Propriétés structurales de surfaces, interfaces et nanostructures, étudiées à l'aide des rayons X

Gilles Renaud (gilles.renaud@cea.fr)

Service de physique des matériaux et microstructures, CEA-INAC / UJF-Grenoble 1, 38054 Grenoble

La diffusion/diffraction et l'absorption des rayons X issus d'une source synchrotron sont des techniques très puissantes d'étude de la structure, de la morphologie et de la composition de surfaces, d'interfaces et de nano-objets, en particulier *in situ*, durant leur élaboration, ou *in operando*.

Nous les illustrons par l'exemple de la croissance de germanium sur des surfaces (001) de silicium monocristallin, où apparaissent successivement une couche bidimensionnelle contrainte présentant un arrangement complexe des atomes de surface, puis différentes nanostructures facettées qui relaxent progressivement leur paramètre de maille *via* une interdiffusion avec le substrat.

Les recherches – nanosciences et nanotechnologies – sur les objets de taille nanométrique ont explosé ces dernières années, car ceux-ci présentent souvent des propriétés nouvelles, qu'elles soient physico-chimiques (thermodynamiques, électroniques, chimiques, optiques, catalytiques, magnétiques) ou simplement mécaniques. Ces nouvelles propriétés peuvent être dues directement à la petite taille de l'objet, lorsqu'elle est comparable à une longueur caractéristique telle que la longueur d'onde de de Broglie pour les électrons. Elles peuvent aussi résulter de caractéristiques structurales – structure à l'échelle atomique, composition, taille, forme et arrangement spatial, souvent dépendantes des conditions d'élaboration – elles-mêmes originales. Elles peuvent encore, comme l'exaltation de la réactivité chimique, provenir des atomes « spéciaux » situés en surface ou aux interfaces.

Il est donc essentiel, pour comprendre et maîtriser les nouvelles propriétés physiques des nano-objets, surfaces et interfaces, d'en étudier la structure et la morphologie. Pour ce faire, l'utilisation des rayons X – diffusion, diffraction et absorption – présente certains avantages par rapport aux techniques usuelles de laboratoire, qui sont principalement les microscopies à balayage.

Un des principaux avantages des rayons X dits « durs » [1, 2], c'est-à-dire d'énergie comprise entre quelques kiloélectron-volts (keV) et quelques

dizaines de keV, est leur faible absorption par la matière, qui les rend utilisables dans des environnements d'échantillons très variés : sous vide ou sous atmosphère gazeuse contrôlée, sous pression, à haute ou basse température, pour aller sonder des interfaces enterrées, etc. Ceci permet en particulier de suivre l'évolution structurale des nano-objets *in situ*, durant leur élaboration, par exemple par épitaxie par jets moléculaires ou en phase liquide, ou par déposition en phase vapeur, ou encore *in operando*, par exemple durant une réaction chimique qu'ils catalysent.

Les rayons X sont en outre utilisables sur des isolants électriques (ce qui est difficile pour les techniques à base d'électrons ou d'effet tunnel) et fournissent en général une description statistique des paramètres structuraux, obtenue en moyennant sur un très grand nombre de nano-objets, car les dimensions typiques du faisceau, de plusieurs dizaines ou centaines de microns, sont largement supérieures à celles des nanostructures étudiées (néanmoins, une tendance actuelle est de focaliser le faisceau pour étudier un nano-objet unique). Dans tous les cas, l'utilisation d'un faisceau synchrotron est indispensable, du fait du très faible volume de matière mis en jeu. En jouant sur l'angle d'incidence rasante du faisceau par rapport à la surface de l'objet étudié, on peut faire varier la profondeur sondée d'environ 1 nm jusqu'à plusieurs microns.

>>>

>>>

Les techniques d'analyse structurale et morphologique par rayons X

Comme résumé sur la figure 1, ces techniques [1] peuvent se décliner en deux groupes.

