



**HAL**  
open science

# Nano-sondes Raman-Brillouin intégrées : étude d'oxydes ultra-fins

Lama Yaacoub

► **To cite this version:**

Lama Yaacoub. Nano-sondes Raman-Brillouin intégrées : étude d'oxydes ultra-fins. Physique [physics]. Université Paul Sabatier (Toulouse 3), 2014. Français. NNT : 2014TOU30105 . tel-01822979

**HAL Id: tel-01822979**

**<https://hal.science/tel-01822979>**

Submitted on 25 Jun 2018

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** l'Université Toulouse III – Paul Sabatier  
**Discipline ou spécialité :** Nanophysique

---

**Présentée et soutenue par Lama YAACOUB**

Le 22 septembre 2014

**Titre :** Nano-sondes Raman-Brillouin intégrées : étude d'oxydes ultra-fins

---

### JURY

Vincent Gibiat, Professeur Université Toulouse 3, président  
Bahram Djafari-Rouhani, Professeur Université Lille 1, rapporteur  
Michel Mermoux, Directeur de recherche LEPMI Grenoble, rapporteur  
Sylvie Schamm-Chardon, Directeur de recherche CEMES Toulouse, co-directeur

---

**Ecole doctorale :** Sciences de la matière  
**Unité de recherche :** Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales  
(CEMES-CNRS)  
**Directeurs de Thèse :** Jesse Groenen et Sylvie Schamm-Chardon



*N'oubliez pas que la terre prend plaisir à sentir vos pieds nus et que les vents aspirent à jouer avec vos cheveux*

**Gibran Khalil Gibran**  
*(Écrivain libanais, 1883-1931)*

*God has left his mark in all this unfathomable architecture built up by light through the perfection of the crystal and by darkness through dreams*

**Jorge Luis Broges**  
*(Écrivain argentin, 1899-1986)*



## Remerciements

*Une thèse dure longtemps mais comme toutes bonnes choses elle a une fin ...*

*C'est avec émotion, que je tiens à remercier au terme de ce travail tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.*

*Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Jesse Groenen. Outre son appui scientifique, il a toujours été présent pour me soutenir, me guider et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse; je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie. Merci pour la patience qu'il a eu afin de m'apprendre la spectroscopie Raman-Brillouin. J'espère avoir été digne de la confiance qu'il m'ait accordée et que ce travail sera finalement à la hauteur de ses espérances.*

*Je remercie également Sylvie Schamm-Chardon, ma co-directrice de thèse, qui m'a suivie durant ces quatre années. Merci pour son aide, son attention, ses remarques et tous ses conseils rayonnants qui ont été très précieux.*

*Je remercie Alain Claverie, directeur du CEMES, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je tiens aussi à mentionner le grand plaisir que j'ai eu à travailler au sein du CEMES.*

*M. Michel Mermoux et M. Bahram Djafari-Rouhani ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Vos remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Je vous remercie pour votre approbation, de même je suis reconnaissante à votre participation au Jury.*

*M. Vincent Gibiat m'a fait l'honneur en participant au Jury de soutenance; je le remercie profondément.*

*Il m'est impossible d'oublier Antoine Zwick. Je lui exprime toutes mes gratitudees pour ces longues journées passées dans les mesures expérimentales de spectroscopie et le réglage du T64000. Je lui souhaite une bonne retraite bien méritée.*

*Merci aux membres du service microscopie, Florent et Sébastien, pour leur aide précieuse concernant cette boîte magique, le microscope électronique en transmission.*

*Merci aux Crestou, Jacques et surtout Cathy pour la préparation des échantillons.*

*Merci Haiyan Tan pour les mesures très difficiles d'EELS et tes explications détaillées. Tu m'as énormément aidée à comprendre ces spectres.*

*Merci Renaud Péchou et Zohreh Sedaghat pour les mesures « dangereuses » avec l'HF. C'était un plaisir de travailler avec vous.*

*Merci à mes amis Cemesiens qui sont tous d'une sympathie hors-norme et qui participent à la super ambiance qui règne dans ce labo. En particulier Imane, David, Luis, Delphine, Assia, Patrick, Alessandro, Peter, Victor ...*

*Merci au trio Ana-Celia-Amélie. Je ne vous oublie pas !*

*Merci aux libano-toulousains. Avec vous, j'ai passé des superbes moments, sorties et soirées libanaises... Merci Serge, Mireille, Bassem, Rachelle, Rabih, Josette, Raphael, Jean, Sabine, Pierre, Mouhamad, Rim, Mouin, Amar, Mahmoud, Rita, Vita, Khaldoun, ... J'en oublie des tonnes évidemment, mais ça ne veut pas dire que je ne pense pas à vous !*

*Un merci spécial à Rémi et Elyse de m'avoir supporté et soutenu pendant les moments difficiles. Merci également pour les moments inoubliables passés ensembles.*

*Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée à mes premiers fans : à ma mère pour m'avoir élevé ; à mon père pour avoir été là quand il le fallait. Leurs présences et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Je vous aime tant ! Heureusement que mes frères et mes sœurs sont là pour me changer les idées. Ils ont tous cru en moi et maintenant j'y suis! Alors merci à vous tous : mes sœurs Marise et Jilnar et mes frères Tony et Jean. En plus Merci à Pascal, Julie et Elias; notre famille a grandi !*

*Une pensée à ma nouvelle famille, les « Naba»· Elham et Chéhab, Oussama et Claire et surtout mon nouveau frère Diao. J'ai toujours hâte d'entendre tes histoires Diao. Je suis ravie d'être parmi vous.*

*Je termine par le meilleur, mon fiancé et mon futur époux, Michel. Tu as toujours été là pour moi lors des différents moments de cette thèse : bonheurs et coups durs voire très durs. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ça ! Tu es la source de tout ce que je suis et de tout ce que je réalise au travail et dans la vie. Merci Michel du fond de mon cœur parce que tu as su me soutenir, me supporter, m'encourager durant toute la durée de ma thèse et plus particulièrement durant les derniers mois de rédaction qui n'ont pas toujours été les plus agréables. Cette thèse et moi te devons beaucoup. Un simple Merci n'est donc pas adapté et c'est pourquoi je te dédie l'ensemble de ce travail. Tu es l'amour de ma vie !*

*Enfin merci à **DIEU** toujours présent dans ma vie.*





## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapitre I Outil et méthodologie</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1 Spectroscopie Raman-Brillouin</b> .....	<b>19</b>
I.1.1 Diffusion de la lumière .....	20
I.1.2 La diffusion inélastique de la lumière : cas simples du cristal massif et de la membrane.....	22
I.1.3 Approche expérimentale .....	26
<b>I.2 Modélisation et Simulation</b> .....	<b>29</b>
I.2.1 Modèle photoélastique de la diffusion inélastique de la lumière .....	29
I.2.2 Descriptif des systèmes étudiés.....	30
I.2.3 Simulation.....	32
<b>I.3 Microscopie électronique en transmission</b> .....	<b>32</b>
I.3.1 Notions de base .....	33
I.3.2 Approche expérimentale .....	34
<b>I.4 Bilan et Méthodologie</b> .....	<b>41</b>
<b>Chapitre II Diffusion RB dans des couches supportées et concept de sonde intégrée</b> <b>45</b>	
<b>II.1 Couches supportées</b> .....	<b>45</b>
<b>II.2 Système sans cavités</b> .....	<b>47</b>
II.2.1 Descriptif du système sans cavités.....	47
II.2.2 Réponse du système sans cavités : calcul de l'intensité diffusée .....	48
II.2.3 Effet de l'épaisseur d'une couche supportée .....	54
II.2.4 Effet de l'épaisseur d'une couche supplémentaire .....	58
<b>II.3 Système avec cavités</b> .....	<b>60</b>
II.3.1 Descriptif du système avec cavités.....	60
II.3.2 Cavité acoustique.....	62
II.3.3 Cavité optique .....	72
<b>II.4 Bilan</b> .....	<b>75</b>
<b>Chapitre III Mesure de la vitesse du son dans des couches ultrafines d'alumine</b> <b>81</b>	
<b>III.1 Objectif</b> .....	<b>81</b>
<b>III.2 Substrat SOI comme sonde intégrée</b> .....	<b>84</b>
<b>III.3 Elaboration des échantillons</b> .....	<b>85</b>
<b>III.4 Mesure des paramètres structuraux par MET et simulations Raman-Brillouin</b> <b>86</b>	
III.4.1 Effet de l'épaisseur de la couche d'alumine.....	86
III.4.2 Epaisseur et profils chimiques par MET .....	88
III.4.3 Effet de la présence d'une couche interfaciale .....	94
<b>III.5 Vitesse du son de l'alumine</b> .....	<b>95</b>
III.5.1 Spectres expérimentaux et analyse de la position des pics .....	95
III.5.2 Détermination de la vitesse.....	98
<b>III.6 Discussion</b> .....	<b>99</b>
<b>III.7 Conclusion</b> .....	<b>101</b>

<b>Chapitre IV</b>	<b>Structure de l'oxyde natif de Ge et cinétique de l'oxydation.....</b>	<b>105</b>
IV.1	Objectif.....	105
IV.2	Système d'intérêt .....	106
IV.2.1	Présentation du système .....	106
IV.2.2	Elaboration des échantillons .....	107
IV.2.3	Choix de la longueur d'onde excitatrice.....	108
IV.3	<b>Comparaison: Silicium et Germanium.....</b>	<b>110</b>
IV.3.1	Cavités .....	111
IV.3.2	Spectres Raman-Brillouin .....	115
IV.4	<b>Oxyde natif .....</b>	<b>116</b>
IV.4.1	Analyse structurale.....	117
IV.4.2	Épaisseur de l'oxyde natif de Ge.....	120
IV.4.3	Couche interfaciale .....	122
IV.5	<b>Oxyde natif après traitement de la surface du Ge .....</b>	<b>123</b>
IV.5.1	Etude structurale de l'échantillon initial .....	125
IV.5.2	Traitement par eau déionisée .....	127
IV.5.3	Traitement par HF.....	131
IV.5.4	Discussion.....	136
IV.6	<b>Conclusion .....</b>	<b>137</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>141</b>
	<b>Annexe : Tableaux des paramètres .....</b>	<b>145</b>
	<b>Références.....</b>	<b>147</b>





# Introduction générale

---

Le groupe “nanomatériaux” au Centre d’Elaboration de Matériaux et d’Etudes Structurales (CEMES-CNRS) est un groupe pluridisciplinaire. Il s’intéresse à l’élaboration, à la caractérisation structurale et chimique, aux propriétés physiques, électriques, magnétiques et optiques de matériaux structurés à l’échelle nanométrique.

Au sein de ce groupe, nous nous intéressons à la caractérisation de la matière à l’échelle nanométrique en utilisant la spectroscopie Raman-Brillouin (RB). La diffusion RB est une spectrométrie optique qui permet d’accéder à l’acoustique de très haute fréquence. Dans la gamme térahertz (THz), cette dernière implique des vibrations ayant des longueurs d’onde dans la gamme nanométrique (dans le silicium  $1\text{THz} \leftrightarrow \lambda \approx 8\text{ nm}$ ). Elle permet donc de déterminer les paramètres structuraux et les propriétés physiques de nanostructures

Trois travaux de thèse successifs ont précédé le travail qui sera décrit dans ce mémoire. La spectroscopie RB y a été mise en œuvre dans différents systèmes et l’interprétation des résultats expérimentaux a été développée avec pour but de faire évoluer la technique vers un outil de caractérisation des propriétés structurale, mécanique et optique de nanostructures.

Tout d’abord, Maximilien Cazayous a étudié le confinement électronique et l’organisation spatiale dans des plans et multiplans de boîtes quantiques (BQ) par spectroscopie RB en s’appuyant à la fois sur une étude expérimentale et sur un travail de modélisation quantique et de simulation. Il a mis en évidence la présence d’interférences RB dans ces systèmes. Les phonons acoustiques impliqués dans le processus RB ayant des longueurs d’onde dans la gamme allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres constituent une sonde interne de ces nano-systèmes [Caza\_02.a].

Ensuite, Fanny Poinssotte a également travaillé sur des plans de BQ mais en associant cette fois-ci la spectroscopie RB et l’acoustique picoseconde. Ces deux techniques expérimentales permettent en effet de sonder de façon complémentaire les interactions entre les phonons acoustiques et la matière. Elle a mis en évidence la génération efficace de phonons acoustiques dans des BQ semi-conductrices. Elle a par ailleurs étudié la diffusion RB dans des couches de silicium (Si) d’épaisseurs nanométriques se présentant sous forme de membranes ou de couches supportées. Une modélisation par une approche classique de la diffusion RB a été développée à cet effet. Elle a démontré le rôle déterminant des effets des cavités optiques et acoustiques dans la diffusion RB de fines couches de Si [Poin\_06].

La thèse de Fanny Poinssotte marque une transition : nous abandonnons les systèmes 3D que sont les BQ pour nous consacrer aux systèmes 2D. Les BQ sont des systèmes très complexes et hétérogènes (forme, composition, champs de déformation et contraintes, ...). Ils sont trop complexes pour être décrits de façon réaliste dans la modélisation du processus de diffusion inélastique de la lumière. Ceci limite forcément l’exploitation quantitative des mesures

expérimentales. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur une géométrie beaucoup plus simple : celle des couches ultra-minces.

Par la suite, Nelson Lou s'est intéressé plus précisément à l'élaboration de structures à base de couches ultraminces de Si ainsi qu'à leur caractérisation par spectroscopie RB. Il s'est particulièrement focalisé sur les effets de l'environnement sur la diffusion RB de cette nano-couche de Si en fabriquant des systèmes modèles d'empilements de couches nanométriques de différents matériaux (silicium, nitrure de silicium et oxyde de silicium). Il a pu mettre en évidence l'importance des effets de cavités acoustiques et optiques en procédant à des comparaisons systématiques entre les spectres expérimentaux et simulés [Lou\_09].

En nous appuyant sur la méthodologie de travail mise en place dans les travaux précédents, l'objet de cette thèse est de poursuivre le développement d'un outil de caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique. Nous nous basons sur une approche originale qui consiste à utiliser une couche ultrafine semi-conductrice comme sonde nano-acoustique intégrée dans les mesures de spectroscopie RB. Il s'agit en particulier d'utiliser les phonons acoustiques THz impliqués dans la diffusion inélastique de la lumière dans cette couche ultrafine pour sonder les propriétés des couches environnantes. Cette sonde est notamment sensible aux paramètres structuraux (épaisseurs) et aux propriétés physiques (indice optique, densité et vitesse du son) des couches.

Dans le cadre de cette thèse, cet outil est appliqué à des systèmes d'intérêt technologique constitués d'empilements de couches d'épaisseurs nanométriques où la mesure des propriétés physiques et des paramètres structuraux est une nécessité. En effet, le développement des dispositifs à base de nanostructures exige le développement de techniques de caractérisation appropriées. Nous nous intéressons particulièrement à la détermination de la vitesse du son dans des couches ultra-minces. C'est un paramètre intéressant car il est relié aux constantes élastiques du matériau. Dans les nouvelles applications en microélectronique et optique, on utilise fréquemment des architectures qui combinent des matériaux très différents. Dans ces architectures, les contraintes sont souvent présentes, soit de façon intentionnelle (car elles servent à faire une réelle ingénierie des propriétés physiques) soit de façon subie (il faut alors s'assurer qu'elles ne mettent pas en cause l'intégrité de la structure dans le temps). Dans les deux cas, il est usuel de s'appuyer sur des simulations numériques (réalisées par exemple sur le principe des éléments finis) pour prédire les champs de contraintes. Ceci nécessite de connaître au préalable toutes les constantes élastiques des matériaux constituant l'empilement. Même pour des matériaux relativement standards, ces paramètres sont souvent mal connus. Ils dépendent en particulier des conditions d'élaboration. Etre en capacité de les déterminer dans l'architecture même, sous forme de couches minces, représente un réel enjeu. C'est dans ce contexte que nous proposons de développer une approche originale dédiée à ces mesures pour des couches ultrafines, dans une gamme allant du nm à quelques dizaines de nm.

Afin de développer notre approche de caractérisation, nous mettrons en œuvre des expériences de spectrométrie RB que nous comparerons à des simulations. Les résultats de mesures en microscopie électronique en transmission (MET) serviront à fixer certains paramètres nécessaires à la simulation. En particulier, le MET permettra de sonder localement l'organisation structurale et chimique de la matière. Les contributions des effets optiques/acoustiques seront identifiées.

Ce manuscrit est organisé comme suit. Le premier chapitre est consacré à la description de notre outil de caractérisation. Dans un premier temps, nous présenterons la spectroscopie RB qui se base sur les interactions photon-électron et électron-phonon. La diffusion inélastique de la lumière sera illustrée dans le cas simple de couches non supportées. Dans un deuxième temps, nous détaillerons le modèle photoélastique décrivant la diffusion inélastique de la lumière. Ensuite, nous exposerons les bases de la microscopie électronique en transmission. Nous établirons à la fin de ce chapitre un bilan décrivant notre méthodologie de travail.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons une étude de la diffusion RB dans des couches minces supportées basée sur des simulations numériques. D'abord, nous exposerons les effets des paramètres structuraux des couches dans le cas d'un système sans cavités. Ensuite, nous veillerons à identifier les effets des paramètres acoustiques et optiques sur la réponse d'un système avec cavités. Ainsi, la haute sensibilité de la réponse RB de la couche supportée à son environnement sera démontrée. Enfin, le concept de sonde intégrée sera introduit. Dans les deux chapitres suivants, ce concept sera mis en œuvre et appliqué à deux systèmes d'intérêt technologique en microélectronique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude d'un système modèle dans lequel la diffusion RB va être générée dans une fine couche SOI (*Silicon On Insulator*) ce qui permettra de sonder une fine couche d'alumine qui n'a pas de signal RB propre significatif. Le SOI est aujourd'hui un substrat de référence en micro-électronique et l'empilement alumine/SOI est représentatif de structures où on cherche à associer des matériaux tels que les oxydes à grande permittivité (*high-k*) et le silicium. Nous avons choisi ce système modèle pour démontrer que par comparaison systématique entre les données RB expérimentales et simulées, nous pouvons déterminer la vitesse du son dans une couche dans une gamme d'épaisseur de 2 à 30 nm. L'utilisation du MET est ici primordiale car elle permet de déterminer les épaisseurs des couches de l'empilement.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéressons à un matériau qui connaît un réel regain d'intérêt, le germanium (Ge). Comparé au Si, le Ge a des propriétés intrinsèques particulièrement intéressantes. Son intégration dans les dispositifs électroniques est cependant freinée à cause des problèmes posés par la passivation de sa surface et par la maîtrise de ses oxydes. Nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier l'oxyde ultra-fin présent en surface. Ce dernier n'a pas de signal RB significatif. Nous choisissons de nous servir d'une fine couche de Ge comme sonde intégrée. Cette dernière étant très sensible aux variations



sub-nanométriques des épaisseurs, nous l'utilisons pour déterminer l'épaisseur de l'oxyde et pour décrire la structure de l'interface entre le Ge et son oxyde. Ensuite, nous suivons par spectrométrie RB la cinétique de la ré-oxydation de la surface de Ge après traitement par eau déionisée et par acide fluorhydrique.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion regroupant les résultats les plus importants de ce travail de thèse ainsi que par des perspectives à court et à long terme.





# Chapitre I Outil et méthodologie

---

*Une grande variété de techniques et de méthodes existe pour étudier la matière à l'échelle nanométrique. Toutes ont leurs propres avantages et inconvénients. Nos travaux sont essentiellement basés sur l'utilisation de la diffusion inélastique de la lumière dans des fines couches semi-conductrices faisant partie d'empilements multicouches.*

*Nous nous appuyons sur l'interaction de la matière avec les photons (spectroscopie Raman-Brillouin) afin d'étudier ces nano-couches. Une bonne compréhension et interprétation de nos données Raman-Brillouin expérimentales nécessitent une modélisation de ce processus. Le recoupement avec une autre technique complémentaire telle que la microscopie électronique en transmission va nous permettre de sonder la matière à l'échelle sub-nanométrique*

*Le présent chapitre est consacré à présenter l'outil que nous avons utilisé durant les travaux de cette thèse. Ce chapitre sera composé de trois parties principales.*

*Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement les principes physiques de la diffusion inélastique de la lumière ainsi que l'approche expérimentale de la spectroscopie Raman-Brillouin. Ensuite, l'accent sera mis sur le modèle photoélastique décrivant la diffusion inélastique de la lumière. Par la suite, nous rappelons les notions importantes relatives à la microscopie électronique en transmission. Enfin, nous annonçons la méthodologie de notre travail par le biais d'un bilan.*

## I.1 Spectroscopie Raman-Brillouin

La spectroscopie Raman-Brillouin (RB) est une technique optique mettant en jeu la diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques. Leur domaine de fréquence étant le THz, les longueurs d'onde de ces ondes acoustiques sont alors nanométriques. Par la suite, elles sont comparables aux dimensions caractéristiques des structures que nous souhaitons sonder.

Ainsi dans cette première partie du chapitre, nous nous intéressons à la spectroscopie Raman-Brillouin. Dans un premier temps, un bref historique de la diffusion de la lumière est présenté. Ensuite nous détaillerons le principe de la diffusion inélastique dans les cas simples d'un cristal massif et d'une membrane. Enfin, nous décrivons le spectromètre utilisé durant les travaux de cette thèse en mettant l'accent sur sa particularité ainsi que ses principaux avantages.

### I.1.1 Diffusion de la lumière

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière, la lumière interagit avec la matière. Elle peut être absorbée, réfléchie, transmise ou diffusée. On s'intéresse au dernier cas où la matière diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace. Les défauts et les fluctuations spatiales du potentiel électronique dans le solide sont à l'origine de ce phénomène. On distingue 2 types de diffusion.

a. *Diffusion élastique :*

Elle a lieu sans échange d'énergie entre la lumière et la matière, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. Les fluctuations statiques et dynamiques sont à l'origine de la diffusion élastique. C'est la *diffusion Rayleigh*. Elle est nommée d'après John William Strutt Rayleigh, un physicien anglais qui en a fait la découverte. Il est lauréat du prix Nobel de physique de 1904.

b. *Diffusion inélastique :*

L'énergie du rayonnement diffusé est différente de l'énergie du rayonnement incident. Les fluctuations dynamiques cohérentes sont à l'origine de la diffusion inélastique. Le rayonnement diffusé inélastiquement met en jeu les excitations élémentaires de la matière (phonons, plasmons, ...). On s'intéresse au cas où l'interaction photon-électron implique un phonon comme le montre la Figure I-1. Ainsi, on parle de processus Stokes lorsque de l'énergie est perdue par le rayonnement et qu'un phonon est créé, et de processus anti-Stokes lorsque de l'énergie est gagnée par le rayonnement et un phonon est absorbé. Au cours d'une diffusion inélastique, l'énergie totale est conservée. On parle des *diffusions Brillouin et Raman*.

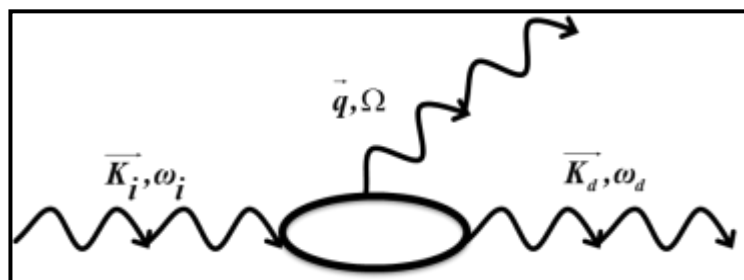


Figure I-1 : Diagramme de Feynman associé à un processus Stokes de la diffusion inélastique de la lumière avec  $\omega_i, \vec{K}_i$  et  $\omega_d, \vec{K}_d$  les fréquences et les vecteurs d'onde du photon incident et diffusé respectivement;  $\Omega$  et  $\vec{q}$  la fréquence et le vecteur d'onde du phonon créé.

Il faut noter que la lumière diffusée inélastiquement représente une très faible partie de la lumière totale diffusée par un matériau. En effet, les sections efficaces de la diffusion inélastique sont très faibles.

#### ❖ Diffusion Brillouin :

C'est la diffusion inélastique d'un photon par les phonons acoustiques du milieu. La première étude théorique de ce type de diffusion de la lumière a été réalisée par Mandelstam en 1918 [Land\_84, Fabe\_97, Novi\_00] mais son travail n'a été publié qu'en 1926 [Mand\_26]. L. Brillouin (Figure I-2.a) a prédit indépendamment la diffusion de la lumière par des ondes acoustiques [Bril\_22]. Plus tard, Gross a donné la confirmation expérimentale de cette prédiction dans les liquides et les cristaux [Gros\_30]. On parle de la diffusion Brillouin. À l'époque, ce processus était appelé la diffusion Mandelstam-Brillouin. Les mesures de la diffusion Brillouin sont habituellement réalisées à l'aide d'un interféromètre Fabry-Pérot [Sand\_72.a, Sand\_75].

#### ❖ Diffusion Raman :

C'est la diffusion inélastique d'un photon par les phonons optiques du milieu. Ce phénomène fut prédit par Adolf Smekal en 1923. En Inde, en 1928, C. V. Raman (Figure I-2.b) était le premier scientifique à décrire et à expliquer dans une revue indienne [Rama\_28.a] puis dans une série d'articles dans la revue "Nature" [Rama\_28.b-c-d] l'observation expérimentale de ce phénomène dans les liquides. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur [Fabe\_03]. Il est lauréat du prix Nobel de physique de 1930 pour ses travaux sur la diffusion de la lumière. C'est la première fois qu'un chercheur indien qui a fait toutes ses études en Inde reçoit un prix Nobel.

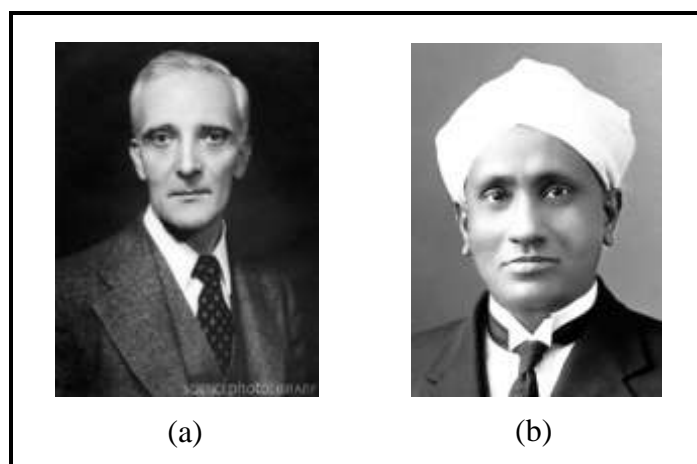


Figure I-2 : (a) Léon Nicolas Brillouin, un physicien français (1889-1969)  
(b) Chandrashekhara Venkata Raman, un physicien indien (1888-1970)

## **I.1.2 La diffusion inélastique de la lumière : cas simples du cristal massif et de la membrane**

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à la diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques dans des fines couches semi-conductrices faisant partie d'empilements multicouches. Nous qualifierons la diffusion inélastique de la lumière de *diffusion Raman-Brillouin*, nos études expérimentales étant menées à l'aide d'un spectromètre à réseaux tel que ceux utilisés habituellement pour étudier la diffusion Raman.

Dans un premier temps, simplifions le propos et intéressons-nous à la diffusion inélastique de la lumière dans les cas simples du cristal massif et de la membrane. Nous présentons par la suite les équations de conservation, la géométrie de diffusion ainsi que les spectres expérimentaux pour chacun des deux cas.

### **a. Equations de conservation**

La Figure I-3 présente le système à étudier : une monocouche ayant une épaisseur  $e$ . L'épaisseur  $e$  peut être finie, c'est le cas de la membrane ou tendre vers l'infini, c'est le cas du cristal massif.  $\vec{K}_i$  et  $\vec{K}_d$ ,  $\omega_i$  et  $\omega_d$  sont les vecteurs d'onde et les pulsations du faisceau incident et diffusé respectivement.

Le processus de la diffusion inélastique implique un échange d'énergie entre les photons et les électrons conduisant à la création et l'annihilation des phonons de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et de pulsation  $\Omega$ . Durant ce processus, l'énergie totale est conservée [Pine\_83],  $\hbar$  étant la constante de Planck réduite ( $h/2\pi$ ), soit :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \quad (\text{Eq. I-1})$$

En plus, dans le cas où la matière qui diffuse est un cristal, le vecteur d'onde est aussi conservé. Ce qui reflète l'invariance par translation [Pine\_83], soit :

$$\vec{K}_d = \vec{K}_i \pm \vec{q} \quad (\text{Eq. I-2})$$

Les signes - et + désignent les diffusions Stokes (perte d'énergie) et anti-Stokes (gain d'énergie) respectivement.

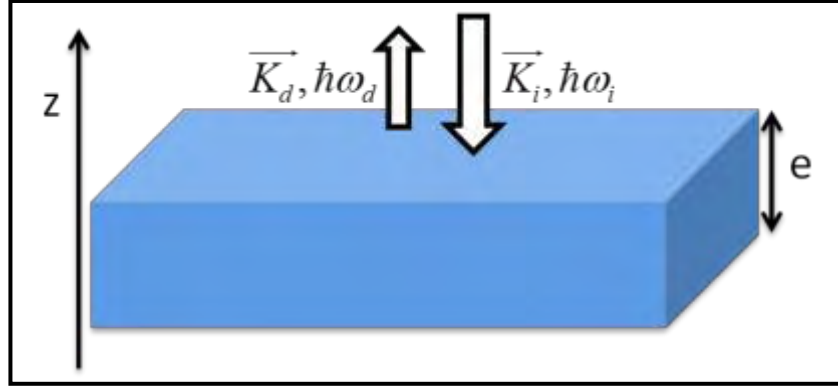


Figure I-3 : Schéma introduisant la géométrie et les paramètres de la diffusion inélastique de la lumière par une monocouche d'épaisseur  $e$ .

Le spectre Stokes est plus intense que le spectre anti-Stokes du fait que l'intensité de la diffusion Stokes est proportionnelle à  $[n(\Omega) + 1]$  et celle de la diffusion anti-Stokes à  $n(\Omega)$  où  $n(\Omega)$  est le facteur de population de Bose-Einstein dépendant de la température  $T$ , soit:

$$n(\Omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{K_B T}\right) - 1} \quad (\text{Eq. I-3})$$

#### b. Géométrie de diffusion : la rétrodiffusion

Le schéma de la Figure I-3 montre la direction de propagation du faisceau incident de vecteur d'onde  $\vec{K}_i$  et celle du faisceau diffusé de vecteur d'onde  $\vec{K}_d$ . Cette configuration correspond à la géométrie de rétrodiffusion sur la face (001).

Suivant cette géométrie de diffusion, les composantes du vecteur d'onde du photon incident et diffusé selon les directions  $x$  et  $y$ , sont nulles. Seules les composantes suivant  $z$  ( $K_{iz}$  et  $K_{dz}$ ) sont activées.

Compte tenu de l'équation (Eq. I-2), les composantes du vecteur d'onde du phonon acoustique mis en jeu vérifient alors les relations suivantes:

$$q_x = q_y = 0 \text{ et } q_z \neq 0 \text{ avec } q = K_{iz} - K_{dz} = \Delta K \quad (\text{Eq. I-4})$$

Dans cette géométrie de diffusion, seuls les modes longitudinaux acoustiques (LA) sont actifs [Sand\_82, Card\_82]. Leurs champs de déplacement  $U(z)$  sont perpendiculaires à la surface de la couche.



c. *Le spectre expérimental :*

Un spectre Raman-Brillouin représente le nombre de photons diffusés en fonction des pertes d'énergie exprimés en nombre d'onde  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d} = \frac{\omega_i}{2\pi c} - \frac{\omega_d}{2\pi c} = \frac{\Omega}{2\pi c} \quad (\text{Eq. I-5})$$

où  $\lambda_i$  et  $\lambda_d$  sont les longueurs d'onde des rayonnements incidents et diffusés respectivement et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

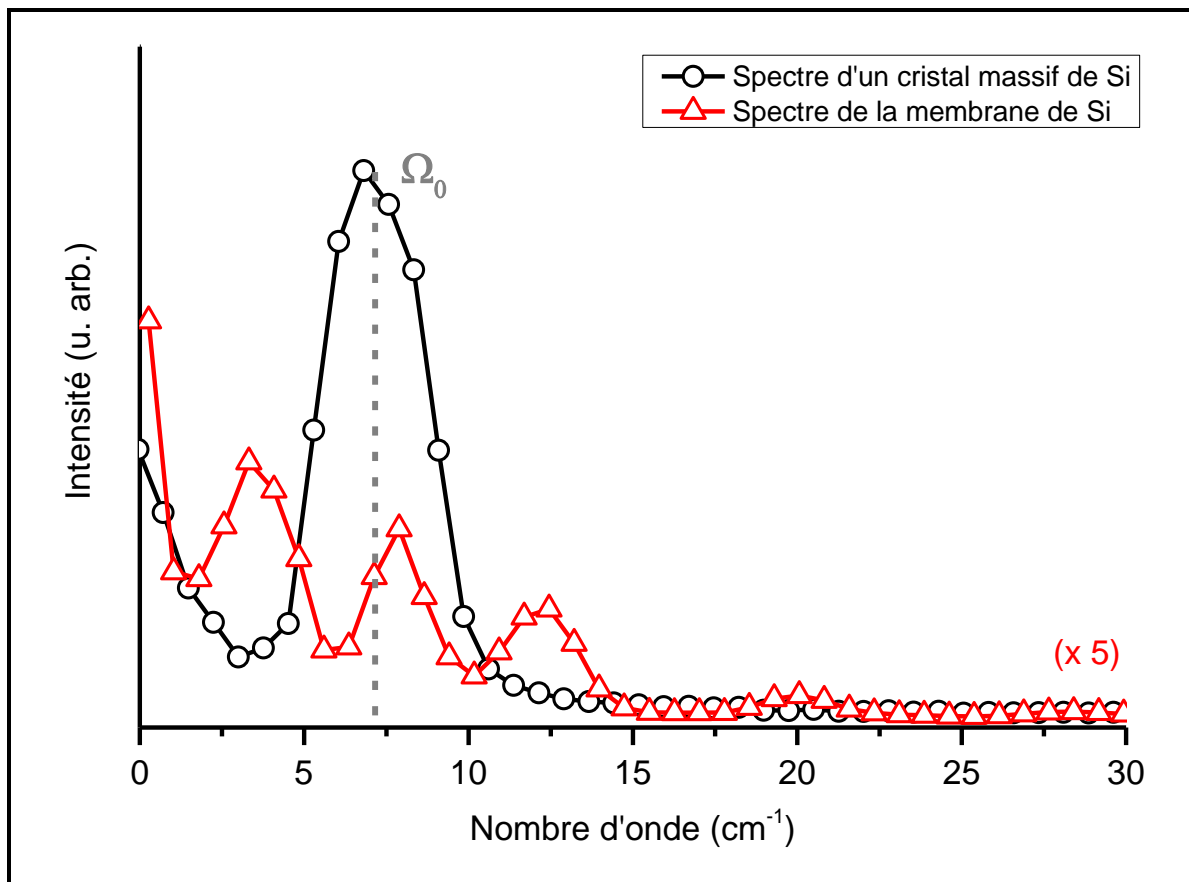


Figure I-4 : Spectres Raman-Brillouin expérimentaux d'un cristal massif et d'une membrane de Si de 34 nm d'épaisseur, excités en rétrodiffusion sur la face (001) avec  $\lambda_i=413.1$  nm

La Figure I-4 illustre un exemple des spectres expérimentaux d'un cristal massif et d'une membrane de 34 nm d'épaisseur de silicium Si(001). Notons que le spectre expérimental de la membrane a été enregistré par Nelson Lou durant les travaux de sa thèse [Lou\_09].

Les positions et les intensités des pics sont très différentes dans ces deux spectres. Un seul pic large et intense centré en  $\Omega_0$  définit la réponse du cristal massif, alors que la réponse de la membrane se traduit par une série de pics régulièrement espacés.

❖ **Cristal massif :**

Dans le cas du cristal massif, on dispose d'un continuum de modes LA polarisés selon l'axe z. C'est la loi de conservation du vecteur d'onde qui sélectionne dans ce continuum le mode qui sera actif:  $\vec{K}_d = \vec{K}_i \pm \vec{q}$ . On s'attend alors à ce que le spectre Brillouin présente un seul pic centré en  $\Omega_0$  tel que :

$$\Omega_0 = 2nK_i v_s \quad (\text{Eq. I-6})$$

avec n la partie réelle de l'indice optique N et  $v_s$  la vitesse du son dans le cristal.

Il se trouve que la largeur du pic observé pour le cristal massif (Figure I-4) est supérieure à la résolution spectrale. Ceci traduit le fait qu'il n'y a pas qu'un seul mode impliqué dans la diffusion. Sandercock a démontré que le pic Brillouin des spectres du silicium et du germanium massifs présente un élargissement dû à l'absorption de la lumière. L'absorption, en limitant le volume de diffusion, rompt l'invariance par translation. Un continuum de modes acoustiques est alors activé autour de  $\Omega_0$ . Sandercock a montré que cet élargissement est de type Lorentzien avec une largeur à mi-hauteur  $\Delta\Omega$  donné par l'équation ci-dessous où n est la partie réelle de l'indice optique et  $\kappa$  sa partie imaginaire [Sand\_72.a].

$$\Delta\Omega = \left( \frac{2\kappa}{n} \right) \Omega_0 \quad (\text{Eq. I-7})$$

❖ **Membrane :**

Dans une membrane d'épaisseur e, les modes LA polarisés selon l'axe z forment un jeu discret. Ce sont les conditions aux limites aux surfaces libres de la membrane qui déterminent les fréquences propres et les champs de déplacements  $U_m(z)$  associés.

Les vibrations acoustiques ne se propagent pas dans le vide. La surface est libre, la contrainte des champs de déplacement s'annule. Soit la dérivée  $\frac{\partial U_m(z)}{\partial z} = 0$ . Les modes acoustiques sont donc des ondes stationnaires de la forme :  $U_m(z) \approx [e^{iq_m z} + (-1)^m e^{-iq_m z}]$ , leur vecteur d'onde est donné par l'équation suivante [Groe\_08, Lou\_09] :

$$q_m = m \frac{\pi}{e}; m \in \mathbb{N} \quad (\text{Eq. I-8})$$

Le spectre acoustique d'une membrane se réduit à un jeu discret des fréquences propres régulièrement espacées [Sand\_72.b].

Du fait de la taille finie de la membrane, l'invariance par translation est absente : il n'y a pas de conservation du vecteur d'onde dans la direction  $z$ . Tous les modes sont susceptibles de contribuer à la diffusion. C'est ce qui a effectivement été observé pour des membranes d'épaisseurs sub-micrométriques [Sand\_72.b] et nanométriques [Poin\_06, Groe\_08].

Le spectre de la figure I-4 présente quatre pics associés aux modes  $m= 1, 2, 3$  et  $5$  confinés dans la membrane. Leurs pulsations sont données par la relation de dispersion linéaire faisant intervenir la vitesse du son  $v_s$  :

$$\Omega = v_s q_m = v_s \cdot \frac{m\pi}{e} \quad (\text{Eq. I-9})$$

Et exprimées en nombre d'onde par:

$$\sigma_m = \frac{v_s}{2c} \cdot \frac{m}{e} \quad (\text{Eq. I-10})$$

Par la suite, l'écart entre deux ordres successifs  $\Delta\sigma = \frac{v_s}{2c} \cdot \frac{1}{e}$  est constant et inversement proportionnel à l'épaisseur. La largeur de ces pics est donnée par la résolution spectrale.

### **I.1.3 Approche expérimentale**

Réaliser une expérience de diffusion Raman-Brillouin consiste à exciter un échantillon avec de la lumière monochromatique et à détecter les photons diffusés en fonction de leur fréquence. Tous les spectres expérimentaux présentés dans ce mémoire sont obtenus grâce à un spectromètre à réseaux performant : le **Jobin-Yvon Horiba T64000**.

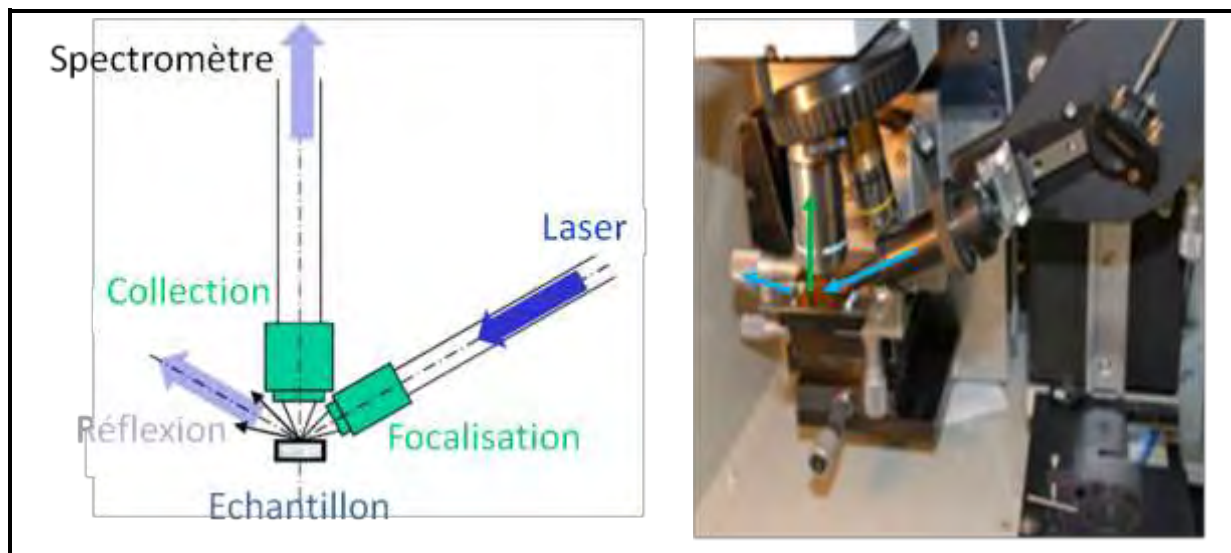
Dans un spectromètre micro-Raman classique, un même objectif sert à exciter l'échantillon et à collecter le faisceau diffusé. Au CEMES et grâce à une idée originale d'Antoine Zwick (ingénieur de recherche), un spectromètre dans lequel les trajets incident et collecteur sont séparés a été construit. Il est opérationnel depuis l'automne 2007 [Lou\_10].

