

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme

32-03-603

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

L'effet buffer du titane sur la croissance de l'argent sur l'alumine α -Al₂O₃(0001)
The buffer effect of titanium on the growth of silver on α -Al₂O₃(0001)

LIGNE : BM32-SUV

INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	EXAFS
	7 CERCLES	G M
	F I P	S U V x

NUMBER OF RUNS USED
NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 18

STARTING DATE
DATE DE DEMARRAGE : 09-04-2003

AUTHORS : AUTEURS :

Rémi Lazzari, Jacques Jupille, Romain Hacquart
Groupe de Physique des Solides, CNRS-Universités Paris 6-7, UMR 7588
Campus Boucicaut, 140 Rue de Lourmel
75015 Paris

Gilles Renaud, Antoine Letoublon et Marion Noblet
CEA-Grenoble
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Service des Matériaux et Microstructures
Nanostructures et Rayonnement Synchrotron
17 Rue des Martyrs
38054 Grenoble, Cedex 09

Elin Sondergard
Laboratoire Mixte CNRS/Saint-Gobain
39 Quai Lucien Lefranc, BP135
93303 Aubervilliers

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Les comités de programme avaient alloué à cette expérience 21 shifts au total en association avec l'expérience 32-03-606 de N. Jédrecy (« Croissance de l'argent sur les faces basales de l'oxyde de zinc : morphologie et structure interfaciale »). Grâce à des jours tampons et du temps propre acquis lors du séjour post-doctoral de R. Lazzari sur la ligne, il a été possible de réaliser les deux expériences avec le temps demandé initialement.

L'étude que nous voulions conduire sur le système Ag/Ti/ α -Al₂O₃(0001) faisait suite à des travaux de laboratoire en photoémission, réflectivité différentielle et diffraction d'électrons de haute énergie RHEED, l'idée étant d'améliorer le mouillage de l'argent sur la surface du saphir à l'aide d'une couche tampon de titane. Il avait été démontré qu'une sous-couche de titane pouvait, dans une certaine gamme d'épaisseurs, modifier de façon spectaculaire la morphologie du film mince d'argent, la

croissance passant de tri-dimensionnelle à quasi-bi-dimensionnelle. La diffraction d'électrons rapides avait montré une croissance épitaxiale du titane sur ce substrat. Des changements structuraux importants avaient été observés, la croissance étant pseudomorphe avec une forte contraction de la maille et ceci sur une épaisseur relativement importante avant une relaxation progressive vers le paramètre de maille du titane massif suivant l'épitaxie $(0001)_{\text{Ti}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ avec $(11-20)_{\text{Ti}} // (10-10)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (en dépit d'un désaccord paramétrique de 6.8%). Notre objectif initial était d'étudier la structure cristallographique de cette interface et son influence sur la croissance ultérieure d'argent.

