Modification of surface chemistry and effects on thin film growth investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35 (2017) 021407.
- [123] A.F. Degardin, F. Houze, A.J. Kreisler, MgO substrate surface optimization for YBaCuO thin film growth, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13 (2003) 2721-2724.
- [124] A.B. Joshi, M.G. Norton, The influence of annealing on the surface morphology of single crystal MgO, *Applied Surface Science* I II5 (1997).
- [125] Y. Li, X. Chen, J. Su, Study on formation of step bunching on 6H-SiC (0001) surface by kinetic Monte Carlo method, *Applied Surface Science*, 371 (2016) 242-247.

- 
- [126] P. Liu, T. Kendelewicz, E. Gordon, J. Brown, Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces, *Surface Science* 412/413 (1998) 315-332.
- [127] W. Langel, M. Parrinello, Hydrolysis at stepped MgO surfaces, *Physical Review Letters*, 73 (1994) 504-507.
- [128] J.a.a. Gordon E. Brown, Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 77-174.
- [129] M.B. Jensen, L.G.M. Pettersson, O. Swang, U. Olsbye, CO<sub>2</sub> sorption on MgO and CaO surfaces: A comparative quantum chemical cluster study, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 16774-16781.
- [130] H. Masahiko, I. Kazushige, T. Kazumasa, Orientation and crystal structure of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 34 (1995) 254-260.
- [131] A.T. Findikoglu, C. Doughty, S.M. Anlage, Q. Li, X.X. Xi, T. Venkatesan, Effect of dc electric field on the effective microwave surface impedance of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> trilayers, *Applied Physics Letters*, 63 (1993) 3215-3217.
- [132] S.R.C. McMitchell, Y.Y. Tse, H. Bouyanfif, T.J. Jackson, I.P. Jones, M.J. Lancaster, Two-dimensional growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films on (001) MgO substrates using pulsed laser deposition and reflection high energy electron diffraction, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 174102.
- [133] L. Sang Woon, H. Jeong Hwan, H. Sora, L. Woongkyu, J. Jae Hyuck, S. Minha, K. Seong Keun, C. Dussarrat, J. Gatineau, M. Yo-Sep, H. Cheol Seong, Atomic layer deposition of SrTiO<sub>3</sub> thin films with highly enhanced growth rate for ultrahigh density capacitors, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 2227-2236.
- [134] J.H. Shim, H.J. Choi, Y. Kim, J. Torgersen, J. An, M.H. Lee, F.B. Prinz, Process-property relationship in high-k ALD SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>: a review, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 8000-8013.
- [135] J.H. Hao, J. Gao, H.K. Wong, Laser molecular beam epitaxy growth and properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films for microelectronic applications, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 559-562.
- [136] Chang Seok Kang, Cheol Seong Hwang, Hag-Ju Cho, Byoung Taek Lee, Soon Oh Park, Jin Won Kim, Hideki Horii, Sang In Lee, Y.B. Koh, M.Y. Lee, Preparation and electrical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films deposited by liquid source metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), *Journal of Applied Physics*, 35 (1996) 4890-4895.
- [137] T. Hosokura, N. Iwaji, T. Nakagawa, A. Ando, H. Takagi, Y. Sakabe, K. Hirao, (100)-Oriented SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> Artificial Superlattices Fabricated by Chemical Solution Deposition, *Crystal Growth & Design*, 11 (2011) 4253-4256.