Le premier groupe inclut les techniques de diffraction ou diffusion des rayons X aux grands angles, qui permettent (i) de résoudre la structure cristallographique et la composition de surfaces de monocristaux, d'interfaces (par exemple entre un substrat et une couche déposée dessus), ou de nanoparticules déposées sur un substrat ou enterrées sous sa surface ; (ii) de déterminer les relations d'épitaxie, c'est-à-dire les orientations relatives des réseaux cristallins du substrat et des nanoparticules ; (iii) de déterminer la position relative des atomes des nanoparticules par rapport à ceux du substrat ; (iv) de caractériser la déformation des nanoparticules et les distorsions qu'elles induisent dans le substrat, ainsi que la façon, plastique ou élastique, dont les différences de paramètres cristallins sont accommodées ; (v) enfin, d'étudier l'interdiffusion éventuelle entre les nanoparticules et le substrat.

Le deuxième groupe rassemble les techniques de diffusion aux petits angles, qui correspondent à des variations de vecteurs d'onde plus faibles, donc à des structures de plus grande taille, allant jusqu'au micron. Elles apportent des informations sur la morphologie du substrat (rugosité, marches...) ou des nanoparticules (forme, dimensions, organisation...).

La figure 2 représente schématiquement la géométrie généralement utilisée. Un faisceau de rayons X, monochromatique de vecteur d'onde k_i , est orienté sur la surface ou l'interface étudiée, en incidence (α_i) très rasante (de quelques dixièmes de degrés) [2], afin de minimiser sa propagation dans le volume et donc le fond de diffusion par celui-ci. Les techniques de diffusion élastique, c'est-à-dire conservant l'énergie du faisceau, consistent en une mesure de l'intensité en fonction de l'orientation du vecteur d'onde k_f du rayonnement diffusé, donc de la position du détecteur dans le demi-espace libre situé au-dessus de la surface. Sont détectés soit les faisceaux diffusés aux petits angles pour déduire des

1. Vue d'ensemble des principales techniques d'études structurales (en bleu, à gauche) et morphologiques (en violet, à droite) des surfaces, interfaces et nanostructures, effectuées à l'aide de rayons X. Les sigles des techniques et les types d'informations qu'elles fournissent sont indiqués.

Les techniques de diffraction de surface (SXRD) et en incidence rasante (GIXD) se distinguent en ce que dans la première, purement cristallographique, les intensités intégrées des « tiges » (voir l'encadré, p. 68) permettent de remonter à la structure atomique d'une maille de surface supposée parfaitement périodique, alors que la seconde consiste en une exploration plus qualitative (largeurs des réflexions fournissant par exemple les tailles de domaines ou d'îlots) de l'espace réciproque. La technique de réflectivité des rayons X (XRR) permet d'obtenir le profil de densité électronique perpendiculairement à la surface, donc de caractériser la rugosité de substrats, l'épaisseur et la rugosité de (multi)couches...

2. Représentation schématique d'expériences destinées à l'étude structurale de surfaces, d'interfaces ou de nanostructures à l'aide de rayons X.

L'orientation de k_f par rapport à k_i définit le transfert de vecteur d'onde $Q = k_f - k_i$, qui permet d'explorer l'espace réciproque. Il est en général scindé en une composante $Q_{\parallel}$ parallèle à la surface et une composante perpendiculaire, $Q_{\perp}$. On distingue les techniques de diffusion aux petits angles (GISAXS et XRR) fournissant des informations sur la morphologie du nanomètre au micron, des techniques de diffusion aux grands angles (SXRD et GIXD) sensibles à l'organisation cristalline de la matière à l'échelle atomique. Sur le détecteur 2D du GISAXS, les zones vertes correspondent au signal utile, alors que les faisceaux transmis et réfléchis sont bloqués par des puits absorbants (en noir).

Dans une géométrie très proche, on peut placer un détecteur résolu en énergie près de l'échantillon afin de détecter les rayons X dits de fluorescence, émis lorsqu'un atome ayant absorbé un photon incident se désexcite. En variant l'énergie incidente autour d'un seuil d'absorption, on pratique l'absorption X de surface (S-XAS), qui fournit des informations structurales locales autour des atomes du type sélectionné par son seuil d'absorption. Si le substrat est en position de diffraction, la technique d'ondes stationnaires (XSW) permet de localiser les atomes fluorescents, par rapport aux plans atomiques diffractants.

informations d'ordre morphologique par les techniques XRR ou GISAXS [3], soit les faisceaux diffusés/diffractés aux grands angles pour préciser l'organisation atomique à longue distance [2, 4]. Des indications complémentaires sur la composition peuvent être obtenues en mettant à profit l'effet de diffusion dit « anomal » [2], qui consiste en la variation avec l'énergie, près d'un seuil d'absorption, du facteur de diffusion élastique de l'atome absorbant, par effet de résonance.