Le spectre est acquis grâce à un détecteur multi canal CCD (Charge Coupled device Detector) à haut rendement, refroidi à 140K par de l'azote liquide. Ce détecteur multi canal comporte un grand nombre d'éléments photosensibles indépendants, tous les éléments spectraux qui composent le spectre agissent simultanément sur le récepteur de rayonnement pendant toute la durée de la mesure. De ce fait le flux lumineux issu de la source est beaucoup mieux exploité que dans une installation conventionnelle à balayage. Le gain apporté par la mesure simultanée des intensités de  $N$  éléments spectraux pendant le temps  $T$  est tel que le rapport signal sur bruit sur la mesure d'un élément spectral est  $\sqrt{N}$  fois meilleure qu'avec une détection monocanal. La mesure simultanée de tous ces éléments réduit grandement le temps de mesure d'un spectre (quelques minutes) [Barb\_99].

Ce spectromètre peut être utilisé dans une large gamme de longueur d'onde allant des rayons Ultraviolet (UV) à l'Infrarouge (IR). Il est équipé d'un microscope confocal qui améliore le filtrage spatial. Ce qui permet l'étude d'échantillon de petite taille avec une très bonne résolution. La focalisation s'effectue à l'aide d'une lentille courte focale et la collection à travers un objectif de microscope à long tirage. Il a la particularité de posséder un module de guidage optique de l'excitatrice (Figure I-5) qui permet de diminuer grandement la diffusion Rayleigh parce que :

- il guide l'excitatrice sur l'échantillon sans passer par le microscope.
- l'excitatrice est focalisée sur l'échantillon en incidence rasante. Ainsi le faisceau réfléchi ne rentre pas dans le spectromètre.

Il convient de veiller à ce que la puissance incidente ne soit pas trop élevée, afin d'éviter un échauffement excessif de l'échantillon.



*Figure I-5 : Eclairage sous incidence rasante, le faisceau réfléchi ne rentre pas dans le spectromètre et photographie du guidage optique de la source laser à l'échantillon. L'objectif du microscope collecte la lumière diffusée par l'échantillon.*

Un taux de réjection élevé peut être obtenu avec ce spectromètre. La rejection de la diffusion élastique voulue est obtenue en fermant les fentes du spectromètre, au détriment de l'intensité du signal et en emmenant le début de la fenêtre spectrale le plus près possible de la Raie Rayleigh, selon l'importance de la diffusion élastique.

Tous les spectres Raman-Brillouin de ce mémoire ont été calibrés de façon à corriger la réponse brute du spectromètre. Cette réponse est visualisée en enregistrant un spectre de la lampe blanche (Figure I-6) dans les mêmes conditions de travail. Ce spectre est plat jusqu'à  $3 \text{ cm}^{-1}$ . En bord de fenêtre spectrale, près de l'origine, il présente une décroissance rapide due à la coupure induite par les fentes du spectromètre. Un exemple de correction d'un spectre brut est donné par la Figure I-6: Le spectre corrigé est obtenu en divisant le spectre brut point par

point, par le spectre de la lampe. Près de 0, la réponse est nulle. En deçà de  $3 \text{ cm}^{-1}$  apparaît une montée très forte dans le spectre corrigé correspondant à la contribution de la diffusion Rayleigh centrée en 0.

Dans certains cas, la raie Rayleigh présente des pieds qui s'étendent de part et d'autre de la fréquence centrale. On peut s'attendre alors à avoir un fond décroissant significatif qui se superpose au spectre recherché jusqu'à  $5 \text{ cm}^{-1}$  ou même  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Il faudra avoir ce fait expérimental en tête au moment de la comparaison des spectres Raman-Brillouin simulés aux spectres expérimentaux.

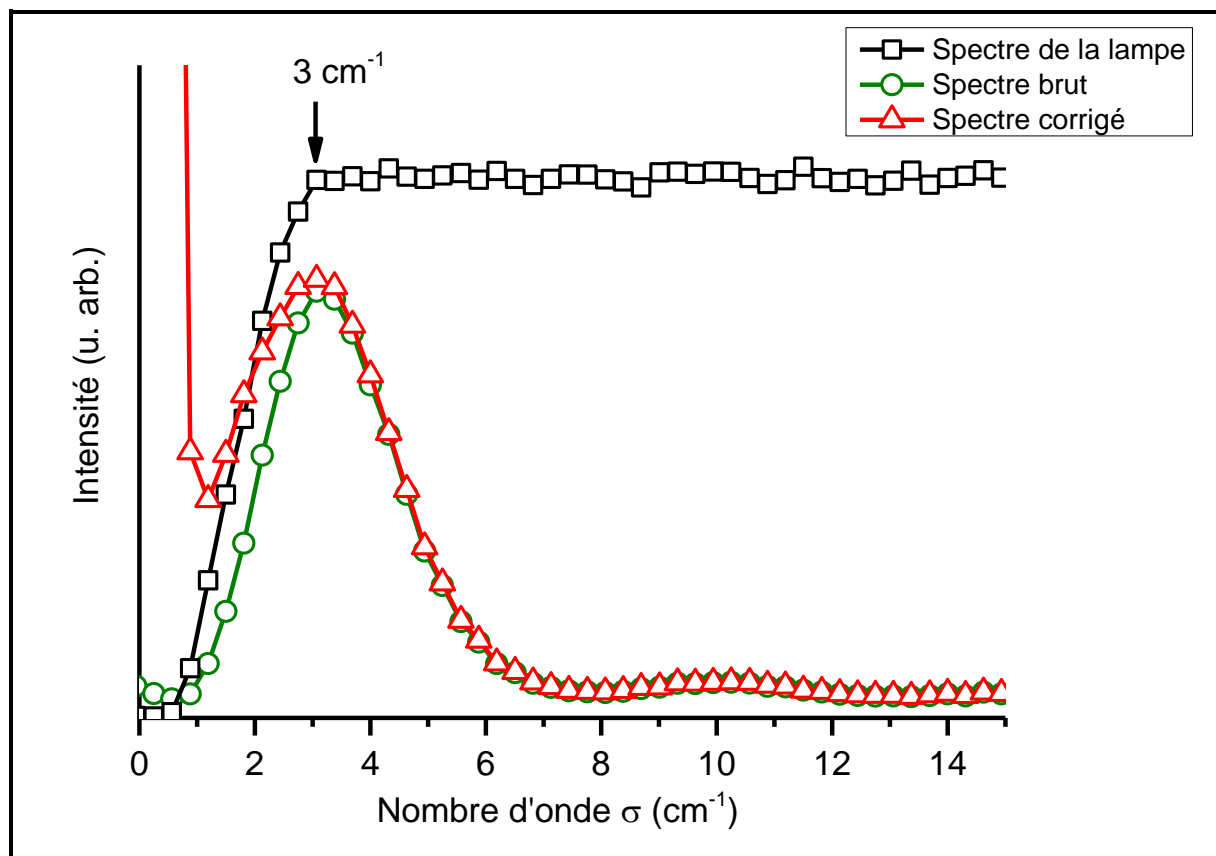


Figure I-6 : Calibration des spectres : spectre d'une lampe blanche et spectres Raman-Brillouin brut et corrigé d'un système de  $28.5 \text{ nm Ge} / 1000 \text{ nm InGaAs}$  déposé sur un substrat de  $\text{GaAs}$ ,  $\lambda_i = 568.2 \text{ nm}$ , enregistrés au T64000.

L'activation des modes est déterminée par la géométrie de diffusion interne à l'échantillon : elle dépend de l'orientation des vecteurs d'onde incidents et diffusés dans l'échantillon. Lors de l'étude de matériaux possédant un indice de réfraction élevé, la réfraction est très importante. Même une incidence rasante se ramène à un vecteur d'onde incident très peu incliné par rapport à la normale à la surface à l'intérieur de l'échantillon. A titre d'exemple, pour un indice de 5, un angle incident extérieur de  $80^\circ$  est ramené à  $11^\circ$  à l'intérieur. On se retrouve alors dans une configuration qui est habituellement qualifiée de quasi-rétrodiffusion.

## I.2 Modélisation et Simulation

Afin de comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, une modélisation du mécanisme photoélastique de la diffusion inélastique de la lumière est nécessaire. Dans ce qui suit et sur la base du travail de la thèse de F. Poinssotte [Poin\_06, Groe\_08], ce modèle sera brièvement décrit avec ses composantes photoélastiques, acoustiques et optiques. Les systèmes étudiés dans ce manuscrit seront ensuite présentés ainsi que les différentes étapes du calcul numérique.

### I.2.1 Modèle photoélastique de la diffusion inélastique de la lumière

Sous l'effet du champ électrique incident  $\vec{E}_i$ , le milieu se polarise. La polarisation s'écrit, au premier ordre :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}_i \quad (\text{Eq. I-11})$$

avec  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique du matériau décrivant la déformation du nuage électronique due à une excitation lumineuse.

L'origine de la contribution inélastique à la lumière diffusée vient des vibrations du réseau atomique. En effet, ces vibrations font osciller les atomes autour de leur position d'équilibre, ce qui induit une modulation de la susceptibilité [Pinc\_75]. La diffusion inélastique est alors décrite selon un modèle classique décrivant la polarisation du milieu : C'est le mécanisme de couplage photoélastique qui traduit la modulation de la susceptibilité due à la vibration du réseau.

Ainsi, la polarisation induite est proportionnelle au champ électrique incident et aux déformations associées aux vibrations acoustiques [Colv\_85, He\_88] :

$$\vec{P}_{ind} = p \cdot \text{div}(\vec{u}_m) \cdot \vec{E}_i \quad (\text{Eq. I-12})$$

$p$  est le paramètre photoélastique du matériau. La polarisation induite est uniquement due à la composante longitudinale des modes acoustiques (LA). Elle donne lieu à la diffusion inélastique de la lumière, à l'énergie  $\hbar\omega_d$  (Eq. I-1).

Constituant la source pour le champ électromagnétique diffusé  $\vec{E}_d$ , la polarisation fait intervenir trois contributions : **photoélastique, acoustique et optique**. Ainsi le paramètre photoélastique  $p$ , dépendant du matériau et de l'énergie de l'excitation, caractérise la modulation des propriétés optiques sous l'effet d'une déformation acoustique.

Pour calculer le champ diffusé inélastiquement  $\vec{E}_d$ , l'équation de propagation du champ électrique en présence du terme source  $\vec{P}_{ind}$  est résolue. Lorsque la polarisation est induite par des modes longitudinaux acoustiques LA polarisés selon l'axe  $z$ , les équations de Maxwell donnent l'équation de propagation suivante pour le champ diffusé [Haye\_78, He\_88] :

$$\frac{\partial^2 E_d}{\partial^2 z} - \frac{N^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_d}{\partial^2 t} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_{ind}}{\partial^2 t} \quad (Eq. I-13)$$

L'intensité diffusée est usuellement donnée par  $|E_d|^2$ .

Cette approche permet de traiter tout type d'empilement le long d'un axe  $z$ , d'une membrane dans le vide jusqu'à un système de multicouches. C'est la prise en compte des équations de continuité aux interfaces qui permet de trouver la solution. Nous considérons dans la suite la géométrie de rétrodiffusion selon l'axe  $z$ .

## I.2.2 Descriptif des systèmes étudiés

Jusqu'à présent, nous avons présenté des systèmes constitués d'une seule couche d'épaisseur finie (membrane) ou infinie (cristal massif). Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à des empilements multicouches.

Soit un empilement constitué de plusieurs couches comme le montre la Figure I-7. Chaque couche  $i$  se caractérise par son épaisseur  $e_i$ , sa densité  $\rho_i(z)$ , la vitesse du son longitudinale  $v_{s,i}(z)$  dans la couche  $i$ , son indice optique  $N_i(z) = n_i + i\kappa_i$  et son paramètre photoélastique  $p_i(z)$  comme le montre la Figure I-7.

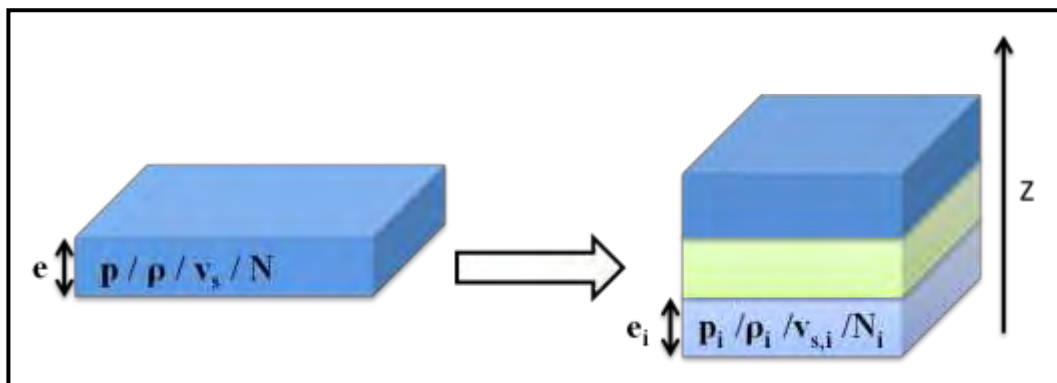


Figure I-7: Passage d'un système monocouche à un système multicouche.

A ces paramètres sont associés:

- **un profil photoélastique** défini à partir des paramètres photoélastiques  $p_i$  associés aux épaisseurs  $e_i$  de chacune des couches. Il dépend du matériau et du choix de la longueur d'onde incidente  $\lambda_i$  par l'intermédiaire de l'énergie du faisceau incident et de l'énergie de gap de chacun des matériaux de l'empilement ;
- **une cavité optique** définie par les épaisseurs  $e_i$  et les indices optiques  $N_i$  de chacune des couches. A noter que l'indice de réfraction du matériau et par la suite l'effet de la cavité optique dépend notamment de la longueur d'onde de l'excitatrice  $\lambda_i$ .  
Une cavité optique existe quand un désaccord entre les paramètres optiques de deux couches consécutives existe, soit  $N_1 \neq N_2$ . En effet, ce sont les conditions aux limites, c'est à dire la continuité aux interfaces des composantes transverses du champ électromagnétique, qui déterminent l'effet de la cavité optique.
- **une cavité acoustique** définie par les épaisseurs  $e_i$ , les densités  $\rho_i$  et les vitesses du son  $v_{s,i}$  de chacune des couches constituant l'empilement. Chaque couche est notamment caractérisée alors par sa constante élastique  $C_i$  et son impédance acoustique  $Z_i$ , telles que :

$$C_i = \rho_i \times v_{s,i}^2 \text{ et } Z_i = \rho_i \times v_{s,i} \quad (\text{Eq. I-14})$$

Une cavité acoustique existe quand un désaccord entre les paramètres acoustiques de deux couches consécutives existe. Soit les 2 couches consécutives  $i=1$  et  $2$  dont l'interface est au point  $z_0$ . Une cavité acoustique existe quand  $Z_1 \neq Z_2$ .

Cette cavité détermine les modes acoustiques qui existent dans les multicouches. Ce sont les conditions aux limites qui déterminent les fréquences propres et les champs de déplacement associés. A chaque interface entre les matériaux, il convient de satisfaire la continuité de la contrainte dans la direction perpendiculaire à la surface et du déplacement  $u(z)$  pour les modes acoustiques, soit:

$$C_1 \left\{ \frac{\partial u_{m1}}{\partial z} \right\} = C_2 \left\{ \frac{\partial u_{m2}}{\partial z} \right\} \text{ et } u_{m1}(z_0) = u_{m2}(z_0) \quad (\text{Eq. I-15})$$



### **I.2.3 Simulation**

Pour simuler les spectres, le programme numérique suivant la formulation générale du modèle photoélastique (Eq. I-13) de la diffusion inélastique de la lumière, développé par Fanny Poinssotte durant sa thèse [Poin\_06], a été utilisé.

Tous les paramètres caractérisant les couches constituant l'empilement à étudier sont pris en compte dans notre programme de simulation numérique.

Dans une première étape, les déplacements  $U_m$  des modes acoustiques sont calculés dans chaque couche, ainsi que le champ électromagnétique incident. Ces données sont ensuite injectées dans l'équation de la polarisation induite (Eq. I-12) qui est le terme source servant à déterminer le champ diffusé (Eq. I-13).

Après avoir explicité les relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique, on obtient le champ diffusé dans la géométrie de rétrodiffusion. Son module au carré donne finalement la valeur de l'intensité rétrodiffusée qui est reportée en ordonnée d'un spectre Raman-Brillouin. Les spectres calculés sont convolués par une fonction gaussienne pour simuler l'élargissement dû à la résolution spectrale expérimentale.

## **I.3 Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) est l'outil de prédilection pour imager et étudier la matière à très petite échelle. En particulier dans le cas de nos objets d'études organisés sous forme de multicouches de taille nanométrique, cette technique permet de vérifier la structure de l'empilement et déterminer sa taille et sa composition chimique.

Dans ce travail de thèse, la MET a permis de fournir des données quantitatives pour la détermination (chapitre 3) ou la validation (chapitre 4) des paramètres chimiques et structuraux nécessaires à la modélisation. L'objet de cette partie est de présenter la microscopie électronique en transmission, notamment l'imagerie à haute résolution (acronyme anglais HRTEM), l'imagerie par détection annulaire en champ sombre (acronyme anglais HAADF) et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (acronyme anglais EELS) qui ont été mise en œuvre pour ce travail.

Notons que les références de cette sous-partie sont [Reim\_93] et [Eger\_96].

### **I.3.1 Notions de base**

#### **a. Historique :**

En 1925, L. de Broglie (Figure I-8.a) a émis l'hypothèse que l'électron a les caractéristiques d'une onde. Puis, en 1927, d'une part L. Davisson et L. H. Germer et d'autre part G. P. Thomson et A. Reid ont réalisé de manière indépendante leurs expériences de diffraction électronique confirmant la nature ondulatoire de l'électron. Il n'a pas fallu longtemps pour que l'idée d'un microscope électronique soit proposée par M. Knoll et E. Ruska en 1931 (Figure I-8.b). Ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention [Will\_09].



Figure I-8: Photographies de (a) Louis de Broglie (1892-1987) et (b) Ernst Ruska (1906-1988)

#### **b. Principe:**

Le principe du microscope électronique en transmission consiste à utiliser le fait qu'un électron accéléré sous une tension de quelques centaines de kV acquiert une longueur d'onde de l'ordre du picomètre, ce qui est très faible comparé aux longueurs d'onde de l'optique visible (quelques centaines de nanomètres). La limite de résolution est ainsi abaissée dans un microscope électronique, ce qui permet d'observer les structures atomiques.

Des électrons de haute énergie (100 à 300 keV) traversent une lame mince de matière, interagissent avec les atomes de la matière selon des processus élastique et inélastique et sont détectés à la sortie de la lame mince.

- *L'interaction élastique* (avec le noyau des atomes), sans changement d'énergie, permet de réaliser une imagerie de l'objet mince depuis sa topographie à l'échelle micrométrique jusqu'à sa structure atomique à l'échelle de l'Angström (HRTEM et HAADF).
- *L'interaction inélastique* (avec les électrons des atomes), avec perte d'énergie, permet d'aborder l'analyse chimique élémentaire (EELS).

Tous les échantillons regardés en MET durant les travaux de cette thèse ont été préparé en section transverse par une technique classique qui consiste en un polissage mécanique et un amincissement ionique (Argon). Plus de détails sont présentés dans la thèse de Pierre-Eugène Coulon [Coul\_09].

### **I.3.2 Approche expérimentale**

Un microscope électronique en transmission est constitué d'un canon à électrons qui contient la source d'illumination et d'une colonne qui contient les éléments d'optique du microscope, des lentilles magnétiques et des diaphragmes. Les deux sont placés sous vide poussé de  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbar.



*Figure I-9: Photo du SACTEM FEI Tecnai<sup>TM</sup> F20 FEG*

Le microscope que nous avons utilisé pour l'observation de nos échantillons est le **FEI Tecnai<sup>TM</sup> F20 FEG** (nommé SACTEM dans la suite). Il a plusieurs spécificités indispensables pour l'étude de l'organisation structurale et chimique de nos empilements. Il possède un canon à émission de champ produisant une source d'électrons brillante et cohérente utile à la formation des images de structures atomiques dans le mode microscopie

électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et indispensable à la formation d'une sonde de taille nanométrique pour l'investigation de la composition chimique locale en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS).

Le microscope est aussi équipé d'un correcteur d'aberration de sphéricité de la lentille objectif permettant la visualisation de la structure atomique avec une très bonne résolution point par point (0.12 nm) et sans perturbation des contrastes due aux effets de délocalisation notamment aux interfaces. Enfin, l'association d'un système de balayage de la sonde d'électron de taille nanométrique (acronyme anglais STEM, S pour scanning), d'une détection annulaire des électrons diffusés à grand angle pour former une image en champ sombre (HAADF) et d'un spectromètre EELS rend ce microscope particulièrement performant pour l'analyse de la composition élémentaire locale à la traversée des différentes couches de l'empilement et à leurs interfaces.

a. **HRTEM : structure atomique**

Les empilements sont tout d'abord observés à des grossissements moyens (< x100k) de façon à pouvoir identifier leur architecture globale et apprécier l'homogénéité topographique et l'état de cristallisation des couches qui les constituent, ceci sur des distances latérales (parallèles aux interfaces entre les couches) de quelques centaines de nanomètres (Figure I-10).

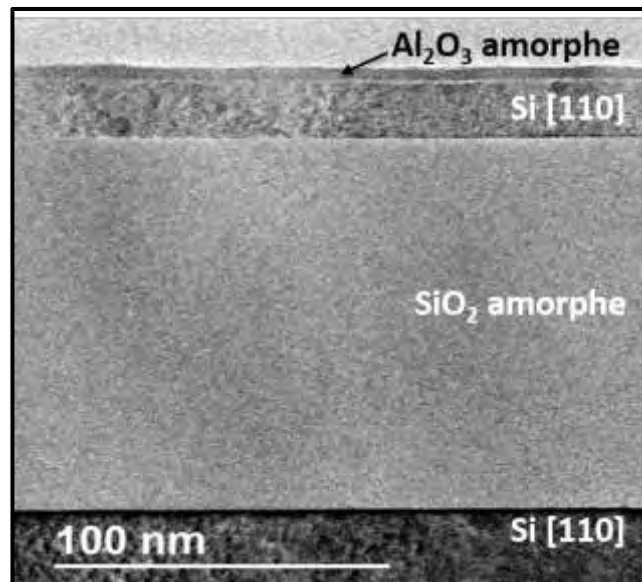


Figure I-10: Image en champ clair (x71k) d'un empilement de couches

Après avoir orienté les couches cristallines de façon à mettre les interfaces parallèles au faisceau d'électrons incidents, nous pouvons travailler en mode HRTEM (grossissements supérieurs à x145k). Les couches cristallisées se distinguent des couches amorphes à partir du contraste dans l'image. En effet, à une couche amorphe correspond un contraste uniforme,

alors que pour un cristal en orientation de Bragg, le contraste dans l'image est directement relié à la structure atomique projetée (Figure I-11). Ces images peuvent donc être calibrées de façon absolue à partir des paramètres connus de la structure projetée.

Ce type d'image sera utilisé dans les chapitres 3 et 4 pour mesurer les épaisseurs des couches de nos empilements et évaluer la rugosité aux interfaces. Dans l'exemple de la Figure I-11, nous pouvons identifier sans ambiguïté deux couches amorphes situées de part et d'autre d'une couche cristalline de Si orientée [110] d'épaisseur 21.4 nm. La précision sur la mesure est de plus ou moins un plan atomique à chaque interface soit  $\pm 0.5$  nm.

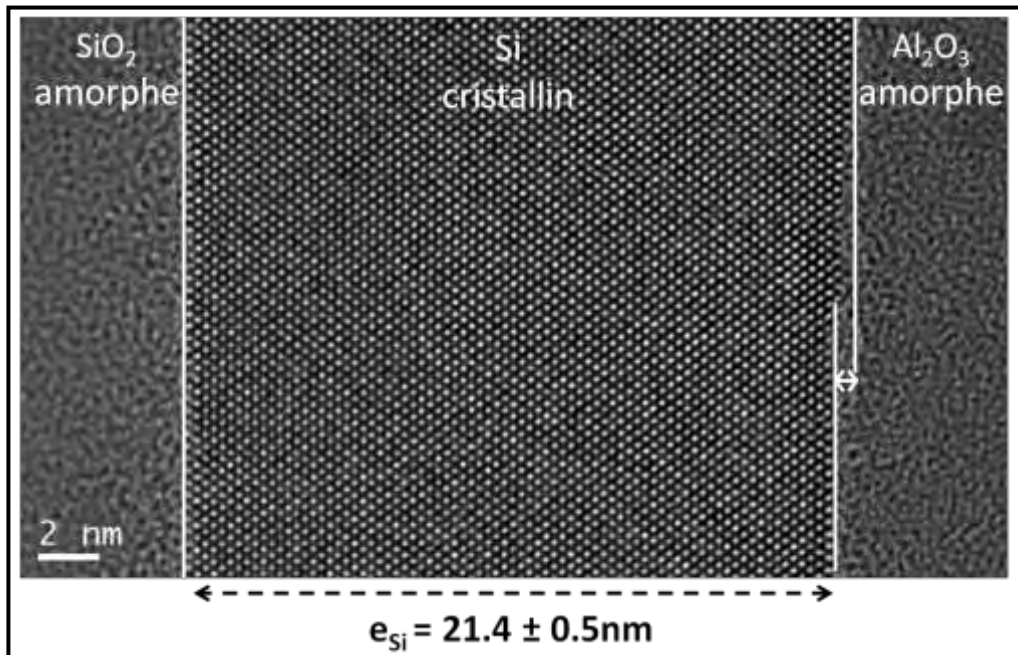


Figure I-11 : Image en haute résolution (x 490K) d'un empilement SiO<sub>2</sub>/ Si/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'analyse structurale est insuffisante pour décrire la contribution des surfaces et interfaces qui jouent un rôle non négligeable dans ces empilements de petites tailles. Notamment, la nature abrupte ou non des interfaces ne peut être sondée de façon complète que par une analyse chimique locale. Ceci est encore plus vrai dans le cas de couches amorphes car la différenciation cristallographique n'est plus possible. Deux techniques MET permettent d'aborder une approche chimique, l'HAADF et l'EELS. Ces techniques sont couplées au mode balayage du SACTEM, le STEM.

#### b. *STEM*

Pratiquement, cette étape consiste à former un faisceau d'électrons de taille nanométrique. Cette taille définira la résolution spatiale des expériences HAADF et EELS. Nous avons choisi un diamètre de 1 nm, fruit du compromis entre l'optimisation de la résolution spatiale et la limitation des dommages occasionnés par une sonde trop ponctuelle. Des déflectrices permettent de balayer la sonde d'électrons sur la zone à analyser. Les

électrons qui ont traversé la matière peuvent alors être collectés sur le détecteur annulaire en champ sombre aux grands angles (HAADF) et dans le spectromètre de perte d'énergie d'électron aux petits angles (EELS).

*c. HAADF : structure atomique et information chimique*

Dans le mode HAADF, la diffusion aux grands angles est dominée par la diffusion incohérente de Rutherford, sensible au numéro atomique de l'élément imagé ( $\approx Z^2$ ) [Kirk\_87, Penn\_89]. Ainsi, les zones les plus claires correspondent aux éléments les plus lourds. Dans l'image de la Figure I-12.a, le Si apparaît en plus clair avec  $Z_{Si} = 14$ , supérieur à  $Z_{SiO_2} = Z_{Al_2O_3} = 10$ . Les deux couches d'oxydes peuvent cependant être distinguées, la couche de  $Al_2O_3$  étant plus claire, car sa densité est plus grande que celle de  $SiO_2$  ( $\rho_{Al_2O_3} = 3.9 \text{ g.cm}^{-3} < \rho_{SiO_2} = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Cette image est calibrée par comparaison avec l'image haute résolution associée (Figure I-12).

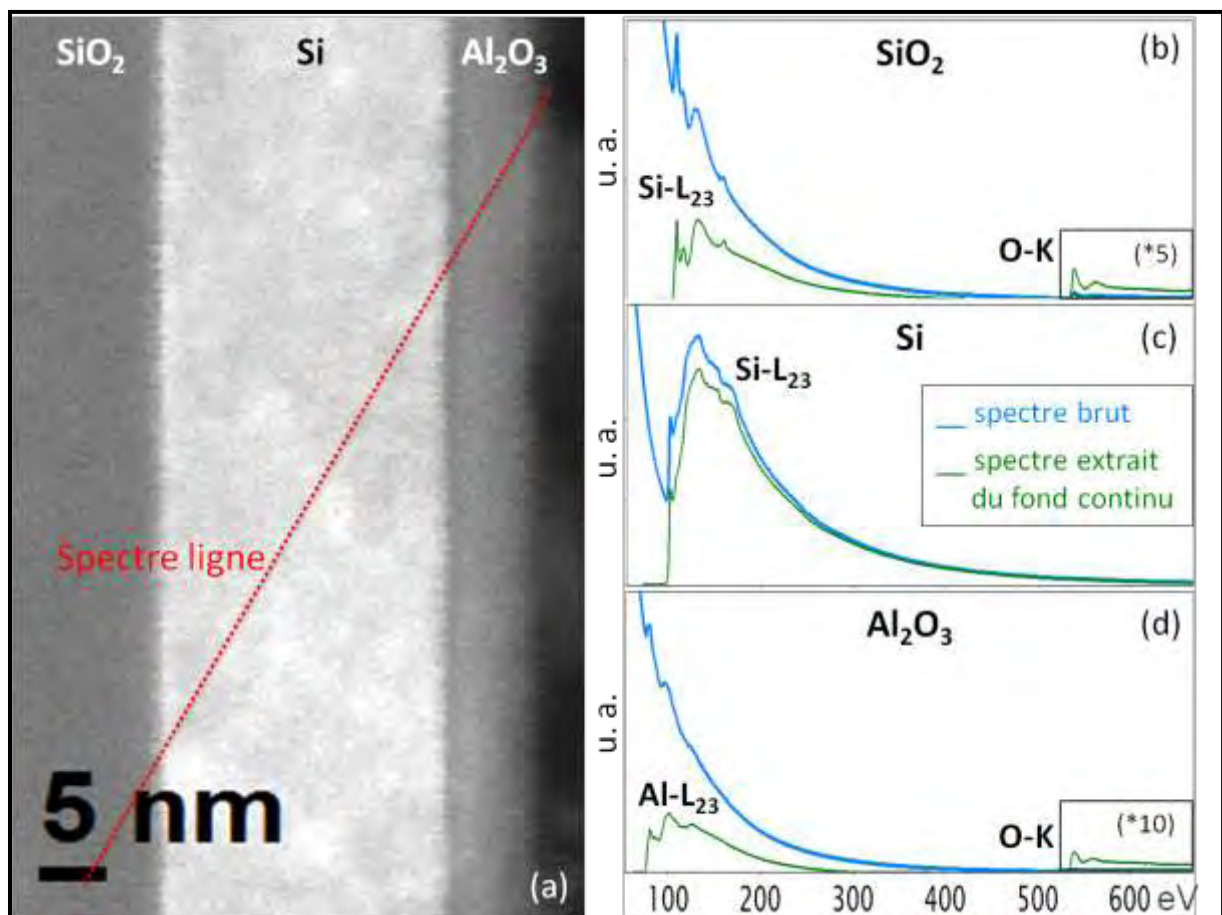


Figure I-12 : (a) Image HAADF d'un empilement  $SiO_2/Si/Al_2O_3$ ; (b, c, d) Spectres EELS obtenus en un point de chacune des couches  $SiO_2$ ,  $Si$  et  $Al_2O_3$  respectivement. Les distributions caractéristiques au seuil L de l'aluminium et du silicium ( $Al-L_{23}$ ,  $Si-L_{23}$ ) et K de l'oxygène ( $O-K$ ) sont reconnaissables à partir de leur position en énergie, respectivement autour de 75eV, 100 eV et 530 eV.

d. *EELS : composition chimique*

- *Spectre EELS :*

Dans une expérience EELS, les électrons du faisceau incident qui traversent l'échantillon cèdent une partie de leur énergie aux électrons des atomes qui le constituent. Ces électrons sont ensuite dispersés dans un secteur magnétique puis collectés pour former le spectre de perte d'énergie d'électrons. L'énergie cédée dépend de l'élément chimique et de l'état quantique de l'électron receveur. Par exemple, sur la Figure I-12 (b, c et d) sont illustrés les spectres EELS obtenus en un point de chacune des couches SiO<sub>2</sub>, Si et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces spectres sont caractérisés par un fond continu fortement décroissant sur lequel se superposent des signatures, visibles par des sauts d'intensité du signal. Le domaine des pertes d'énergies considéré ici correspond aux excitations d'électrons du niveau de cœur vers un état de conduction inoccupé dont l'énergie du seuil (premier saut en intensité) est caractéristique de l'élément analysé et de la nature de la transition électronique, d'où le nom de distribution caractéristique donné à ces signatures. Par exemple, nous observons sur les spectres de la Figure I-12, des distributions autour de 75 et 100 eV caractéristiques de l'excitation d'un électron de caractère 2p de l'aluminium et du silicium (Al-L<sub>23</sub>, Si-L<sub>23</sub>). De la même façon, nous pouvons reconnaître aussi la distribution caractéristique associée à la transition des électrons 1s de l'oxygène apparaissant autour de 530 eV (O-K).

- *Spectre-ligne:*

Comme l'image en champ sombre annulaire a été reconstituée point par point par le déplacement de la sonde à la surface de l'objet, de la même façon, l'analyse chimique élémentaire en EELS peut être réalisée point par point le long d'une trajectoire dont le tracé peut être défini préalablement à l'expérience. Dans notre cas, il s'agit d'un segment qui traverse l'ensemble de l'empilement substrat-film (Figure I-12.a). Avec un pas de déplacement constant de 1 nm de la sonde de diamètre 1 nm, le recouvrement des zones analysées par la sonde le long de la trajectoire est quasi inexistant. Ceci est important dans le cas de zones potentiellement endommagées par la sonde. De plus, nous avons choisi une trajectoire faisant un angle de 30° par rapport à l'interface pour que le pas effectif rapporté à la perpendiculaire à la couche devienne 0,5 nm. L'ensemble des spectres enregistrés le long d'une trajectoire pour une fenêtre en énergie donnée s'appelle spectre-ligne [Jean\_89]. Un exemple est illustré à la Figure I-13. Les spectres EELS sont associés à l'image HAADF correspondante.

Nous remarquons que la signature au seuil L du Si (acronyme anglais ELNES du *Energy Loss Near Edge Structure*) dans la couche de Si apparaît plus tôt en énergie et a une forme différente de celle dans la couche de SiO<sub>2</sub>. Cette différence provient de la modification de structure électronique et de l'environnement atomique des atomes de silicium dans ces deux couches. Nous remarquons aussi des modifications progressives de la forme des spectres

au voisinage des interfaces. Ces interfaces ne sont donc pas abruptes d'un point de vue chimique. Ce point sera discuté dans le chapitre 3.

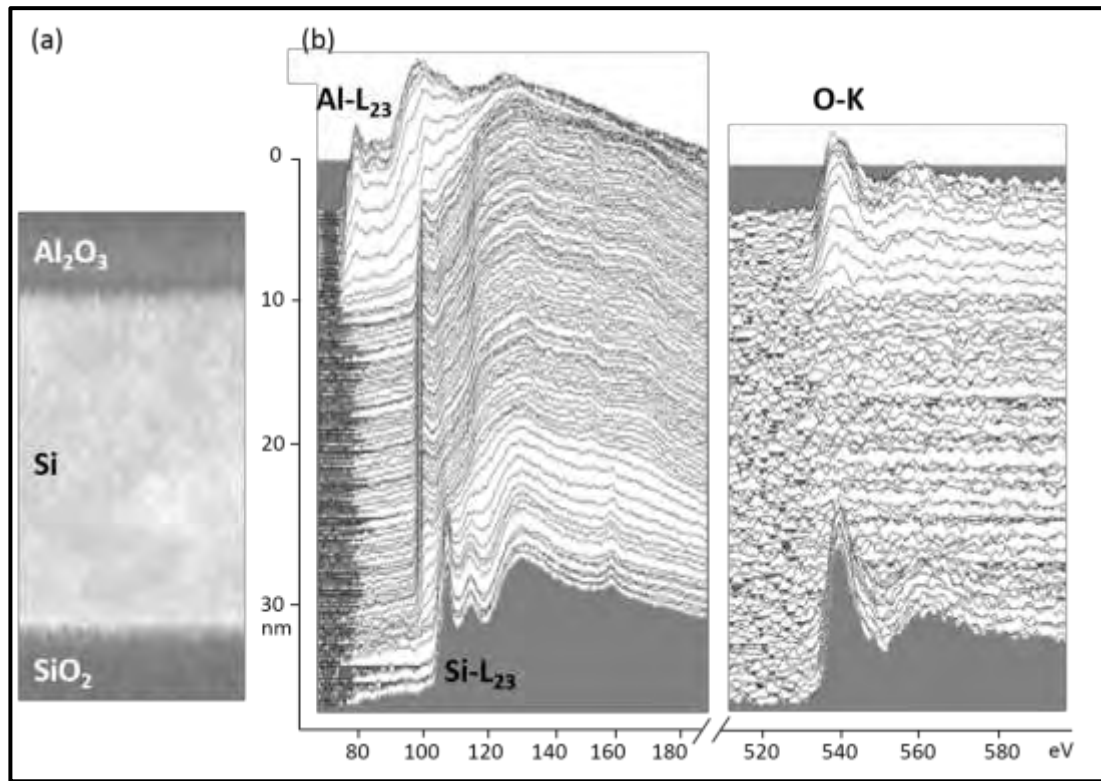


Figure I-13 : (a) Image HAADF et (b) spectre-ligne à la traversée des différentes couches d'un empilement SiO<sub>2</sub>/Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les distributions caractéristiques ont été extraites du fond continu.

- **Analyse quantitative élémentaire :**

L'analyse quantitative des spectres EELS nous renseigne sur la composition chimique dans les couches et aux interfaces. Ce type d'analyse s'appuie sur l'exploitation quantitative des distributions caractéristiques. La concentration d'un élément dans la zone analysée  $N$ , est proportionnelle à l'aire sous tendue par la distribution caractéristique dans la fenêtre d'énergie  $\Delta$ ,  $I_k(\beta, \Delta)$ , une fois que le fond continu sous la distribution a été éliminé et inversement proportionnelle à la section efficace d'ionisation partielle d'un électron du niveau profond correspondant à la distribution caractéristique étudiée  $\sigma_k(\beta, \Delta)$  [Eger\_96] (Figure I-14) :

$$N \approx \frac{I_k(\beta, \Delta)}{I(\beta, \Delta)\sigma_k(\beta, \Delta)} \quad (\text{Eq. I-16})$$

$\beta$  est l'angle de collection expérimental des électrons. La grandeur  $I_k(\beta, \Delta)$  est l'intensité intégrée du domaine des faibles pertes d'énergie jusqu'à l'énergie  $\Delta$ . Cette grandeur



commune à tous les éléments analysés n'est pas nécessaire à la détermination des compositions élémentaires que nous souhaitons simplement connaître relativement les uns par rapport aux autres.

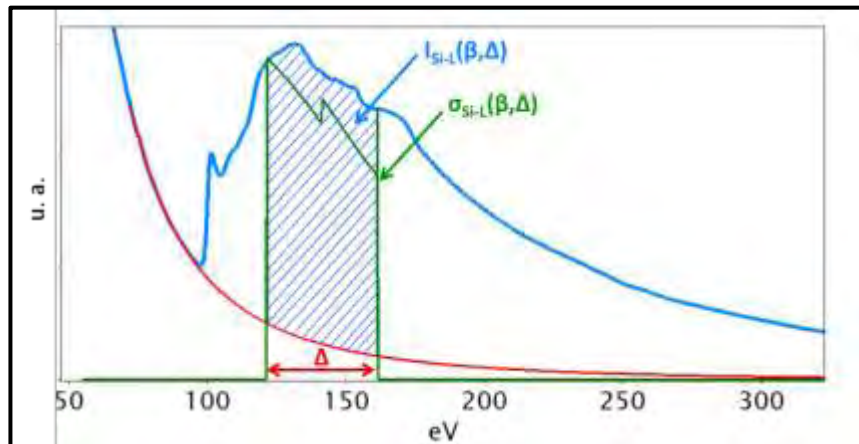


Figure I-14 : Analyse quantitative d'une distribution caractéristique : extraction du fond continu (rouge), détermination de l'aire sous-tendue par la distribution caractéristique dans la fenêtre d'énergie  $\Delta$  (hachures bleues) et division par la section efficace d'ionisation (vert) issue d'un modèle de Hartree-Slater.

Ce traitement appliqué au spectre-ligne de la Figure I-13 permet de remonter aux profils de concentration élémentaire à la traversée des couches de l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$  comme illustré à la Figure I-15. Les profils sont constants dans les différentes couches. Aux interfaces, les transitions de composition ne sont pas abruptes. Elles varient de façon continue et définissent une zone de transition étendue sur quelques nanomètres qui fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre 3.