- 
- [138] A. Tsuzuki, K. Kato, K. Kusumoto, Y. Tori, Sr/Ti ratio dependence of the dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Materials Science Letters*, 16 (1997) 1652-1653.
- [139] S. Swann, Magnetron sputtering, *Physics in Technology*, 19 (1988) 67-75.
- [140] T.I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson, S. Rudner, Resputtering effects on the stoichiometry of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 390-395.
- [141] S.K. Park, J. Ho Je, Resputtering of the superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films, *Physica C: Superconductivity*, 254 (1995) 167-174.
- [142] F.A. Vargas, R. Nouar, Z. Said Bacar, B. Higuera, R. Porter, A. Sarkissian, R. Thomas, A. Ruediger, On-axis radio frequency magnetron sputtering of stoichiometric BaTiO<sub>3</sub> target: Localized re-sputtering and substrate etching during thin film growth, *Thin Solid Films*, 596 (2015) 77-82.
- [143] M. Zeuner, H. Neumann, J. Zalman, H. Biederman, Sputter process diagnostics by negative ions, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 5083-5086.
- [144] S.C. Wu, H.T. Hsu, F.H. Chen, W.R. Chang, T.Y. Tseng, Growth parameter effect in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> thin films by d.c. magnetron sputtering, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 5593-5598.
- [145] K. Ohya, K. Ishida, I. Mori, Production of atomic-oxygen negative-ion beam by positive ion-Induced sputtering of semiconductive BaTiO<sub>3</sub> ceramic, *Japanese Journal of Applied Physics Letters A*, 23 (1984) 1640-1646.
- [146] R.J. Sanderson, K.C. Hewitt, Stoichiometry control of magnetron sputtered Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) thin film, composition spread libraries: Substrate bias and gas density factors, *Physica C: Superconductivity*, 425 (2005) 52-61.
- [147] Y. Yamamura, H. Tawara, Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 62 (1996) 149-253.
- [148] A. Hadj Youssef, G. Kolhatkar, A. Merlen, R. Thomas, A. Ruediger, Surface preparation and the evolution of atomically flat step terrace morphology of MgO single crystals, *AIP Advances*, 8 (2018) 095025.
- [149] A. Hadj Youssef, F. Ambriz Vargas, I. Amaechi, A. Sarkissian, A. Merlen, R. Thomas, A. Ruediger, Impact of negative oxygen ions on the deposition processes of RF-magnetron sputtered SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 661 (2018) 23-31.
- [150] G. Herranz, F. Sánchez, N. Dix, D. Hrabovsky, I.C. Infante, J. Fontcuberta, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, Controlled magnetic anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> thin films grown on nominally exact SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 152501.

- 
- [151] K. Ishii, S. Yagi, H. Yaguchi, Self-organized growth of cubic InN dot arrays on cubic GaN using MgO (001) vicinal substrates, *Physica Status Solidi (b)*, 254 (2017) 1600542.
- [152] M. Giesen-Seibert, R. Jentjens, M. Poensgen, H. Ibach, Time dependence of step fluctuations on vicinal Cu(1 1 19) surfaces investigated by tunneling microscopy, *Physical Review Letters*, 71 (1993) 3521-3524.
- [153] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, H.J. Ernst, Spontaneous structural pattern formation at the nanometre scale in kinetically restricted homoepitaxy on vicinal surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) S3227-S3240.
- [154] S. Pandya, A.R. Damodaran, R. Xu, S.L. Hsu, J.C. Agar, L.W. Martin, Strain-induced growth instability and nanoscale surface patterning in perovskite thin films, *Scientific Reports*, 6 (2016) 26075.
- [155] R. Bachelet, F. Sánchez, J. Santiso, J. Fontcuberta, Reversible growth-mode transition in SrRuO<sub>3</sub> epitaxy, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 151916.
- [156] L.S.J. Peng, X.X. Xi, B.H. Moeckly, S.P. Alpay, Strain relaxation during in situ growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 4592.
- [157] T. Sano, D.M. Saylor, G.S. Rohrer, Surface energy anisotropy of SrTiO<sub>3</sub> at 1400°C in air, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003) 1933-1939.
- [158] Z. Zhang, M.G. Lagally, Atomistic processes in the early stages of thin-film growth, *Science*, 276 (1997) 377-383.
- [159] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, G. Comsa, Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions, *Physical Review Letters*, 70 (1993) 3943-3946.
- [160] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin, Effect of Mg doping on the structural and dielectric properties of strontium titanate ceramics, *Applied Physics A*, 79 (2004) 2013-2020.
- [161] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8 (2018) e1360.
- [162] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* 121 (1928) 501-502.
- [163] H. Vašková, A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy, *International Journal Of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* 5 ( 2011) 1205-1212.
- [164] P. Colomban, Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes, *Techniques de l'Ingénieur*, DOI (2002) 5-13.