Après (i) une préparation soignée de la chambre SUV au niveau vide de base ($p < 5 \cdot 10^{-11}$ mbar) et un calibrage des cellules d'évaporation pour réaliser les évaporations de titane dans les meilleures conditions et (ii) un réglage de la ligne à 18keV, nous avons réalisé des dépôts séquentiels de titane sur plusieurs substrats. Le résultat global de l'expérience est relativement décevant et les objectifs n'ont pas été atteints. Outre quelques problèmes de communication réseau et de spectromètre Auger, cet échec est dû à la croissance même du film de titane épitaxié sur la surface de saphir. La raison essentielle est liée au mode de préparation de la surface (0001) de ce substrat qui ne peut être clivé convenablement. En effet, le saphir étant composé d'éléments légers, il faut disposer, pour faire des mesures de GIXS et de tiges de troncature, de cristaux d'excellente qualité cristallographique volumique afin (i) de réduire la diffusion par les défauts structuraux de sous-surface (impuretés, zone écrouie etc..) (ii) d'augmenter la taille des terrasses en surface et donc de réduire la diffusion diffuse en anti-Bragg. Il est à noter que ces contraintes expérimentales sont moins drastiques dans le cas du RHEED. Travailler bien en dessous de l'angle critique ($\alpha_c = 0.11^\circ$ à 18keV) pour ce matériau est déjà relativement délicat de point de vue du réglage de la focalisation sagittale et de la définition du faisceau sur la ligne à aimant de courbure BM32. Pour améliorer le cristal en volume, le procédé couramment employé en particulier pour MgO et pour toutes les études de reconstructions de surface menées par G. Renaud, consiste à recuire l'échantillon *ex situ* à l'air à haute température. Nous disposons donc avant l'expérience de 7 échantillons biseautés pour être montés sur support molyblock et recuit *ex situ* à différentes températures (1100, 1300, 1400, 1500°C – palier de 3h). Nous avons bien vérifié l'excellente qualité des cristaux (largeur en rocking scan sur un pic de Bragg de l'ordre de 0.02° et qqes 10^4 cps/s en Anti-Bragg). Le problème déjà connu est que le recuit induit une ségrégation en surface des impuretés volumiques sous formes de gouttelettes contenant essentiellement Ca, Si, P, Cl, Fe etc... (comme nous avons pu le constater par spectroscopie Auger sur SUV), le reste de la surface étant exempte de contaminants comme l'attestent des mesures de cartographies chimiques en microscopie à balayage (G. Renaud, communication privée). Ces contaminants disparaissent lors de recuits haute température sous ultra-vide ($T > 1100^\circ\text{C}$) mais la surface se reconstruit suivant des séquences complexes : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ ($T \sim 1100^\circ\text{C}$), $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$ ($T \sim 1150^\circ\text{C}$), $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} R30^\circ$ ($T \sim 1250^\circ\text{C}$), $\sqrt{3} 1 \times \sqrt{3} 1 R \pm 9^\circ$ ($T \sim 1350^\circ\text{C}$) par perte progressive d'oxygène ("Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-rays scattering", G. Renaud, Surf. Sci. Rep. 32 (1998) 1-90). Les mesures des tiges de troncature de ces reconstructions ne sont donc pas gênées par ces contaminants. Par contre notre objectif était d'étudier l'épitaxie de métaux sur la surface de saphir (0001) non reconstruite (1x1) et éventuellement légèrement hydroxylée.

Notre démarche a donc été la suivante :

1- Notre première tentative a été de faire fi de ces impuretés (sous formes d'îlots ?) en déposant le titane sur ces surfaces (cristal recuit à 1300°C) après avoir pris la précaution de "décarboner" la surface par recuit sous O_2 à $T \sim 900^\circ\text{C}$. Jusqu'à une épaisseur déposée de titane de 32 \AA , aucun pic de diffraction du titane n'a pu être observé dans le plan $l=0$ et en particulier suivant les deux directions de surface non équivalentes (h00) et (hh0). Nous avons pu vérifier par Auger la présence de titane alors que le cliché RHEED était inobservable. Il semblerait que le titane soit "amorphe", ait "réagi" avec les impuretés ou se soit pollué vu les temps de mesures importants et ceci malgré l'excellent vide.

2- Nous avons ensuite tenté de préparer la surface par bombardement argon à chaud (600 eV - $T \sim 1500^\circ\text{C}$) puis léger recuit sous oxygène. Bien que l'intensité en anti-Bragg soit importante, la surface apparaît rugueuse en RHEED. Il semble que ce traitement induise la formation d'îlots, probablement d'aluminium, épitaxiés sur une surface extrêmement plane d'alumine. L'orientation épitaxiale est $(111)_{\text{Al}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ avec $(11-2)_{\text{Al}} // (11-20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mais avec trois variants désorientés de $0, \pm 5.4^\circ$ (figure 1). Les paramètres de maille correspondent à ceux de l'aluminium relaxé avec un

désaccord paramétrique de l'ordre de +4%. Deux dépôts successifs de titane de 10Å on été réalisés sur une telle surface; le titane semble être complètement relaxé dans sa phase α suivant l'épitaxie $(0001)_{Ti} // (0001)_{Al_2O_3}$ avec $(11-20)_{Ti} // (10-10)_{Al_2O_3}$ avec deux variants tournés de 2.5° .