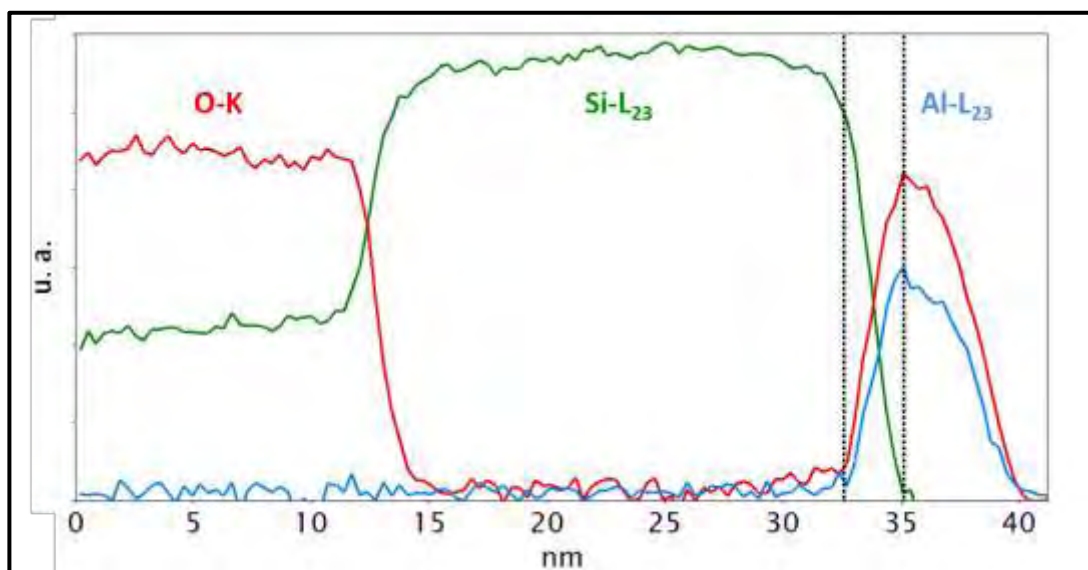


Figure I-15 : Profils de concentration élémentaires de l'Al, du Si et de l'O à la traversée des différentes couches d'un empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## I.4 Bilan et Méthodologie

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les deux approches que nous avons mises en œuvre dans ce travail de thèse:

- *une approche expérimentale* comprenant deux techniques : la spectroscopie Raman-Brillouin et la microscopie électronique en transmission
- *une approche numérique* : la modélisation et la simulation.

Ce sont les ingrédients qui constituent notre outil de caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique. L'objectif de cet outil est de sonder des propriétés physiques et les paramètres structuraux de couches ultra-minces ainsi que d'étudier leurs interfaces. Nous nous basons sur la diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques. Ainsi, nous utilisons ces ondes acoustiques comme sonde des propriétés structurales et physiques des couches à l'échelle nanométrique.

Nous mettons en œuvre des expériences de spectrométrie Raman-Brillouin. La compréhension de ces données expérimentales nécessite une modélisation du processus de la diffusion inélastique de la lumière. En effet, le modèle photoélastique prend en compte les effets des cavités acoustiques, optiques et photoélastiques dans les nanostructures. Une comparaison entre les spectres RB expérimentaux et simulés nous permet d'accéder aux propriétés physiques et structurales des nano-couches. La microscopie électronique en transmission à haute résolution, l'imagerie HAADF ainsi que la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons sont utilisés comme techniques complémentaires. Leur rôle est de simplifier le problème de la simulation numérique en déterminant certains paramètres comme l'épaisseur des couches ainsi que leur composition chimique.

La réponse RB d'un empilement de couches résulte d'un phénomène complexe, et ce même si le nombre de couches est réduit. Afin d'identifier les paramètres clés, nous présentons dans le chapitre 2, des simulations ciblées, visant à illustrer les effets des cavités acoustiques et optiques sur la réponse RB. Les chapitres 3 et 4 présentent deux études portant sur des systèmes d'intérêt technologique. La complémentarité avec la MET est pleinement exploitée. Il est ainsi démontré que la réponse RB de fines couches permet de sonder les couches environnantes.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, les mesures du MET ont été réalisées au CEMES en collaboration avec Sylvie Schamm-Chardon et Haiyan Tan (post-doctorant).







# Chapitre II Diffusion RB dans des couches supportées et concept de sonde intégrée

---

*Dans les travaux menés dans cette thèse, nous nous intéressons à la diffusion inélastique de la lumière dans une fine couche supportée. Ce chapitre présente une étude théorique et systématique, montrant l'influence des paramètres structuraux, des paramètres acoustiques et optiques, et des effets des couches environnantes sur la réponse de cette fine couche supportée.*

## II.1 Couches supportées

Après avoir présenté dans le premier chapitre la diffusion inélastique de la lumière dans le cas des couches non supportées (cristal massif et membrane), intéressons nous maintenant à la diffusion inélastique de la lumière dans des couches supportées. Dans la suite de ce manuscrit, nous définissons un système de couche supportée comme étant un empilement formé d'une couche mince déposée sur un substrat d'épaisseur infinie.

Le dépôt d'une couche mince sur un substrat affecte à la fois les modes propres de vibration et la réponse Raman-Brillouin. Sandercock fut le premier, dès 1972, à pointer les différences dans la diffusion inélastique de la lumière des couches non supportées et des couches supportées [Sand\_72.b].

En passant des membranes à des couches supportées, une différence majeure apparaît concernant les propriétés acoustiques. Dans le cas d'une couche supportée sur un substrat infini, il existe un continuum de modes acoustiques longitudinaux LA, et non plus un jeu discret comme pour les membranes [Sand\_72.b, Groe\_08]. Ceci découle des conditions aux limites à respecter, en particulier la continuité du champ de déplacement et de la contrainte dans la direction perpendiculaire à la surface, à l'interface couche mince/substrat (Eq. I-15)

Concernant la diffusion Raman-Brillouin, dans le cas de couche supportée, l'invariance par translation dans la direction  $z$  étant rompue, il n'y a pas conservation du vecteur d'onde (Eq. I-2) et le continuum de modes acoustiques est susceptible de contribuer à la diffusion.

La Figure II-1 illustre un système en couche supportée. Soit une couche B d'épaisseur  $e_B$  nanométrique déposée sur un substrat A d'épaisseur infinie. Chacune de ces couches se caractérise par son indice optique  $N$  et son impédance acoustique  $Z$ .

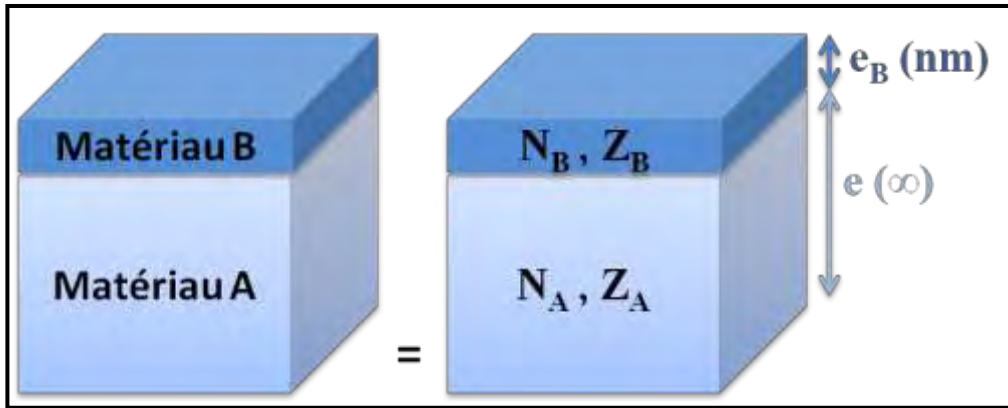


Figure II-1 : Empilement d'une couche B d'épaisseur  $e_B$  supportée par un substrat A, avec  $Z_A$  et  $Z_B$  les impédances acoustiques,  $N_A$  et  $N_B$  les indices optiques des couches A et B respectivement.

En effet, la réponse du système dépend des paramètres optiques et acoustiques des différentes couches constituant l'empilement et plus spécifiquement du désaccord entre ces paramètres, ce qui sera illustré dans la suite de ce chapitre.

Un système constitué de plusieurs couches (deux ou plus) se caractérisent par des paramètres structuraux (épaisseurs) et des propriétés physiques. Ces paramètres forment les cavités optique et acoustique déjà définis dans le premier chapitre. Afin d'étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur la réponse du système, deux cas de systèmes seront évoqués :

- **un système sans cavités** : les propriétés acoustiques et optiques des différentes couches constituant l'empilement sont accordées. Il s'agit alors d'un système n'ayant pas des cavités optique ni acoustique. Il nous permettra d'étudier les effets des paramètres structuraux ;
- **un système avec cavités** : un désaccord existe entre les propriétés acoustiques et optiques des différentes couches constituant l'empilement. En fixant les paramètres structuraux, ce cas nous permettra d'étudier les effets des propriétés physiques sur la réponse du système.

## II.2 Système sans cavités

### II.2.1 Descriptif du système sans cavités

Dans ce manuscrit, un système sans cavités est défini comme étant un système n'ayant pas de cavités ni acoustique ni optique. La Figure II-2 illustre un tel système. Dans ce cas particulier, les impédances acoustiques  $Z$  des différentes couches ainsi que les indices optiques  $N$  sont accordés, soit :

$$\begin{cases} N_A = N_B \\ Z_A = Z_B \end{cases} \quad (\text{Eq. II-1})$$

Le profil du paramètre photoélastique  $p$  est choisi de telle sorte que seule la couche B réponde. La réponse du substrat est éteinte. Celle-ci étant également nulle dans le vide,  $p(z)$  constitue une "fonction porte" de largeur  $e_B$ , soit :

$$p(z) = \begin{cases} p_{vide} = 0: z > 0 \\ p_B = 1: -e_B < z < 0 \\ p_A = 0: z < -e_B \end{cases} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Lorsque les propriétés physiques (acoustiques et optiques) sont accordées, les interfaces acoustique et optique à l'interface entre les couches B/A disparaissent. Par conséquent, il n'y a pas de réflexions des ondes électromagnétiques ni acoustiques à l'interface B/A. La direction de propagation est suivant l'axe  $z$ , perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

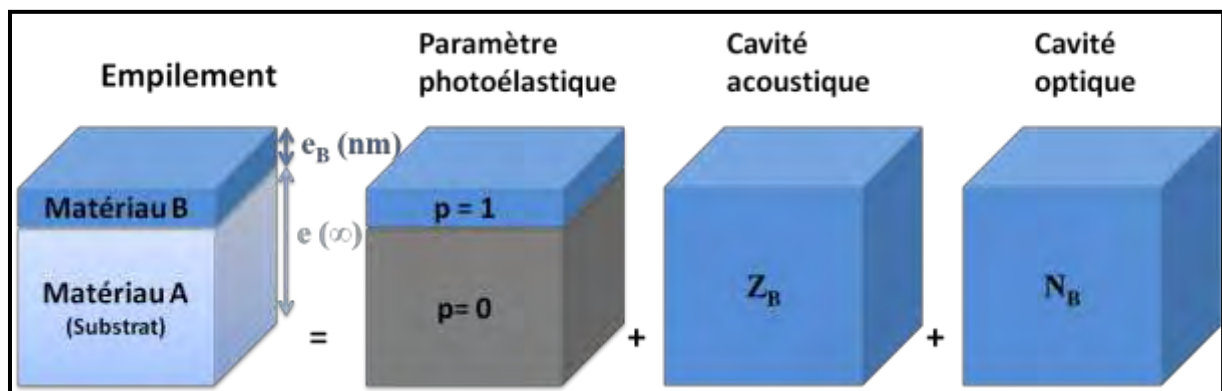


Figure II-2: Schéma d'un système B/A n'ayant pas de cavités.



## II.2.2 Réponse du système sans cavités : calcul de l'intensité diffusée

Calculons le spectre de la diffusion inélastique de la lumière selon le mécanisme photoélastique qui est défini comme étant la modulation de la susceptibilité diélectrique du milieu provoquée par les modes acoustiques. En présence d'un champ électrique incident, la déformation due à un mode acoustique induit une polarisation (Eq. I-12). Cette polarisation rayonne la contribution inélastique de la lumière diffusée. Elle constitue la source du champ électromagnétique diffusé  $E_d$ . L'intensité diffusée est proportionnelle à  $|E_d|^2$ .

Dans la suite, l'intensité diffusée sera calculée selon deux formulations du modèle photoélastique :

- **la formulation simplifiée** : Cette formulation a l'avantage de permettre un traitement analytique. Elle présente l'inconvénient de ne pas prendre en compte les cavités optiques : elle suppose habituellement que les champs optiques sont propagatifs. Cette formulation simplifiée va nous permettre d'identifier les paramètres structuraux qui affectent la réponse et par la suite de bien comprendre la réponse en dégagant des formules concernant les positions des pics et leurs écarts dans le spectre.
- **la formulation générale** : Elle est utilisée le long de ce travail de thèse pour calculer la réponse du système. L'intensité du champ diffusé est calculée à partir de l'équation (Eq. I-13) et requiert des simulations numériques. Cette formulation est qualifiée de "générale" parce qu'elle prend en compte les effets de toutes les cavités.

### a. Formulation simplifiée du modèle photoélastique :

Afin de comprendre la réponse du système modèle et d'identifier quels paramètres l'affectent, nous calculons l'intensité diffusée selon la formulation simplifiée ci-dessous qui a été très abondamment utilisé pour décrire la diffusion Raman dans les super-réseaux de matériaux semi-conducteurs [Colv\_85, Juss\_89, Ward\_93, Pill\_94, Gieh\_97, Trig\_02.a-b, Fain\_07] :

$$I(\omega) = [n(\omega) + 1] \left| \int_{-\infty}^{+\infty} P(z) \frac{\partial u(z)}{\partial z} E_i(z) E_d^*(z) dz \right|^2 \quad (Eq. II-3)$$

Notre système ne comportant pas de cavités, cette formulation est tout à fait appropriée à ce cas particulier. Cette équation a trois composantes principales:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Photoélastique : } p(z) \\ \text{Optique : } E_i(z) E_d^*(z) \\ \text{Acoustique : } \frac{\partial u(z)}{\partial z} \end{array} \right.$$

- **Photoélastique :**

La réponse photoélastique est limitée à la couche B d'épaisseur  $e_B$ , limitant ainsi les bornes de l'intégrale de l'équation (Eq. II-3).

- **Optique :**

On se place dans le cas où la couche supportée n'absorbe pas ( $\kappa=0$ ). Pour ce système modèle, il n'y a pas de réflexions aux interfaces pour les champs électriques incidents  $E_i$  et diffusés  $E_d$ . Ces ondes se propagent dans le système selon  $z$ . Elles sont de la forme :

$$\left. \begin{aligned} E_i(z) &= E_{i0} \exp(iK_i z) \\ E_d(z) &= \exp(iK_d z) \end{aligned} \right\} \text{Alors: } E_i E_d^* = E_{i0} \exp(i\Delta K z) \quad (\text{Eq. II-4})$$

Avec  $\Delta K = K_i - K_d$  le vecteur d'onde échangé.

- **Acoustique :**

Dans ce cas de système n'ayant pas de cavité acoustique, nous allons tout d'abord considérer que les modes acoustiques sont des ondes propagatives, tout comme le fit de Sandercock [Sand\_72.b]. Le champ de déplacement est alors choisi de la forme :

$$u(z) = A e^{-iqz} \quad (\text{Eq. II-5})$$

L'intensité du champ diffusé (Eq. II-3) est alors donnée par :

$$I(q) = A^2 q^2 E_{i0}^2 e_B^2 [n(\omega) + 1] \left\{ \sin^2 [(\Delta K - q)(e_B / 2)] \right\} \quad (\text{Eq. II-6})$$

On pose :  $\delta(q) = \sin^2 [(\Delta K - q)(e_B / 2)]$

La dépendance de l'intensité en fonction de l'épaisseur  $e_B$  de la couche découle du profil photoélastique  $p(z)$  (Eq. II-2). En effet, le sinus cardinal  $[\sin c(Q) = \sin(Q)/Q]$  provient de la transformée de Fourier du profil photoélastique [Groe\_08]. Dans la Figure II-3, le terme  $\delta(q)$  de l'équation de l'intensité est tracé pour une couche B ayant  $e_B = 200$  nm d'épaisseur.

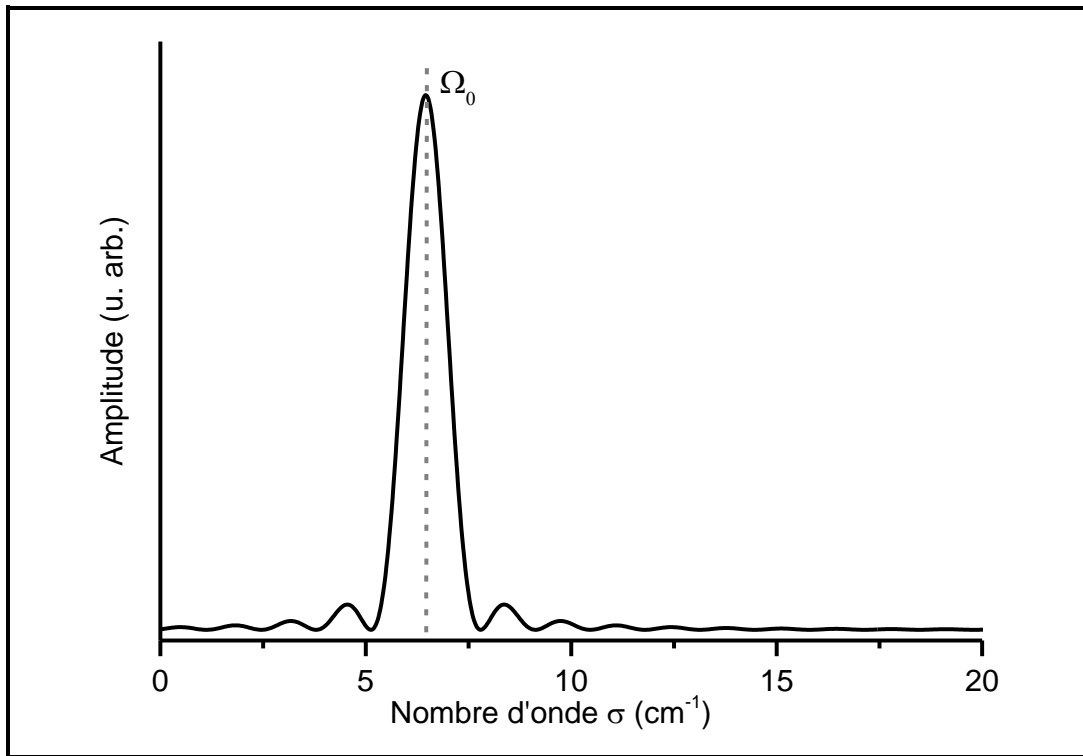


Figure II-3 : Le terme  $\delta(q)$  calculé pour un système sans cavités, composé d'une couche B de 200 nm d'épaisseur supportée sur un substrat A.

L'intensité est maximale lorsque  $q = \Delta K$ . En multipliant par la vitesse du son, on arrive à la conclusion que le maximum est centré sur la pulsation  $\Omega_0$ , c'est-à-dire celle imposée par la conservation du vecteur d'onde dans le cas d'un cristal infini (Eq. I-7). L'absence d'invariance par translation pour la couche supportée se traduit par l'activation de modes ayant des pulsations différentes. Le terme en  $\sin^2$  présente des maxima secondaires qui s'évanouissent rapidement. La séparation en vecteur d'onde entre ces pics est donnée par  $q = \frac{2\pi}{e_B}$ . La largeur à mi hauteur du pic principal est donnée par  $\Delta q = \frac{2\pi}{e_B}$ . On retrouve ainsi la relation équivalente en pulsation donnée par Sandercock [Sand\_72.b] :

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} = \frac{\lambda_i}{2ne_B} \quad (\text{Eq. II-7})$$

La largeur du pic est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche. C'est la taille finie de la couche supportée qui détermine la réponse. Celle-ci est d'autant plus étalée spectralement que la couche est fine. Ceci rappelle le phénomène de diffraction en optique ondulatoire avec une fente fine.

A cet effet de taille finie se rajoute un effet de surface qui a été mis en évidence lors de l'étude de la diffusion Raman-Brillouin par des plans de boîtes quantiques localisés près de la surface [Hunt\_00, Caza\_02.b, Caza\_04]. La présence de la surface B/ air ou vide conduit à la réflexion des ondes acoustiques. Celles-ci s'écrivent sous la forme :

$$u(z) = Ae^{iqz} + Be^{-iqz} \quad (\text{Eq. II-8})$$

La surface étant libre, on a pour  $z = 0$ :

$$\left. \frac{\partial u(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{Eq. II-9})$$

Par la suite, les modes acoustiques de l'équation (Eq. II-8) seront décrits par :

$$u(z) = A(e^{iqz} + e^{-iqz}) = 2A \cos(qz) \quad (\text{Eq. II-10})$$

Elles sont stationnaires. L'intensité diffusée donnée par (Eq. II-3) s'écrit alors :

$$I(q) = A^2 q^2 E_i^2 e_B^2 [n(\omega) + 1] \left\{ \begin{array}{l} \sin^2 [(\Delta K - q)(e_B / 2)] + \sin^2 [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \\ -2 \cos(qe_B) \sin [(\Delta K - q)(e_B / 2)] \sin [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. II-11})$$

Cette équation est à rapprocher de celle calculée pour des membranes dans [Groe\_08]. Elle se compose de 3 termes principaux :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Terme 1: } \sin^2 [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \\ \text{Terme 2: } \sin^2 [(\Delta K - q)(e_B / 2)] \\ \text{Terme 3: } \cos(qe_B) \sin [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \sin [(\Delta K - q)(e_B / 2)] \end{array} \right.$$

$$\text{Soit : } \Delta(q) = \left\{ \begin{array}{l} \sin^2 [(\Delta K - q)(e_B / 2)] + \sin^2 [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \\ -2 \cos(qe_B) \sin [(\Delta K - q)(e_B / 2)] \sin [(\Delta K + q)(e_B / 2)] \end{array} \right\}$$

### **Application :**

Appliquons ce calcul simplifié de l'intensité diffusée à un système sans cavités, tel que les paramètres de la couche B sont les suivants :

$$\begin{cases} e_B = 20 \text{ nm} \\ \lambda_i = 413.1 \text{ nm} : N_B = n + i\kappa = 5 \\ v_{s,B} = 8000 \text{ m/s} \\ \rho_B = 3 \text{ g.cm}^{-3} \end{cases}$$

D'où  $\Omega_0 = 6.45 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la Figure II-4, les termes 1 et 2 qui sont centrés en  $\pm \Omega_0$ , le terme 3 ainsi que  $\Delta(q)$  sont tracés séparément.

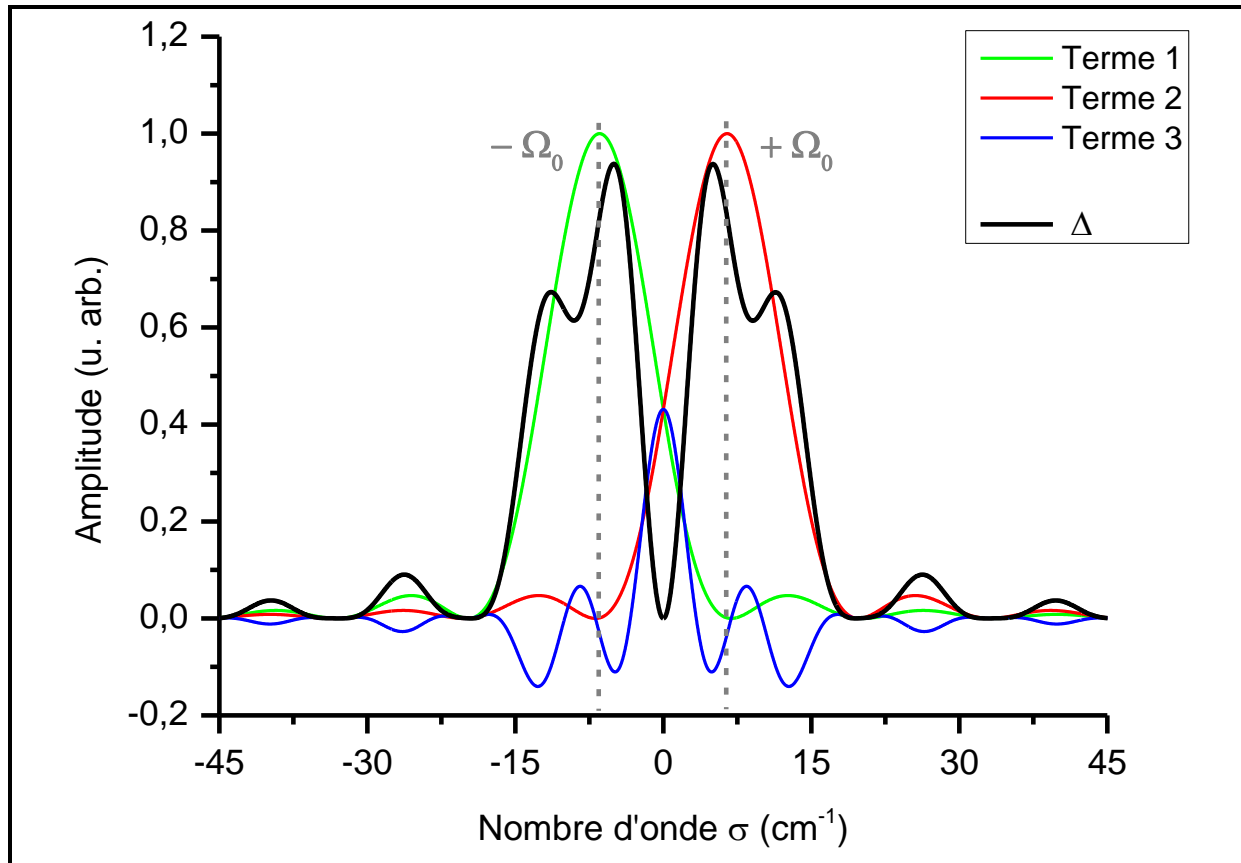


Figure II-4 : Graphes des spectres calculés en Anti-Stokes et Stokes des 3 termes de l'équation de l'intensité diffusée selon la formulation simplifiée du modèle photoélastique ainsi que leur combinaison  $\Delta$ .

Analysons ce graphe contenant les quatre spectres, en le divisant en 2 parties :

- $\sigma > 0$  : c'est le terme 2 qui domine la partie Stokes du spectre. Pour  $0 < \sigma < 20 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre rouge représentant le terme 2 est 10 fois plus intense que les deux autres termes. Exprimé en vecteur d'onde, l'écart  $\Delta q$  entre les pics est donné par :

$$\Delta q = \frac{2\pi}{e_B} \quad (\text{Eq. II-12})$$

- $\sigma < 0$ : c'est le terme 1 qui domine la partie Anti-Stokes du spectre. Pour  $-20 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 0$ , le spectre vert représentant le terme 1 est 10 fois plus intense que les deux autres termes. L'écart  $\Delta q$  entre les pics est pareil au côté Stokes et donné par l'équation (Eq. II-12)

Le terme 3 est le moins intense et il affecte essentiellement la réponse aux petits nombres d'onde. La combinaison des trois termes donne lieu à la courbe  $\Delta(q)$ : elle résulte de la prise en compte du caractère stationnaire des ondes acoustiques. Comparée au spectre que l'on obtiendrait avec une onde propagative (par exemple le terme 2 du côté Stokes), on obtient une modulation additionnelle plus rapide.

La Figure II-5 montre le spectre complet calculée suivant la formulation simplifiée du modèle photoélastique (Eq. II-11). Il présente une série de pics bien définis et régulièrement

espacés d'un écart  $\Delta\sigma = \frac{1}{2\pi} \frac{v_{s,B}}{c} \Delta q = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ .

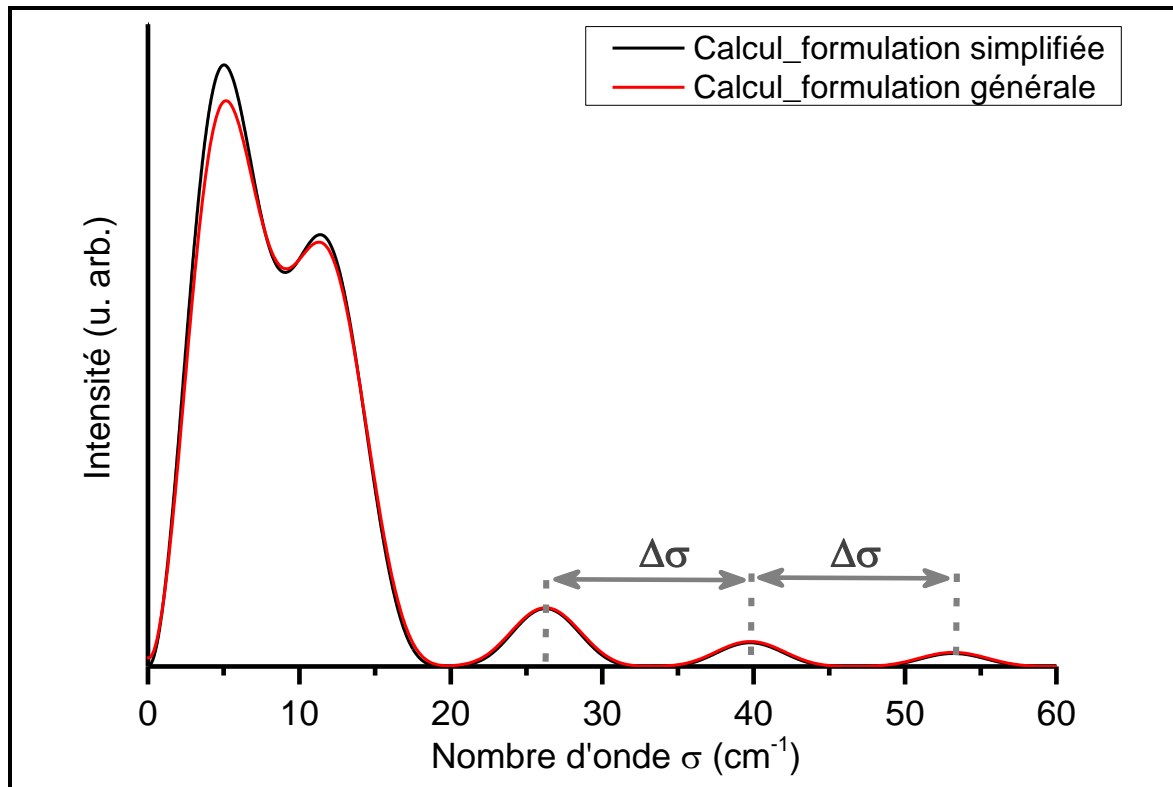


Figure II-5 : Spectres calculés selon les formulations simplifiée (noir) et générale (rouge) du modèle photoélastique du système  $e_B = 20 \text{ nm} / \text{A}$  substrat, n'ayant pas des cavités.

b. **Formulation générale du modèle photoélastique :**

La Figure II-5 comporte également un spectre obtenu par simulation numérique selon la formulation générale (Eq. I-13) du modèle photoélastique pour la même structure B/A considérée dans le calcul selon la formulation simplifiée (Eq. II-3). On constate que les formulations simplifiée et générale donnent des spectres qui se superposent dans le cas où il n'y a pas de cavités optiques et acoustiques. En particulier, l'écart entre pics est le même pour les deux formulations. En mesurant la distance entre les pics, l'écart est de  $\Delta\sigma = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, on a pu décrire la réponse d'un système n'ayant pas des cavités ni acoustiques ni optiques à l'aide d'une formulation simplifiée du modèle photoélastique de la diffusion inélastique de la lumière. Cette formulation nous a permis d'identifier les paramètres qui affectent cette réponse. Ce sont les paramètres de la couche qui répond seuls qui déterminent la réponse d'un système sans cavités.

La réponse de ce système n'ayant pas des cavités est alors photoélastique. Elle dépend des paramètres caractéristiques de la couche ayant  $p=1$ . Le spectre correspondant est composé d'une série de pics régulièrement espacés tel que :

- la position des pics dépend de l'indice optique, la vitesse du son et de l'épaisseur de la couche.
- l'écart entre les pics dépend de la vitesse du son et de l'épaisseur de la couche.

### **II.2.3 Effet de l'épaisseur d'une couche supportée**

Le système sans cavités va nous permettre d'étudier l'effet du paramètre structural principal : l'épaisseur de la couche B qui répond. Nous traitons ici les cas des petites et grandes épaisseurs de  $e_B$ .

a. **Faibles épaisseurs de  $e_B$  :**

Dans le but d'étudier la sensibilité de la réponse à des faibles épaisseurs ainsi qu'aux petites variations dans l'épaisseur de la couche B, des spectres ont été calculés numériquement suivant la formulation générale du modèle photoélastique. Notre système qui est toujours sans cavités est constitué d'une couche B déposée sur un substrat A tel que  $e_B$  varie de 10 à 30 nm avec un pas de 5 nm.

La Figure II-6 illustre les spectres calculés et les positions des pics en fonction de l'épaisseur de la couche B respectivement. Les changements d'épaisseur de la couche B affectent fortement le spectre.

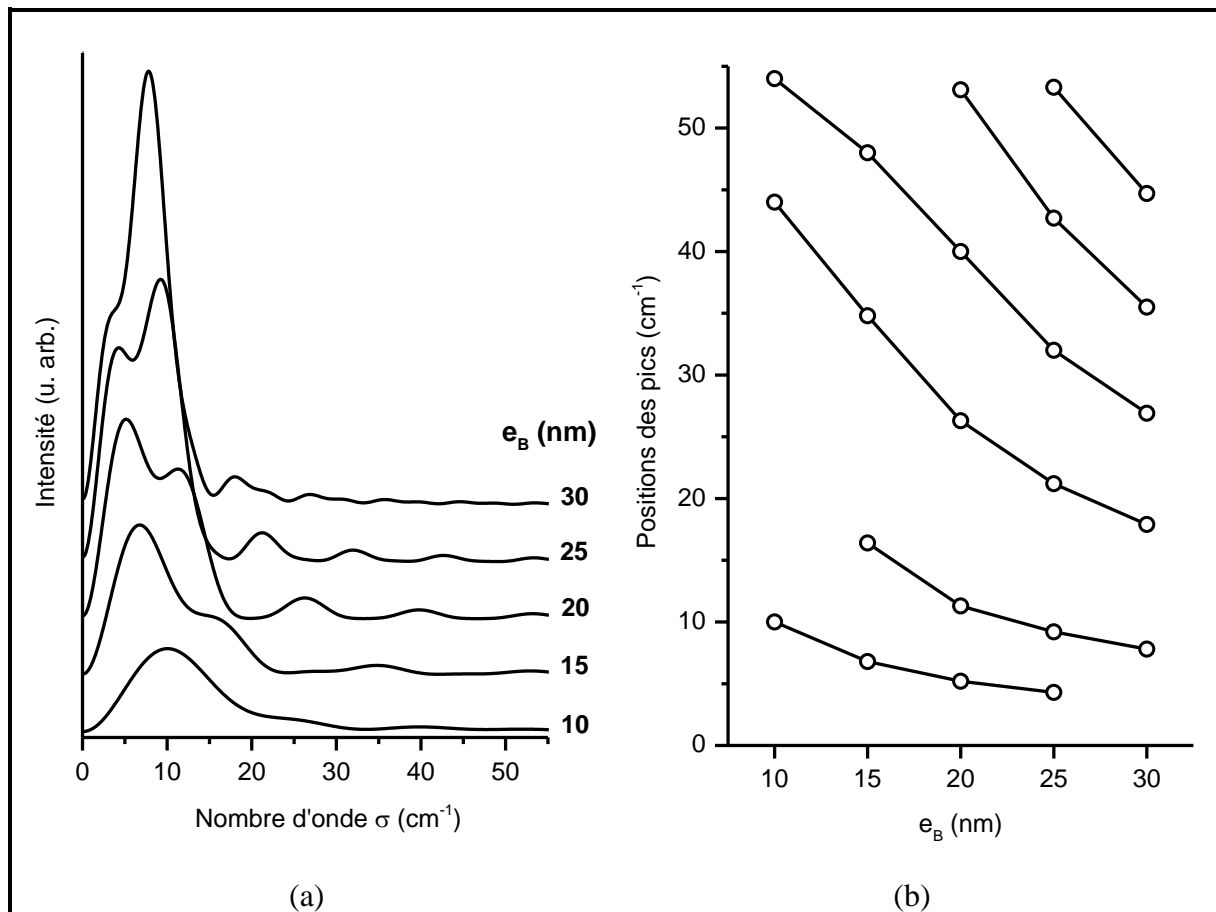


Figure II-6 : (a) Spectres calculés pour un système B/A substrat, tel que  $e_B$  varie de 10 à 30 nm avec un pas de 5 nm. (b) Positions des pics allant jusqu'à  $55 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de  $e_B$ .

Pour une faible épaisseur de la couche B ( $e_B = 10\text{--}20 \text{ nm}$ ), les pics sont larges et leurs intensités sont faibles. Le spectre est très étalé et atteint des fréquences atteignant les  $50 \text{ cm}^{-1}$ . En augmentant l'épaisseur de la couche B ( $e_B = 30 \text{ nm}$ ), la largeur des pics se réduit. L'intensité du premier pic augmente alors que les intensités des autres pics diminuent. Ainsi, la forte dépendance de la réponse de l'épaisseur  $e_B$  a été illustrée.

Une variation de 5 nm dans  $e_B$  a un effet important sur les positions de tous les pics du spectre et leurs intensités. Plus  $e_B$  est petite, plus les faibles variations ont d'effet:

Entre 0 et  $50 \text{ cm}^{-1}$ , et pour  $e_B = 10 \text{ nm}$ , 3 pics apparaissent alors que pour  $e_B = 15 \text{ nm}$ , on a 4 pics. Et ainsi de suite pour arriver à  $e_B = 25 \text{ nm}$  où 6 pics constituent le spectre. En augmentant  $e_B$ , les pics se resserrent et l'intensité du premier pic augmente. La position des pics varie de 1 à  $2 \text{ cm}^{-1}$  avec une variation de 1 nm dans l'épaisseur de la couche B. La sensibilité de la réponse aux petites variations dans  $e_B$  est ainsi démontrée.



b. *Grandes épaisseurs de  $e_B$*  :

Dans cette partie, une gamme plus vaste d'épaisseurs  $e_B$  est explorée, allant de 20 à 200 nm. La Figure II-7 illustre les spectres calculés numériquement. Ces spectres montrent une forte dépendance de l'épaisseur de la couche B en positions des pics, leurs intensités ainsi que la forme globale du spectre :

- Pour une faible épaisseur ( $e_B = 20$  nm), le spectre obtenu est constitué de pics larges, très espacés dont l'intensité est faible. Le spectre s'étale.
- En passant à des épaisseurs moyennes ( $e_B = 40-60$  nm), la largeur des pics diminue et leurs intensités augmentent.
- Pour des épaisseurs grandes ( $e_B = 80-100$  nm), on se retrouve dans un cas où les spectres sont bien définis et intenses. La largeur des pics se réduit. Plus spécifiquement, le premier pic devient plus étroit, symétrique et plus intense.
- Pour des épaisseurs plus grandes ( $e_B = 150-200$  nm), les spectres se réduisent presque à un seul pic. La largeur de ce pic est très mince. Les autres pics commencent à disparaître. On se rapproche du cas d'une couche supportée envisagée par Sandercock [Sand\_72.b] où l'équation de l'intensité est constituée d'un seul terme en  $\sin c^2$  (Figure II-3).

A noter que pour des épaisseurs  $e_B$  suffisamment grandes (typiquement au-delà de 50 nm) la position du premier pic ne varie plus avec  $e_B$ . Elle ne dépend pas de l'épaisseur de la couche qui répond. En effet la position de ce pic dépend de  $\Delta K$  et par la suite des paramètres du matériau : son indice optique et la vitesse du son. Alors que sa largeur est inversement proportionnelle à  $e_B$ .

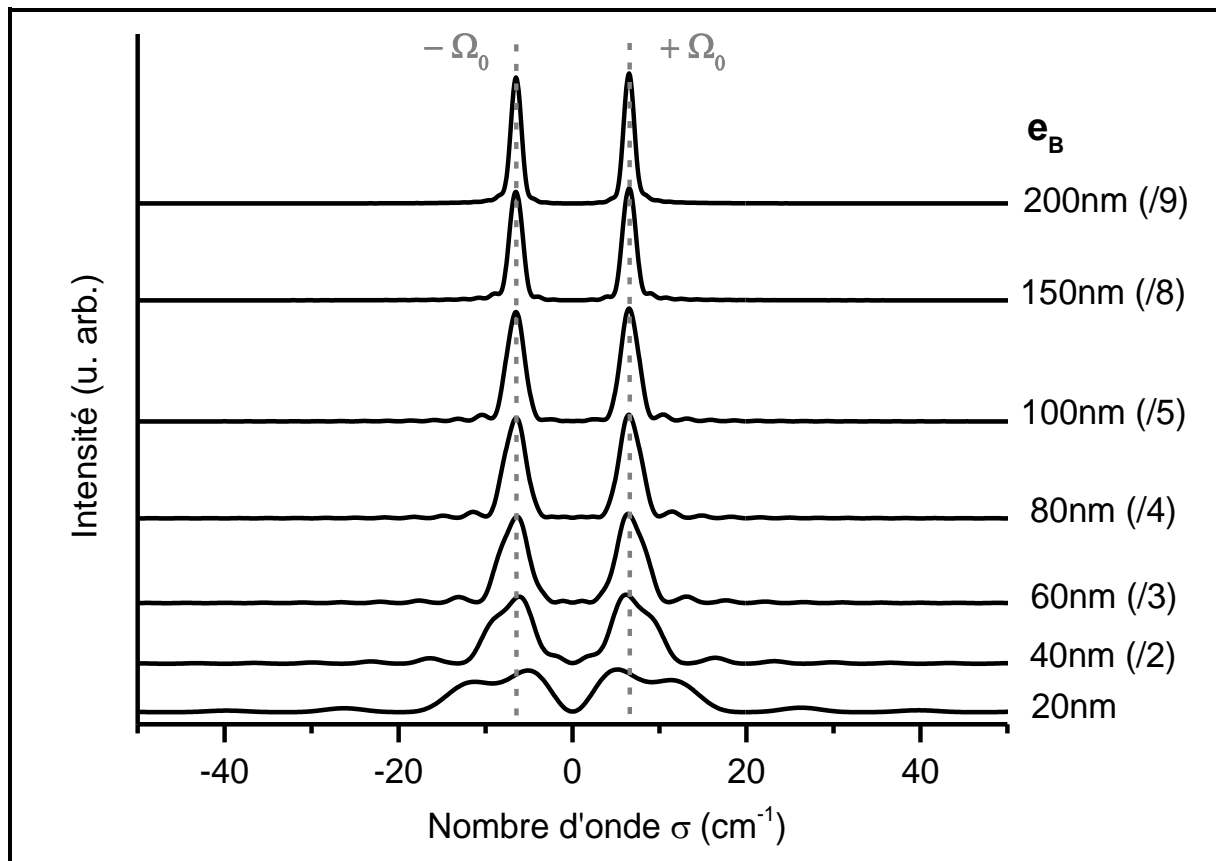


Figure II-7: Spectres calculés pour un système B/A substrat sans cavités, avec  $e_B$  variant de 20 à 200 nm.