- 
- [165] M. Fleischmann, R. Hill, Raman spectroscopy, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* DOI (1984) 373-432 |
- [166] R.S. Mulliken, Report on notation for the spectra of polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 23 (1955) 1997-2011.
- [167] M.A. Islam, J.M. Rondinelli, J.E. Spanier, Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: Theory and Applications, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (2013) 175902-.
- [168] W.G. Nilsen, J.G. Skinner, Raman spectrum of Strontium Titanate, *The Journal of Chemical Physics*, 48 (1968) 2240-2248.
- [169] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of Strontium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (1982) c54-c56.
- [170] Y.Y. Pai, A. Tylan Tyler, P. Irvin, J. Levy, Physics of SrTiO<sub>3</sub>-based heterostructures and nanostructures: a review, *Reports on Progress in Physics*, 81 (2018) 036503.
- [171] F.A. Rabuffetti, H.-S. Kim, J.A. Enterkin, Y. Wang, C.H. Lanier, L.D. Marks, K.R. Poeppelmeier, P.C. Stair, Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> nanocubes at room temperature, *American Chemical Society* 20 (2008) 5628-5635.
- [172] R. Migoni, H. Bilz, D. Bäuerle, Origin of raman scattering and ferroelectricity in oxidic perovskites, *Physical Review Letters*, 37 (1976) 1155-1158.
- [173] W.G. Stirling, R.A. Cowley, The lattice dynamics of Strontium Titanate, *Le Journal de Physique Colloques*, 33 (1972) C2-135-C132-137.
- [174] N. Choudhury, E.J. Walter, A.I. Kolesnikov, C.-K. Loong, Large phonon band-gap in SrTiO<sub>3</sub> and the vibrational signatures of ferroelectricity in ATiO<sub>3</sub> perovskite: First principles lattice dynamics and inelastic neutron scattering of PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>., *Physical Review B*, 77 (2008) 134111
- [175] D. Chapron, F. Cordero, M.D. Fontana, Characterization of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> by means of anelastic and Raman spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 126 (2019) 154101.
- [176] K. Kamarás, K.L. Barth, F. Keilmann, R. Henn, M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, J. Kircher, P.L. Richards, J.L. Stehlé, The low-temperature infrared optical functions of SrTiO<sub>3</sub> determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 1235-1240.
- [177] J.L. Servoin, Y. Luspain, F. Gervais, Infrared dispersion in SrTiO<sub>3</sub> at high temperature, *Physical Review B*, 22 (1980) 5501-5506.

- 
- [178] V.I. Merkulov, J.R. Fox, L. Hong-Cheng, S. Weidong, A.A. Sirenko, X.X. Xi, Metal-oxide bilayer Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> thin film, *Applied Physics Letters*, 72 (1998).
- [179] W. XueWei, W. DaJian, L. XiaoJun, Negative pressure effects in SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles investigated by Raman spectroscopy, *Solid State Communications*, 145 (2008) 255-258.
- [180] D.A. Tenne, I.E. Gonenli, A. Soukiassian, D.G. Schlom, S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, X.X. Xi, Raman study of oxygen reduced and re-oxidized strontium titanate, *Physical Review B*, 76 (2007).
- [181] P. Zubko, G. Catalan, A.K. Tagantsev, Flexoelectric effect in solids, *Annual Review of Materials Research*, 43 (2013) 387-421.
- [182] F. A. Rabuffetti, H. Sung Kim, J. A. Enterkin, Y. Wang, C. H. Lanier, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, P. C. Stair, Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> nanocubes at room temperature, *Chemistry Materials*, 20 (2008) 5628-5635.
- [183] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetský, S. Hoffmann-Eifert, A.V. Pronin, Y. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, S. Kamba, V. Bovtun, J. Pokorný, M. Savinov, V. Porokhonsky, D. Rafaja, P. Vaněk, A. Almeida, M.R. Chaves, A.A. Volkov, M. Dressel, R. Waser, Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries, *Physical Review B*, 64 (2001).
- [184] Y.L. Du, G. Chen, M.S. Zhang, Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO<sub>3</sub> thin films by Raman spectroscopy, *Solid State Communications*, 130 (2004) 577-580.
- [185] D.A. Tenne, P. Turner, J.D. Schmidt, M. Biegalski, Y.L. Li, L.Q. Chen, A. Soukiassian, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, X.X. Xi, D.D. Fong, P.H. Fuoss, J.A. Eastman, G.B. Stephenson, C. Thompson, S.K. Streiffer, Ferroelectricity in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films: probing the size effect by ultraviolet Raman spectroscopy, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 177601.
- [186] T. Touzalin, S. Joiret, I.T. Lucas, E. Maisonhaute, Electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy imaging with 8 nm lateral resolution, *Electrochemistry Communications*, 108 (2019) 106557.
- [187] X. Wang, S.C. Huang, T.X. Huang, H.S. Su, J.H. Zhong, Z.C. Zeng, M.H. Li, B. Ren, Tip-enhanced Raman spectroscopy for surfaces and interfaces, *Chemical Society Review*, 46 (2017) 4020-4041.
- [188] M. Nicklaus, G. Kolhatkar, J. Plathier, C. Dab, A. Ruediger, Direct observation of core-shell structures in individual Lead Titanate ferroelectric nanostructures by tip-enhanced refractive index mapping, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1806770.
- [189] A. Hadj Youssef, J. Zhang, A. Dörfler, G. Kolhatkar, A. Merlen, A. Ruediger, Topography-induced variations of localized surface plasmon resonance in tip-enhanced Raman configuration, *Optics Express*, 28 (2020) 14161.