Des techniques complémentaires comme la spectroscopie d'absorption des rayons X [2, 4] ou les ondes stationnaires [2], fondées sur la détection de processus d'émission de rayons X de fluorescence par désexcitation d'atomes après absorption du faisceau X, utilisent le caractère accordable en énergie du faisceau incident. La spectroscopie d'absorption X fournit des informations sur la structure locale en premiers voisins autour d'un atome d'un type chimique donné. Les deux approches, diffusion élastique et absorption, peuvent être combinées de façon à étudier l'ordre local autour d'atomes participant à une organisation à longue distance, sélectionnés par leur nature chimique, dans la technique dite de structures fines de l'absorption X en condition de diffraction [4].

Ces différentes techniques permettent d'étudier les propriétés structurales de toutes sortes de surfaces, interfaces ou de nanoparticules, liquides, amorphes ou cristallines, métalliques, semi-conductrices, isolantes, magnétiques, catalytiques. Quelques possibilités d'études sont illustrées ci-dessous, lors de la croissance de nanoparticules de germanium sur des surfaces de monocristaux de silicium, d'orientation (001), parallèle aux faces de la maille cristalline cubique.

Exemple : croissance de germanium sur la surface (001) du silicium

Il y a actuellement un regain d'intérêt pour l'intégration de nanoparticules ou de films minces de germanium en microélectronique, par exemple pour accélérer les porteurs grâce aux contraintes d'épitaxie. L'obtention de nanostructures autoassemblées de germanium sur du silicium repose sur le mode de croissance dit de Stranski-Krastanow (fig. 3), qui exploite la différence de

3. Croissance hétéroépitaxiale, dite de Stranski-Krastanow, d'un matériau de même structure cristallographique que le substrat, mais de paramètre de maille différant de quelques pourcents.

(a, b, c) Représentation schématisée de la croissance, dans le cas de matériaux de mailles cubiques simples. Le matériau déposé est en jaune, et le substrat en bleu-vert. (a) Les carrés bleu et jaune représentent les mailles initiales respectives non déformées. (b) Un film 2D contraint se dépose d'abord. Sa maille se déforme (rectangle jaune et flèches rouges) sous l'effet de l'adaptation de son paramètre de maille à celui du substrat, parallèlement à la surface. L'énergie élastique augmente avec l'épaisseur, jusqu'à une transition 2D/3D vers une croissance en îlots (c) permettant de relaxer la maille sur les surfaces libres.

(d, e) Dans le cas du silicium et du germanium, le substrat comme la couche ont à l'origine une reconstruction en dimères, dite (2×1) (d). Sur le film, une rangée de dimères manque toutes les « N » rangées de façon périodique (e), afin de minimiser l'énergie élastique.

(f, g, h) Les îlots sont de formes et de tailles variables, comme des pyramides (f) ou des dômes (g). Un ensemble de mesures complémentaires de diffraction et de diffusion des rayons X fournit les largeurs des zones isodéformation, leurs hauteurs, leurs compositions et leurs paramètres cristallins parallèles et perpendiculaires à la surface, permettant de remonter à une reconstruction tridimensionnelle complète des îlots, telle que représentée schématiquement en (h), où les couleurs varient avec la composition.

paramètres de maille de quelques pourcents entre ces deux matériaux, par ailleurs très similaires.