**c. Interprétation et conclusion :**

Dans ces deux sous-parties, la forte dépendance de la réponse du système à l'épaisseur de la couche qui répond ainsi que sa haute sensibilité aux petites variations dans cette épaisseur, ont été vérifiées.

En effet, la largeur des pics et l'écart entre les pics sont inversement proportionnels à l'épaisseur de la couche qui répond. Pour des épaisseurs très petites, les pics du spectre sont très larges et espacés. Alors que pour des épaisseurs très grandes, les pics sont minces et très proches.

La sensibilité de la réponse des faibles variations dans  $e_B$  est plus importante pour des épaisseurs plus faibles. Dans un système n'ayant pas de cavités ni optiques ni acoustiques, ce sont les paramètres de la couche qui répond qui définissent le spectre en premier lieu. La sensibilité de la réponse des faibles variations dans  $e_B$  est plus importante pour des épaisseurs plus faibles.

## II.2.4 Effet de l'épaisseur d'une couche supplémentaire

Dans le but d'étudier l'effet de la présence d'une couche supplémentaire à la surface du système B/A, ajoutons une couche C d'épaisseur  $e_C$  nanométrique. Ce système est défini de façon à ce que les propriétés acoustiques et optiques soient accordées entre les couches C, B et A (Figure II-8). Le profil photoélastique  $p(z)$  est choisi de telle sorte que la couche B est la seule à répondre. On a alors :

- Acoustique :  $Z_A = Z_B = Z_C$
- Optique :  $N_A = N_B = N_C$
- Photoélastique : 
$$\begin{cases} p_C = 0 \\ p_B = 1 \\ p_A = 0 \end{cases}$$

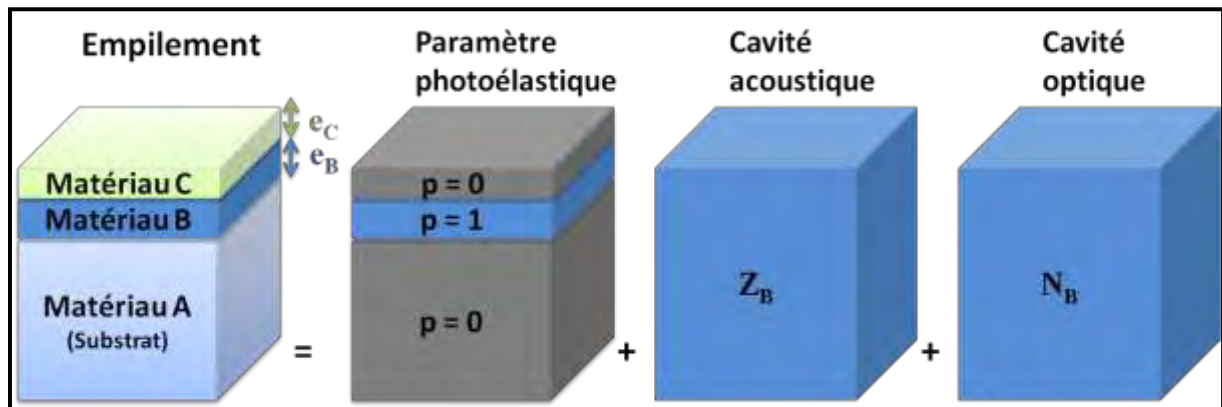


Figure II-8: Schéma d'un empilement C/B/A n'ayant pas de cavités.

Afin d'étudier l'effet de la présence ou non de la couche C et de son épaisseur sur la réponse du système, des spectres sont calculés pour différentes épaisseurs de la couche C selon la formulation générale du modèle photoélastique : Soit  $e_C$  variant de 0 à 10 nm avec une épaisseur fixe de la couche B ( $e_B = 20$  nm).

La Figure II-9(a) illustre les spectres calculés numériquement pour différentes  $e_C$  et la Figure II-9(b) donne les positions des pics allant jusqu'à  $50 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de  $e_C$ .

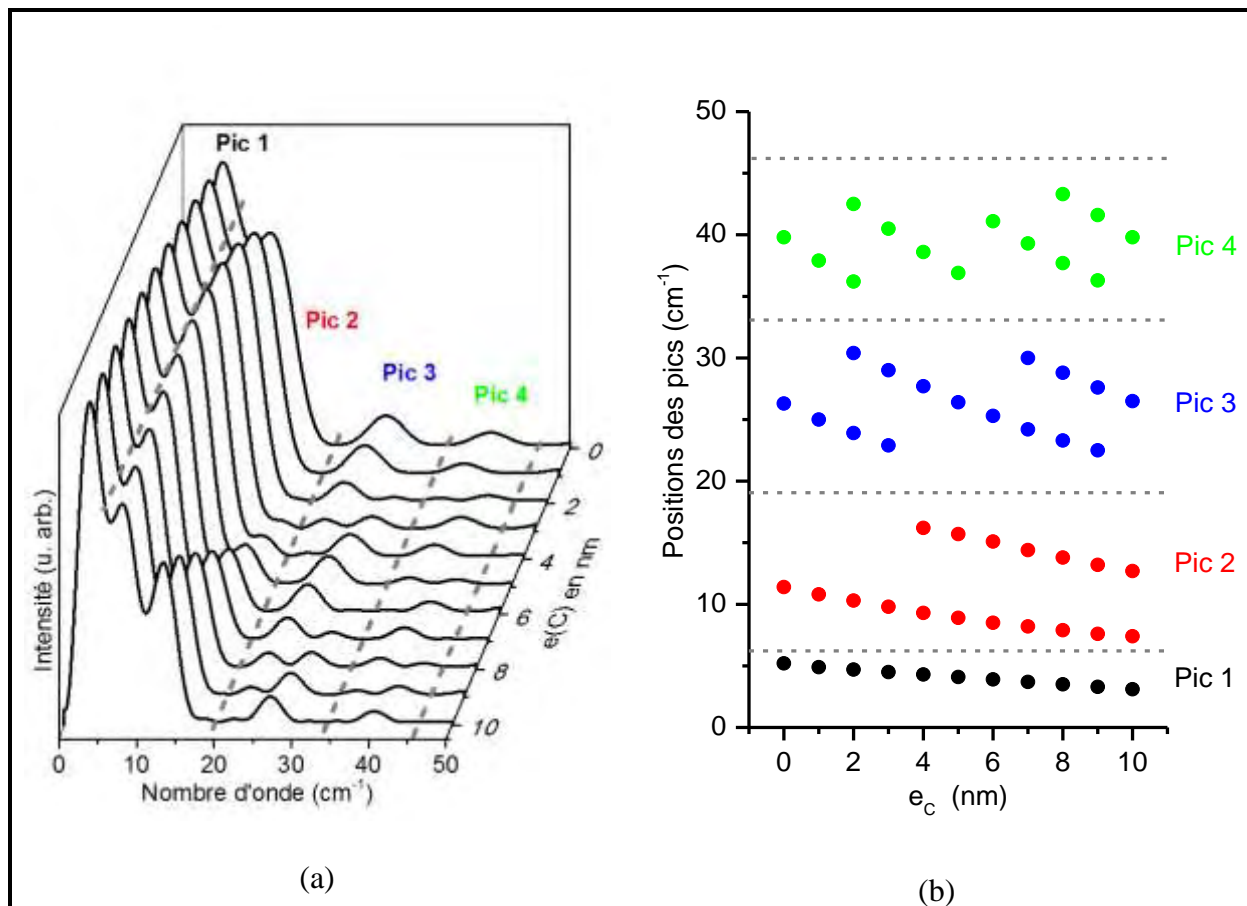


Figure II-9: (a) Spectres calculés pour  $e_C$  allant de 0 à 10 nm /  $e_B = 20$  nm / A substrat.

(b) Positions des quatre premiers pics en fonction de  $e_C$ .

L'analyse des deux graphes nous amène à discuter deux points principaux:

- *La présence ou non de la couche C :*

Les 2 premiers points pour différents numéros des pics dans le graphe (b) correspondent aux deux premiers spectres ayant  $e_C = 0$  et 1 nm dans le graphe (a). Nous remarquons que le fait d'ajouter 1 nm de la couche C introduit une variation notable sur les positions des pics tel que :  $\Delta\sigma(pic_1) = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\sigma(pic_2) = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\sigma(pic_3) = 1.3 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\sigma(pic_4) = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ .

- *L'épaisseur  $e_C$  :*

La couche C introduit une modulation supplémentaire dans les spectres. En augmentant progressivement  $e_C$ , il y a des pics qui disparaissent et d'autres qui apparaissent. Une variation de 1 nm dans  $e_C$  fait changer la position et l'intensité des pics et induit parfois la formation de deux sous-pics. Nous remarquons que les positions de ces 2 nouveaux sous-pics sont limitées dans un intervalle centré sur la

position du pic original c'est-à-dire celui en absence de la couche C. L'intervalle est matérialisé dans la Figure II-9(b) par les traites en tirets.

Même en absence des cavités acoustiques et optiques, et dans un système dont la couche B est celle qui répond, la présence d'une couche au dessus de la couche B, affecte la réponse du système. Ainsi qu'une variation dans l'épaisseur nanométrique de la couche C apporte des changements importants au spectre en positions et en intensités des pics.

Cette modulation supplémentaire de l'intensité est à relier au déphasage par rapport à la surface introduite par la couche C. Cet effet a été mis en évidence lors de l'étude de la diffusion Raman-Brillouin par des plans de boîtes quantiques localisés près de la surface [Hunt\_00, Caza\_02.b, Caza\_04]. La couche C était alors la couche barrière servant à capter les boîtes quantiques. Il a été montré que l'interaction d'un plan de boîtes quantiques avec une onde acoustique stationnaire induite par la surface pouvait être examinée de façon équivalente comme résultant de l'interaction du plan de boîtes quantiques avec son image acoustique virtuelle par rapport à la surface par l'intermédiaire d'une onde acoustique propagative. Il en résulte des interférences entre le plan de boîtes quantiques et son image acoustique virtuelle. Leur déphasage fait intervenir le double de l'épaisseur de la couche C. Dans la Figure II-9 nous sommes dans une configuration équivalente.

## II.3 Système avec cavités

### II.3.1 Descriptif du système avec cavités

Le moment est maintenant venu de nous intéresser à des systèmes ayant des cavités acoustiques et/ou optiques : pour les différentes couches constituant l'empilement il existe un désaccord entre les impédances acoustiques  $Z$  d'une part et/ou les indices optiques  $N$  d'autre part.

La Figure II-10 illustre un système constitué d'une couche B ayant une épaisseur nanométrique supportée par un substrat A. Un désaccord entre les propriétés physiques, acoustiques ( $Z_A \neq Z_B, v_{s,A} \neq v_{s,B}$ ) et optiques ( $N_A \neq N_B$ ) des couches A et B existe. Le profil photoélastique  $p$  est choisi de telle sorte que seule la couche B réponde. La réponse du substrat A est éteinte.

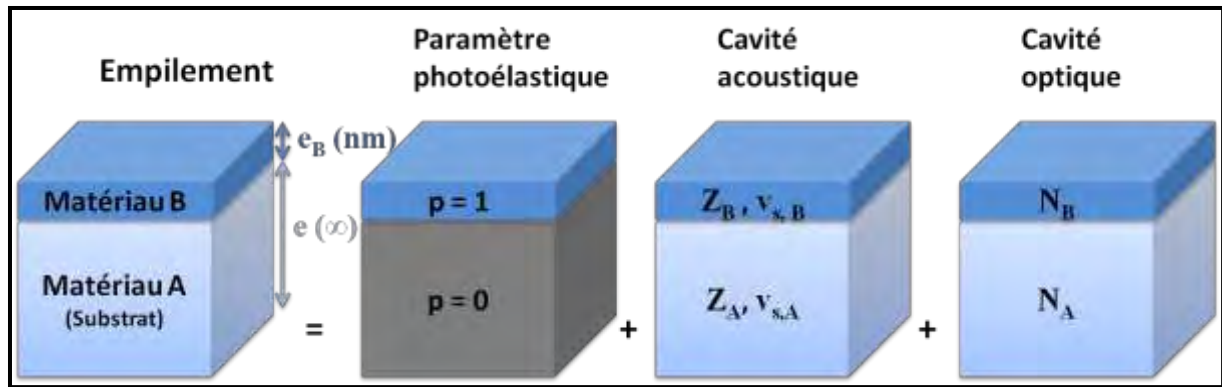


Figure II-10 : Schéma d'un système avec cavités : une couche B d'épaisseur nanométrique supportée par un substrat A, un empilement ayant des cavités acoustique et optique.

Dans ce système, les cavités sont définies tel que:

- **la cavité acoustique** se caractérise par les vitesses du son et le désaccord acoustique  $\delta Z$  entre les paramètres acoustiques des couches A et B.  $\delta Z$  est définie par:

$$\delta Z = \frac{Z_B}{Z_A} \quad (\text{Eq. II-13})$$

- **la cavité optique** se caractérise par  $\Delta N$ , le désaccord entre les paramètres optiques des couches A et B.  $\Delta N$  est définie par:

$$\Delta N = N_B - N_A \quad (\text{Eq. II-14})$$

En présence du désaccord entre les propriétés physiques, les interfaces acoustique et optique à l'interface B/A apparaissent. Par conséquent, les effets de ces cavités se manifestent au travers des réflexions des ondes acoustiques et électromagnétiques.

L'effet des paramètres structuraux sur la réponse du système étant déjà étudié dans la partie précédente de ce chapitre, nous allons dans la suite discuter les effets des propriétés physiques. En effet, la réponse photoélastique du système dépend du désaccord entre les propriétés acoustiques ainsi qu'optiques des couches constituantes le système [Groe\_08]. Dans la suite de ce chapitre et afin de simplifier le propos, dans un premier temps, l'effet de chacune de ces deux cavités sera discuté tout seul en éteignant l'effet de l'autre. Dans un deuxième temps, le cas d'un système présentant les deux cavités ensemble sera présenté.

### II.3.2 Cavité acoustique

La cavité acoustique détermine les modes acoustiques qui existent dans le système. Pour un système en couche mince supportée par un substrat infini, les modes acoustiques forment un continuum. Afin de dégager les effets de la cavité acoustique sur la réponse du système, les effets de la cavité optique sont éteints. Considérons un accord optique entre les deux couches B et A, soit  $N_A = N_B$  ( $\Delta N = 0$ ). La cavité acoustique étant constitué de trois composantes  $\delta Z$ ,  $v_s$  et  $e$ , l'effet de chacune des trois sera vérifié ainsi que les modifications apportées par une couche supplémentaire seront identifiées.

#### a. *Contraste acoustique :*

Le calcul des propriétés acoustiques d'une couche supportée peut se résumer à une problématique de désaccord d'impédance acoustique  $\delta Z$  (Eq. II-13).

Afin de mettre en évidence l'effet de ce désaccord, des spectres RB et des spectres acoustiques ont été calculés pour des valeurs de  $\delta Z$  allant de 0.1 à 10 ainsi que pour des valeurs intermédiaires. Les spectres acoustiques correspondent à l'amplitude de vibration dans la couche B en fonction du nombre d'onde. Cette amplitude décroît en  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ , ce qui est due à la normalisation des modes et la quantification des énergies en phonons [Gine\_94]. Afin de rendre la figure plus visible, les courbes représentées dans la Figure II-11(a) correspondent aux spectres acoustiques multipliés par  $\sqrt{\omega} \times |u(\omega)|$ .

- *Accord acoustique :*  $\delta Z = 1 \Leftrightarrow Z_A = Z_B$

La cavité acoustique n'existe pas à l'interface B/A et par la suite il n'y a pas de réflexions d'ondes acoustiques à cette interface. Par conséquent, l'amplitude acoustique décroît en  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ , tout comme dans un matériau massif. Pour cela dans la Figure II-11(b), le spectre noir correspond à une ligne droite horizontale. Le spectre RB correspondant (le spectre noir de la Figure II-11(a)) nous amène au cas du système modèle n'ayant pas des cavités, dont on a déjà étudié la réponse dans la partie précédente. Dans ce cas, la réponse est seulement photoélastique.

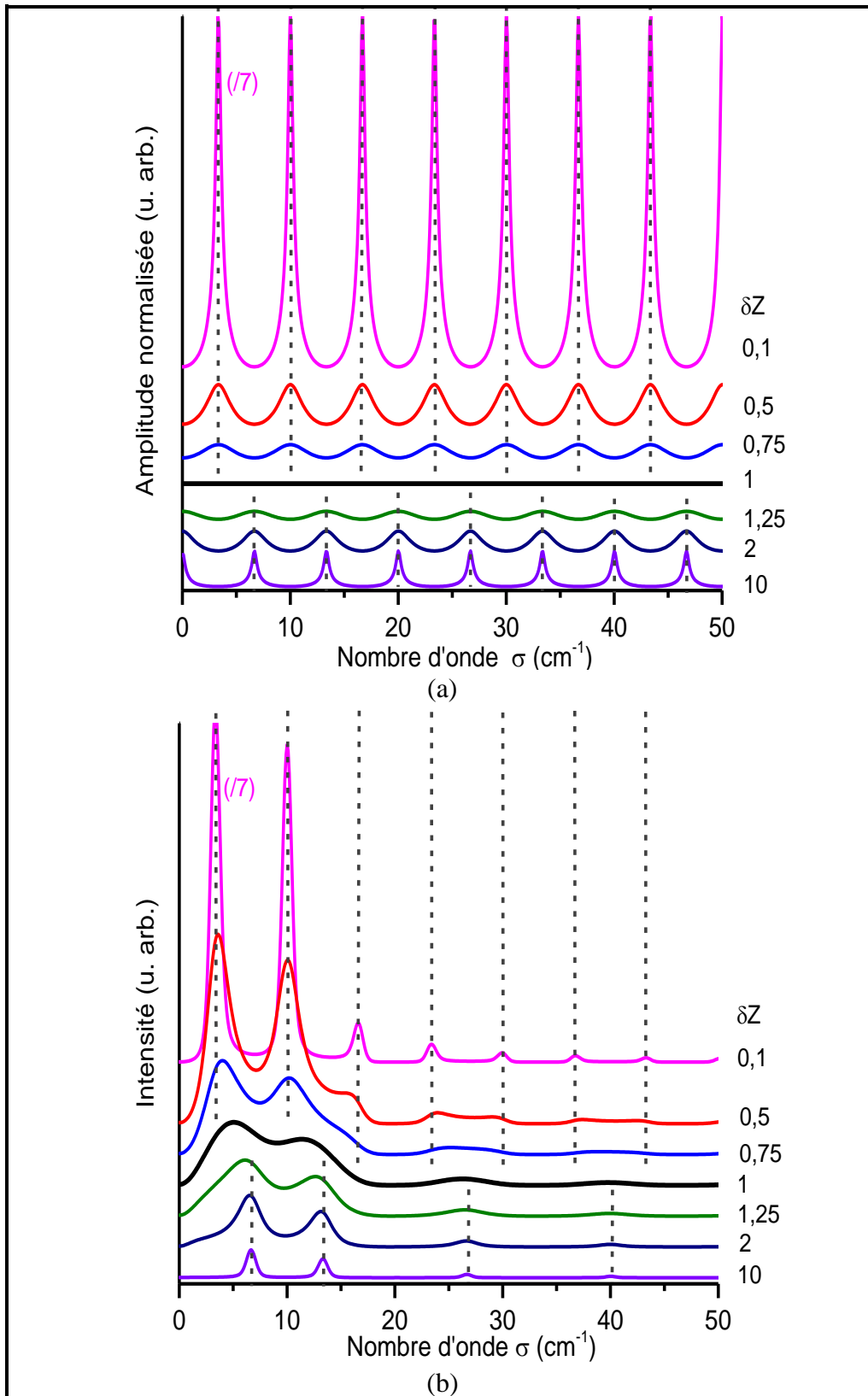


Figure II-11 : (a) Amplitudes de vibration normalisées dans la couche B,  $\sqrt{\sigma}|U(\sigma)|$  en fonction de  $\delta Z$  ; (b) Spectres RB calculés pour un système en couche supportée avec  $e_B = 20 \text{ nm}$  / A substrat en fonction du désaccord acoustique  $\delta Z$  variant de 0.1 à 10 ( $N_B = N_A = 5$ , Température ambiante,  $\lambda_T = 413.1 \text{ nm}$ )



- Désaccord acoustique :  $\delta Z \neq 1 \Leftrightarrow Z_A \neq Z_B$

La cavité acoustique existe à l'interface B/A. Dans ce cas de couche supportée et quelque soit le désaccord, un continuum de modes acoustiques existe. En premier temps, les deux cas extrêmes seront détaillés:

- ❖  $\delta Z \rightarrow \infty \Leftrightarrow Z_A \rightarrow 0$  et par la suite  $C_A \rightarrow 0$  : le substrat est mou.

La condition de continuité de la contrainte à l'interface B/A donnée par (Eq. I-15) sera :

$$C_B \left\{ \frac{\partial u_B(z = -e_B)}{\partial z} \right\} = C_A \left\{ \frac{\partial u_A(z = -e_B)}{\partial z} \right\} \rightarrow 0$$

C'est comme si l'interface B/A était devenue une surface libre. Ce cas ressemble au cas d'une membrane libre. Le champ de déplacement est maximum à cette interface. Le spectre acoustique obtenu montre des résonances dont les positions sont données par:

$$q_m = m \frac{\pi}{e_B} ; (m \in \mathbb{N}) \quad (\text{Eq. II-15})$$

- ❖  $\delta Z \rightarrow 0 \Leftrightarrow Z_A \rightarrow \infty$  et par la suite  $C_A \rightarrow \infty$  : le substrat est dur.

La condition de continuité de la contrainte à l'interface B/A sera :

$$C_B \left\{ \frac{\partial u_B(z = -e_B)}{\partial z} \right\} = C_A \left\{ \frac{\partial u_A(z = -e_B)}{\partial z} \right\} \rightarrow \infty$$

C'est comme si l'interface B/A était devenue une surface figée. Ce cas ressemble au cas d'une membrane mixte semi-libre/semi-figée. Le champ de déplacement est nul à l'interface. Le spectre acoustique correspondant montre des résonances décalées de  $\pi/2e$  par rapport aux précédentes ( $\delta Z \rightarrow 0$ ). Les vecteurs d'onde sont alors donnés par :

$$q_m = \left( m + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{e_B} ; (m \in \mathbb{N}) \quad (\text{Eq. II-16})$$

Dans ces deux cas, l'écart entre deux pics successifs dans les spectres acoustiques est constant. En terme de vecteur d'onde, il est donné par :

$$\Delta q = \frac{\pi}{e_B} \quad (\text{Eq. II-17})$$

Entre ces deux cas extrêmes, les spectres acoustiques présentent des résonances dont les positions correspondent à (Eq. II-15) pour des systèmes ayant  $\delta Z > 1$  alors que pour  $\delta Z < 1$ , les résonances sont données par (Eq. II-16). De part et d'autre de  $\delta Z = 1$ , les fréquences de résonances acoustiques sont fixes. Les largeurs de ces pics augmentent quand  $\delta Z$  s'approche de 1. Leurs amplitudes sont d'autant plus marquées que le désaccord d'impédance acoustique est plus élevé.

Tous les spectres acoustiques de la couche supportée B présentent la même période  $\Delta q$  (Eq. II-17). En terme de pulsation cette période  $\Delta q$  s'écrit alors  $\Delta \omega = v_{s,B} \cdot \Delta q$ . Exprimée en nombre d'onde cette dernière s'écrit alors :

$$\Delta \sigma = \frac{\Delta \omega}{2\pi c} = \frac{v_{s,B}}{2e_B c} \quad (\text{Eq. II-18})$$

Finalement, on peut déduire une fréquence de cette période. Nous la noterons  $F_B$  :

$$F_B = \frac{1}{\Delta \sigma} = 2e_B \frac{c}{v_{s,B}} \quad (\text{Eq. II-19})$$

Il s'agit de la fréquence caractéristique la couche supportée B, quelque soit le désaccord d'impédance. Elle est homogène à une longueur.

Examinons maintenant, les spectres RB correspondants. Ils montrent une forte dépendance avec le désaccord d'impédance acoustique. Le spectre calculé pour  $\delta Z = 1$  sert de référence. Pour les désaccords très forts ( $\delta Z$  très petit ou très grand), les pics RB sont très fins et centrés sur les résonances acoustiques : ces dernières correspondent en effet aux seuls modes acoustiques avec des amplitudes significatives au sein du continuum. Les spectres RB sont alors dominés par l'acoustique. Pour des désaccords  $\delta Z$  moins marqués, les pics RB s'élargissent et leurs positions sont intermédiaires entre celles des résonances acoustiques et celles des pics RB dans le spectre  $\delta Z = 1$  qui correspond à la réponse photoélastique seule. La combinaison des résonances acoustique et de la la réponse photoélastique donne alors lieu à une évolution continue de la position des pics avec  $\delta Z$  [Groe\_08].

b. **Couche supplémentaire :**

Ajouter une couche supplémentaire à un système va affecter sa réponse globale. Soit C cette couche supplémentaire ajoutée au système B/A. L'effet de son épaisseur  $e_C$  ayant déjà été étudié dans la partie précédente, étudions l'effet de ses paramètres acoustiques ( $v_{s,C}$  et  $Z_C$ ) en conservant toujours l'accord optique entre les 3 matériaux constituant l'empilement ; Soit  $N_C = N_B = N_A = 5$ . On considère des matériaux qui n'absorbent pas. D'autre part, c'est la couche B qui répond ( $p_B = 1$ ) alors que la réponse photoélastique dans les autres couches est éteinte ( $p_C = p_A = 0$ ). La couche C peut être en dessous ou au-dessus de la couche B comme le montre la Figure II-12. Dans la suite, ces deux cas seront exposés.

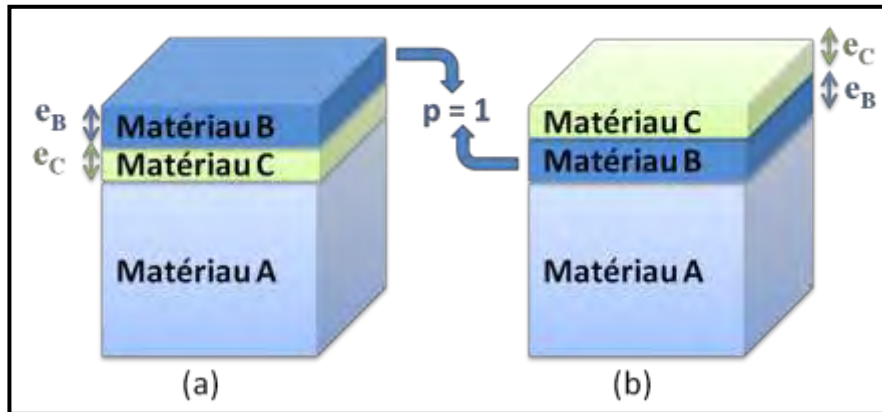


Figure II-12 : Schéma d'un système B/A avec une couche supplémentaire C en dessous (a) ou au-dessus (b) de la couche B qui répond.

❖ **Couche supplémentaire en dessous :**

Considérons le cas du système donné par le schéma (a) de la Figure II-12. Dans ce cas, la couche C n'affecte pas la réponse photoélastique, étant donné qu'elle forme un prolongement du paramètre photoélastique du substrat ( $p_C = p_A = 0$ ). Alors qu'un désaccord dans les paramètres acoustiques crée une cavité acoustique. En comparant, la présence ou non de cette couche d'une part et l'effet de son épaisseur sur la réponse du système d'autre part, nous pouvons identifier les changements apportés par la cavité acoustique sur la réponse globale du système.

Les spectres RB et les spectres acoustiques correspondants dans la couche B ont été calculés pour deux cas de système : Avec (système B/C/A) et sans couche supplémentaire (système B/A). La Figure II-13(a) illustre les spectres RB obtenus. Tous les spectres sont calculés pour un système ayant  $e_B = 20$  nm alors que  $e_C$  varie allant de 0 à 200 nm. Dans le cas du système B/A, le spectre est calculé pour le cas où il y a accord acoustique ( $\delta Z = 1$ ).

Alors que pour le système B/C/A, le désaccord acoustique existe toujours. La vitesse du son étant considérée identique pour les trois matériaux,  $v_{s,B} = v_{s,C} = v_{s,A} = 8000$  m/s la densité varie, soit  $\rho_B = 4.5$  g.cm<sup>-3</sup>,  $\rho_C = 6$  g.cm<sup>-3</sup> et  $\rho_A = 3$  g.cm<sup>-3</sup> ; Ce qui crée un désaccord acoustique de  $\delta Z(B/C) = 0.75$  et  $\delta Z(C/A) = 2$  aux interfaces entre les couches.

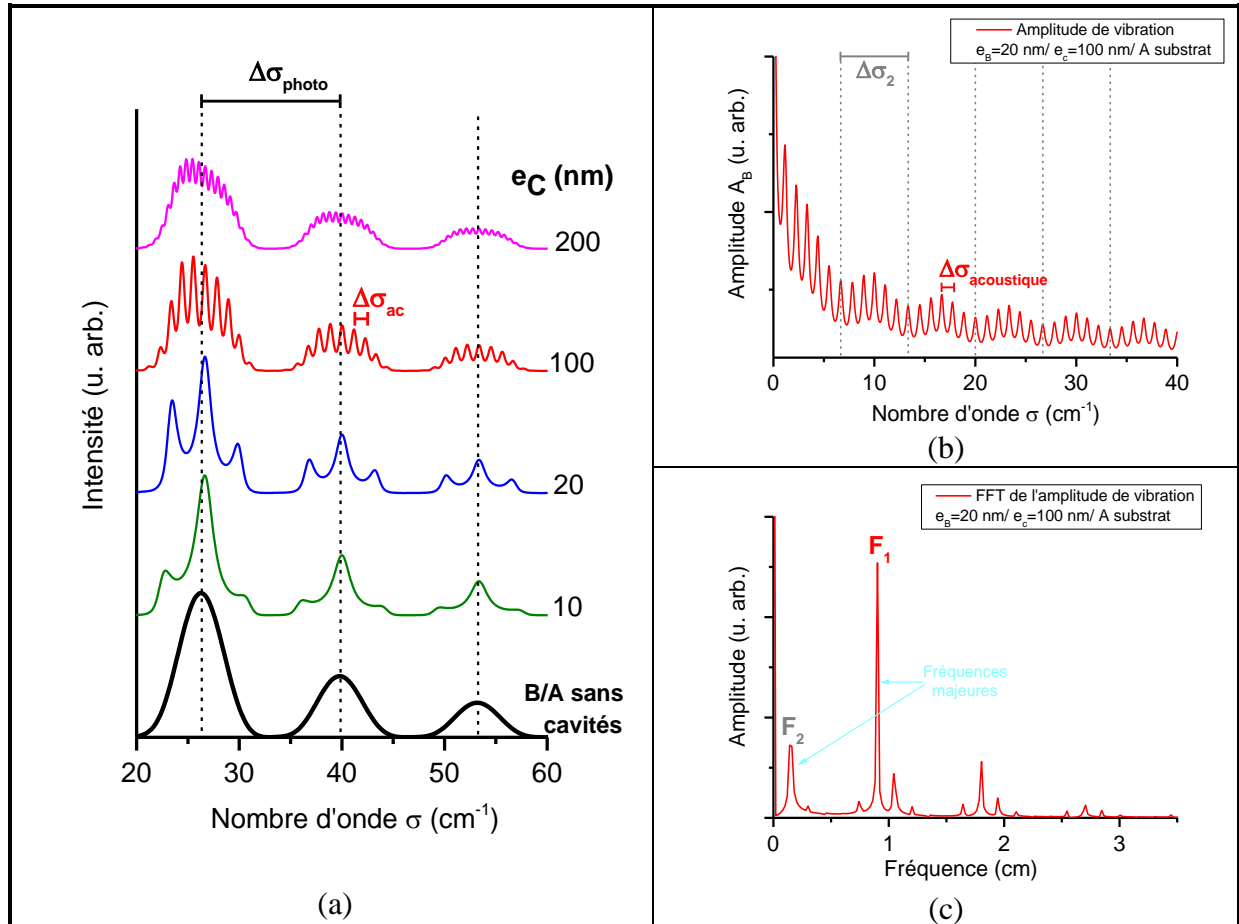


Figure II-13 : (a) Spectres RB calculés pour un système en couche supportée sans cavités (système B/A, spectre noir) et avec une couche supplémentaire (système B/C/A, spectres en couleur) pour  $e_C = 10, 20, 100$  et  $200$  nm . (b) Amplitude de vibration  $A_B$  du champ de déplacement  $U$  dans la couche B pour le système B/C/A ayant  $e_C = 100$  nm . (c) FFT de l'amplitude de vibration.

Le spectre noir de la Figure II-13(a) est notre point de départ. Il correspond à la réponse photoélastique seule du système où les deux cavités optique et acoustique sont éteintes. Ainsi l'écart entre les pics est donné par  $\Delta\sigma_{photo}$  (Eq. II-12) : elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche qui répond ( $e_B$ ). Il est à noter que cet écart est deux fois plus grand que l'écart entre résonances acoustiques (Eq. II-18).

Une différence importante est apportée au spectre RB en ajoutant la couche C. On remarque bien que le fait d'ajouter une couche C de 10 nm d'épaisseur avec un désaccord

acoustique apporte des modulations importantes au spectre. Une nouvelle période d'oscillation apparaît. Nous la noterons  $\Delta\sigma_{ac}$ . En augmentant l'épaisseur de la couche C,  $\Delta\sigma_{ac}$  diminue et le nombre des modulations augmente. En effet, la présence de ce désaccord acoustique entre les 3 couches B, C et A crée deux interfaces acoustiques (B/C) et (C/A) et par la suite des réflexions supplémentaires des ondes acoustiques aux interfaces auront lieu.

Afin de comprendre l'origine de ces modulations, les spectres acoustiques ont été calculés dans la couche B pour différentes épaisseurs de la couche C. La Figure II-13(b-c) illustre le spectre acoustique obtenue pour  $e_C = 100$  nm et sa transformée de Fourier FFT (Fast Fourier Transform). En effet, traiter le spectre acoustique par la FFT permet de mettre en évidence les fréquences caractéristiques du spectre. Ainsi, deux fréquences caractéristiques majeures apparaissent, ainsi que des fréquences mineures.

Nous avons vu précédemment (Eq. II-19) que nous pouvions définir une fréquence acoustique caractéristique pour une couche d'épaisseur  $e$ . Calculons les fréquences caractéristiques des couches B et C :

- Pour  $e_B = 20$  nm et  $v_{s,B} = 8000$  m/s,  $F_B = 0.15$  cm
- Pour  $e_C = 100$  nm et  $v_{s,C} = 8000$  m/s,  $F_C = 0.75$  cm

Dans la Figure II-13(c), la fréquence  $F_2 = 0.15$  cm coïncide avec  $F_B$ . La fréquence  $F_1$  est égale à 0.9 cm, ce qui correspond à  $F_C + F_B = F_1$  et à l'inverse de  $\Delta\sigma_{ac}$  dans les spectres acoustique et RB correspondants. A noter que  $F_2$  est l'inverse de la période  $\Delta\sigma_2$  visible dans le spectre acoustique.

La transformée de Fourier fait apparaître également des fréquences dont le poids dans le spectre de Fourier est plus faible. Elles correspondent aux combinaisons et multiples de  $F_1$  et  $F_2$ . Elles proviennent des réflexions des ondes acoustiques aux interfaces. Les poids des différentes fréquences dans le spectre de Fourier augmentent avec le désaccord d'impédance acoustique.

Les modulations dans le spectre RB apportées par la couche C sont donc d'origine acoustique. Une couche supplémentaire avec un désaccord acoustique affecte la réponse globale par son épaisseur et sa vitesse du son en introduisant une nouvelle fréquence acoustique caractéristique. La cavité acoustique vient ainsi moduler la réponse photoélastique du système.

### ❖ Couche supplémentaire au-dessus :

Etudions maintenant le cas où la couche supplémentaire est au-dessus de la couche B. Ceci correspond au schéma (b) de la Figure II-12. Des spectres RB ont été calculés pour différents types de systèmes. La Figure II-14(a) illustre les spectres obtenus pour un système sans couche supplémentaire (B/A) sans et avec cavité acoustique, un système avec couche supplémentaire en dessous (B/C/A avec cavité) et au-dessus (C/B/A sans et avec cavité).

Comme déjà évoqué, le spectre noir illustre le cas de système où la réponse est photoélastique. L'écart entre les pics est donné par  $\Delta\sigma_{photo}$ . Le spectre calculé pour le même système mais en considérant une cavité acoustique entre B et A avec un désaccord de  $\delta Z = 1.5$  montre une faible différence au niveau des positions des pics et un changement clair dans la largeur des pics. La présence d'une cavité acoustique réduit la largeur des pics.

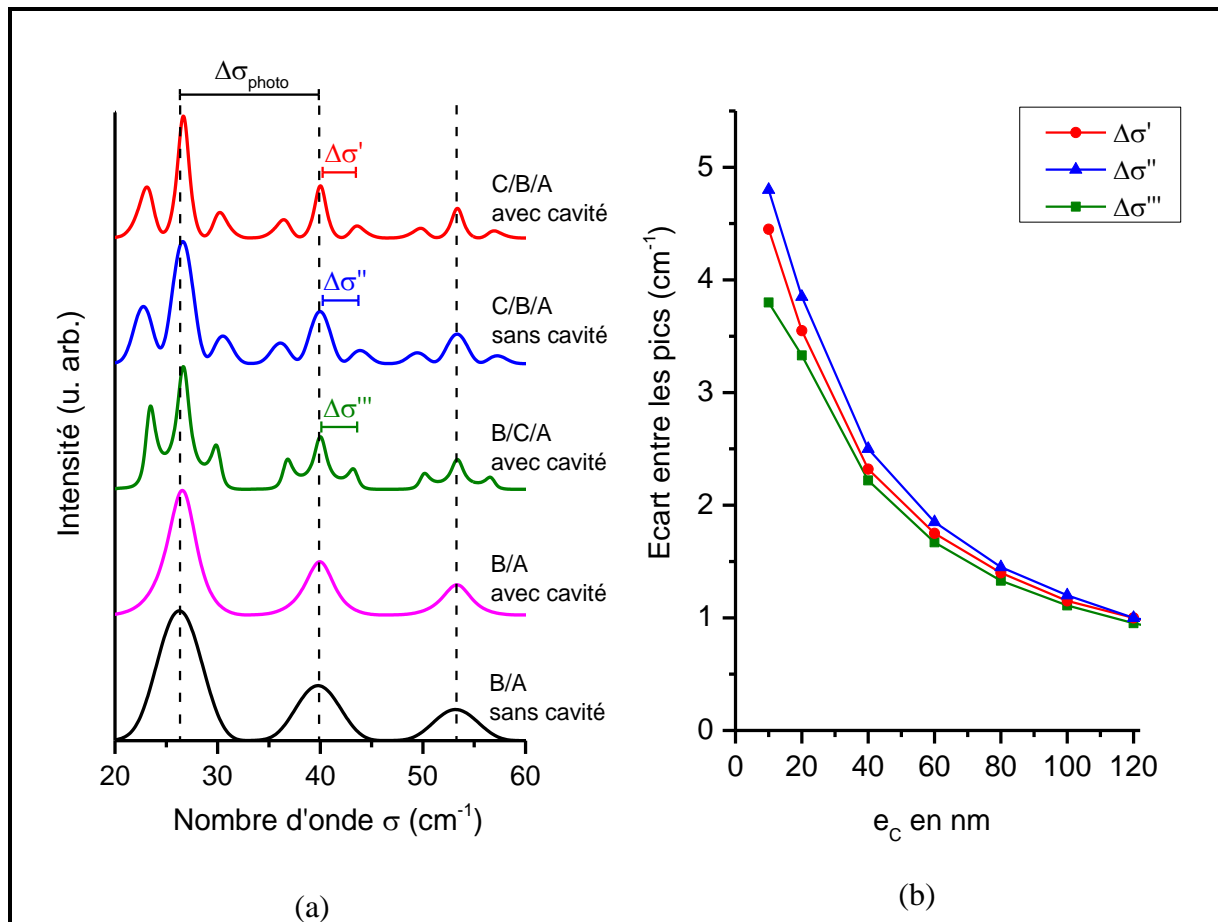


Figure II-14 : (a) Spectres RB calculés pour un système B/A sans (noir) et avec cavité acoustique (rose), avec une couche supplémentaire C en dessous (vert) et au-dessus sans (spectre bleu) et avec cavité acoustique (rouge) ; tel que  $e_B = 20$  nm,  $e_C = 20$  nm et A substrat. (b) Ecart entre les pics en fonction de  $e_c$  allant de 10 à 120 nm pour des systèmes en couche supplémentaire en dessous avec cavité ( $\Delta\sigma'''$ ) et au-dessus sans cavité ( $\Delta\sigma''$ ) et avec cavité ( $\Delta\sigma'$ ).

En passant au cas du système avec une couche supplémentaire en dessous ou au-dessus, des variations importantes sont apportées au spectre. C'est le cas où la couche C est au-dessus qui nous intéresse le plus. En effet, dans la suite de ce manuscrit, toutes les couches qui seront étudiées seront au-dessus. Le spectre rouge de la Figure II-14(a) correspond à un tel système ayant des cavités acoustiques. C'est un cas compliqué parce que la présence d'une couche C à la surface de B apporte des modifications photoélastique et acoustique à la réponse, contrairement au cas où la couche C est en dessous de B, où les modifications sont seulement acoustiques. Afin de comprendre son origine, deux cas de systèmes plus simples seront présentés:

Le système C/B/A, n'ayant pas de cavités, a une réponse photoélastique. Il va nous permettre d'identifier la composante photoélastique apportée par la couche C ajoutée à la surface de B en le comparant avec le système B/A sans cavité. Le spectre calculé est le spectre bleu. En le comparant avec le spectre noir, nous remarquons que le fait d'ajouter une couche C à la surface de B apporte des modulations aux pics même en absence de cavités. La période de ces modulations dépend de l'épaisseur de la couche C.