- 
- [190] X. Shi, N. Coca-Lopez, J. Janik, A. Hartschuh, Advances in Tip-Enhanced Near-Field Raman Microscopy Using Nanoantennas, *Chemical Reviews*, 117 (2017) 4945–4960.
- [191] J. Wessel, Surface-enhanced optical microscopy, *Journal of the Optical Society of America B*, 2 (1985) 1538-1541.
- [192] M.S. Anderson, Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope, *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 3130-3132.
- [193] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, Metallized tip amplification of near-field Raman scattering, *Optics Communications*, 183 (2000) 333-336.
- [194] L. Xiao, Z.D. Schultz, Spectroscopic imaging at the nanoscale: Technologies and recent applications, *Analytical Chemistry*, 90 (2018) 440-458.
- [195] A. Tarun, N. Hayazawa, M. Motohashi, S. Kawata, Highly efficient tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy of strained silicon, *The Review of scientific instruments*, 79 (2008) 013706.
- [196] R. Matsui, P. Verma, T. Ichimura, Y. Inouye, S. Kawata, Nanoanalysis of crystalline properties of GaN thin film using tip-enhanced Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 061906.
- [197] P. Hermann, M. Hecker, D. Chumakov, M. Weisheit, J. Rinderknecht, A. Shelaev, P. Dorozhkin, L.M. Eng, Imaging and strain analysis of nano-scale SiGe structures by tip-enhanced Raman spectroscopy, *Ultramicroscopy*, 111 (2011) 1630-1635.
- [198] V. Bonu, A. Das, A.K. Sivadasan, A.K. Tyagi, S. Dhara, Invoking forbidden modes in SnO<sub>2</sub> nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 46 (2015) 1037-1040.
- [199] S. Berweger, M.B. Raschke, Polar phonon mode selection rules in tip-enhanced Raman scattering, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (2009) 1413-1419.
- [200] S. Berweger, C.C. Neacsu, Y. Mao, H. Zhou, S.S. Wong, M.B. Raschke, Optical nanocrystallography with tip-enhanced phonon Raman spectroscopy, *Nature nanotechnology*, 4 (2009) 496-499.
- [201] J. Plathier, Étude de l'émission optique des pointes en or en spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe., Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique, Canada, DOI (2017).
- [202] L. Langeluddecke, P. Singh, V. Deckert, Exploring the nanoscale: Fifteen years of tip-enhanced Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 69 (2015) 1357-1371.

- 
- [203] F. Zenhausern, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe, Apertureless near-field optical microscope, *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 1623-1625.
- [204] Y. Inouye, S. Kawata, Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip, *Optics Letters*, 19 (1994) 159-161.
- [205] T.X. Huang, S.C. Huang, M.H. Li, Z.C. Zeng, X. Wang, B. Ren, Tip-enhanced Raman spectroscopy: tip-related issues, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 407 (2015) 8177-8195.
- [206] G. Kolhatkar, J. Plathier, A. Pignolet, A. Ruediger, Effect of the gold crystallinity on the enhanced luminescence signal of scanning probe tips in apertureless near-field optical microscopy, *Optics Express*, 25 (2017) 25929-25937.
- [207] B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger, Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching, *Review of Scientific Instruments*, 75 (2004) 837-841.
- [208] J. Plathier, A. Pignolet, A. Ruediger, Note: Controlling the length of plasmonic tips obtained by pulsed electrochemical etching, *The Review of Scientific Instruments*, 89 (2018) 096107.
- [209] M. Sun, Y. Fang, Z. Yang, H. Xu, Chemical and electromagnetic mechanisms of tip-enhanced Raman scattering, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 11 (2009) 9412-9419.
- [210] G. Kolhatkar, J. Plathier, A. Ruediger, Nanoscale investigation of materials, chemical reactions, and biological systems by tip enhanced Raman spectroscopy – a review, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 1307-1319.
- [211] B. Pettinger, Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), *Topics in Applied Physics* 103 (2006) 217-240.
- [212] J. Plathier, A. Merlen, A. Pignolet, A. Ruediger, Relation between plasmonic tip emission and electromagnetic enhancement evidenced in tip-enhanced Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48 (2017) 1863-1870.
- [213] S. Banerjee, D.-I. Kim, R.D. Robinson, I.P. Herman, Y. Mao, S.S. Wong, Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite nanocubes, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 223130.
- [214] M.L. Moreira, V.M. Longo, W. Avansi, M.M. Ferrer, J. Andrés, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, É. Longo, Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO<sub>3</sub> nanospheres, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 24792-24808.
- [215] P.A. Fleury, J.M. Worlock, Electric field-induced Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub>, *Physical Review*, 174 (1968) 613-623.