Les figures 3a à 3c montrent un schéma simplifié de ce mode de croissance dans le cas d'un matériau déposé et d'un substrat, tous deux de structure cubique simple. Les premiers plans atomiques (monocouches) du matériau déposé croissent sur la surface (001) du substrat sous la forme d'une couche de mouillage, film bidimensionnel dont le paramètre de maille parallèlement à la surface est adapté à celui du substrat. Le matériau déposé réagit à cette diminution des distances parallèles à la surface en augmentant les distances perpendiculaires (fig. 3b) : sa maille, auparavant cubique, devient tétragonale [1]. Cette contrainte « coûte » de l'énergie élastique, qui croît avec l'épaisseur du dépôt. Au-delà de quelques monocouches déposées (quatre pour Ge sur Si), une croissance tridimensionnelle sous forme d'îlots devient

favorable (fig. 3c), les surfaces libres nouvellement formées permettant de relâcher les contraintes.

Dans le cas du silicium et du germanium, de structure cristalline type diamant, la réalité est plus complexe : la création d'une surface libre de Si(001) casse la tétracoordination du silicium en volume et crée des « liaisons pendantes ». Pour minimiser l'énergie, les électrons non appariés d'atomes voisins reforment des liaisons entre eux. Ces atomes se rapprochent, formant des dimères de silicium, parallèles à la surface. Ceci induit un doublement de la périodicité de la maille de surface, qu'on appelle « reconstruction » de la surface, notée $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$ (fig. 3d). La surface de Ge(001) épitaxiée est également reconstruite (2×1) ; cependant, afin de diminuer l'énergie élastique de la couche de mouillage, une ligne de dimères manque toutes les N lignes, conduisant à une reconstruction de type $\text{Ge}(001)/\text{Si}(001)-(2 \times N)$ (fig. 3e).

►►►

4. Représentation schématique d'un plan de l'espace réciproque d'un substrat de Si(001) avant et durant la croissance de quelques monocouches de germanium. La surface libre (001) est perpendiculaire au plan de la figure et à l'axe des ordonnées $\langle 001 \rangle$. En abscisse, $Q_{\parallel}$ est proportionnel à $(h^2 + k^2)^{1/2}$ (où $k=h$ sont en unités réduites du réseau réciproque, u.r.r.), et est inversement proportionnel au paramètre $a_{\parallel}$ parallèlement à la surface. En ordonnée, $Q_{\perp}$ est inversement proportionnel au paramètre perpendiculaire, $a_{\perp}$. Les disques violets représentent les pics de Bragg du silicium. Les tiges violettes, perpendiculaires à la surface libre (001), sont les tiges de « troncature » du silicium, induites par la présence de la surface (ou de l'interface) ; les tiges hachurées sont les tiges de diffraction par les reconstructions de surface. Les ellipses vertes représentent les pics de diffraction par les îlots de germanium partiellement relaxés, une fois formés, et de paramètre de maille supérieur à celui du silicium.

L'exploration de l'espace réciproque en incidence rasante est le domaine du GIXD. Si les tiges sont intégrées pour une analyse cristallographique, c'est le domaine du SXRD. Des mesures le long des tiges de troncature apportent des informations sur la structure de surface/interfaces/couche de mouillage. Un long balayage tel que celui représenté par la double flèche bleue et illustré sur la figure 5 permet d'identifier les reconstructions (2×1) puis ($2 \times N$) – non représentée ici – dans le cas présent, ainsi que la transition 2D/3D correspondant à l'apparition du pic de Bragg Ge(220). La largeur radiale de ce dernier renseigne sur les différents paramètres de maille présents dans les îlots (fig. 5). Des balayages perpendiculaires pour différentes valeurs de $Q_{\parallel}$ permettent de remonter à la taille et la hauteur de coupes isodéformation ayant un paramètre $a_{\parallel}$ sélectionné par $Q_{\parallel}$. Des mesures des pics de Bragg hors du plan apportent des informations du même type dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire à la surface. Les techniques de petits angles, XRR et GISAXS, concernent le voisinage de l'origine du réseau réciproque (fig. 6).