Par ailleurs, le spectre vert traduit la réponse du système ayant la couche C en dessous de B (B/C/A avec cavité). Un tel système nous permet, comme déjà montré dans le paragraphe précédent, d'identifier les modifications acoustiques apportées par une couche supplémentaire. Les écarts  $\Delta\sigma'''$  correspondent aux modulations apportées par la cavité acoustique. Elles sont équivalentes aux fréquences acoustiques des couches B et C.

Dans Figure II-14(b), les écarts entre les pics pour les différents types de système sont tracés en fonction de  $e_C$  :

- $\Delta\sigma'''$  correspond à l'écart entre les modulations apportées par la cavité acoustique.
- $\Delta\sigma''$  correspond à l'écart entre les modulations apportées par le photoélastique.
- $\Delta\sigma'$  correspond à l'écart entre les modulations apportées par le photoélastique et la cavité acoustique de la couche C.

On constate que  $\Delta\sigma'$  est compris entre  $\Delta\sigma''$  et  $\Delta\sigma'''$ . L'écart  $\Delta\sigma'$  résulte de la combinaison des deux effets acoustique et photoélastique. Pour des faibles épaisseurs de  $e_C$ , la période des modulations est grande et la différence entre  $\Delta\sigma''$  et  $\Delta\sigma'''$  est la plus grande. Alors que pour des épaisseurs de  $e_C$  plus importantes, la période devient faible et les pics se serrent, le rôle de la cavité acoustique devient moins visible dans le spectre RB.

c. **Vitesse du son  $v_{s,C}$  :**

Après avoir présenté l'effet de la présence ou non d'une couche supplémentaire ainsi que de son épaisseur sur la réponse du système, il est temps de discuter l'effet de la vitesse du son. Pour cela, des spectres RB ont été calculés pour un système ayant la couche supplémentaire au-dessus (C/B/A). Un désaccord acoustique existe entre les couches B et A ( $\delta Z(B/A) = 1.5$ ). Les couches C et B ont les mêmes densités ( $\rho_B = \rho_C = 4.5 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La vitesse du son dans la couche B est constante ( $v_{s,B} = 8000 \text{ m/s}$ ) alors que dans la couche C la vitesse varie en allant de  $v_{s,C} = 0.25 * v_{s,B}$  à  $v_{s,C} = 4 * v_{s,B}$  en passant par  $v_{s,C} = v_{s,B}$ .

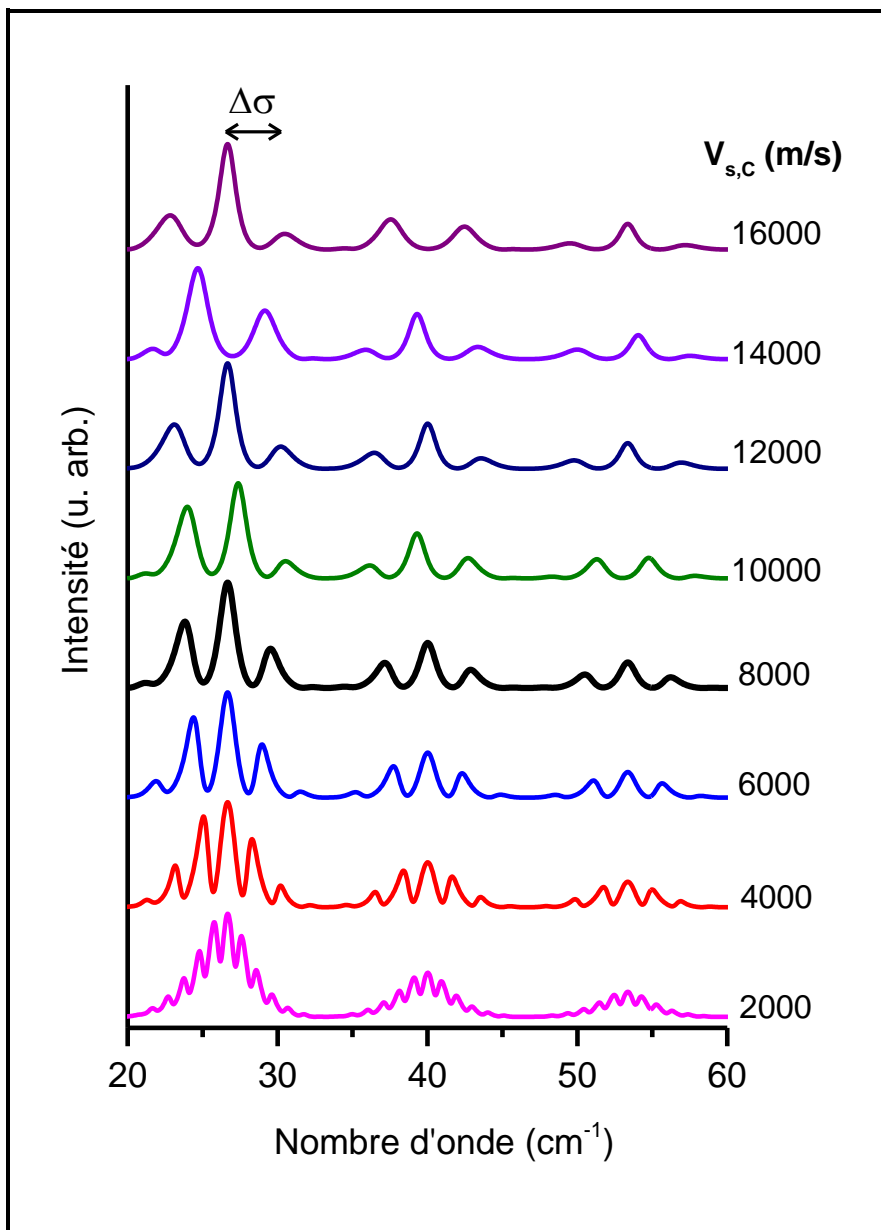


Figure II-15 : Spectres RB calculés pour un système C/B/A avec  $e_C = 30 \text{ nm}$  /  $e_B = 20 \text{ nm}$  / A substrat pour différentes  $v_{s,C}$



La Figure II-15 illustre les spectres RB pour les différentes valeurs de  $v_{s,C}$ . Le spectre noir correspond au cas où  $v_{s,C} = v_{s,B} = 8000$  m/s. Ainsi dans ce cas particulier, le désaccord acoustique n'existe pas entre les deux couches C et B alors qu'il y est toujours entre B et A.

Dans ce cas de système B/A avec une couche supplémentaire C au-dessus de B, la couche C forme une cavité acoustique avec la couche B. Elle intervient dans la réponse globale du système à travers la fréquence acoustique dans la couche B qui est donnée par :

$$F_1 = 2c \left( \frac{e_B}{v_{s,B}} + \frac{e_C}{v_{s,C}} \right)$$

La figure II-15 démontre clairement que la réponse spectrale est très sensible à la vitesse du son de la couche C, tous les autres paramètres de l'empilement étant par ailleurs maintenus identiques.

*Une cavité acoustique est alors constituée de trois composantes principales  $e$ ,  $v_s$  et  $\delta Z$ . La sensibilité de la réponse du système à la présence ( $\delta Z \neq 1$ ) ou non ( $\delta Z = 1$ ) d'une cavité acoustique, au désaccord ( $\delta Z < 1$  ou  $\delta Z > 1$ ) ainsi qu'à son amplitude, a été vérifiée. La dépendance des périodes des modulations de la vitesse du son et de l'épaisseur de la couche a été aussi mise en évidence.*

*Ainsi dans un spectre RB, les épaisseurs et les vitesses du son déterminent l'écart entre les modulations d'intensité induites par la cavité acoustique.*

### **II.3.3 Cavité optique**

La cavité optique détermine les profils des champs électromagnétiques incidents  $\vec{E}_i$  et diffusés  $\vec{E}_d$  dans les différentes couches du système. Afin d'étudier ses effets sur la réponse, les effets de la cavité acoustique sont éteints. Soit un système B/A ayant :  $\delta Z = 1$ . La cavité optique étant définie par les indices optiques ( $N = n + ik$ ) et l'épaisseur de la couche. Nous comparons les systèmes avec et sans cavité optique pour deux épaisseurs de la couche B.

Les figures II-16 (b) et (c) montrent comment la norme du champ électrique incident  $|E_i|$  varie avec la position  $z$  pour  $e_B = 20$  et  $40$  nm. Dans la région  $z > 0$ , la variation du module dans le vide résulte simplement de la réflexion de l'onde incidente sur l'interface A/vide qui entraîne la formation d'une onde stationnaire. En l'absence de cavité la décroissance monotone dans la structure ( $z > 0$ ) résulte de l'absorption optique. La présence de la cavité optique se traduit par une variation non monotone de  $|E_i|$  dans la couche B. Ceci

résulte de la superposition des composantes réfléchies aux interfaces A/B et B/vidé. Cette variation de  $|E_i|$  fait intervenir la longueur d'onde optique dans le milieu B. Par rapport au milieu de la couche B, le profil est symétrique pour  $e_B = 40$  nm et dissymétrique pour  $e_B = 20$  nm. Comparé au cas sans cavité, le champ électrique est plus intense pour  $e_B = 40$  nm et moins intense pour  $e_B = 20$  nm. Pour une longueur d'onde incidente donnée, l'épaisseur  $e_B$  et les indices  $N_A$  et  $N_B$  détermineront le profil du champ électrique qui génère la polarisation par effet photoélastique (Eq. I-12).

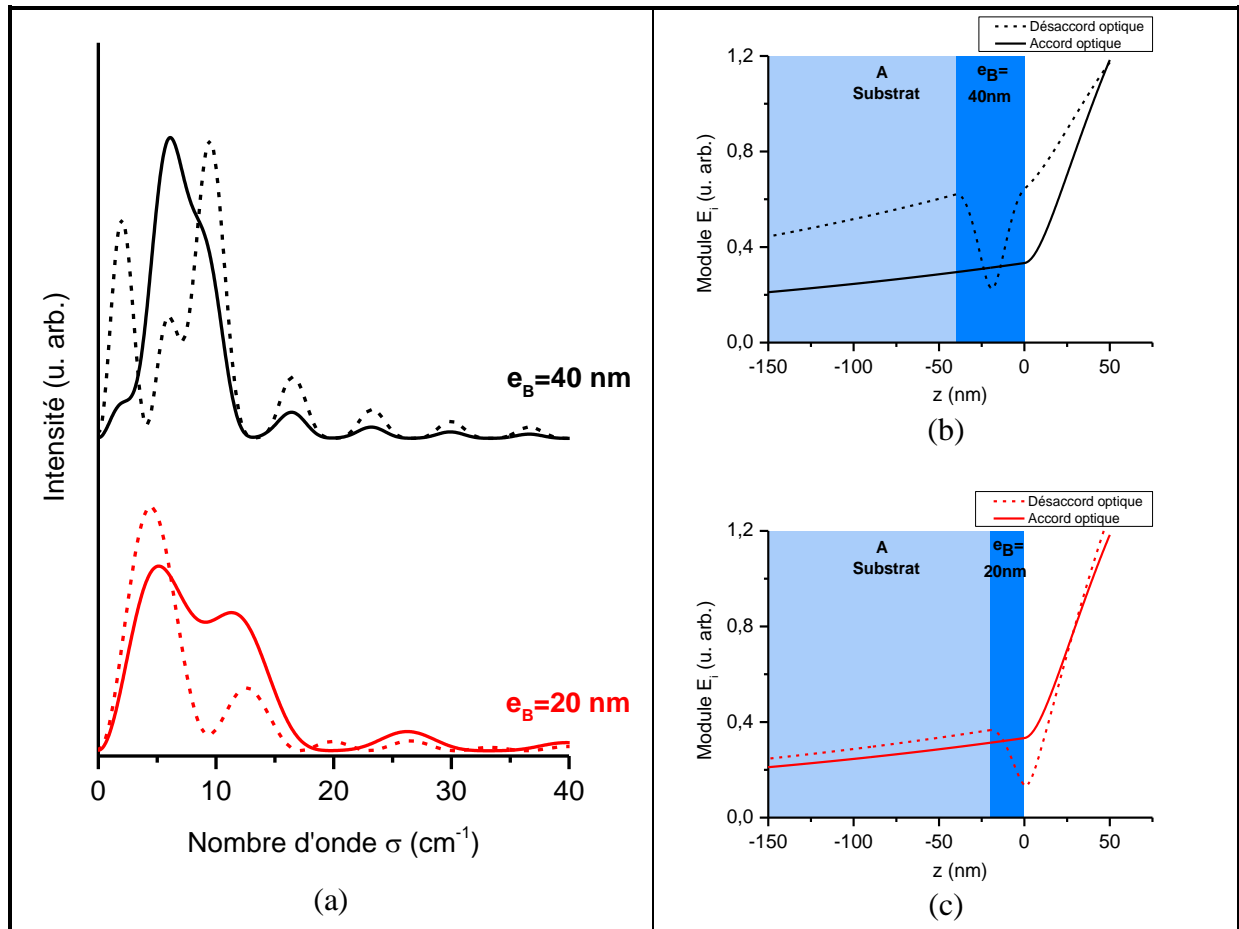


Figure II-16 : Simulations réalisées sans ( $N_B = N_A = 5 + i0.2$ ) et avec cavité optique ( $N_B = 5 + i0.2$ ;  $N_A = 1.5 + i0.2$ ).

(a) Spectres RB calculés pour un système B/A avec  $e_B = 20$  et  $40$  nm, avec (pointillé) et sans désaccord optique (trait plein) tel que  $\lambda_i = 413.1$  nm.

Module du champ incident  $E_i$  en fonction de la profondeur  $z$  pour  $e_B = 40$  nm (b) et  $e_B = 20$  nm (c).

La figure II-16 (a) montre clairement l'importance des effets de cavité optique. En l'absence de cavité optique, les spectres ressemblent à ceux discutés précédemment ; les pics sont larges et leur intensité décroît rapidement. Les modulations d'intensité sont directement liées au profil photoélastique. La période de modulation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche. En présence de cavité optique, les pics s'affinent aux petits nombres d'onde. Pour  $e_B = 40$  nm, les pics sont positionnés aux mêmes fréquences et écartés de  $\frac{2\pi}{e_B}$ . Pour  $e_B = 20$  nm, on constate que des nouveaux pics apparaissent : l'écart entre pics est maintenant de  $\frac{\pi}{e_B}$ . La cavité optique modifie en profondeur la réponse spectrale.

Les épaisseurs choisies ici montrent que cette modification dépend fortement de l'épaisseur de la couche B. Elle est à relier au profil du champ dans la couche B. Le profil dissymétrique du cas  $e_B = 40$  nm permet à plus de modes acoustiques d'être actifs dans la réponse. Le profil symétrique du cas  $e_B = 20$  nm est plus restrictif. L'activité ou non d'un mode acoustique (ou d'une résonance acoustique dans le cas d'un système présentant également une cavité acoustique) dépend de la symétrie de son champ de déplacement et de celle du champ électrique. Ceci a été étudié en détail pour de fines membranes de silicium [Groe\_08].

Sur la base de ce qui a été illustré ci-dessus, nous comprenons qu'ajouter une couche C supplémentaire dans l'empilement, en dessous ou au-dessus de la couche B qui répond, modifie le profil du champ électrique incident dans la couche B et par conséquent également le spectre RB. En fonction de son épaisseur et de son indice, cette couche supplémentaire va déterminer l'amplitude et la phase du champ dans la couche B. À l'image de la comparaison des deux cas  $e_B = 20$  nm et 40 nm dans la Figure II-16, le déphasage par rapport à la surface est un paramètre important qui va déterminer quels modes acoustiques sont actifs.

À noter que les effets de la cavité optique opèrent à la fois pour le champ incident et les champs diffusés : il s'agit d'une part de rentrer le champ dans la couche B et d'autre part de permettre à la lumière diffusée de s'échapper de l'empilement.

## II.4 Bilan

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la diffusion inélastique de la lumière dans des systèmes en multicouches décrite par le modèle photoélastique. La polarisation induite fait intervenir la réponse photoélastique modulée par les cavités optiques et acoustiques du système. Nous avons identifié la contribution de chacune de ces cavités en l'isolant dans les simulations. La combinaison des différentes cavités rend le phénomène complexe. Il n'y a pas de description analytique simple. Il est nécessaire d'avoir recours à la simulation numérique.

La Figure II-17 illustre ces effets en regroupant des spectres RB calculés pour un système en couche supportée pour différents cas :

- *Photoélastique* : (Spectre noir) Accords acoustique ( $Z_B = Z_A$ ) et optique ( $N_B = N_A$ ) ;
- *Photoélastique + Acoustique* : (Spectre bleu) Accord optique ( $N_B = N_A$ ) et désaccord acoustique ( $Z_B \neq Z_A$ ) ;
- *Photoélastique + Optique* : (Spectre rouge) Accord acoustique ( $Z_B = Z_A$ ) et désaccord optique ( $N_B \neq N_A$ ) ;
- *Photoélastique + Optique + Acoustique* : (Spectre vert) Désaccords acoustique ( $Z_B \neq Z_A$ ) et optique ( $N_B \neq N_A$ ).

Ces spectres illustrent comment le spectre RB dépend de chaque cavité et donc des paramètres caractérisant les matériaux. Nous remarquons qu'ajouter une cavité module le spectre. Les caractéristiques principales que nous exploiterons par la suite sont :

- Les positions des pics et par la suite l'écart entre les pics sont déterminées par l'épaisseur de la couche et la vitesse du son (les fréquences acoustiques).
- La largeur des pics dépend de l'épaisseur de la couche et du désaccord acoustique.
- La présence ou non d'un pic dépend de la cavité optique.

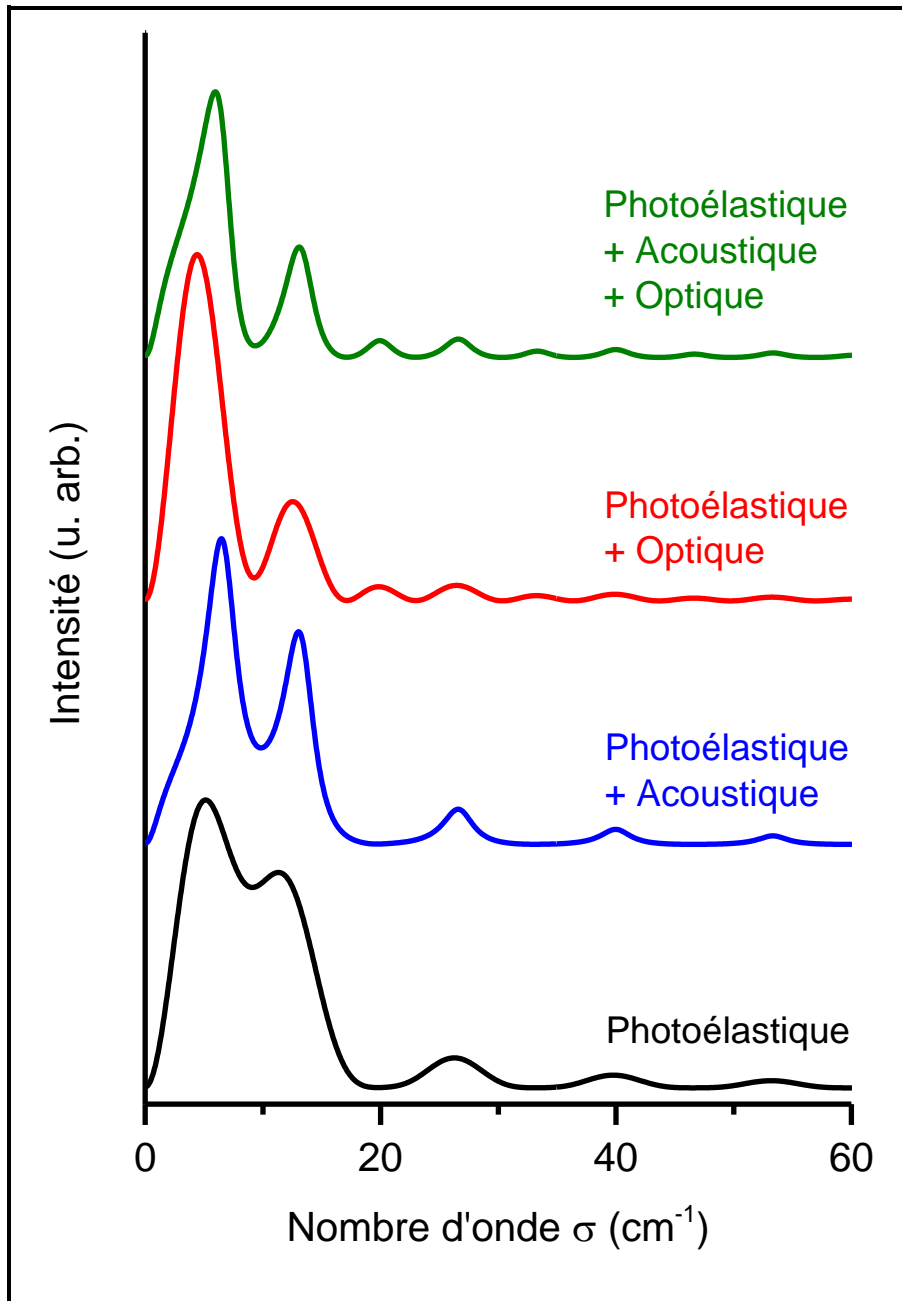


Figure II-17 : Spectres RB calculés pour un système en couche B d'épaisseur  $e_B = 20$  nm supportée par un substrat A pour les différents cas.

Le spectre Raman-Brillouin est une image à la fois des modes propres de vibration de la structure, de la cavité optique et de la localisation spatiale de l'interaction photoélastique. Notre capacité à modéliser et simuler les spectres Raman-Brillouin nous aide à comprendre le processus de la diffusion inélastique de la lumière qui se déroule dans le système. La comparaison expérience-simulation nous permettra d'extraire des données relatives à la couche mince qui diffuse ainsi que des couches environnantes.

La diffusion RB d'une fine couche est très sensible à l'environnement de celle-ci, au travers des cavités acoustiques et optiques. Ceci avait déjà été démontré dans des travaux antérieurs

portant sur l'analyse de la diffusion RB de boîtes quantiques [Hunt\_00, Caza\_04], [Caza\_01] et de couches minces [Groe\_08, Lou\_10].

L'idée d'utiliser un nano-objet ou une très fine couche comme sonde intégrée est alors apparu très naturellement. Dans ce chapitre nous avons illustré cette sensibilité grâce aux simulations. Ici, nous avons cherché à bien identifier ce qui relève des paramètres structuraux d'une part et des propriétés physiques d'autre part. Ce chapitre nous sert de base pour analyser les résultats expérimentaux obtenus pour deux systèmes d'intérêt technologique présentés dans les chapitres 3 et 4.









# Chapitre III Mesure de la vitesse du son dans des couches ultrafines d'alumine

---

## III.1 Objectif

Dans le premier chapitre, notre outil de caractérisation des couches nanométriques a été présenté. Dans le deuxième, le concept de la sonde intégrée a été introduit et sa sensibilité aux couches environnantes a été démontrée. Notre outil ainsi que ses ingrédients et la méthodologie de travail étant mis en place, nous allons l'appliquer, dans ce chapitre, à un matériau très utilisé l'alumine.

L'alumine ( $Al_2O_3$ ) rassemble de bonnes propriétés mécaniques, thermiques, électriques et diélectriques, et est stable chimiquement [Dorr\_84]. C'est un oxyde qui a largement été étudié et utilisé pour la réalisation de substrats pour la micro-électronique notamment pour les circuits hybrides ou hyperfréquences. L'alumine est aussi utilisée comme composant d'encapsulation ou encore comme diélectrique de grille. Dans le contexte de la miniaturisation en microélectronique, elle est mise en œuvre avec des dimensions de plus en plus petites sous forme de film mince. Les propriétés des couches minces d'alumine sont relativement peu décrites dans la littérature où leurs mesures présentent une dispersion non négligeable qui dépend notamment du procédé de dépôt.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude d'un empilement en couche mince d'alumine supportée par un substrat SOI (Silicon On Insulator). L'objet de ce chapitre est de déterminer les propriétés physiques de l'alumine amorphe en se servant de notre outil de caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique. Plus spécifiquement, notre but est de déterminer la vitesse du son longitudinale  $v_{s,Al_2O_3}$  dans des couches d'alumine d'épaisseurs nanométriques. Cette vitesse permettra d'accéder à l'impédance acoustique ( $Z_{Al_2O_3}$ ) et une constante élastique ( $C_{Al_2O_3}$ ) (Eq. I.14) connaissant sa densité  $\rho_{Al_2O_3} = 3.95 \text{ g.cm}^{-3}$  [Bai\_13].

Des mesures expérimentales de la vitesse du son dans des substrats en alumine polycristallin, ont été effectuées à température ambiante en utilisant l'acoustique picoseconde, soit  $v_{s,Al_2O_3} = 10844 \text{ m/s}$  [Nasc\_94]. Cette valeur est très proche de celle obtenue par Sumino et Anderson ( $v_{s,Al_2O_3} = 10830 \text{ m/s}$ ) [Sumi\_84]. En utilisant les ultrasons, Chung et Simmons ont effectué des mesures en fonction de la pression et de la température ; pour  $T=298 \text{ °K}$  et  $p=1 \text{ atm}$ ,  $v_{s,Al_2O_3} = 10889 \text{ m/s}$  [Chun\_68]. Des calculs théoriques ont été effectués afin de déterminer la constante élastique et le module de Young en fonction de la pression et par la suite accéder à la vitesse du son [Upad\_11]. Ces valeurs calculées sont en accord avec les

valeurs expérimentales mesurées par Zhang et Chopelas en utilisant la spectroscopie de fluorescence. Ils ont obtenu une vitesse du son longitudinale de 10900 m/s [Zhan\_94].

Nous remarquons que les valeurs de la vitesse du son mesurées dans des substrats d'alumine polycristallin sont similaires alors qu'une différence avec les mesures obtenues pour des films minces supportées par des substrats de silicium existe. Rossignol et al. ont effectués des mesures de la vitesse du son longitudinale dans l'alumine amorphe en utilisant l'acoustique picoseconde et la spectroscopie Brillouin. Un accord existe entre le résultat obtenu par les deux techniques de mesure différentes, soit  $v_{s,Al_2O_3} = 6700$  m/s [Ross\_04]. A ma connaissance, c'est la seule référence disponible.

La particularité de notre travail réside dans la gamme d'épaisseur des couches d'alumine étudiées. Nous nous intéressons à des couches d'alumine ayant des épaisseurs allant de 2 à 30 nm. Aujourd'hui, les dimensions des dispositifs électroniques diminuent de façon continue et la diffusion Raman-Brillouin est devenue de plus en plus intéressante parce qu'elle donne accès à des phonons acoustiques de plus haute fréquence et par la suite elle permet de sonder des couches plus minces. Afin d'étudier ces films minces, on a besoin d'un substrat. Le substrat choisi est le SOI. Il comprend une fine couche de silicium ( $e_{SOI} = 20$  nm) séparée de son substrat en silicium Si(100) par une couche isolante. Cette couche étant de la silice ( $SiO_2$ ) est appelée BOX (Buried Oxide layer) tel que  $e_{BOX} = 140$  nm. La Figure III-1 montre un schéma représentatif.

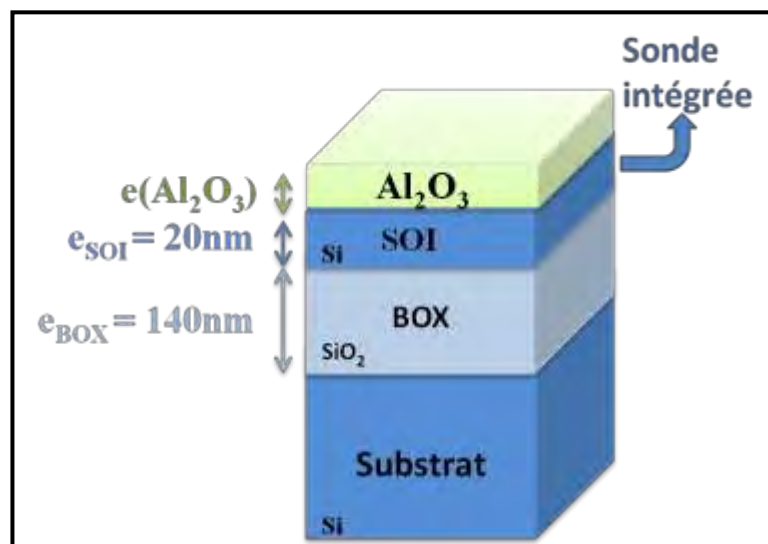


Figure III-1 : Schéma représentatif du système à étudier  $Al_2O_3 / SOI / BOX / Si$  Substrat . La couche SOI d'épaisseur 20 nm joue le rôle de la sonde intégrée.

L'idée d'utiliser le SOI comme une sonde intégrée afin d'étudier une autre couche du système a été déjà exploité par Lou *et al.* [Lou\_10]. Il s'est servi de la réponse RB d'un SOI pour étudier une très mince couche d'oxyde de Si présent en surface. Les vitesses du son dans le silicium et la silice étant bien connues, la diffusion RB dans la couche mince du SOI avait alors été utilisée pour sonder les épaisseurs de la couche SOI ( $e_{SOI}$ ) et de l'oxyde natif ( $e_{ox}$ ).

En se basant sur les positions des pics, la confrontation entre les spectres expérimentaux et calculés n'a permis d'accéder qu'à des couples d'épaisseurs  $\{e_{SOI}, e_{ox}\}$  qui peuvent décrire la réponse ce qui ne constitue pas une solution unique. Par ailleurs, la modélisation adoptée suppose une interface abrupte alors que ce n'est pas le cas quand l'oxyde est natif [Lou\_09]. En effet l'oxyde natif qui se forme spontanément quand le silicium est exposé à l'air, est hétérogène en exposition non contrôlée et l'interface avec le silicium est irrégulière [Graf\_90], [Zwan\_94], [Mori\_90].

Ces inconvénients ont conduit Lou et al. à entreprendre une étude systématique en utilisant un traitement chimique d'oxydation contrôlée qui comporte 2 étapes principales : attaque par HF (Piranha) puis ré-oxydation contrôlée de la surface. Il permet de faire varier d'une manière contrôlée l'épaisseur de la couche SOI ainsi que de former un oxyde fin, uniforme et dont l'interface avec le Si est régulière. Ce traitement chimique étant appliqué sur plusieurs substrats SOI et pour différents nombres de cycle, il a été montré que durant un cycle de traitement, l'épaisseur de la couche de Si se réduit de 0.45 nm et 1 nm de SiO<sub>2</sub> se forme durant l'étape de ré-oxydation.

Le fait d'avoir réalisé ces traitements chimiques successifs a permis de mieux cerner l'effet de l'oxyde présent en surface. Le fait de remplacer l'oxyde natif formé à l'air libre par un oxyde uniforme et contrôlé a permis de simplifier le problème. Cette étude montre alors la haute sensibilité de l'outil à des variations sub-nanométriques dans les épaisseurs des couches [Lou\_10].

Durant l'étude du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SOI, notre analyse va porter surtout sur les positions et les écarts entre les pics. Elles dépendent essentiellement de  $e_{SOI}, e_{Al_2O_3}, v_{s,Si}$  et  $v_{s,Al_2O_3}$ . Quand les épaisseurs des couches sont mesurées par un autre moyen, la diffusion RB offre un outil intéressant pour sonder les vitesses du son. La vitesse du son dans le silicium étant bien connue dans la littérature, il est nécessaire alors de trouver une technique supplémentaire qui permet de fixer les épaisseurs des couches pour qu'on puisse déterminer  $v_{s,Al_2O_3}$ . Alors, nous faisons appel à la microscopie électronique en transmission (MET), une technique qui permet de réaliser une étude structurale précise du système. Une confrontation entre les spectres RB expérimentaux et calculés va nous permettre d'accéder à la vitesse du son dans l'alumine.

## III.2 Substrat SOI comme sonde intégrée

- **SOI substrat calibré de la microélectronique**

Les systèmes SOI sont des systèmes d'intérêt technologique. Cette structure a la forme d'un « sandwich » parce que la couche mince en Si est séparée de son substrat (Si) par une couche intermédiaire isolante en silice.

Les substrats SOI constituent aujourd'hui le substrat de choix pour la microélectronique de haute performance. En effet, la technologie « Smart Cut » qui a été développée par M. Bruel au LETI-CEA à Grenoble en 1995, permet la fabrication des substrats SOI d'excellente qualité [Brue\_95]. Une description détaillée de ce processus d'élaboration des substrats SOI est donnée dans l'article de Aspar [Aspa\_97].

Cette technologie couvre pratiquement 90% de la production actuelle des substrats SOI. Elle offre une variété d'avantages : une bonne maîtrise des épaisseurs ainsi qu'une homogénéité des couches élaborées, une très bonne qualité cristalline des couches de Si, de bonnes propriétés électriques ainsi que le choix de la nature de la couche diélectrique [Brue\_95]. Cette technologie permet également une isolation de la couche active du substrat à l'aide du BOX, ce qui permet d'améliorer les performances des dispositifs en réduisant leur dimension [Coff\_98]. Les substrats SOI présentent des avantages significatifs en matière de conception, de fabrication ainsi que de performance des circuits à base de semi-conducteurs. Elle améliore également les perspectives pour l'extension des dispositifs de silicium à l'échelle nanométrique (longueur du canal <10 nm) [Cell\_03].

Le domaine d'application de ce substrat est très vaste. Les substrats SOI sont utilisés pour des dispositifs dans la microélectronique, des mémoires vives statiques ou dynamiques, des mémoires flash [Plob\_00].

- **Choix de la longueur d'onde excitatrice**

Le choix de la longueur d'onde excitatrice dans les mesures expérimentales de spectroscopie RB du système est un critère très important. Il nous permettra d'une manière spécifique de sonder les propriétés d'une couche dans un système en multicouches. Durant toutes nos mesures expérimentales effectuées tout au long de ce chapitre, la raie laser excitatrice choisie est celle d'un laser Krypton  $\lambda_i = 413.1 \text{ nm}$ .

Ce faisceau laser incident ( $E_{\lambda_i=413.1nm} \simeq 3 \text{ eV}$ ) nous place à proximité de la transition directe du Si ( $E_{Si} = 3.4 \text{ eV}$ ). Par la suite, la réponse photoélastique du Si est forte et quasi-résonante ( $p_{Si} = 1$ ), alors que pour la silice et l'alumine, cela correspond à une région de transparence et par la suite leurs réponses photoélastiques sont très faibles ( $p_{SiO_2} = p_{Al_2O_3} = 0$ ).

D'autre part, la couche-sonde SOI est de 20 nm d'épaisseur. Or, le coefficient d'absorption dans le silicium pour  $\lambda_i = 413.1$  nm est de  $\frac{1}{\alpha} = 122.3$  nm [Aspn\_83], nous sommes alors dans une configuration où la couche SOI est excitée en entier.

Le SOI constitue un excellent système modèle pour démontrer l'intérêt de notre approche de sonde intégrée : le SOI est en soi un substrat d'intérêt technologique, les épaisseurs du SOI et son homogénéité sont extrêmement bien contrôlées et le SOI peut être excité de façon résonante.

### III.3 Elaboration des échantillons

Les films d'alumine ont été élaborés par dépôt de couche atomique ALD (= Atomic Layer Deposition) pour différentes épaisseurs sur un substrat de SOI par Luca Lamagna au "*Laboratorio Nazionale MDM, CNR-IMM*" en Italie. C'est l'une des techniques d'élaboration les plus intéressantes et prometteuses pour la croissance des couches diélectriques *high-k* dans les dispositifs de la microélectronique. Le métal en phase gazeuse ainsi que le précurseur de l'oxygène sont injectés séparément dans le réacteur utilisant des impulsions alternées. Après chaque impulsion, une purification avec un gaz inerte est indispensable, ce qui permet d'éliminer tout excès de précurseurs et empêche toute réaction en phase gazeuse. Avec l'ALD, il est donc possible de faire croître des couches d'oxyde ultraminces avec une grande homogénéité, une faible teneur en impuretés et un contrôle de l'épaisseur au niveau atomique [Lama\_09]. La formation d'une couche interfaciale (CI) entre le semi-conducteur et l'oxyde, étant bien documentée pour les dispositifs en silicium, s'est généralement avérée inévitable [Kukl\_05], [Hack\_08], [Scha\_09].

Notre substrat de départ est un SOI élaboré par SOITEC. Il est constitué d'une couche de silicium ( $e_{SOI} = 20$  nm) et une couche d'oxyde de silicium  $SiO_2$  ( $e_{BOX} = 140$  nm) supportées par un substrat de Si(100). A noter qu'avant l'élaboration de l'alumine par ALD, l'oxyde natif de silicium a été retiré de la surface après une immersion dans une solution diluée d'HF (HF : H<sub>2</sub>O = 1:50) durant 30 s et à température ambiante.

Partant du même substrat en SOI, plusieurs échantillons ont été élaborés en changeant les nombres des cycles. Un cycle en ALD se compose de (i) une injection de 0.015 s de TMA (Trimethylaluminium), le précurseur de l'alumine, (ii) une purification de 8s dans le N<sub>2</sub>, (iii) une injection du précurseur d'oxygène (H<sub>2</sub>O) durant 0.015 s et (iv) finalement une deuxième purification dans le N<sub>2</sub> durant 8s. Un cycle ALD fait croître environ 0.1 nm d'alumine. Selon le nombre de cycle, des couches d'alumine d'épaisseur différentes peuvent être préparées.

Ainsi, plusieurs échantillons ont été élaborés tel que:  $e_{Al_2O_3} = 2, 4, 6, 9, 30$  et 60 nm.

## III.4 Mesure des paramètres structuraux par MET et simulations Raman-Brillouin

### III.4.1 Effet de l'épaisseur de la couche d'alumine

Dans un premier temps et avant d'aborder les mesures expérimentales pour ces échantillons, une étude théorique est nécessaire. Elle va nous montrer l'effet des faibles ainsi que des grandes variations de l'épaisseur de la couche d'alumine sur la réponse globale du système.

Dans le chapitre 2, l'effet des paramètres structuraux a été déjà illustré pour la couche sonde (couche B, paragraphe II.2.3) et pour la couche supplémentaire (couche C, paragraphe II.2.4). Dans notre cas de système modèle ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SOI}$ ), des désaccords optique et acoustique existent entre les différentes couches comme le montre le Tableau 1 de l'annexe. Ce tableau regroupe les paramètres des matériaux constituant le système qui seront utilisés dans la simulation.

Nous étudions une série de films d'alumine d'épaisseur comprise entre 0 à 60 nm tandis que celle de la couche sonde est fixe. L'effet de variation de l'épaisseur de la couche d'alumine est mis en évidence dans la Figure III-2. Pour cette figure, nous avons utilisé une vitesse du son dans l'alumine de  $v_{s,\text{Al}_2\text{O}_3}=7600$  m/s.

Nous divisons ce graphe en trois gammes d'épaisseur:

- gamme 1 : des spectres sont calculés pour un faible pas (0.5 nm) avec  $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  allant de 0 à 4 nm afin de mettre en évidence l'effet des faibles variations dans l'épaisseur ;
- gamme 2 : le pas passe à 1 nm avec  $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  de 4 à 10 nm ;
- gamme 3 : deux spectres pour des grandes épaisseurs  $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}=30$  et 60 nm sont présentés.

Le spectre noir, correspondant au cas du SOI tout seul, définit notre référence. L'ajout d'une couche d'alumine a un effet photoélastique et en plus le désaccord existant entre les paramètres acoustiques ( $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3} \neq Z_{\text{Si}}$ ) et optiques ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \neq N_{\text{Si}}$ ) forme deux cavités acoustique et optique respectivement. La présence du film d'alumine et selon son épaisseur, apporte des modifications au spectre, en position et en intensité des pics et amène parfois à des dédoublements des pics. En passant au cas d'un film plus épais, la largeur des pics augmente.

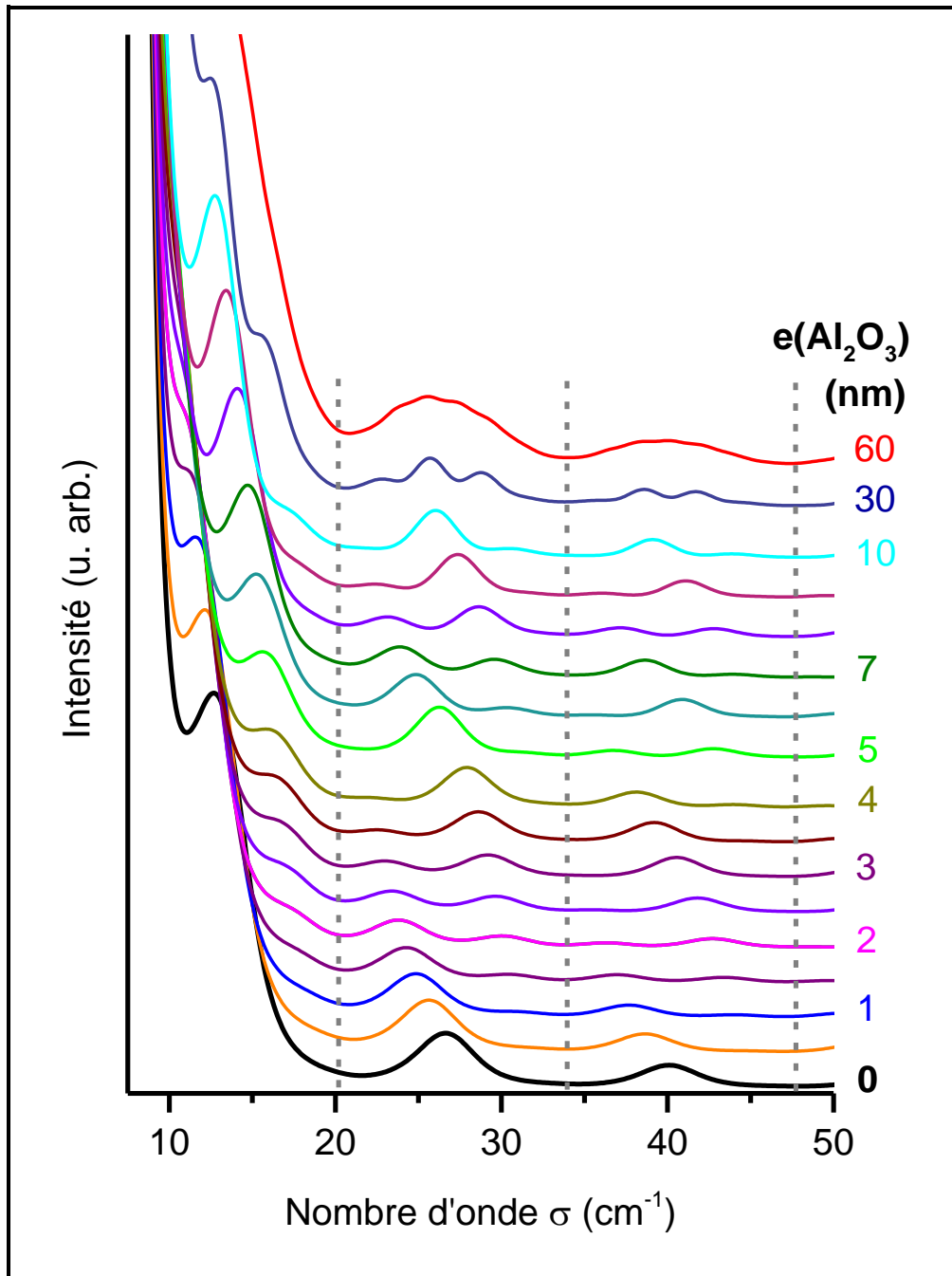


Figure III-2 : Spectres RB calculés pour le système  $e_{Al_2O_3}/e_{SOI}=21$  nm/  $e_{BOX}=140$  nm/ Si Substrat avec  $e_{Al_2O_3}$  variant de 0 à 60 nm.