- 
- [216] D.A. Tenne, X. Xi, Raman spectroscopy of ferroelectric thin films and superlattices, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 1820-1834.
- [217] A.G. Milekhin, M. Rahaman, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, V.M. Dzhagan, D.R.T. Zahn, Giant gap-plasmon tip-enhanced Raman scattering of MoS<sub>2</sub> monolayers on Au nanocluster arrays, *Nanoscale*, 10 (2018) 2755-2763.
- [218] K.F. Domke, D. Zhang, B. Pettinger, Toward Raman fingerprints of single dye molecules at atomically smooth Au(111), *Journal of American Chemical Society*, 128 (2006) 14721-14727.
- [219] G. Kolhatkar, A. Boucherif, C. Dab, S. Fafard, V. Aimez, R. Ares, A. Ruediger, Composition variation in Al-based dilute nitride alloys using apertureless scanning near-field optical microscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 18 (2016) 30546-30553.
- [220] A. Merlen, J. Plathier, A. Ruediger, A near field optical image of a gold surface: a luminescence study, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 17 (2015) 21176-21181.
- [221] A. Agharazy Dormeny, P. Abedini Sohi, M. Kahrizi, Design and simulation of a refractive index sensor based on SPR and LSPR using gold nanostructures, *Results in Physics*, 16 (2020) 102869.
- [222] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Physical Review*, 184 (1969) 383-416.
- [223] P. Williams, The sputtering process and sputtered ion emission☆, *Surface Science*, 90 (1979) 588-634.
- [224] A. Palmero, E.D. van Hattum, W.M. Arnoldbik, Vredenberg, A. M., , F.H.P.M. Habraken, Characterization of the plasma in a radio-frequency magnetron sputtering system, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 7611-7618.
- [225] C.G. Pope, X-ray diffraction and the Bragg equation, *Journal of Chemical Education*, 74 (1997) 129-131.
- [226] A. van der Lee, Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications, *Solid State Sciences*, 2 (2000) 257-278
- [227] M. Aziz, A.F. Ismail, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), DOI 10.1016/b978-0-444-63776-5.00005-x(2017) 81-93.
- [228] D. Rugar, P. Hansma, *Atomic Force Microscopy Physics Today* DOI (1990) 23-30.
- [229] C.R. Blanchard, *Atomic Force Microscopy*, *The Chemical Educator*, 1 (1996) 1-8
- [230] R. García, A. San Paulo, Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy, *Physical Review B*, 60 (1999) 4961-4969.

- 
- [231] T.R. Ramachandran, C. Baur, A. Bugacov, A. Madhukar, B.E. Koel, A. Requicha, C. Gazen, Direct and controlled manipulation of nanometer-sized particles using the non-contact atomic force microscope, *Nanotechnology*, 9 (1998) 237-245.
- [232] R. García, R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports*, 47 (2002) 197-301.
- [233] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [234] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [235] P.P. John, B. Kieron, E. Matthias, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3867.
- [236] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A, General physics*, 38 (1988) 3098-3100.
- [237] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Revue Canadienne de Physique*, 58 1200-1211.
- [238] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B, Condensed matter*, 37 (1988) 785-789.
- [239] F. Pascale, C. M. Zicovich Wilson, B.C. F. López Gejo, R.D. R. Orlando, The Calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code, *Journal of Computational Chemistry*, 25 (2004) 888-897.
- [240] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study, *Computational Materials Science*, 29 (2004) 165-178.
- [241] N.A. Benedek, C.J. Fennie, Why are there so few perovskite ferroelectrics?, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 13339-13349.
- [242] J.P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33 (1986) 8800-8802.