5. Intensité mesurée lors d'un balayage le long de l'axe (hh0) de l'espace réciproque (double flèche bleue de la figure 4) au cours de la croissance de germanium sur Si(001), en fonction du montant équivalent déposé en monocouches (MC). Le balayage croise des tiges de la reconstruction (2×1) à $h = 0,5$ et $1,5$, puis des tiges de la reconstruction ($2 \times N$) de la couche de mouillage à $h = 1-1/N$ et $2-1/N$ (non représentées sur la figure 4), une tige commune entre le substrat (tige de troncature) et les tiges de reconstruction à $h = 1$, puis le pic de Bragg (220) du Si à $h = 2$. Seuls ces pics sont présents pour des dépôts inférieurs à 4 MC, car la couche de mouillage de Ge est bidimensionnelle et contrainte au paramètre du substrat parallèlement à la surface. À partir de 5 MC déposées, des îlots de GeSi apparaissent, générant un pic de diffraction (220), centré sur une valeur de h plus proche de l'origine, puisque le paramètre de maille est plus grand que celui du Si. Ce paramètre évolue progressivement vers celui du Ge (voir encart ; la position du pic de Ge est repérée par une flèche), ce qui est associé à une augmentation de la composition en germanium dans ces îlots au départ très interdiffusés.

► Qu'est-ce qu'une tige de troncature et une tige de reconstruction ?

Un monocristal terminé par une surface peut se représenter comme un cristal infini dans les trois directions, multiplié par une fonction marche, valant un sous la surface, et zéro au-dessus, dans le vide. Son réseau réciproque, transformée de Fourier du réseau direct, est donc obtenu par le produit de convolution entre la transformée de Fourier du cristal infini, qui est un « cristal » tridimensionnel infini de pics de Dirac (les pics de Bragg), par la transformée de Fourier de la fonction marche, une fonction purement imaginaire dont l'amplitude évolue comme l'inverse de la coordonnée de l'espace réciproque perpendiculaire à la surface. Un tel produit de convolution crée un étalement des pics de Bragg perpendiculairement à la surface, appelé « tige de troncature », puisque induit par la coupure du cristal infini. Si cette surface est atomiquement plate, une infinité d'harmoniques de Fourier est nécessaire pour reconstruire la fonction marche, et il reste de l'intensité même exactement entre deux pics de Bragg (figure). Si la surface devient rugueuse, la transformée de Fourier s'étend moins loin, et l'intensité des tiges décroît plus vite en s'éloignant des pics de Bragg.

Les reconstructions de surface étant des cristaux quasi bidimensionnels, leur transformée de Fourier prend la forme de tiges, dites de reconstruction, dont l'intensité est également reliée à leur structure atomique interne.

Intensité mesurée (en échelle logarithmique) le long d'une tige de troncature (001) du Si(001), durant les premiers stades du dépôt de germanium, entre 0 et 5 monocouches MC. Il y a typiquement six ordres de grandeur entre l'intensité des pics de Bragg et celle des tiges.

>>>

Ces reconstructions peuvent influencer la formation des îlots, ainsi que leur structure ou leur composition. De fait, il existe différents types d'îlots de formes d'équilibre différentes (figs. 3f et 3g), présentant des facettes, des degrés de relaxation et d'interdiffusion différents. Leur formation et leurs propriétés structurales dépendent intimement des conditions thermodynamiques et cinétiques de la croissance.

La diffraction des rayons X en incidence rasante réalisée *in situ*, en ultravide, durant la croissance de germanium par épitaxie par jets moléculaires, permet d'étudier la structure, la composition et la morphologie des surfaces, des interfaces et des îlots de germanium aux différentes étapes de la croissance.

L'intensité de diffusion élastique des rayons X est proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique. Elle est décrite dans un espace dit réciproque, transformée de Fourier de l'espace réel, dans lequel les dimensions sont inversement proportionnelles aux dimensions réelles. L'espace réciproque est parcouru par le vecteur d'onde transféré $\mathbf{Q}$. La figure 4 représente schématiquement le réseau réciproque du système Ge/Si(001). Les figures 5 et 6 illustrent des mesures correspondantes. Le substrat monocristallin de silicium produit des pics de Bragg aux nœuds de son réseau réciproque tridimensionnel. La coupure nette de l'ordre atomique par la surface (001) produit des tiges (transformées de Fourier d'un plan) d'intensité diffuse reliant les pics de Bragg dans la direction perpendiculaire à la surface, appelées « tiges de troncature » (voir encadré). Des tiges additionnelles proviennent des reconstructions de surface. L'étude quantitative des tiges de troncature et des tiges de reconstruction permet de déterminer la structure atomique et la composition de la surface et de sa reconstruction. Au-delà de quatre monocouches de Ge déposées, des îlots partiellement relaxés (c'est-à-dire avec un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du Si et du Ge) apparaissent, produisant d'une part des pics de Bragg plus proches de l'origine (fig. 5), dont l'extension est inversement proportionnelle à la taille des îlots, d'autre part des tiges de diffusion par les facettes des îlots, qui peuvent être mesurées aux petits angles