Bien que la couche SOI constitue la source de diffusion et non pas l'alumine, la réponse du système permet une détection effective de très faibles variations dans l'épaisseur de l'alumine. Pour une vitesse donnée, nous avons démontré la grande sensibilité de la réponse globale du système aux épaisseurs des couches même sub-nanométrique. Si maintenant, nous pouvons fixer les paramètres structuraux à partir d'une mesure extérieure à la spectrométrie RB,  $e_{Al_2O_3}$  et  $e_{SOI}$ , nous pourrions déterminer la vitesse du son dans l'alumine.



### III.4.2 Épaisseur et profils chimiques par MET

Nous faisons appel à la microscopie électronique en transmission. Ses différentes techniques nous permettent d'accéder aux épaisseurs des couches avec une grande précision ainsi qu'à leur composition chimique.

#### a. *HRTEM*

Nous avons appliqué la microscopie électronique en transmission à haute résolution sur des sections transverses de nos échantillons afin d'accéder aux phases des couches (cristalline ou amorphe) et déterminer leurs épaisseurs. Notons qu'une calibration absolue des images est nécessaire. Dans notre cas, toutes les images sont calibrées par rapport aux paramètres cristallographiques du SOI (silicium cristallin).

Avant d'aborder l'imagerie en haute résolution, les échantillons sont observés à de petits grossissements afin d'avoir une vue globale de l'empilement et de vérifier son homogénéité. L'image (a) de la Figure III-3 montre la structure globale de l'échantillon ayant une couche d'alumine de 6 nm d'épaisseur nominale: du substrat Si allant vers la couche d'alumine en passant par le BOX et la couche SOI.

La deuxième image (Figure III-3.b) a été prise dans le mode haute résolution, avec un grossissement beaucoup plus important ( $\times 490k$ ). Elle montre la zone d'intérêt : une partie du BOX, la couche SOI et la couche d'alumine en entier. Nous pouvons reconnaître les caractères amorphe des oxydes ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et cristallin du Si et mesurer les épaisseurs des différentes couches à partir des paramètres cristallins du SOI en axe de zone [110].

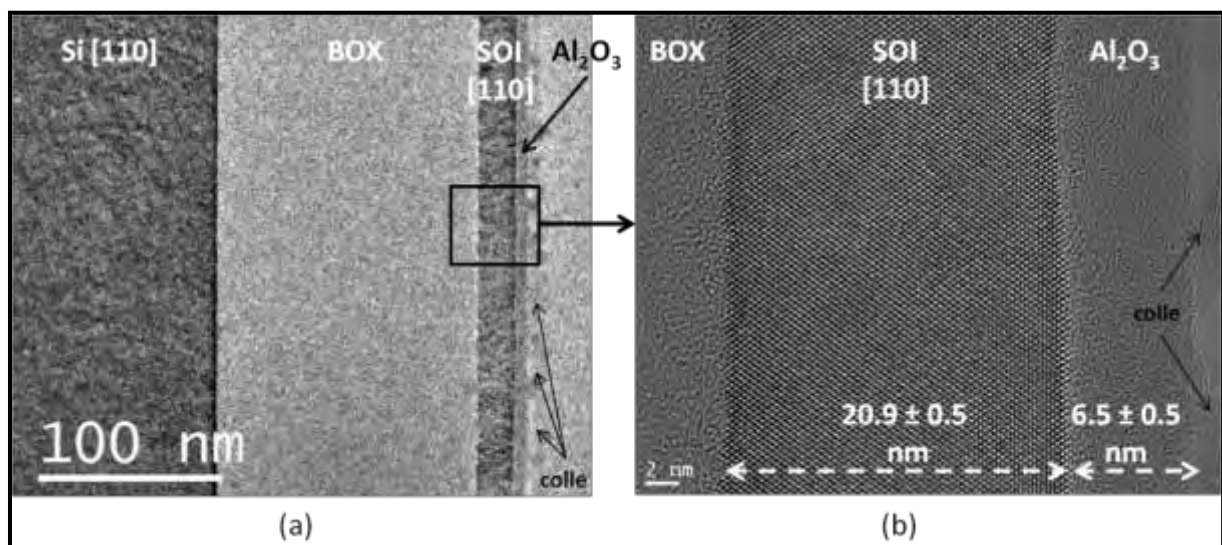


Figure III-3 : (a) Image TEM pour le film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'épaisseur 6 nm montrant la structure globale de l'empilement ( $\times 29k$ ) ; (b) Image HRTEM du même échantillon avec les épaisseurs des couches ( $\times 490k$ )

Par ailleurs, le substrat de Si étant dans l'axe de zone et l'image étant calibrée, une mesure des épaisseurs des couches est alors valable. Nous avons réalisé des mesures des épaisseurs des couches d'alumine et du SOI pour tous les échantillons :

- **Mesure de l'épaisseur de la couche SOI:**

La Figure III-4 illustre des images en haute résolution pour tous les échantillons. Le substrat SOI étant le même pour tous les échantillons quelque soit l'épaisseur de la couche d'alumine. Nous avons retenue est la valeur moyenne de toutes les mesures MET que nous avons réalisées sur tous les échantillons. D'une part, la dispersion sur les mesures est de  $\pm 0.5$  nm et d'autre part, comme montré dans le chapitre 1, la précision sur les mesures est de  $\pm 0.5$  nm, alors nous pouvons conclure que  $e_{SOI} = 21 \pm 1$  nm.

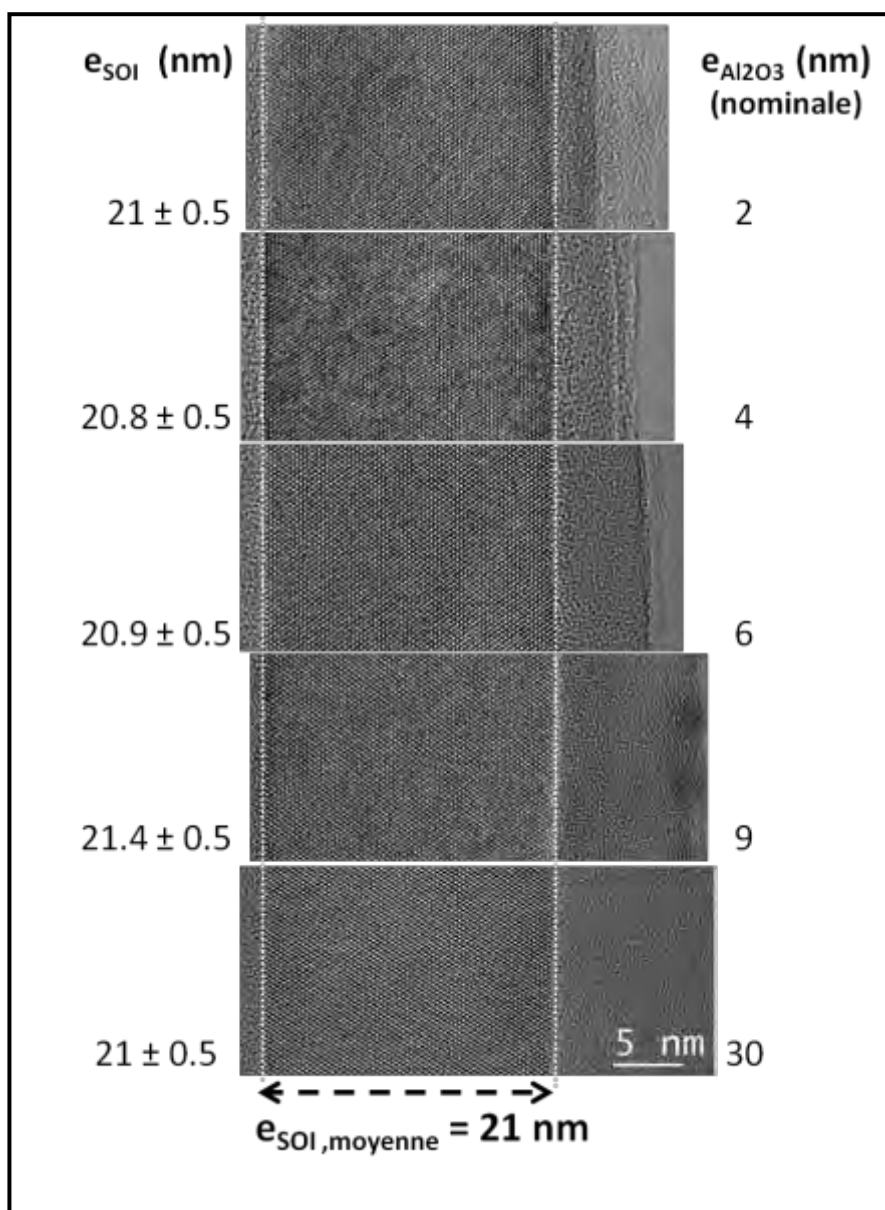


Figure III-4 : Images en HRTEM ( $\times 490k$ ) pour différentes valeurs nominales de  $e_{Al_2O_3}$

- **Mesure de l'épaisseur de la couche  $Al_2O_3$ :**

Pour chacun des échantillons, nous avons réalisé des mesures de l'épaisseur de la couche d'alumine  $e_{Al_2O_3}$  sur des images à x145k et x490k. Le Tableau III-1 regroupe les valeurs obtenues en HRTEM.

<b>Echantillon :</b> $e_{Al_2O_3}$ (nominale)	<b>HRTEM :</b> $e_{Al_2O_3}$ (nm)	<b>HAADF :</b> $e_{CI}$ (nm)
<b>2 nm</b>	$2.8 \pm 1$	$1.9 \pm 1.5$
<b>4 nm</b>	$4.5 \pm 1$	$1.5 \pm 1.5$
<b>6 nm</b>	$6.5 \pm 1$	$1.5 \pm 1.5$
<b>9 nm</b>	$9 \pm 1$	$1.6 \pm 1.5$
<b>30 nm</b>	$28.5 \pm 1$	$1.4 \pm 1.5$

*Tableau III-1 : Résultats des mesures d'épaisseur obtenues à partir d'images HRTEM et HAADF pour tous les échantillons*

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la microscopie électronique permet, en plus de la mesure des paramètres structuraux des couches, d'aborder une étude de la composition chimique des couches constituant l'empilement à partir de l'imagerie HAADF et de la spectroscopie EELS.

b. **HAADF**

La Figure III-5 rassemble des images HAADF obtenues pour les échantillons ayant une épaisseur nominale de 2, 4, 9 et 30 nm d'alumine. Ces images ont été calibrées par rapport aux images HRTEM correspondantes obtenues pendant la même expérience.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le contraste dans ces images est lié au numéro atomique moyen des phases imagées. Une zone apparaît d'autant plus claire que son numéro atomique moyen et sa densité sont importants. Sur la Figure III-5, on reconnaît, au delà des zones homogènes correspondant au SOI (blanc), à l' $Al_2O_3$  (plus sombre) et au BOX (encore plus sombre), une fine bande sombre à l'interface entre le SOI et la couche d'alumine, de même aspect sombre que l'oxyde du BOX. Ceci a été observé pour tous les échantillons. Cette observation suggère la présence d'une couche interfaciale de composition différente du Si et de l' $Al_2O_3$  et probablement proche de celle de la silice. L'épaisseur de cette zone a été mesurée et les résultats reportés au Tableau III-1 pour chacun des échantillons. Les valeurs obtenues sont très proches, la moyenne étant de 1.5 nm.

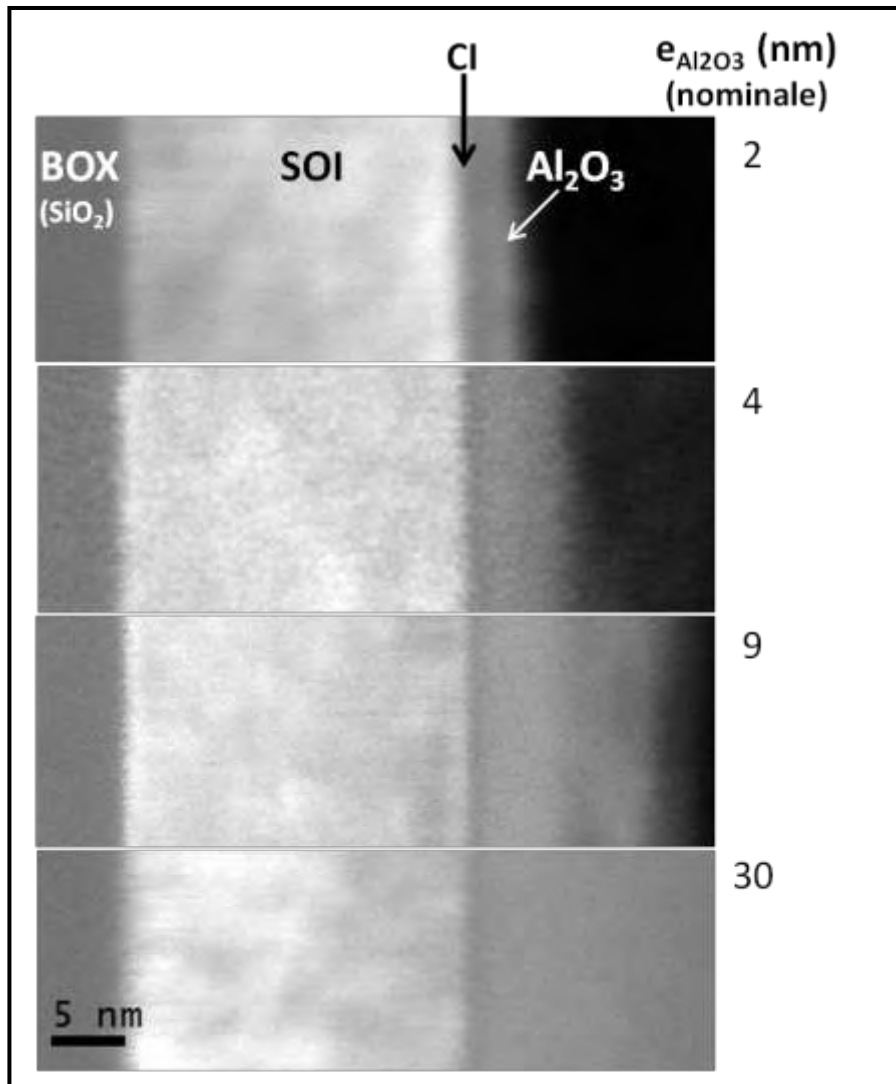


Figure III-5 : Images HAADF pour tous les échantillons ayant une couche d'alumine d'épaisseur nominale 2, 4, 9 et 30 nm

### c. *EELS*

Pour aller plus loin dans la connaissance de cette couche interfaciale, nous avons exploité l'information EELS. Comme nous l'avons déjà illustré au chapitre 1 (Figure I-15), les profils de concentration élémentaire à la traversée des empilements indiquent la coexistence des éléments Si, O et Al à l'endroit de l'interface entre le SOI et la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui corrobore la présence d'un oxyde à base de Si à cet interface. Ces profils ne nous permettent cependant pas de préciser les phases présentes à cette interface. Un autre traitement des données EELS le permet. Il s'agit de s'appuyer sur les structures fines au seuil des distributions caractéristiques (acronyme anglais ELNES) L<sub>23</sub> du Si et L<sub>23</sub> de l'Al imagées dans le spectre-ligne de la Figure I-13. Pour cela nous utilisons une méthode des moindres carrés (MLLS Multiple Linear Least Squares). Cette méthode repose sur la simulation des signatures ELNES du spectre expérimental (Si-L<sub>23</sub> et Al-L<sub>23</sub>) à partir de combinaisons

linéaires de celles de spectres de référence [Shum\_87], [Tenc\_95]. Compte-tenu de la mise en évidence d'une couche interfaciale à base de  $\text{SiO}_2$  entre le SOI et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir de l'imagerie HAADF, nous avons essayé de simuler toutes les phases de l'empilement, y compris la couche interfaciale, à partir de trois composantes servant de référence: le Si dans Si, le Si dans  $\text{SiO}_2$  et l'Al dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans notre étude, les spectres de référence ont été extraits du spectre-ligne expérimental dans des zones homogènes du BOX, du SOI et de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure III-6.a). La simulation MLLS a été réalisée dans le domaine en énergie commun aux structures ELNES de Si-L<sub>23</sub> et Al-L<sub>23</sub>, soit entre 70 et 120 eV, compromis entre la nécessité d'intégrer un signal comprenant le plus grand nombre de signatures caractéristiques possibles et la diminution de l'erreur relative à l'extraction du fond continu.

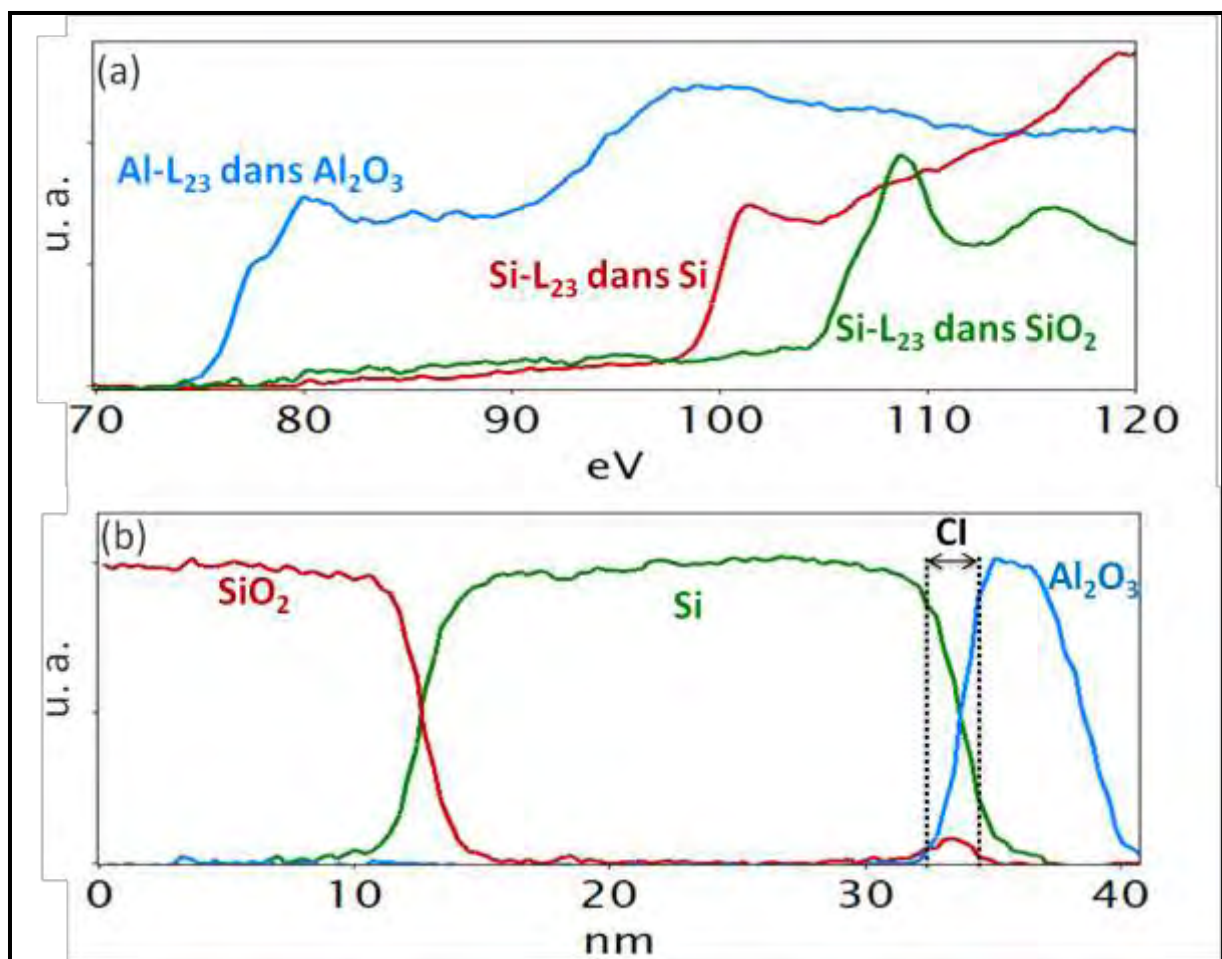


Figure III-6 : (a) Spectres de référence utilisés pour le traitement MLLS, (b) Profils des phases Si,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  décrivant l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mettant en évidence la présence d'une couche interfaciale CI contenant de la silice

Le résultat du traitement dans le cas de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4 nm est illustré à la Figure III-6.b. Comme pour les profils de concentration élémentaire, nous retrouvons des profils constants au niveau des couches de  $\text{SiO}_2$ , Si et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce qui est plus remarquable est que le

signal expérimental au niveau de l'interface Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est décrit avec un bon accord par la simulation en y intégrant une composante en silice. (Figure III-7)

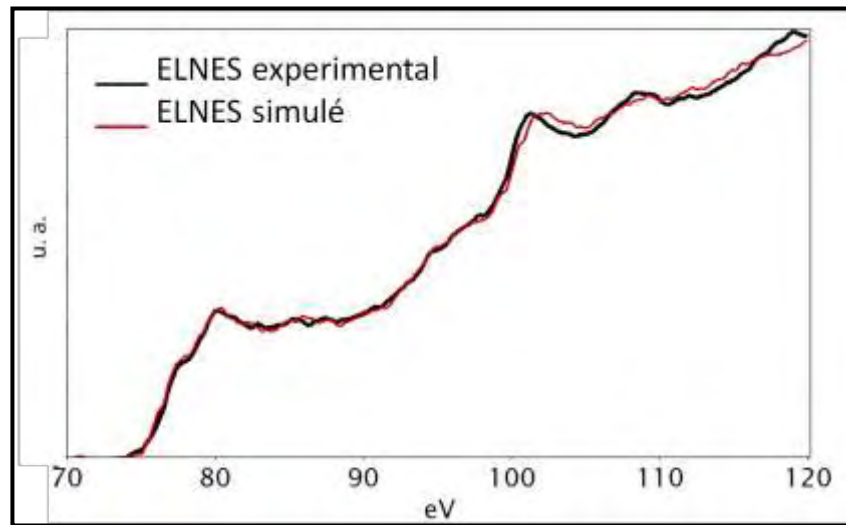


Figure III-7 : Bon accord entre les structures ELNES expérimentales et simulées à l'interface Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans la littérature, l'interface SOI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) qui est une technique d'analyse chimique de surface. Naumann et al. ont détecté la présence d'une couche interfaciale en silice à l'interface entre le SOI et l'alumine déposée par ALD à 300°C [Naum\_12]. Par ailleurs, Lee a vérifié l'absence de l'aluminosilicate à l'interface et la présence d'une couche de transition composée de SiO<sub>2</sub> [Lee\_04]. Enfin, des mesures en microscopie électronique en transmission à haute résolution ont été réalisées sur des échantillons en alumine déposés par ALD (35 cycles à 300°C) mettant en évidence la formation d'une couche interfaciale de 1.7 nm en silice puis 3 nm en alumine pure [Xu\_06].

L'ensemble de nos observations expérimentales (HAADF, EELS) et des données de la littérature nous permet de valider la présence d'une couche en silice de 1.5 nm d'épaisseur à l'interface entre les couches de silicium et d'alumine.

La microscopie électronique à transmission nous a permis d'établir une étude détaillée et précise, chimique et structurale, des couches constituant l'empilement. Nous avons déterminé l'état de cristallisation des couches (Si cristallin / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> amorphes), mesuré leurs épaisseurs et mis en évidence la présence d'une couche interfaciale (CI) en silice. Ces résultats vont nous servir de support pour l'estimation de la vitesse du son dans les films minces d'alumine.

### III.4.3 Effet de la présence d'une couche interfaciale

A ce stade, une étude théorique du rôle de la couche interfaciale paraît alors nécessaire afin de mettre en évidence d'un côté l'effet de sa présence ou non et d'un autre côté l'effet de son épaisseur sur la réponse du système.

Pour ce faire, des spectres ont été calculés avec et sans CI. Nous supposons que cette couche interfaciale est composée à 100% de la silice dans la simulation. La Figure III-8 illustre le résultat obtenu pour différentes épaisseurs de la couche d'alumine.

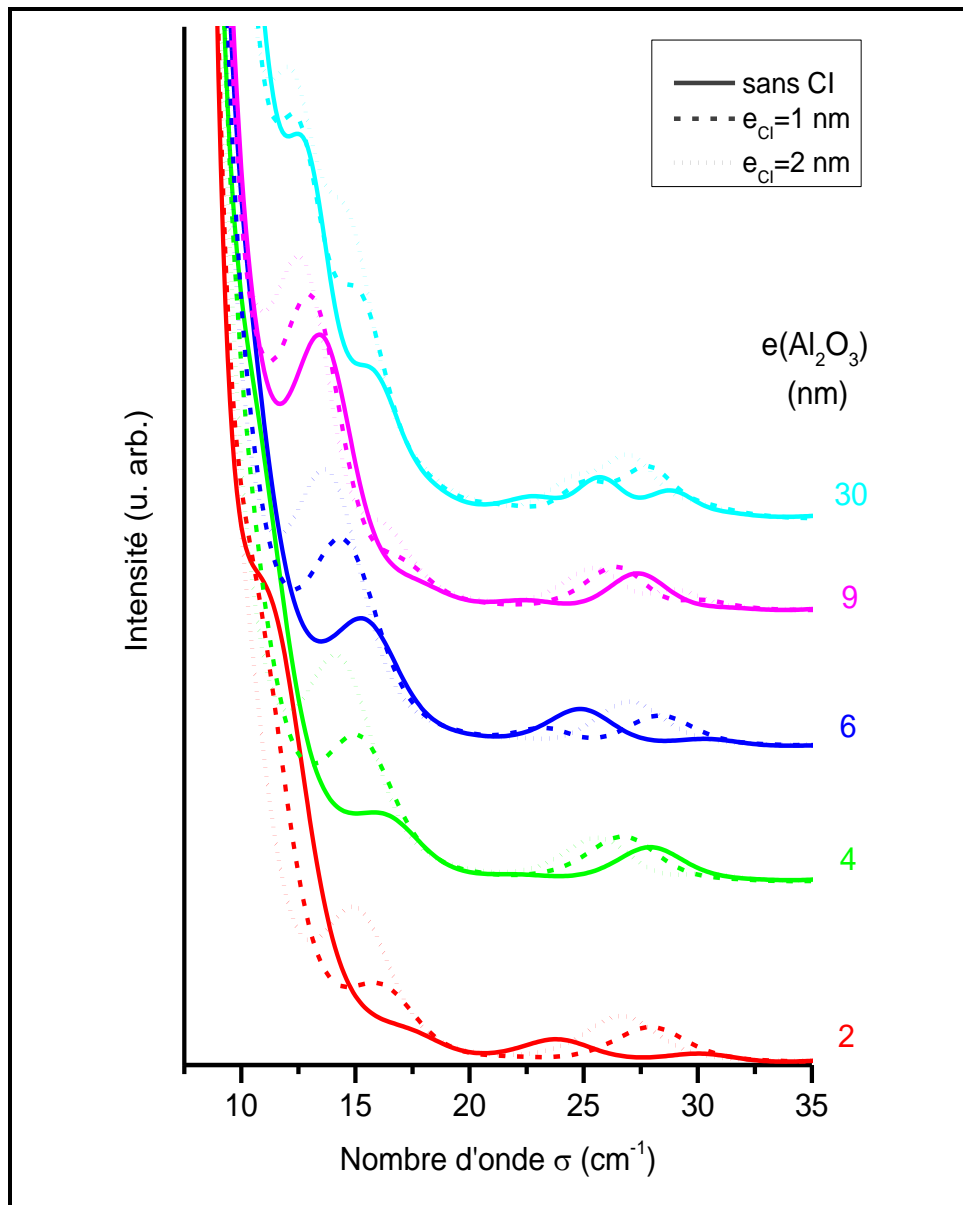


Figure III-8 : Spectres calculés de la structure  $Al_2O_3 / CI / SOI / BOX / Si$  Substrat, sans CI (traits pleins) et avec  $e_{CI} = 1-2$  nm (tirets et pointillés respectivement) pour différentes  $e_{Al_2O_3}$  avec

$$e_{SOI} = 21 \text{ nm et } v_{s,Al_2O_3} = 7600 \text{ m/s}$$

La prise en compte de cette couche interfaciale modifie le spectre en changeant les positions des pics ainsi que leurs intensités voire en créant un dédoublement de pics. La couche interfaciale introduit des cavités acoustiques et optiques supplémentaires. Malgré son épaisseur très faible, cette fine couche interfaciale modifie de manière importante la réponse du système. En effet, une épaisseur fine modifie très faiblement la cavité optique puisqu'elle est très petite devant la longueur d'onde incidente. Par contre, c'est la cavité acoustique qui joue le rôle primordial, étant donné que la période acoustique caractéristique de la couche interfaciale est importante du fait qu'elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur (Eq. II-19).

### **III.5 Vitesse du son de l'alumine**

Les épaisseurs des couches SOI et d'alumine étant déterminées et la présence d'une couche interfaciale en silice étant vérifiée, nous allons alors intégrer toutes ces informations dans notre étude afin d'accéder à la vitesse du son dans l'alumine. L'effet de la vitesse du son sur la réponse globale du système a déjà été étudié dans le chapitre 2 (paragraphe II.4.2) dans le cas d'une couche supplémentaire (C, ici l'alumine). Pour une épaisseur donnée, la vitesse du son détermine l'écart entre les modulations dans les pics qui sont apportées par la cavité acoustique.

#### **III.5.1 Spectres expérimentaux et analyse de la position des pics**

La Figure III-9 présente les spectres expérimentaux et calculés. Dans cette partie, nous nous intéressons aux spectres expérimentaux obtenus pour tous les échantillons étudiés par spectrométrie Raman-Brillouin. L'épaisseur de l'alumine donnée dans cette figure est la valeur nominale correspondant à chacun des échantillons. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et les spectres expérimentaux ont été enregistrés dans les mêmes conditions de travail. La longueur d'onde excitatrice est  $\lambda_i = 413.1 \text{ nm}$ .

Nous remarquons que l'intensité des spectres expérimentaux est relativement faible et que les oscillations ne sont pas très bien marquées. Ceci est dû à la configuration de la cavité optique dans laquelle le système est placé. Malheureusement, le couple d'épaisseurs  $\{e_{\text{SOI}}, e_{\text{BOX}}\}$  nous place dans une situation défavorable où le champ électrique incident  $E_i$  présent dans la couche SOI est faible [Lou\_09].



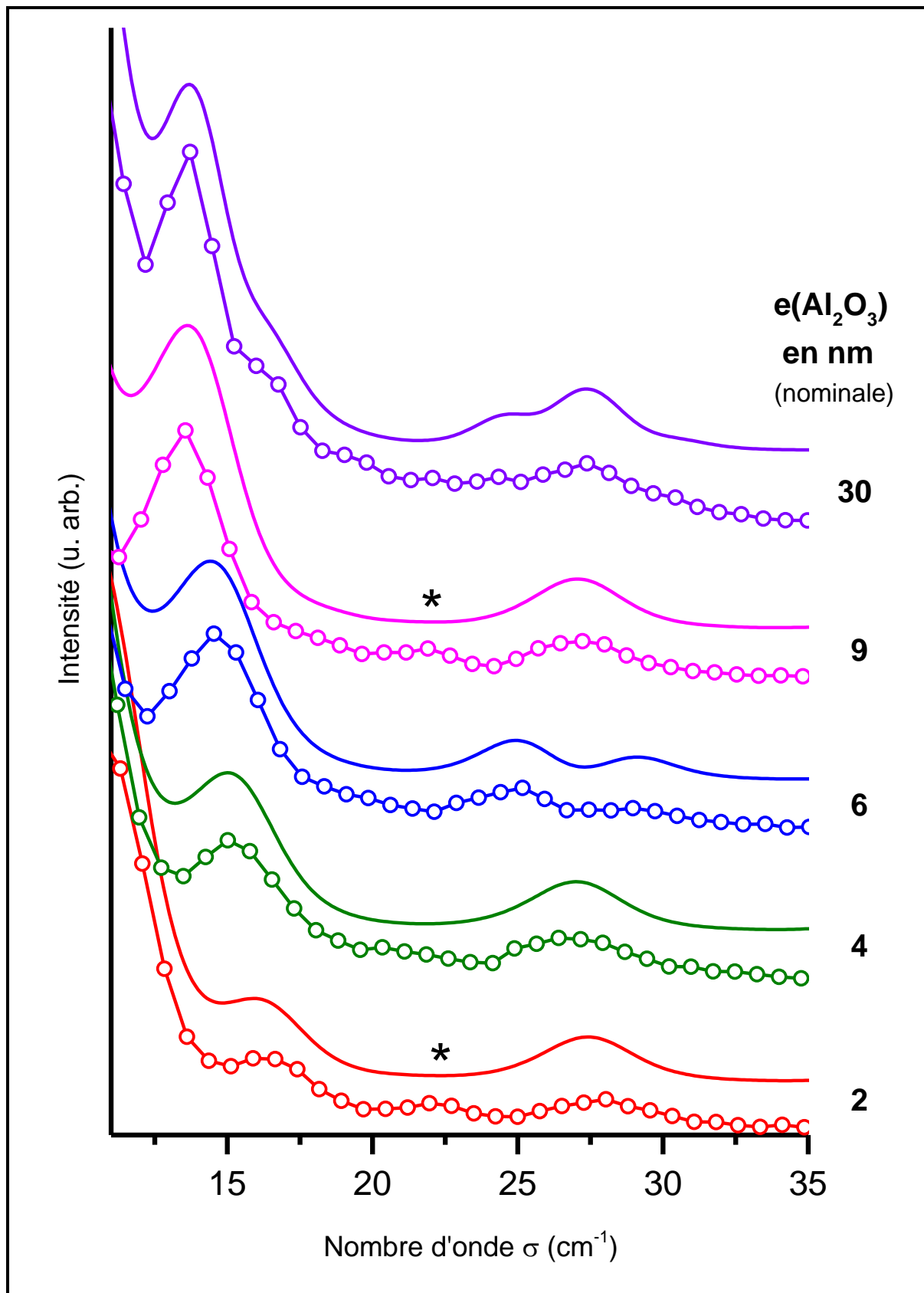


Figure III-9 : Spectres expérimentaux (ronds reliés) des échantillons avec l'épaisseur nominale de la couche d'alumine et leurs spectres calculés (traits pleins) correspondants.

Les paramètres structuraux étant fixés, l'étape suivante consiste à confronter les spectres expérimentaux avec les spectres calculés pour différentes valeurs de la vitesse du son de l'alumine. Notre analyse porte tout d'abord sur les positions des pics. La Figure III-10 est une illustration de la confrontation entre les positions des pics des spectres expérimentaux et simulés:

- les carreaux noirs correspondent aux positions des pics des spectres expérimentaux pour chacun des échantillons.
- les courbes en couleur correspondent aux positions des pics des spectres calculés avec  $v_{s,Al_2O_3} = 8000$  m/s pour la structure  $Al_2O_3/CI/SOI/BOX/Si$  Substrat tel que  $e_{Al_2O_3}$  varie de 1.5 à 10 nm avec un pas de 0.5 nm,  $e_{CI} = 1.5$  nm en silice et  $e_{SOI} = 21$  nm.

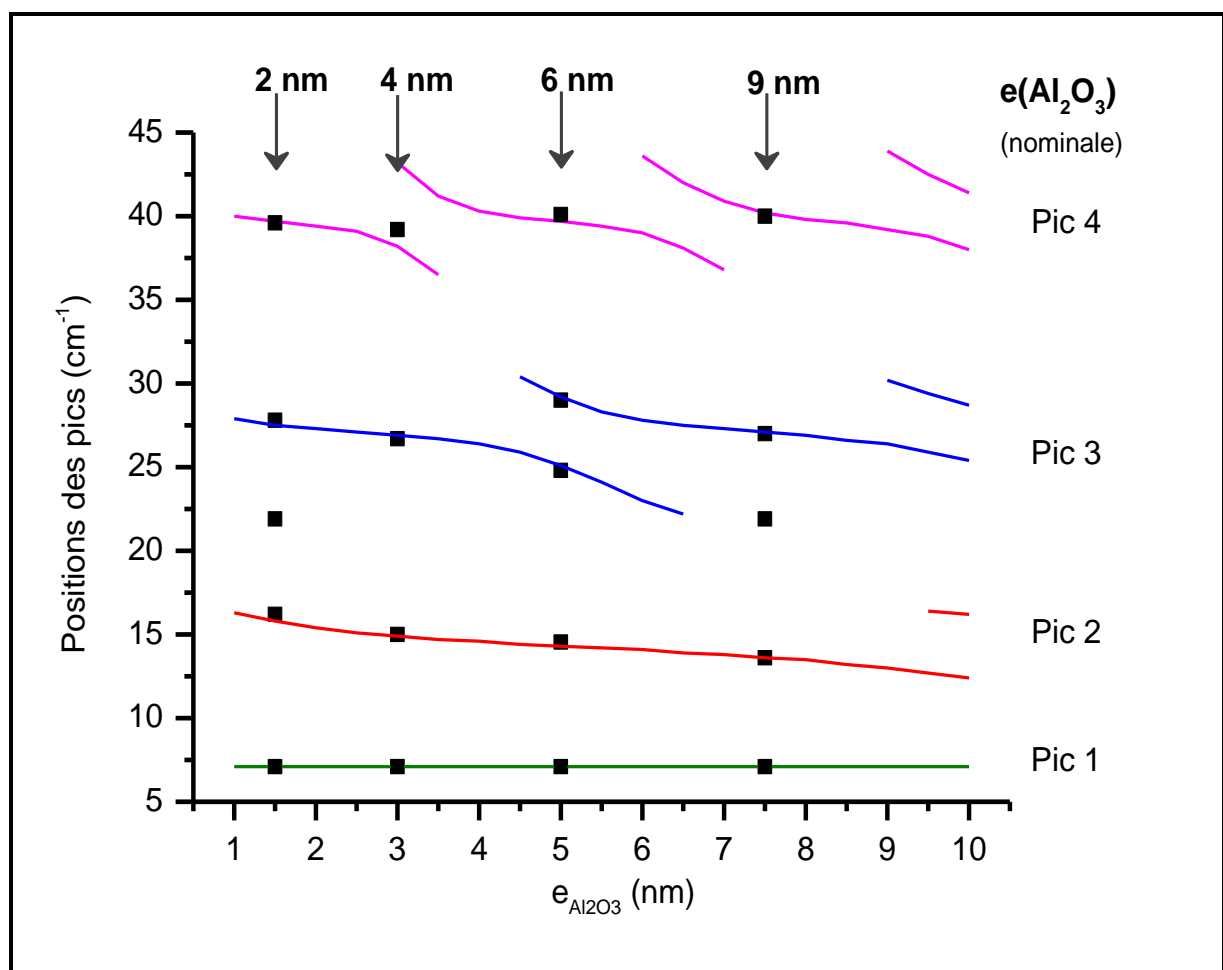


Figure III-10 : Positions des pics en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine allant de 1.5 à 10 nm pour le système  $Al_2O_3/SiO_2/SOI/BOX/Si$  Substrat

Intéressons nous dans un premier temps au résultat du calcul. Les courbes de la Figure III-10 montrent qu'un changement dans l'épaisseur de la couche d'alumine affecte de manière importante les positions des pics et que pour certaines épaisseurs des dédoublements de pics apparaissent. Pour certains échantillons, on observe expérimentalement des pics qui ne sont

pas prédits par les simulations, intercalés entre les pics 2 et 3 (Figure III-9) ; voir par exemple l'astérisque dans la Figure III-8. Ce point sera discuté ci-après.

L'étape suivante consiste, pour chaque échantillon, à établir une comparaison systématique entre les positions des pics expérimentaux et simulés.

Comme le montre la Figure III-10, nous avons obtenu un bon accord pour l'échantillon de 9 nm. Ainsi, nous déduisons que la vitesse du son est de 8000 m/s dans la couche d'alumine de 9 nm d'épaisseur. Pour cette même vitesse l'accord est également satisfaisant pour les autres échantillons. Nous avons toutefois cherché à améliorer cet accord en faisant varier  $v_{s,Al_2O_3}$  et  $e_{CI}$ .