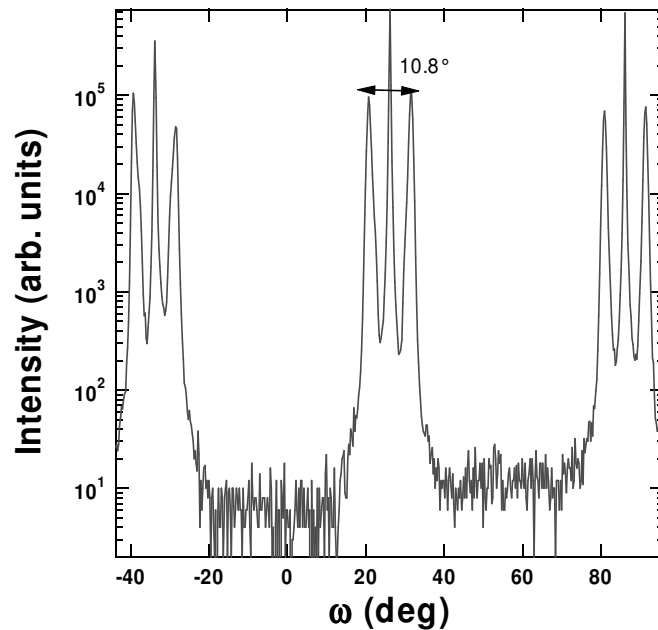


Figure 1: Rocking scan sur la position du pic d'îlots d'aluminium (0.96,0.96,0.073)

3- Pour revenir à l'objectif initial, différents échantillons non préalablement taillés avec des biseaux ont été introduits, en particulier des cristaux non recuits *ex situ*. Le collage à l'indium sur molyblock n'a pas eu la tenue escompté en température (chute vers $900-1050^\circ\text{C}$), ne serait-ce que pour décontaminer la surface. Un échantillon monté avec des pâtes de tantale sur sa surface (ce qui limite la zone de l'espace réciproque accessible) a pu être recuit *in situ* sous oxygène jusqu'à 1200°C . Cependant, la qualité de la surface n'était pas suffisante pour les mesures de diffraction (anti-Bragg très faible, fond diffus trop important).

4- Au final, durant les dernières heures, un échantillon biseauté et recuit *ex situ* à $T \sim 1400^\circ\text{C}$ a été introduit. Sa qualité cristallographique volumique ainsi que sa rugosité étaient excellentes. Un recuit haute température sous vide $T \sim 1500^\circ\text{C}$ prolongé a conduit à la reconstruction (2×2) due à des impuretés de silicium (RHEED). Celles-ci ont été enlevées par bombardement argon à chaud jusqu'à l'obtention de la reconstruction $\sqrt{31} \times \sqrt{31} R \pm 9^\circ$. Pour éviter la formation d'îlots d'aluminium et reoxyder la surface, le cristal a été exposé à chaud longuement à une pression de 10^{-5} mbar d'oxygène. Au final, la surface (disque de 15mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur) était hétérogène mais en grande partie non reconstruite (1×1) et exemptes d'impuretés (Auger). Du titane a été déposé séquentiellement sur cette surface dans un excellent vide de base ($2 \cdot 10^{-10}$ mbar en évaporation). Jusqu'à une épaisseur de 32Å , rien de flagrant n'apparaît sur des balayages dans le plan; des mesures de tiges non intégrées (I-scan) ne font apparaître aucune interférence. Par contre pour un dépôt de 60Å , l'épitaxie $(0001)_{Ti} // (0001)_{Al_2O_3}$ avec $(11-20)_{Ti} // (10-10)_{Al_2O_3}$ est observée avec du titane complètement relaxé. Cependant, l'interprétation des premiers stades de la croissance est relativement délicate (surface hétérogène, contamination du titane ?).

Si les résultats du dernier essai sont prometteurs sur la préparation de la surface, dans l'avenir, une procédure standard d'obtention de surface de saphir (1×1) non reconstruite pour des études d'épitaxie de métaux par diffraction de surface (attaque chimique après recuit, cycles de bombardement-recuit sous oxygène etc...) devra être mise au point si d'autres expériences synchrotron sont envisagées. Il est clair que si la ségrégation d'impuretés est peu gênante pour les mesures de reconstructions de surface, leur présence est rédhibitoire pour la croissance de métaux réactifs.