6. Image GISAXS typique obtenue *in situ* durant la croissance de Ge sur Si(001). Entre 0 et 4 monocouches (MC) déposées, aucun signal n'est mesuré, confirmant que la couche de mouillage reste bidimensionnelle. Avec le faisceau le long d'une direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ du substrat, comme sur la figure, il faut attendre 6 MC déposées pour voir apparaître des tiges de diffusion par les facettes {113} des dômes qui croissent sur la surface. C'est le cas de cette image correspondant, comme les images AFM et STM montrées en insert, à un dépôt de 7 MC. La largeur de ces tiges est inversement proportionnelle à la taille des facettes dont elles sont issues. Les maxima d'intensité de part et d'autre de l'origine (i.e. de la tache (000) de la figure 4) correspondent à des interférences constructives entre les ondes diffusées par des îlots voisins, et révèlent donc l'existence d'une distance préférentielle entre ceux-ci. Leur séparation est inversement proportionnelle à la distance interîlots. Ainsi, les mesures GISAXS réalisées pour différents azimuts permettent de détecter la transition 2D/3D, d'identifier les types d'îlots présents, et de déterminer leur taille, apportant un complément indispensable à la diffraction.

(fig. 6) ou aux grands angles. La position des pics de Bragg (fig. 5) donne le paramètre moyen des îlots, parallèlement et perpendiculairement à la surface. L'orientation des tiges de diffusion par les facettes, mesurées par GISAXS (fig. 6) ou diffraction, permet de les indexer. Des mesures fines de la forme des pics de diffraction par les îlots pour différentes valeurs du transfert de vecteur d'onde fournissent la forme des îlots en fonction de leur paramètre de maille, permettant une reconstruction des îlots et des déformations en leur sein. Enfin, l'utilisation de la diffraction anormale apporte l'information manquante sur la composition à l'intérieur des îlots [4]. *In fine*, l'ensemble des mesures permet une description tridimensionnelle complète des îlots en termes de forme, taille, paramètres et composition, comme schématisé sur la figure 3h.

Conclusion

L'exemple ci-dessus ne donne qu'un aperçu des possibilités offertes par les techniques mentionnées. En outre, il concerne un ensemble constitué d'un très grand nombre de nanoparticules, et le faisceau macroscopique est incohérent.

Cela entraîne une perte de la phase, et donc la non-unicité de la structure déduite. Une tendance actuelle est de focaliser le faisceau de rayons X jusqu'à des tailles de quelques dizaines de nanomètres, permettant ce type d'étude sur un seul nano-objet. L'utilisation d'un faisceau cohérent permet en outre de retrouver la phase de l'onde diffusée, grâce à des algorithmes spécifiques, et ainsi de déduire les propriétés structurales de façon univoque. La transposition *in situ* des expériences effectuées actuellement *ex situ* sur un nano-objet unique reste un défi pour les années à venir. ■

Références

- 1• Pratiquement toutes ces techniques sont décrites dans l'encyclopédie libre Wikipédia (<http://fr.wikipedia.org/>).
- 2• J. Als-Nielsen et D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Wiley (2001).
- 3• G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, "Probing surface and interface morphology with GISAXS", *Surf. Sci. Rep.* **64** (2009) 255. Une bonne introduction à la technique de GISAXS est donnée sur le site internet : <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/0xydes/lsGISAXS/isgisaxs.htm>
- 4• Chapitres 9, 10 et 11 de *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, édité par C. Lamberti, Elsevier (2008).