### III.5.2 Détermination de la vitesse

Nous avons établi des graphes similaires pour différentes épaisseurs de la CI en respectant la marge d'erreur de la MET et en balayant différentes valeurs de  $v_{s,Al_2O_3}$ . En suivant la même méthodologie de travail, un bon accord a été trouvé. Ce qui est illustré dans le tableau ci-dessous. Il est à noter que si on somme  $e_{Al_2O_3}$  et  $e_{CI}$  on retrouve les épaisseurs des couches d'alumine déterminées par HRTEM (Tableau III-1) qui inclut la couche interfaciale.

<b>Echantillon :</b> $e_{Al_2O_3}$ nominale	$e_{Al_2O_3}$ HRTEM (nm)	$e_{Al_2O_3}$ (nm)	$e_{CI}$ (nm)	$v_{s,Al_2O_3}$ (m/s)
<b>2 nm</b>	2.8	0.9	1.9	8000
<b>4 nm</b>	4.5	3.2	1.3	7900
<b>6 nm</b>	6.5	5.2	1.3	8000
<b>9 nm</b>	9	7.5	1.5	8000
<b>30 nm</b>	28.5	27.1	1.4	8100

Tableau III-2 : Paramètres correspondants au meilleur accord expérience-simulation pour chacun des échantillons.

Les spectres calculés avec les paramètres donnés par le Tableau III-2 pour chacun des échantillons sont illustrés dans la Figure III-9 en traits pleins. Ceci correspond au meilleur accord avec les spectres expérimentaux.

Pour les différents échantillons, nous obtenons des valeurs très similaires de  $v_{s,Al_2O_3}$ . Il n'y a pas d'effet de taille manifeste sur  $v_{s,Al_2O_3}$ . Nous déduisons alors que la vitesse du son longitudinale dans des couches minces d'alumine allant de 2 à 30 nm d'épaisseurs est:

$$v_{s,Al_2O_3} = 8000 \pm 100 \text{ m/s}$$

Par la suite, nous pouvons calculer la constante élastique associée (il s'agit de la constante  $C_{11}$  [Ross\_04, Garc\_13]) et l'impédance acoustique de l'alumine amorphe données par l'équation (Eq. I-14). On obtient  $Z_{Al_2O_3} = 31.6 * 10^6 \text{ Pa.s/m}$  et  $C_{Al_2O_3} = 252.8 \text{ GPa}$ .

Il est à noter que cette dernière valeur est très proche de celle déterminée par Garcia Ferré et al [Garc\_13] pour un composite  $Al_2O_3$  nanocristallin/  $Al_2O_3$  amorphe. A partir de mesures de nano-indentation et de spectroscopie Brillouin, ils ont obtenu  $C_{Al_2O_3} = 259.8 \text{ GPa}$ .

La valeur donnée dans [Ross\_04] ( $C_{Al_2O_3} = 178 \text{ GPa}$ ) est bien inférieure. Il a déterminé une vitesse du son de 6700 m/s dans une couche d'alumine de 2540 nm d'épaisseur, une couche considérée comme un massif.

La comparaison de l'impédance acoustique de l'alumine avec celle du silicium ( $Z_{Si} = 19.62 * 10^6 \text{ Pa.s/m}$ ) montre qu'une interface acoustique importante existe à l'interface entre les deux matériaux. Le désaccord acoustique qui est donné par l'équation (Eq. II-13) est de  $\delta Z = 1.6$ .

Par ailleurs, la constante élastique de l'alumine est environ 3 fois plus importante que celle de la silice amorphe ( $C_{SiO_2} = 78.4 \text{ GPa}$ ). Nous pouvons dire que l'alumine est un oxyde beaucoup plus dur et rigide que la silice.

### III.6 Discussion

Dans les simulations présentées ci-dessus, nous avons supposé que la couche interfaciale était composée de silice. Avec cette hypothèse, l'accord entre expérience et simulation est satisfaisant. Nous avons cependant déjà fait remarquer que nous observions expérimentalement certains pics qui n'étaient pas prédits par les simulations. A titre d'exemple, le pic marqué par un astérisque (\*) dans la Figure III-9 n'apparaît pas dans le spectre calculé.

Ceci nous a amené à envisager d'autres scénarii, en changeant l'épaisseur de la CI ou bien sa composition. Le meilleur scénario qu'on pu tester est de considérer que la couche interfaciale est un mélange de 75%  $SiO_2$  et 25% Si.

La Figure III-11 illustre une comparaison entre le spectre expérimental RB et les spectres calculés selon les différents scénarios définis par:

- **Scénario 1 :**  $e_{Al_2O_3} = 2 \text{ nm}$  /  $e_{SOI} = 21 \text{ nm}$  / BOX / Si Substrat  
Ce qui correspond à la valeur nominale de l'épaisseur d'alumine (Spectre bleu)
- **Scénario 2 :**  $e_{Al_2O_3} = 0.9 \text{ nm}$  /  $e_{CI} = 1.9 \text{ nm}$  /  $e_{SOI} = 21 \text{ nm}$  / BOX / Si Substrat  
Tel que CI est composée de 100% en silice (Spectre vert)
- **Scénario 3 :**  $e_{Al_2O_3} = 0.9 \text{ nm}$  /  $e_{CI} = 1.9 \text{ nm}$  /  $e_{SOI} = 21 \text{ nm}$  / BOX / Si Substrat  
Tel que CI est composée de 75% silice et 25% silicium (Spectre rouge)

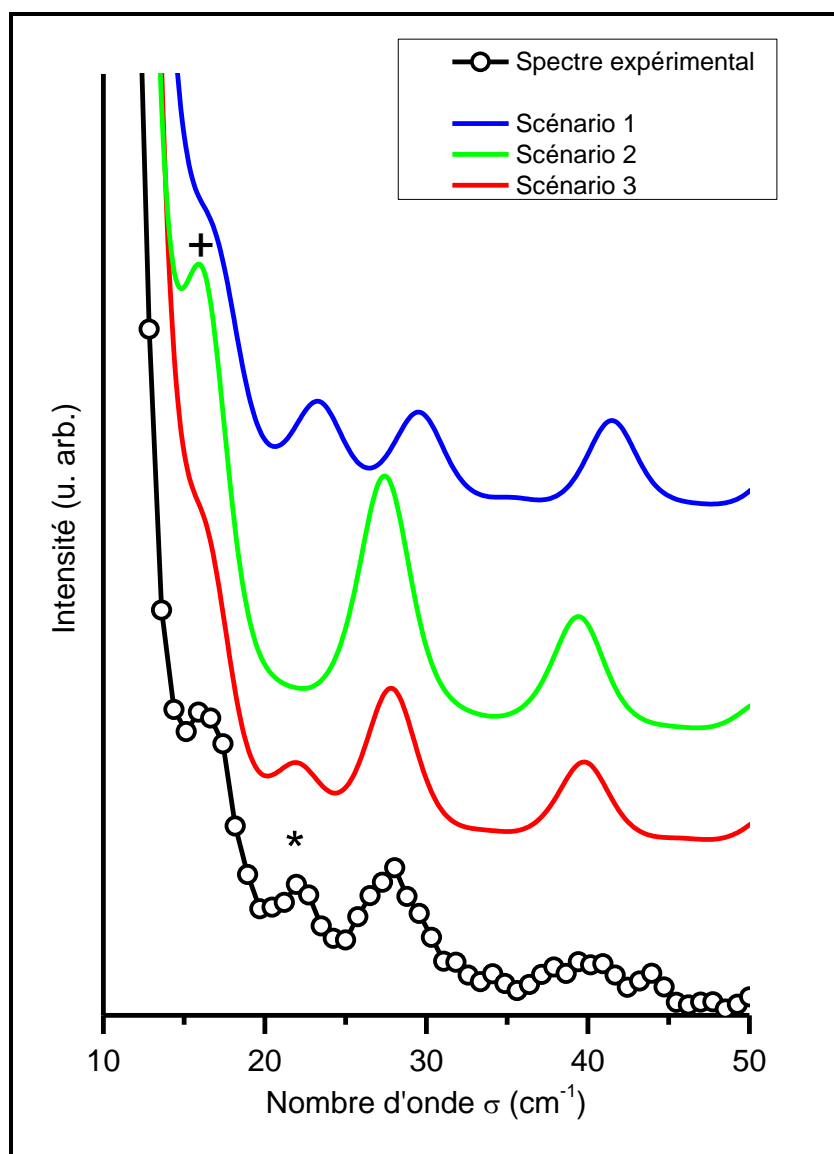


Figure III-11 : Spectre expérimental RB de l'échantillon ayant une couche d'alumine de 2nm d'épaisseur (symboles noirs reliés), et spectres calculés pour différents scénarios (traits pleins)

La comparaison systématique entre le spectre expérimental et celui calculé selon le scénario 1 montre l'invalidité de cette hypothèse. Un désaccord en position des pics ainsi qu'en forme globale du spectre existe. Par contre, un bon accord en position des pics existe pour le scénario 2. Néanmoins le pic marqué par (\*) n'apparaît pas en simulation. Finalement le scénario 3 fait apparaître ce pic marqué avec (+) qui est présent dans le spectre expérimental.

Il ne semble pas tout à fait raisonnable de chercher sur la seule base des mesures RB à la fois la vitesse  $v_{s,Al_2O_3}$  et la composition chimique de la CI. Ceci nous montre toutefois que nous avons là une sensibilité à la composition chimique à l'échelle vraiment nanométrique. Pour approfondir cette question dans l'étude des couches présentée ici, il aurait été intéressant de réaliser des mesures EELS avec une résolution sub-nanométrique.

### III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier des couches d'alumine présentes à la surface d'une couche mince SOI et en particulier de mesurer la vitesse du son dans ces couches. Pour étudier ces couches d'alumine n'ayant pas de signal RB significatif, nous avons utilisé la diffusion RB générée dans la fine couche de SOI. Cette dernière est intégrée dans un empilement ayant des cavités acoustiques et optiques marquées. La MET a joué un rôle essentiel dans l'exploration de la nature chimique des couches et la détermination de leurs épaisseurs nécessaires pour la comparaison expérience-simulation. Elle a permis de focaliser l'analyse sur la vitesse du son de l'alumine.

En particulier, nous avons été en mesure de montrer l'existence d'une couche interfaciale en silice de 1.5 nm d'épaisseur à l'interface entre le SOI et l' $Al_2O_3$  et de mesurer une vitesse du son longitudinale de 8000 m/s indépendante de l'épaisseur des couches d'alumine comprise entre 2 et 30 nm.









# Chapitre IV Structure de l'oxyde natif de Ge et cinétique de l'oxydation

---

## IV.1 Objectif

Le germanium (Ge) a été le matériau utilisé dans le premier transistor construit par John Bardeen, William B. Shockley et Walter H. Brattain en Décembre 1947. L'invention du transistor à base de germanium a été l'un des événements les plus importants dans le développement de la technologie moderne. Pour ce travail, Shockley, Bardeen et Brattain ont reçu le prix Nobel de physique en 1956 [Shoc\_64].

Environ une douzaine d'années plus tard, le circuit intégré a été inventé indépendamment par Jack Kilby qui utilisa le Ge et par Robert Noyce qui utilisa le Si. Kilby reçut le prix Nobel de Physique en 2000 pour cela (Noyce décéda en 1990). Le Ge a été le matériau prédominant pour les dispositifs pendant les années 50 et le début des années 60 mais il fut largement remplacé par le Si dans les années 60. Il y a plusieurs raisons à cela mais la formation naturelle d'un oxyde de grande qualité dans le cas du Si ( $\text{SiO}_2$ ) comparée aux oxydes solubles dans l'eau dans le cas du Ge ( $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) et à la difficulté que cela implique pour les performances des dispositifs et leur intégration est la raison majeure [Brun\_07].

L'amélioration continue des performances des circuits intégrés a ensuite été réalisée en réduisant la taille de l'élément de base (miniaturisant), le transistor MOS. Depuis les années 2000, la taille des transistors approchant quelques dizaines de nanomètres impose une épaisseur nanométrique à l'oxyde de grille ( $\text{SiO}_2$ ) qui ne peut plus empêcher le passage de courants tunnels. Il a donc été nécessaire de remplacer la silice par un matériau à plus forte permittivité (high-k). Parallèlement, les progrès technologiques ont imposé de trouver des substrats semi-conducteurs plus performants notamment en termes de mobilité. L'application de contrainte au Si est une option, l'utilisation d'un semi-conducteur intrinsèquement plus performant est une autre voie. Le Ge est donc redevenu un candidat potentiel à cause de la mobilité des porteurs plus élevée que celle du Si, notamment pour les trous ( $\times 4$ ) [Kama\_08]. Après des années d'efforts, certains travaux ont démontré qu'une interface de bonne qualité peut être obtenue avec différents oxydes ( $\text{GeON}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Le problème aujourd'hui est de pouvoir obtenir des épaisseurs équivalentes d'oxydes de grille comparable à celles obtenues pour le Si tout en maintenant une mobilité élevée des porteurs. Cette étape passe à nouveau par la maîtrise de l'interface entre le Ge et l'oxyde de grille notamment en utilisant des couches de transition  $\text{GeO}_x$  [Pill\_11].

Notre objectif est de démontrer que notre approche de sonde intégrée est pertinente pour aborder la problématique de l'interface Ge/oxyde

Ce chapitre a pour but d'étudier l'oxyde natif de germanium par spectroscopie Raman-Brillouin. Nous l'abordons par une présentation du système étudié, puis d'une comparaison entre les deux systèmes Ge/InGaAs/GaAs et Si/SiO<sub>2</sub>/Si. Dans la suite, l'oxyde natif de Ge formé à l'air ambiant sera étudié et les effets du traitement de la surface de Ge par eau déionisée et/ou par HF seront étudiés.

## IV.2 Système d'intérêt

### IV.2.1 Présentation du système

La Figure IV-1 illustre le système qui sera étudié tout au long de ce chapitre : une couche mince de germanium supportée par un double substrat en In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As / GaAs avec une couche ultra-mince d'oxyde natif à la surface du Ge. C'est la couche mince de Ge qui joue le rôle de sonde intégrée. Elle va sonder une couche au dessus, l'oxyde natif qui, dans la suite, sera nommé Ox. C'est la couche d'intérêt.

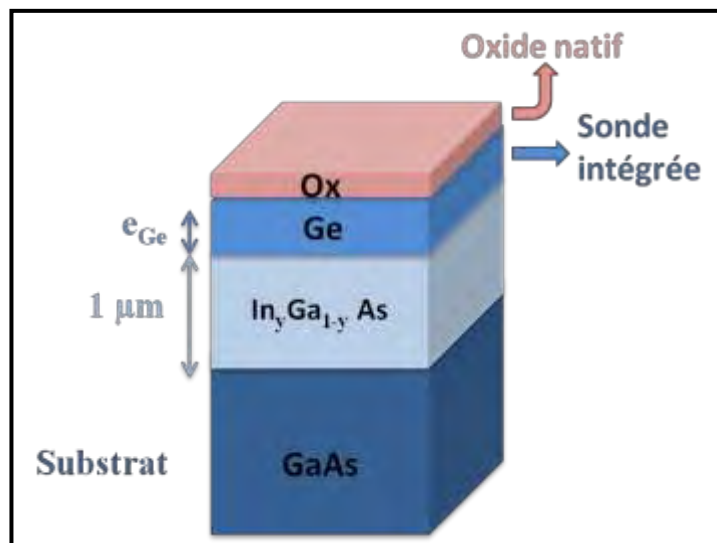


Figure IV-1 : Présentation du système en Ox/Ge/ In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As/ GaAs Substrat .

Durant nos travaux, deux échantillons ayant des épaisseurs différentes de la couche de Ge sont étudiés. Le double substrat est toujours le même : une couche en In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As de 1 µm d'épaisseur supportée par un substrat GaAs (001) tel que y est la composition de la couche In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As en indium (In).

Les paramètres acoustiques (densités et vitesses du son) et optiques (indices optiques) que nous avons utilisés pour la simulation correspondent aux matériaux massifs. Ils sont groupés dans le Tableau 2 de l'annexe.

## IV.2.2 Elaboration des échantillons

Les échantillons ont été élaborés en deux étapes principales [Bolk\_11]:

- *la première étape* : Les couches  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  / GaAs ont été préparées par épitaxie en jet moléculaire MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), une technique destinée à élaborer des semi-conducteurs composés III-V.

La croissance de la couche d'InGaAs a été effectuée à une température de substrat de 450°C avec une vitesse de 0,3 nm/s. Son épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  permet d'assurer la relaxation des contraintes du désaccord des paramètres de maille. Ensuite la température a été ramenée à l'ambiante et une couche en arsenic (As) a été déposée afin d'empêcher la contamination de surface du substrat au cours de l'exposition à l'air.

- *la deuxième étape* : Le transfert du substrat vers une chambre technologique pour la croissance du Ge a été fait par l'intermédiaire de l'air. Dans un premier temps, le substrat a été chauffé à 300°C de sorte que la couche de protection en As ainsi que les oxydes et les gaz adsorbés ont été sublimés. Ensuite le substrat a été chauffé à 400°C. Un diagramme de diffraction d'électrons a été observé dans le but de vérifier que la surface du substrat est structurellement parfaite lors du recuit. Pour la croissance épitaxiale de la couche de Ge, le substrat artificiel a été refroidi à 350°C. Une couche de Ge et selon l'épaisseur envisagée, a été déposée par jet moléculaire.

Ces échantillons ont été élaborés dans « Rzhanov Institute of Semi-conductor Physics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences » et fournis par N. N. Ovsyuk (V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk Russia).

Le Tableau IV-1 regroupe les paramètres caractéristiques envisagés pour chaque échantillon :

Echantillon	$e_{Ge}$	$\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$		GaAs
		$e_{\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}}$	y	
Premier	31 nm	1000 nm	0,12	Substrat
Second	29 nm	1000 nm	0,14	Substrat

Tableau IV-1: Paramètres de chacun des deux échantillons

### IV.2.3 Choix de la longueur d'onde excitatrice

Les expériences RB ont été réalisées à une température ambiante à l'aide du spectromètre T64000 muni d'un laser Krypton. Des mesures ont été effectuées en balayant toutes les longueurs d'onde disponibles dans le spectre visible. La Figure IV-2 illustre les spectres expérimentaux obtenus pour le premier échantillon ayant la structure nominale  $e_{Ge} = 31 \text{ nm} / e_{In_{0.12}Ga_{0.88}As} = 1 \mu\text{m}$  supportée par le substrat GaAs tel que  $\lambda_i$  varie du violet (413.1 nm) au rouge (647.1 nm) en passant par différentes couleurs du spectre visible.

Comme le montre la Figure IV-2, la réponse du système est la plus importante pour les longueurs d'onde 520 nm, 530 nm et 568.2 nm. Alors qu'elle est faible pour  $\lambda_i = 482.5 \text{ nm}$  et 476.2 nm et éteinte pour les longueurs d'onde 413 nm et 647.1 nm. Ce comportement est caractéristique d'une résonance RB. En effet la longueur d'onde  $\lambda_i = 568.2 \text{ nm}$  nous place à proximité de la transition directe  $E_1$  du germanium. La couche de Ge est alors excitée en résonance ce qui lui confère une forte réponse photoélastique. Pour tous les autres matériaux constituant l'empilement, l'excitation est hors résonance. Comparé à la couche de Ge, on s'attend à des contributions intrinsèques moins fortes pour les couches de  $In_{0.12}Ga_{0.88}As$  et de GaAs qui sont elles excités hors résonance.

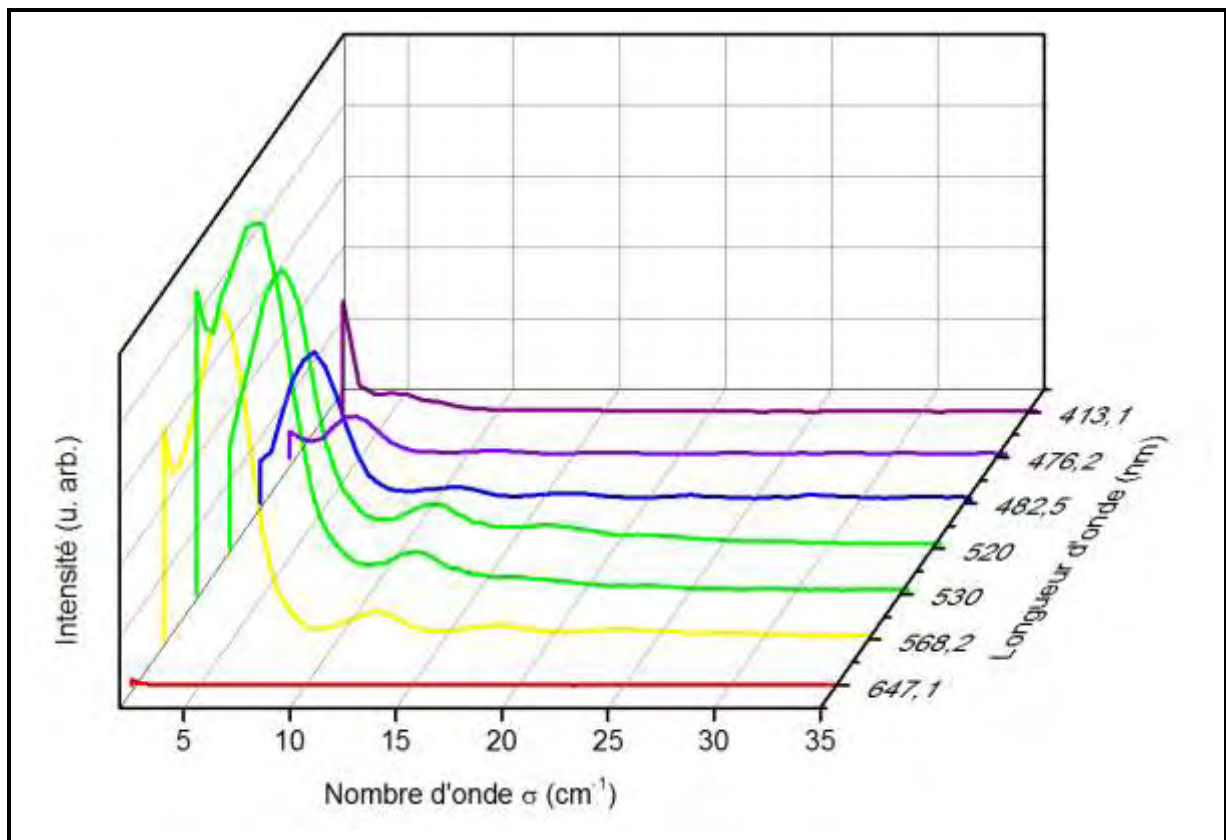


Figure IV-2 : Spectres expérimentaux pour l'échantillon ayant  $e_{Ge} = 31 \text{ nm}$  pour différentes longueurs d'ondes incidentes du spectre visible.

Par ailleurs, nous avons déjà montré que la réponse RB dépend fortement de l'épaisseur des couches. Nous l'illustrons ici dans la Figure IV-3 où nous avons isolé de façon artificielle les réponses des trois couches constituant l'empilement. Pour cela, nous avons à chaque fois, attribué à la couche qui répond une constante photoélastique égale à 1 et annulé celles des deux autres matériaux. C'est un choix arbitraire qui ne prend pas en compte les effets résonants (évoqués ci-dessus) mais suffit à illustrer l'effet de l'épaisseur sur la réponse spectrale.

La réponse du GaAs correspond évidemment au spectre caractéristique d'un substrat, avec un pic centré en  $2.2 \text{ cm}^{-1}$ . Avec son épaisseur de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , la couche  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$  s'apparente à un substrat : sa réponse est dominée par un pic centré en  $2.3 \text{ cm}^{-1}$ . La réponse du Ge présente les modulations caractéristiques des spectres RB de fines couches évoqués dans les chapitres précédents. Le spectre s'étend aux grands nombres d'onde. D'un point de vue expérimental nous n'aborderons pas la gamme spectrale inférieure à  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Au-delà, la réponse sera associée à la couche de Ge.

Au final, d'un point de vue spectral, nous nous intéresserons à la réponse de la couche de Ge. Nous nous concentrons donc sur le signal RB provenant de la couche de Ge. Par conséquent, dans les calculs, nous supposons que l'effet photoélastique se produit seulement dans la couche de Ge. Nous définissons donc un profil photoélastique  $p(z)$  avec une valeur constante dans la couche de Ge ( $p_{\text{Ge}} = 1$ ) et zéro ailleurs.

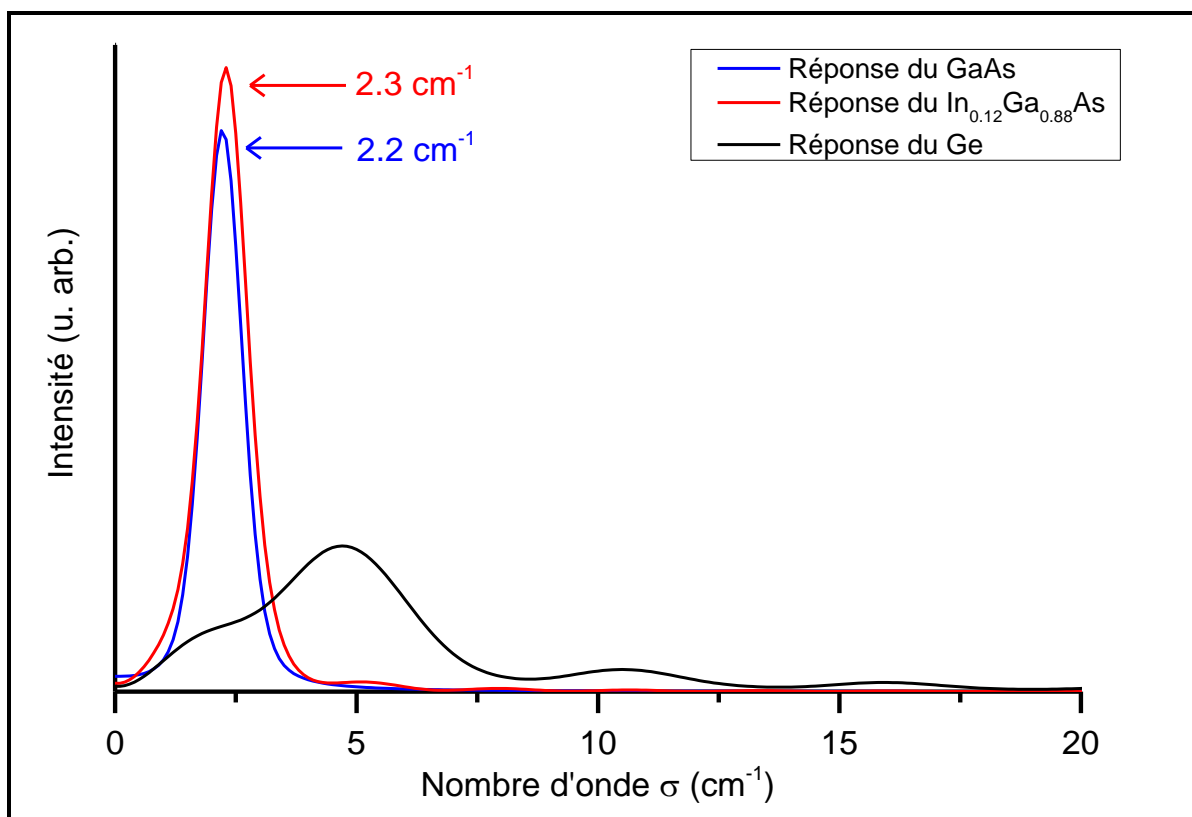


Figure IV-3 : Spectres RB calculés pour mettre en évidence la réponse de la couche Ge, InGaAs ou du substrat GaAs dans la structure  $e_{\text{Ge}} = 31 \text{ nm} / e_{\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}} = 1000 \text{ nm} / \text{GaAs Substrat}$  avec  $\lambda_i = 568.2 \text{ nm}$ .

### IV.3 Comparaison: Silicium et Germanium

De nos études précédentes sur des membranes et des couches supportées en silicium, nous savons que la réponse RB résulte d'une interaction complexe entre la cavité acoustique, la cavité optique, et le paramètre photoélastique [Groe\_08, Lou\_10].

Dans ce chapitre nous sommes intéressés par l'étude d'un empilement en couche de germanium supportée par un double substrat  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  /GaAs. Cet empilement a la particularité de ne pas avoir de cavités acoustique et optique marquées. Il est alors intéressant de le comparer au système SOI introduit dans le chapitre précédent.

La Figure IV-4 illustre les schémas de ces deux systèmes d'intérêt ainsi que les épaisseurs utilisées dans le calcul. Les longueurs d'onde incidente sont adaptées pour chacun des systèmes de sorte que les couches minces de Ge et de Si jouent le rôle de la couche sonde dans les systèmes Ge et SOI respectivement. Soit  $\lambda_i = 568.2$  nm pour exciter le système Ge et  $\lambda_i = 413.1$  nm pour le SOI.

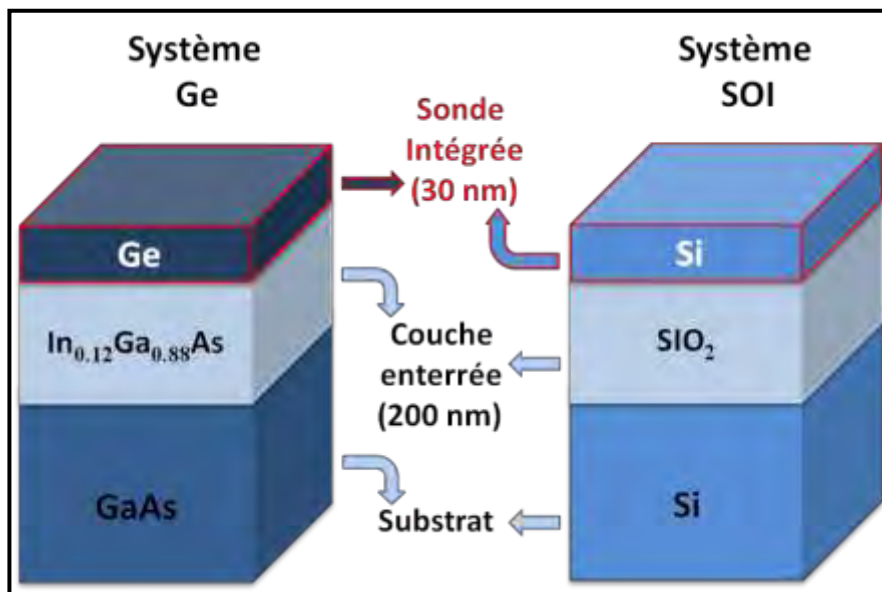


Figure IV-4 : Schémas des deux systèmes d'intérêt : Ge et SOI.

Le Tableau IV-2 regroupe les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux constituant chacun des deux systèmes. Nous nous intéressons surtout aux indices optiques et aux impédances acoustiques parce qu'ils déterminent les interfaces des cavités optiques et acoustiques respectivement. Dans la suite, le cas de chacune des deux cavités sera détaillé indépendamment.

Système Ge	Paramètres Système Ge		Paramètres Système SOI		Système SOI
	Z ( $10^6$ Pa.s/m)	N ( $\lambda_i = 568.2$ nm)	N ( $\lambda_i = 413.1$ nm)	Z ( $10^6$ Pa.s/m)	
Ge	25,603	5.342 + i 2.005	5.22 + i 0.269	19,625	Si
In <sub>0.12</sub> Ga <sub>0.88</sub> As	25,850	4.026 + i 0.332	1.46	13,134	SiO <sub>2</sub>
GaAs	26,866	4.005 + i 0.268	5.22 + i 0.269	19,625	Si

Tableau IV-2 : Paramètres des matériaux constituant les deux systèmes Ge et SOI

### IV.3.1 Cavités

#### a. *La cavité acoustique :*

Afin de comparer l'état des cavités acoustiques des deux systèmes, les paramètres structuraux sont fixés. Les épaisseurs des couches sont choisies pareilles pour les deux systèmes comme le montre la Figure IV-4. La Figure IV-5(a) illustre les spectres acoustiques calculés dans les couches Ge et Si. Ces courbes correspondent aux spectres acoustiques multipliés par  $\sqrt{\omega}$  afin de rendre la figure plus visible.

La différence importante entre les amplitudes des deux courbes est claire. La modulation de l'amplitude de vibration dans la couche de Si est environ 20 fois plus importante que celle dans la couche de Ge.

En effet, le système SOI se caractérise par la présence des cavités acoustiques importantes aux interfaces SOI/BOX et BOX/Substrat tel que les désaccords acoustiques (Eq. II-13) sont de  $\delta Z(SOI / BOX) \approx 1.5$  et  $\delta Z(BOX / Substrat) \approx 0.6$ .

Alors que pour le système de Ge, aux interfaces Ge/In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>As et In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>As/GaAs, les désaccords acoustiques sont  $\delta Z(Ge / In_{0.12}Ga_{0.88}As) = 0.99$  et  $\delta Z(In_{0.12}Ga_{0.88}As / GaAs) = 0.96$ . Ces impédances acoustiques diffèrent par moins que 1%. Donc, nous pouvons dire que dans ce système, les matériaux sont presque acoustiquement adaptés. Par conséquent les interfaces ne forment pas des cavités acoustiques efficaces.



Pour ces deux systèmes en couches supportées, l'amplitude de vibration présente des modulations périodiques. On identifie deux modulations: une lente ( $\Delta\sigma_1 = 4.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\sigma_1' = 2.7 \text{ cm}^{-1}$ ) et une rapide ( $\Delta\sigma_2 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\sigma_2' = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) dans les couches Si et Ge respectivement.

Afin d'identifier les périodes de ces modulations, les transformées de Fourier de ces spectres acoustiques sont calculées et présentées dans la Figure IV-5(b). En effet, le traitement par transformée de Fourier met en évidence toutes les fréquences présentes et par la suite nous pouvons les associer aux périodes des modulations dans les spectres acoustiques correspondants.

A chaque couche d'épaisseur  $e$  nous avons associé une fréquence acoustique donnée par l'équation (Eq. II-19). Dans le cas d'une structure comportant deux couches supportées par un substrat, nous avons vu dans le chapitre II que dans la couche supérieure, celle à la surface, les amplitudes de vibration présentent des résonances (Figure IV-5) qui se caractérisent par deux fréquences notées  $F_1$  et  $F_2$ . Calculons ces fréquences pour Si sur  $\text{SiO}_2$ , d'une part, et Ge sur  $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}$  d'autre part, tel que  $e_{\text{Si}} = e_{\text{Ge}} = 30 \text{ nm}$  et  $e_{\text{SiO}_2} = e_{\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}} = 200 \text{ nm}$ . On a alors :

- Pour le système SOI :

$$\begin{cases} F_{\text{Si}} = 0.21 \text{ cm} \\ F_{\text{SiO}_2} = 2.01 \text{ cm} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} F_{\text{Si}} = F_1 \Leftrightarrow \Delta\sigma_1 = \frac{1}{F_1} = 4.76 \text{ cm}^{-1} \\ F_{\text{Si}} + F_{\text{SiO}_2} = F_2 \Leftrightarrow \Delta\sigma_2 = \frac{1}{F_2} = 0.45 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

- Pour le système Ge :

$$\begin{cases} F_{\text{Ge}} = 0.37 \text{ cm} \\ F_{\text{InGaAs}} = 2.48 \text{ cm} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} F_{\text{Ge}} = F_1' \Leftrightarrow \Delta\sigma_1' = \frac{1}{F_1'} = 2.7 \text{ cm}^{-1} \\ F_{\text{Ge}} + F_{\text{InGaAs}} = F_2' \Leftrightarrow \Delta\sigma_2' = \frac{1}{F_2'} = 0.35 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

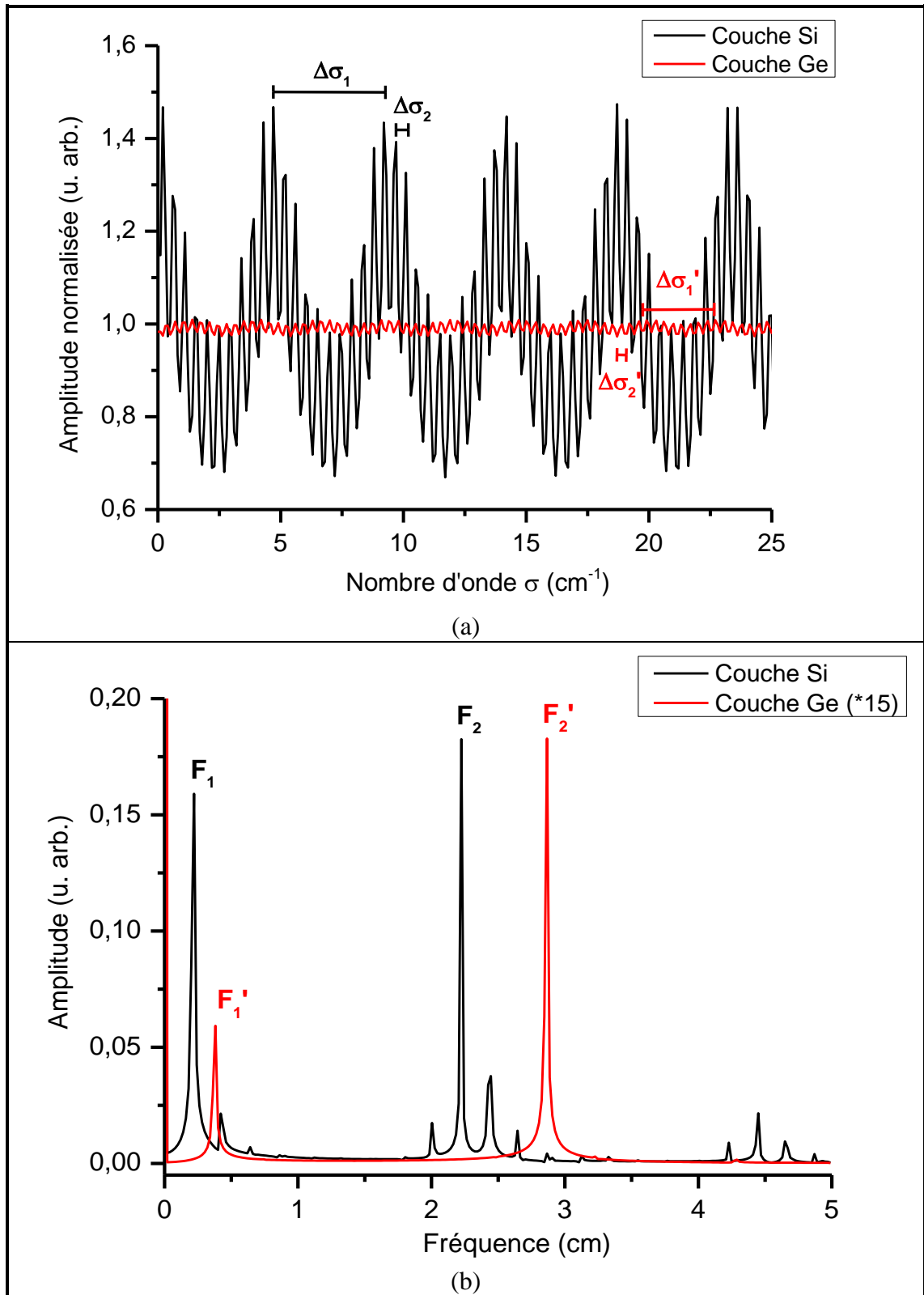


Figure IV-5 : (a) Amplitudes de vibration du champ de déplacement normalisées ( $\sqrt{\sigma} \times |u(\sigma)|$ ) dans la couche Si pour le système SOI (noir) et dans la couche Ge pour le système Ge (rouge). (b) FFT des amplitudes de vibration dans les deux cas de système.

Ces valeurs se comparent bien aux valeurs expérimentales. Nous pouvons alors conclure que les modulations lentes dans les spectres acoustiques dépendent de l'épaisseur et la vitesse du son de la couche qui répond (Si ou Ge). Tandis que les modulations rapides dépendent des paramètres de la couche qui répond et de ceux de la couche en-dessous.

L'importance des effets de cavité acoustique se reflète également dans la façon dont l'amplitude de variation varie avec le nombre d'onde. Pour le SOI, la cavité est importante l'amplitude de vibration présente des résonances marquées (Figure IV-5.a). A l'inverse l'amplitude dans la couche de Ge est quasi-constante. Elle est similaire à ce que l'on obtiendrait dans un cristal massif : du point de vue acoustique, les interfaces sont quasi-inexistantes. Ceci conduit à des situations très différentes dans le spectre de Fourier de l'amplitude de vibration (Figure IV-5.b). En toute logique le poids des composantes  $F_1'$  et  $F_2'$  est faible (le spectre est multiplié par 15). Le spectre de Fourier de la couche de Si présente en plus des deux pics intenses associés à  $F_1$  et  $F_2$ , plusieurs pics secondaires qui correspondent à des combinaisons et des multiples de  $F_{Si}$  et  $F_{SiO_2}$ . Le désaccord acoustique important implique que les réflexions multiples contribuent de façon significative à l'effet de cavité acoustique.

#### b. *La cavité optique :*

La cavité optique est définie par le désaccord entre les indices optiques  $\Delta N$  des couches qui est donné par ((Eq. II-14). Calculons  $\Delta N$  pour les deux systèmes :

- système SOI :  $|\Delta N(\text{Si}/\text{SiO}_2)| = 3.76$
- système Ge :  $\Delta N(\text{Ge}/\text{InGaAs}) = 1.3$  et  $\Delta N(\text{InGaAs}/\text{GaAs}) = 0.02$

Ce qui montre que :

- dans le Système SOI, deux interfaces optiques Si/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/substrat existent.
- dans le système Ge, une interface optique existe entre Ge/InGaAs mais reste faible par rapport à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Et la deuxième interface InGaAs/GaAs est presque absente et les réflexions des ondes électromagnétiques peuvent y être négligées.

En effet, la cavité optique dans le système SOI joue un rôle primordial dans la réponse du système. Le spectre RB dépend fortement de l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> (BOX.) L'intensité des pics varie avec les changements de  $e_{SiO_2}$  tandis que leurs positions sont presque invariantes [Groe\_08].

Les indices optiques dans le système Ge étant assez similaires, les effets de la cavité optique dans la diffusion RB sont faibles.

Notons que le Ge absorbe la lumière beaucoup plus que le Si. L'inverse du coefficient d'absorption est pour  $\lambda_i = 568.2$  nm de 22.7 nm dans le Ge alors que dans le Si, il est de 122.3

nm pour  $\lambda_i = 413.1$  nm [Aspn\_83]. Ainsi la lumière pénètre beaucoup plus dans le système SOI que le Ge.

### **IV.3.2 Spectres Raman-Brillouin**

Après avoir détaillé les cavités acoustiques et optiques dans les deux systèmes, nous allons calculer les spectres RB et les relier aux effets des cavités. De ce qui était déjà présenté, nous déduisons que le système SOI se caractérise par une présence importante des cavités optique et acoustique, tandis que dans le système Ge, ces cavités sont faibles. Ceci facilite considérablement l'analyse des données expérimentales pour le système Ge. La Figure IV-6 illustre pour chacun des deux systèmes, deux spectres :

- spectre calculé selon la formulation générale du modèle photoélastique (Eq. I-13) ;
- spectre calculé selon la formulation simplifiée du modèle photoélastique (Eq. II-3).

Rappelons que la différence entre ces formulations réside dans la prise en compte ou non de la présence des cavités optiques dans un système.

La comparaison entre les spectres issus des deux formulations montre que pour le système Ge, le spectre RB peut être reproduit par la formulation simplifiée tandis que ce n'est pas le cas pour le système SOI.

Par ailleurs en ce qui concerne le spectre acoustique (voir les inserts) : l'écart entre les pics du spectre acoustique du Ge est  $\Delta\sigma_1'$  et dans le spectre RB, il est  $2*\Delta\sigma_1'$ . Nous avons vérifié que cette faible cavité optique qui existe entre le Ge et l'InGaAs est négligeable.

Pour le système SOI, alors que l'écart entre les pics du spectre acoustique du Si est  $\Delta\sigma_1$ , l'écart entre les pics principaux du spectre RB est de  $2*\Delta\sigma_1$  et en plus d'autres pics apparaissent à un écart de  $\Delta\sigma_1$ . Nous ne pouvons pas alors négliger la cavité optique que forme le Si avec le SiO<sub>2</sub>. Elle est très importante et selon les épaisseurs des couches, des pics supplémentaires apparaissent ou non [Lou\_09].

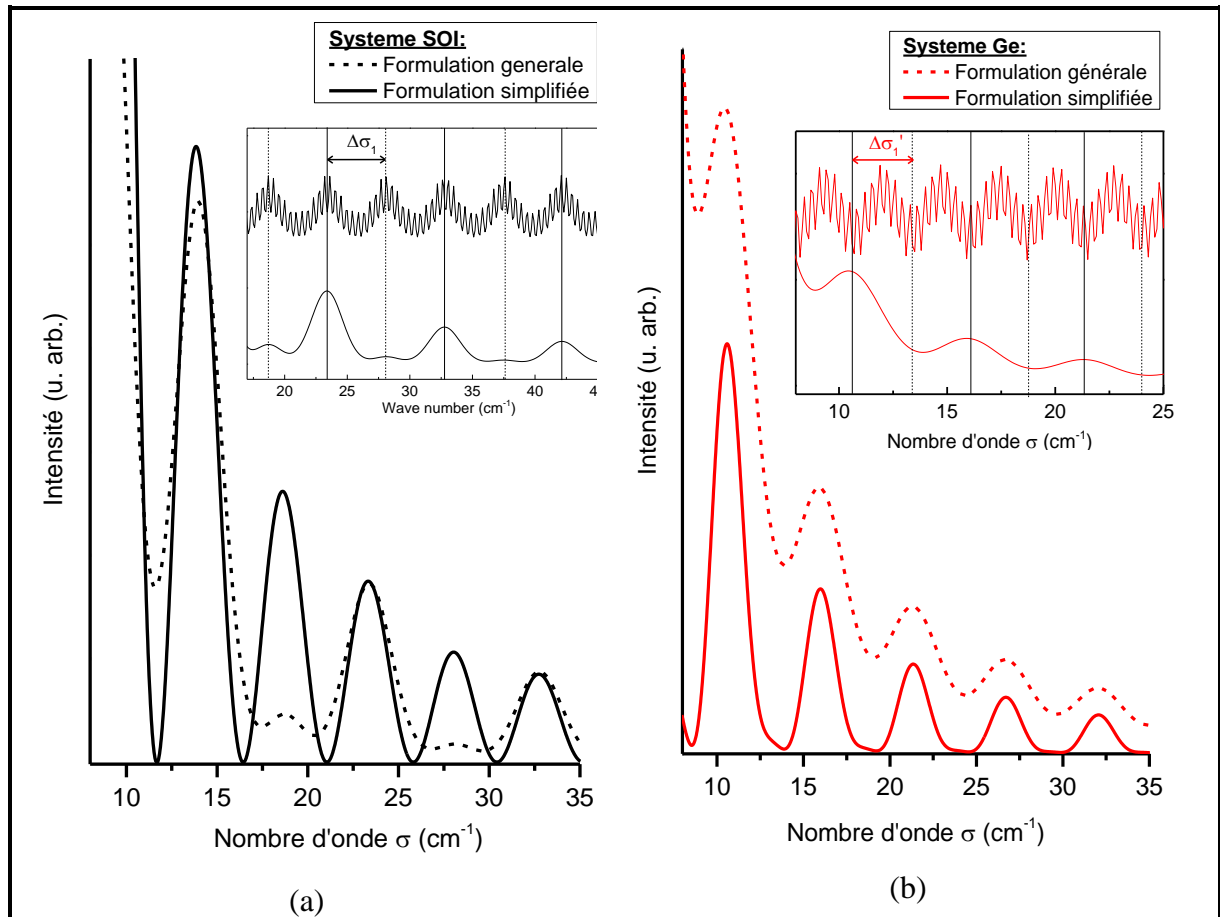


Figure IV-6 : Spectres calculés selon la formulation générale (traits pleins) et simplifiée (tirets) pour les deux systèmes (a) SOI en noir et (b) Ge en rouge. En insert, les spectres RB calculés selon la formulation générale comparés avec les spectres acoustiques pour chacun des systèmes.

*Nous déduisons alors que le système Ge est un système plus simple que le SOI. En absence d'oxyde natif, ce sont les paramètres de la couche de Ge qui déterminent la réponse du système indépendamment de l'épaisseur de la couche en dessous (InGaAs) contrairement au SOI où l'épaisseur du SiO<sub>2</sub> est un critère très important. Ainsi, l'absence des cavités rendra plus facile l'étude structurale de l'oxyde natif de Ge.*

#### IV.4 Oxyde natif

En fonction des conditions et de l'environnement, l'oxyde de germanium formé en surface est constitué d'un mélange de monoxyde principalement (GeO) et de dioxyde (GeO<sub>2</sub>) [Prab\_95, Tabe\_99.a-b]. L'oxyde de germanium est connu pour être plus complexe et moins stable que l'oxyde de silicium.

Des études expérimentales de la décomposition thermique des oxydes à la surface de Si(100) et Ge(100) ont montré que le recuit provoque la transformation de SiO en SiO<sub>2</sub>. En revanche, l'oxyde GeO<sub>2</sub> se décompose en GeO qui désorbe sous forme gazeuse à ~425°C

[Prab\_00.a-b]. Il a également été rapporté qu'une désorption thermique de l'oxyde de Ge et une ré-oxydation auront lieu successivement, ce qui entraîne une consommation de germanium de la surface [Oh\_04]. En outre, contrairement à la stabilité chimique du SiO<sub>2</sub> qui peut être gravé uniquement par l'acide fluorhydrique (HF), le GeO et le GeO<sub>2</sub> peuvent être dissous à la fois dans une solution d'acide dilué ou alcaline. De surcroît, le GeO<sub>2</sub> peut être dissout sélectivement dans de l'eau chaude [Prab\_95].

Vu les meilleures performances intrinsèques du Ge par rapport au Si, l'intérêt renouvelé pour l'utilisation du Ge dans les dispositifs de la microélectronique nécessite une compréhension de son oxyde natif et une description détaillée des propriétés structurale et électronique de l'interface Ge/ oxyde de Ge.

Les techniques de caractérisation de surface telles que: FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) et XPS (*X-Ray photoelectrons spectroscopy*) sont des outils clés pour y parvenir. Notons que l'XPS est un outil d'analyse standard pour la caractérisation de l'interface semi-conducteur/ oxyde.

En utilisant la FTIR, il a été montré qu'une couche de transition sub-stœchiométrique en GeO<sub>x</sub> se forme au cours de l'oxydation à l'air ambiant, avant la formation du GeO<sub>2</sub> [Park\_08.a]. Des indications complémentaires sur la structure atomique de l'interface Ge/GeO<sub>2</sub> ont été obtenues en comparant les décalages de bande valence déduits des mesures XPS et ceux calculées à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité DFHT (*Density Functional Hybrid Theory*) [Broq\_09-11, Bind\_12].

Cependant, la structure précise à l'échelle atomique de l'interface Ge/oxyde de Ge reste une question ouverte. Nous nous intéressons dans cette partie du chapitre à l'étude de l'oxyde natif à la surface du Ge en se servant de l'échantillon ayant une couche de Ge d'épaisseur nominale de 31 nm (Tableau IV-1).

#### **IV.4.1 Analyse structurale**

Dans le chapitre 2, la haute sensibilité de la réponse RB aux épaisseurs des couches a été mise en évidence. Comme montré dans le paragraphe précédent, les cavités optiques et acoustiques sont très faibles voire négligeables à l'interface Ge/ In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>As. L'épaisseur de la couche In<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>As n'est donc pas un critère important.

Pour les épaisseurs des couches de Ge et d'oxyde de Ge, nous faisons appel à la microscopie électronique en transmission, une technique complémentaire qui permet de fixer  $e_{Ge}$  et par la suite éviter le problème de couple d'épaisseurs  $\{e_{Ox}, e_{Ge}\}$ .

a. *Épaisseur de la couche de Ge:*

A l'aide de l'imagerie en microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM), la structure atomique de notre échantillon est obtenue. L'imagerie a été effectuée sur une section transverse avec le microscope FEI Tecnai F20. Toutes les images ont été calibrées par rapport au Ge(100) cristallin.

Cette imagerie nous donne accès à la phase (cristalline ou amorphe) et à l'épaisseur des couches. Les Figure IV-7 illustre deux images du même échantillon, une à haute résolution (x 490k) et l'autre à un grandissement plus petit (x 145k). Cette dernière donne une vue globale du système et met en évidence la présence d'une couche très fine à la surface du Ge. L'image en haute résolution permet de confirmer l'état cristallin de la couche de Ge. De l'analyse de l'image et en moyennant toutes les mesures effectuées, nous déduisons que  $e_{Ge} = 25.5 \pm 1 \text{ nm}$ . La microscopie nous a permis d'accéder à l'épaisseur réelle de la couche de Ge qui est bien différente de l'épaisseur nominale prévue (31 nm).

En ce qui concerne la couche d'oxyde de Ge mise en évidence dans les deux images, elle est amorphe et plus foncée que la colle. Il est difficile de déterminer son épaisseur avec une bonne précision car sa limite supérieure n'est pas bien définie.

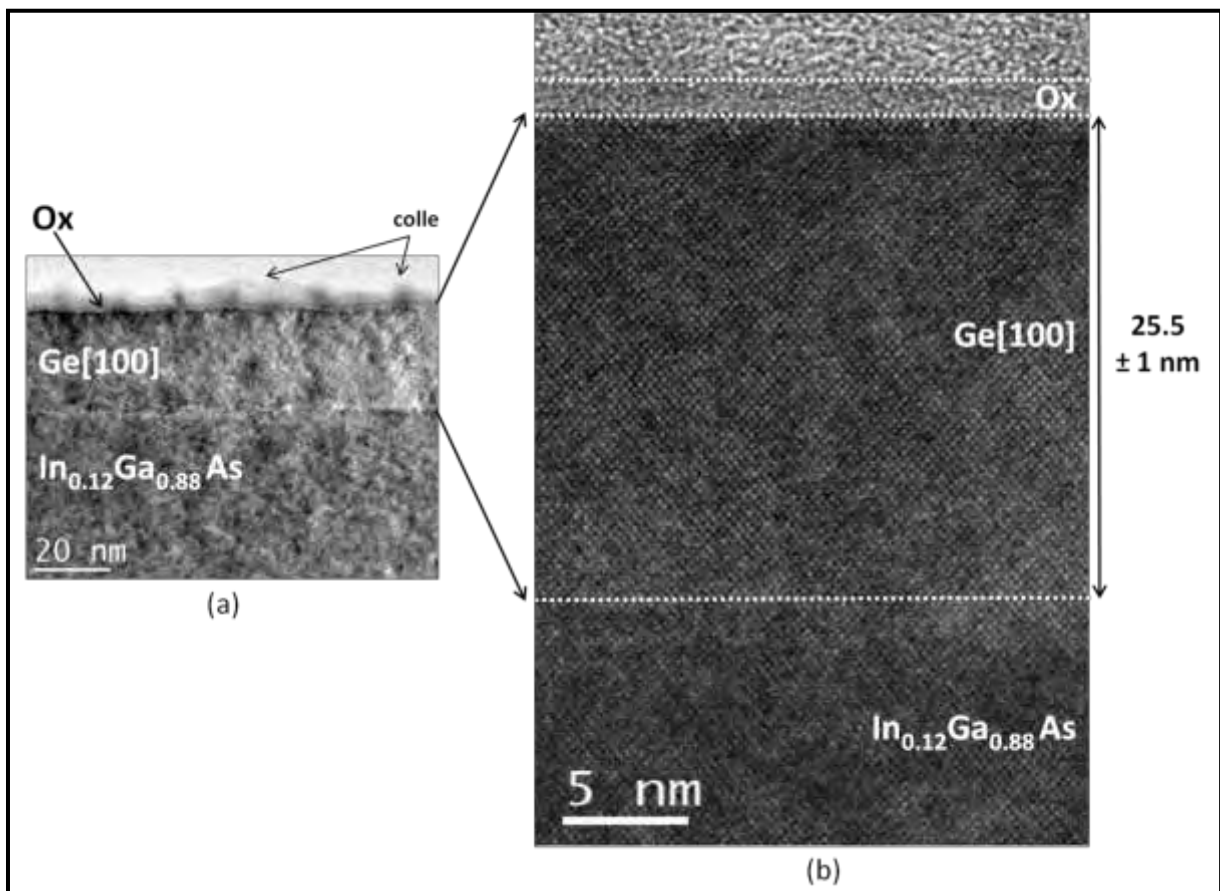


Figure IV-7 : (a) Image TEM (x 71K) et (b) HRTEM (x 400k) pour l'échantillon ayant la structure nominale  $e_{Ox}=? / e_{Ge}=31 \text{ nm} / e_{In_{0.12}Ga_{0.88}As} = 1000 \text{ nm} / GaAs \text{ Substrat}$

b. *Effet de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif:*

La couche de Ge est la source de la diffusion RB dans le système. Ceci nous permet alors d'étudier les caractéristiques de la couche d'oxyde natif située au dessus et n'ayant pas son propre signal RB. Cette couche d'oxyde natif ajoute des cavités optiques et acoustiques au système tel que  $|\Delta N(\text{GeO}_2/\text{Ge}) \approx 3.75|$  et  $\delta Z(\text{GeO}_2/\text{Ge}) \approx 0.54$  respectivement. La formulation générale du modèle photoélastique de la diffusion inélastique de la lumière sera alors utilisée pour calculer les spectres.

Le graphe (a) de la Figure IV-8 représente une série de spectres calculés pour la structure  $e_{\text{Ox}}/e_{\text{Ge}} = 25.5$  nm supportée par le double substrat  $e_{\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}} = 1000$  nm/GaAs. La couche d'oxyde est considérée comme étant du GeO<sub>2</sub> pur. Son épaisseur varie de 0,5 nm à 4 nm avec un incrément de 0,5 nm. Le premier spectre ( $e_{\text{Ox}} = 0$ , en noir épais) est la réponse de la structure sans couche d'oxyde natif. Par ailleurs, le graphe (b) de la même figure illustre la position des pics en fonction de  $e_{\text{Ox}}$ .

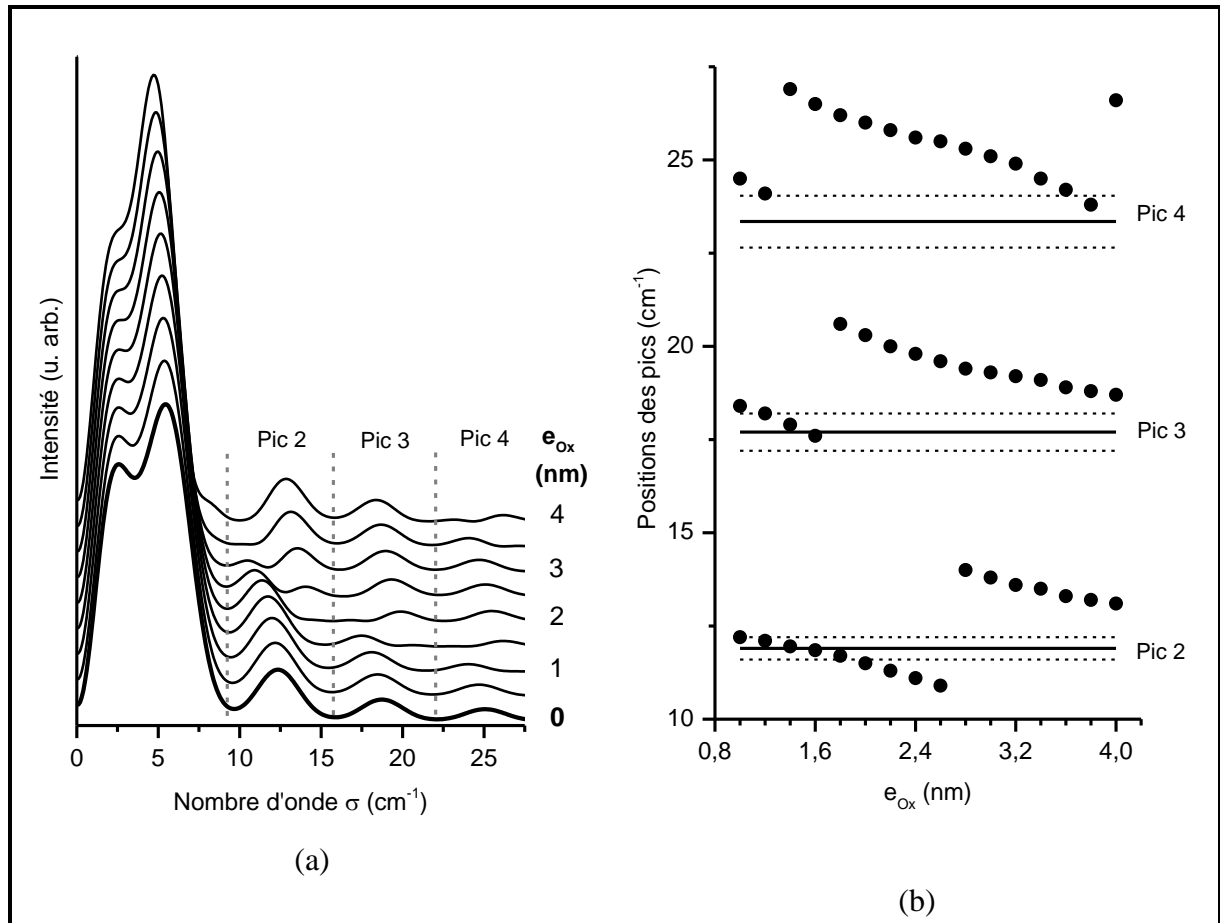


Figure IV-8 : (a) Spectres RB calculés avec  $\lambda_i=568.2$  nm pour la structure  $e_{\text{Ox}}/e_{\text{Ge}} = 25.5$  nm /  $e_{\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}} = 1000$  nm / GaAs Substrat tel que  $e_{\text{Ox}}$  varie de 0 à 4 nm avec un pas de 0.5 nm. (b) Positions des pics des spectres RB calculés (ronds noirs) en fonction de  $e_{\text{Ox}}$  et ceux du spectre RB expérimental (traits pleins) et l'incertitude de mesure (tirets).



Nous remarquons que l'ajout de la couche d'oxyde au-dessus de la couche de Ge modifie sensiblement les spectres RB. En augmentant progressivement  $e_{Ox}$ , quelques pics disparaissent tandis que d'autres apparaissent. Le graphe (b) montre l'évolution des positions des pics avec  $e_{Ox}$ . Il montre également que l'augmentation de  $e_{Ox}$  abaisse les positions des pics.

Cette figure est une preuve de la haute sensibilité de la diffusion RB à la présence et à l'épaisseur de la couche d'oxyde. La dépendance envers  $e_{Ox}$  est principalement due à des effets acoustiques et photoélastiques. Les effets de la cavité optique sont très faibles parce que  $e_{Ox}$  est très petite par rapport à  $\lambda_i$ . En ce qui concerne les conditions aux limites pour les champs de déplacement acoustiques, la surface libre correspond maintenant à la surface d'oxyde supérieure. Par conséquent, par rapport à la couche de Ge, et donc le profil photoélastique  $P(z)$ , les champs de déplacement acoustiques sont progressivement déphasés lorsque l'on augmente  $e_{Ox}$ . Les conditions produisant les maxima dans la réponse de RB changent: les pics apparaissent alors à des nombres d'onde différents. Des effets similaires d'encapsulation sur de la diffusion RB ont été étudiés plus tôt pour les super-réseaux ultra-minces et des couches de boîtes quantiques [Lock\_88, Caza\_04].

#### **IV.4.2 Épaisseur de l'oxyde natif de Ge**

Le spectre RB expérimental est reporté dans la Figure IV-9. Dans la gamme de 7.5-30  $cm^{-1}$ , trois pics sont bien définis.

Le spectre bleu est celui calculé sans couche d'oxyde à la surface avec  $e_{Ge} = 25.5$  nm. Tout comme dans le spectre expérimental, on observe trois pics. Ceux-ci apparaissent toutefois à des fréquences supérieures.

Selon la Figure IV-8, en ajoutant une couche d'oxyde ( $GeO_2$ ) mince à la surface du Ge, la réponse spectrale RB se modifie de manière significative. Notre objectif est de trouver le meilleur accord entre la réponse expérimentale et les spectres calculés. Notre analyse portant sur les positions des pics, une comparaison systématique entre les positions des pics expérimentaux et ceux calculés va nous permettre de trouver le meilleur accord.

La Figure IV-8-b illustre d'une part les positions des pics du spectre expérimental (en traits pleins) ainsi que leurs barres d'erreur (en tirets) et d'autre part, les positions des pics des spectres calculés (ronds noirs) en explorant la gamme d'épaisseur de  $e_{Ox}$  allant de 0.5 nm à 4 nm.

Le meilleur accord avec l'expérience pour les pics 2 et 3 a été trouvé pour  $e_{Ox} = 1.5$  nm. Pour le pic 4, aucun de ces spectres calculés ne montre un bon accord. Le spectre calculé avec

$e_{ox} = 1.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 25.5 \text{ nm}$  est présenté dans la Figure IV-9 en vert. En effet, les deux premiers pics sont bien pris en compte.

Au-dessus de  $20 \text{ cm}^{-1}$ , le calcul n'est toutefois pas satisfaisant. Il est presque plat en comparaison avec le pic 4 expérimental. Les ondes acoustiques ayant des courtes longueurs d'onde  $\lambda_{ac}$  sont très sensibles aux faibles changements aux plus petites échelles.

A  $23 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire à la position du 4<sup>ème</sup> pic expérimental, le phonon acoustique a une longueur d'onde acoustique  $\lambda_{ac} = 7 \text{ nm}$  dans la couche de Ge. Comme  $\lambda_{ac}$  correspond à un changement de phase de  $2\pi$ , une variation de  $0,5 \text{ nm}$  dans l'épaisseur est équivalente à un changement important de la phase de  $0,44 \text{ rad}$ . Cela amène à penser que ces hautes fréquences des ondes acoustiques sont capables de détecter des changements nanométriques voire sub-nanométriques. Ceci nous a motivé à explorer plus le détail, allant au-delà de l'analyse structurale fournie par la HRTEM.

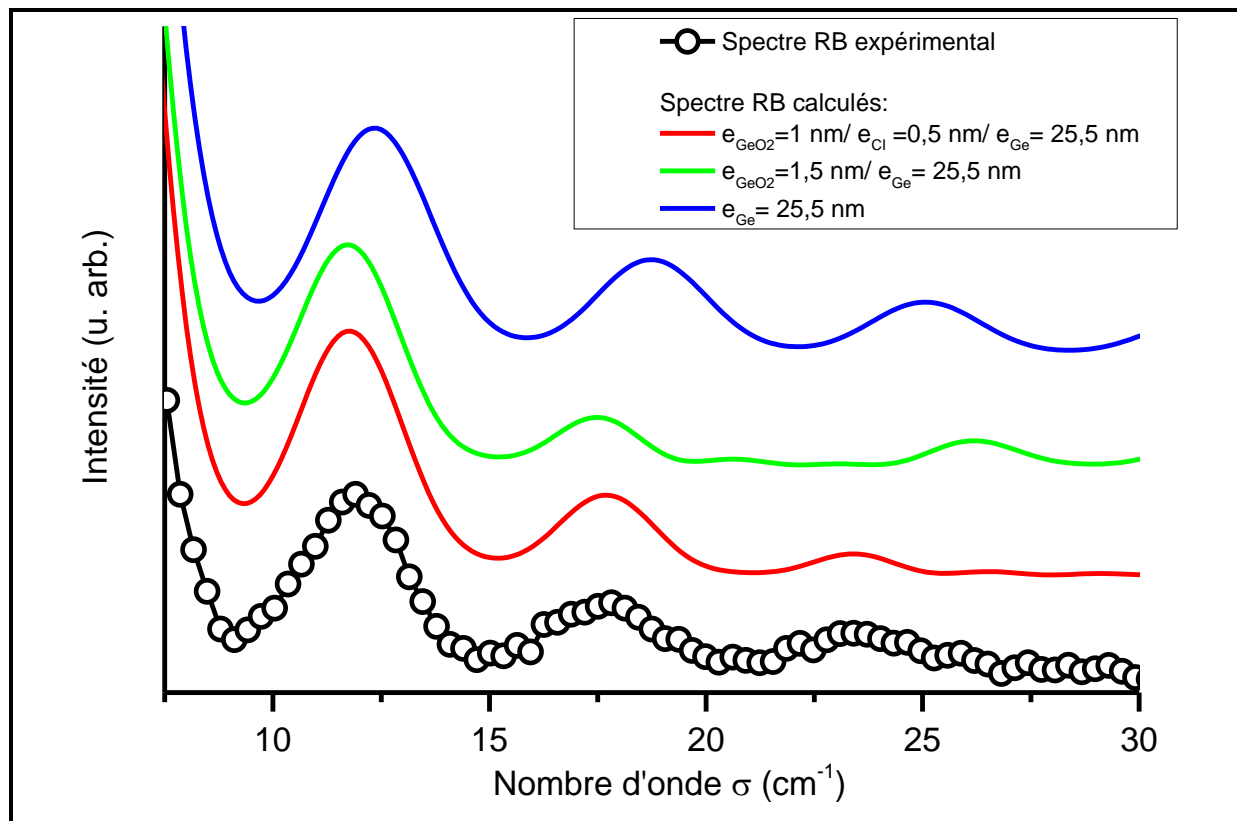


Figure IV-9 : Spectre RB expérimental (ronds noirs) et calculés sans couche d'oxyde (bleu), avec oxyde  $e_{GeO_2} = 1.5 \text{ nm}$  (vert) et avec une IL tel que  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{Cl} = 0.5 \text{ nm}$  (rouge) ;  
 $\lambda_i = 568.2 \text{ nm}$

### IV.4.3 Couche interfaciale

Après avoir considéré plusieurs scénarios, nous avons constaté que le bon accord entre la simulation et l'expérience peut être obtenu en incluant une couche interfaciale (CI) ultramince entre les couches de Ge et GeO<sub>2</sub>. Pour des raisons de simplicité, nous avons interpolé les propriétés de la CI entre celles de GeO<sub>2</sub> et Ge.

La haute sensibilité de la réponse RB à l'épaisseur de CI est mise en évidence dans la Figure IV-10. Au dessus de la CI, nous avons considéré une couche GeO<sub>2</sub> de 1 nm d'épaisseur, toutes les deux supportées par une couche de Ge ayant une épaisseur fixe de 25.5 nm. En présence de la CI et tandis que les positions des deux premiers pics changent très faiblement, des changements importants se produisent à des fréquences plus élevées (vers le pic 4). Le meilleur accord entre expérience et simulation est obtenu pour la structure  $e_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ nm} / e_{\text{CI}} = 0.5 \text{ nm}$ . Le spectre calculé correspondant est le spectre rouge de la Figure IV-9.

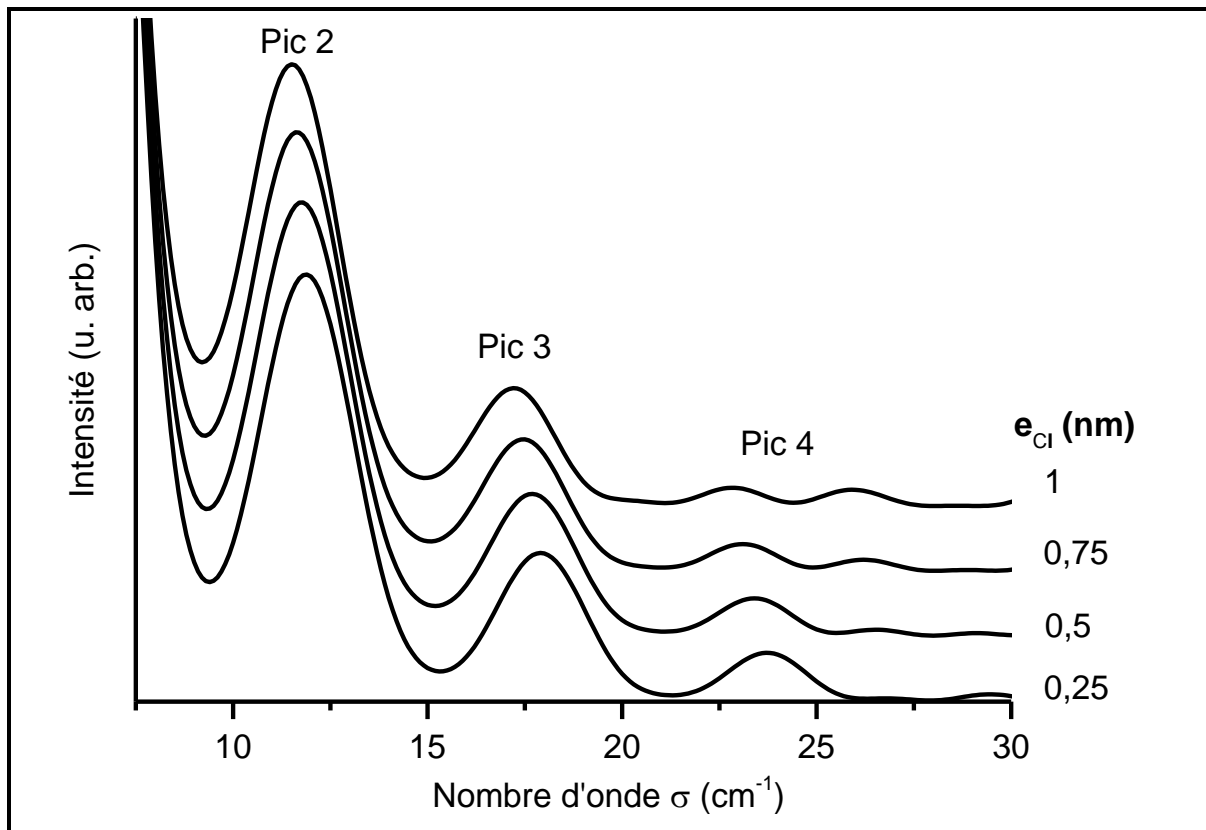


Figure IV-10 : Spectres RB calculés pour la structure  $e_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ nm} / e_{\text{CI}} = ? / e_{\text{Ge}} = 25.5 \text{ nm}$  supportée par le double substrat  $e_{\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{As}} = 1000 \text{ nm} / \text{GaAs}$  tel que  $e_{\text{CI}}$  varie de 0.25 à 1 nm.

Donc, selon les simulations des spectres RB, le spectre expérimental est en accord avec celui qui a la structure suivante: le double substrat InGaAs/GaAs supportant une couche de Ge de 25,5 nm d'épaisseur, 0,5 nm de CI et 1 nm de GeO<sub>2</sub>. La somme de l'épaisseur de CI

et du GeO<sub>2</sub> est égale à 1,5 nm. Ceci est cohérent avec la couche amorphe représentée sur la Figure IV-7.

Il est intéressant de souligner qu'un calcul du décalage des bandes à l'interface Ge/GeO<sub>2</sub> a été proposé en décrivant l'interface par une zone de transition de suboxyde de 0,6 nm région [Broq\_09-11]. L'épaisseur de cette zone de transition est tout à fait comparable à celle de la couche interfaciale ( $e_{CI} = 0.5$  nm) que nous considérons dans nos simulations pour rendre compte de nos expériences.

*En conclusion, la diffusion RB générée dans une mince couche de Ge a été utilisée pour sonder l'oxyde natif de Ge et en plus l'interface Ge/GeO<sub>2</sub>. Comme les phonons acoustiques impliqués dans la diffusion sont sensibles à l'environnement de la couche-sonde (Ge), nous avons réussi à déterminer non seulement l'épaisseur de la couche d'oxyde natif au-dessus du Ge, mais aussi sa structure interne, avec la présence d'une couche interfaciale entre la couche de Ge et de l'oxyde GeO<sub>2</sub>.*

*Ce travail a été publié en 2014 dans Applied Physics Letters, [Yaac\_14].*

## IV.5 Oxyde natif après traitement de la surface du Ge

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'oxyde natif de germanium qui s'est formé à l'air ambiant sans traitement de la surface. Nous avons décrit l'interface Ge/ oxyde de Ge en déterminant l'épaisseur de la couche GeO<sub>2</sub> et en vérifiant la présence d'une couche ultramince de transition entre le Ge et le GeO<sub>2</sub>.

Dans la suite, nous allons étudier l'oxyde qui se forme à l'air ambiant après traitement de la surface de Ge par eau déionisée et/ou par acide fluorhydrique (HF). L'évolution de l'oxydation sera suivie par spectroscopie Raman-Brillouin, la haute sensibilité de la réponse RB aux variations sub-nanométriques dans l'épaisseur des couches ayant été démontrée.

L'oxyde de Ge est soluble dans une solution d'HF diluée, alcaline et même dans l'eau déionisée [Prab\_95].

Prabhakaran *et al.* ont étudié plusieurs processus d'oxydation de la surface de Ge en utilisant à la fois l'XPS et UPS (*X-Ray and Ultraviolet photoelectron spectroscopy*). L'oxydation a été menée dans différentes conditions : in situ et ex situ. L'oxydation in situ a été réalisée en introduisant de l'O<sub>2</sub> ultra pur dans la chambre en UHV (*Ultra high vacuum*). Tandis que l'oxydation ex situ a été réalisée par une variété de méthodes telle que l'exposition de la surface de Ge à l'air, le trempage dans une solution concentrée en HNO<sub>3</sub> ou dans un mélange de H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces deux derniers processus sont appelés « oxydation par voie humide ».

Cette étude approfondie montre que l'oxydation in situ fournit en grande partie du GeO avec d'autres suboxydes. Tandis que l'oxydation chimique par voie humide conduit à la formation d'un mélange de GeO<sub>2</sub> et des suboxydes. Enfin, l'oxydation native dans l'air ambiant produit

un mélange de GeO et surtout de GeO<sub>2</sub>. La plupart des suboxydes de Ge sont thermiquement plus stables que le GeO<sub>2</sub> et ne sont pas solubles dans l'eau [Prab\_95, Prab\_00.b].

Ces résultats ont été confirmés par Zhang *et al.* Un bain dans l'eau a été effectué pour éliminer l'oxyde natif de germanium de 1 à 2 nm d'épaisseur, laissant un film mince en GeO. Il a été vérifié que GeO<sub>2</sub> est la phase dominante dans l'oxyde natif de germanium [Zhan\_93].

Rivillon *et al.* ont aussi examiné l'élimination des oxydes préparés par divers traitements chimiques sur du Ge(100). Les données de l'XPS confirment la présence de GeO et GeO<sub>2</sub> dans l'oxyde natif de Ge [Rivi\_05]. Elles sont en accord avec les données de [Prab\_95] et [Zhan\_93]. Les spectres IR obtenus montrent que le GeO<sub>2</sub> disparaît complètement après le rinçage dans l'eau déionisée alors que le GeO reste en surface [Rivi\_05]. Un rinçage plus long dans l'eau déionisée ne supprime pas le GeO [Rivi\_06].

En utilisant un modèle de couche d'atténuation simple et en supposant que le libre parcours moyen des photoélectrons est de 1.5 nm, l'épaisseur totale de l'oxyde natif est estimée à 1.5 ± 0.5 nm [Rivi\_05].

On trouve dans la littérature de nombreuses études dédiées aux traitements de la surface de Ge par HF. Les effets de la concentration et du temps d'attaque par HF, étant des paramètres très importants, ont été aussi étudiés.

Deegan et Hughes ont vérifié que la méthode la plus efficace pour éliminer la couche d'oxyde natif de la surface est par attaque chimique cyclique en HF dilué à 50% (10 s) / rinçage à l'eau (20 s). Ce cycle est répété 5 fois. Les études en XPS ne rapportent aucune preuve de la présence d'oxyde à la surface de Ge après le traitement en HF [Deeg\_98]. Ces résultats sont confirmés par Rivillon *et al.* Leurs études par FTIR et XPS montrent que l'attaque par une solution en HF diluée à 10% conduit à la suppression complète de l'oxyde de germanium GeO<sub>2</sub> ainsi que de ses suboxydes [Rivi\_05].

Cependant, des expériences similaires réalisées par Bodlaki *et al.* révèlent la présence d'une contribution de suboxydes non négligeable (environ 5A°) à la surface du Ge. Leur traitement [HF dilué à 48% (10 s) / rinçage à l'eau (20 s)] est appliqué une seule fois. Ils ont vérifié également que la surface attaquée par HF est très instable et se ré-oxyde rapidement à l'air. Plus précisément, la surface de Ge avec la terminaison H-Ge s'oxyde rapidement par rapport à une surface de Si avec la terminaison H-Si [Bodl\_03].

Archer note qu'une couche d'oxyde d'environ 0.5 nm d'épaisseur est formée sur la surface H-Ge. Ils suggèrent qu'un traitement de la surface avec un seul cycle en HF amène à une ré-oxydation rapide de la surface. Des mesures ellipsométriques de la surface H-Ge après le traitement révèlent que la croissance de l'oxyde à l'air suit une loi logarithmique [Arch\_57].

L'oxydation d'une surface de Ge après traitement par HF a été étudiée par Park *et al.* dans l'air ambiant et dans l'eau en utilisant la technique FTIR. Deux solutions avec deux concentrations différentes en HF (0.5% pour 2 min et 10% pour 10 min) ont été utilisées. La surface de Ge

traitée avec l'HF le plus dilué (0.5%) est facilement oxydée dans l'air ambiant. Par conséquent, le traitement de la surface de Ge avec la solution HF ayant la concentration la plus forte présente un avantage dans la suppression de l'oxydation de Ge. Par ailleurs, lorsque la surface Ge-H a été traitée dans l'eau, une formation des suboxydes de Ge est principalement observée sans croissance de  $\text{GeO}_2$  en raison de la formation simultanée et dissolution de la structure  $\text{GeO}_2$  dans l'eau [Park\_08.a-b].

Nous pouvons retenir que la nature et la composition de l'oxyde natif de Ge dépendent fortement de l'état de la surface et de l'environnement. Nous nous intéressons à l'oxyde natif qui se reproduit à l'air ambiant. Cet oxyde est alors composé principalement de  $\text{GeO}_2$  et des suboxydes qui existent à l'interface Ge/ $\text{GeO}_2$ . Le  $\text{GeO}_2$  se dissout dans l'eau déionisée contrairement aux autres suboxydes. Alors qu'une attaque cyclique par HF enlève le  $\text{GeO}_2$  et tous les autres suboxydes.

Nous nous sommes intéressés au mécanisme de la ré-oxydation de la surface du Ge. Nous allons suivre l'évolution temporelle de l'oxydation et étudier la stabilité de la surface traitée par spectroscopie RB. La confrontation expérience-simulation va nous permettre de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde natif qui se reforme après chaque traitement et accéder à l'épaisseur de Ge consommée par traitement.

Cette partie sera divisée en trois sous-parties principales. Nous commençons par une analyse structurale nécessaire de l'échantillon initial. C'est notre point de départ. Ensuite, l'effet de chacun des traitements, par eau déionisée et par HF, sera détaillé séparément.

#### **IV.5.1 Etude structurale de l'échantillon initial**

Avant d'aborder les traitements de la surface du Ge, une étude structurale de l'échantillon initial est primordiale. Les épaisseurs de la couche de Ge et celle de l'oxyde natif doivent être fixées.

Pour ce travail, nous avons utilisé le deuxième échantillon ayant la structure nominale  $e_{\text{Ge}} = 29.5 \pm 1$  nm supportée par le double substrat  $\text{In}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{As} / \text{GaAs}$ .

Nous utilisons la microscopie électronique en transmission à haute résolution pour déterminer les épaisseurs des couches. La Figure IV-11 illustre l'échantillon qui sera utilisé tout au long de cette partie. L'image HRTEM (b) de la Figure IV-11 sert à vérifier les phases cristalline de la couche de Ge et amorphe de l'oxyde natif. Mesurer l'épaisseur de l'oxyde s'avère difficile parce que l'interface entre l'oxyde et la colle ne peut pas être distinguée facilement. On se contente de mesurer l'épaisseur de la couche de Ge à partir des images de x145k (Figure IV-11.a). De l'analyse de ces images, nous déduisons que  $e_{\text{Ge}} = 28 \pm 1$  nm.

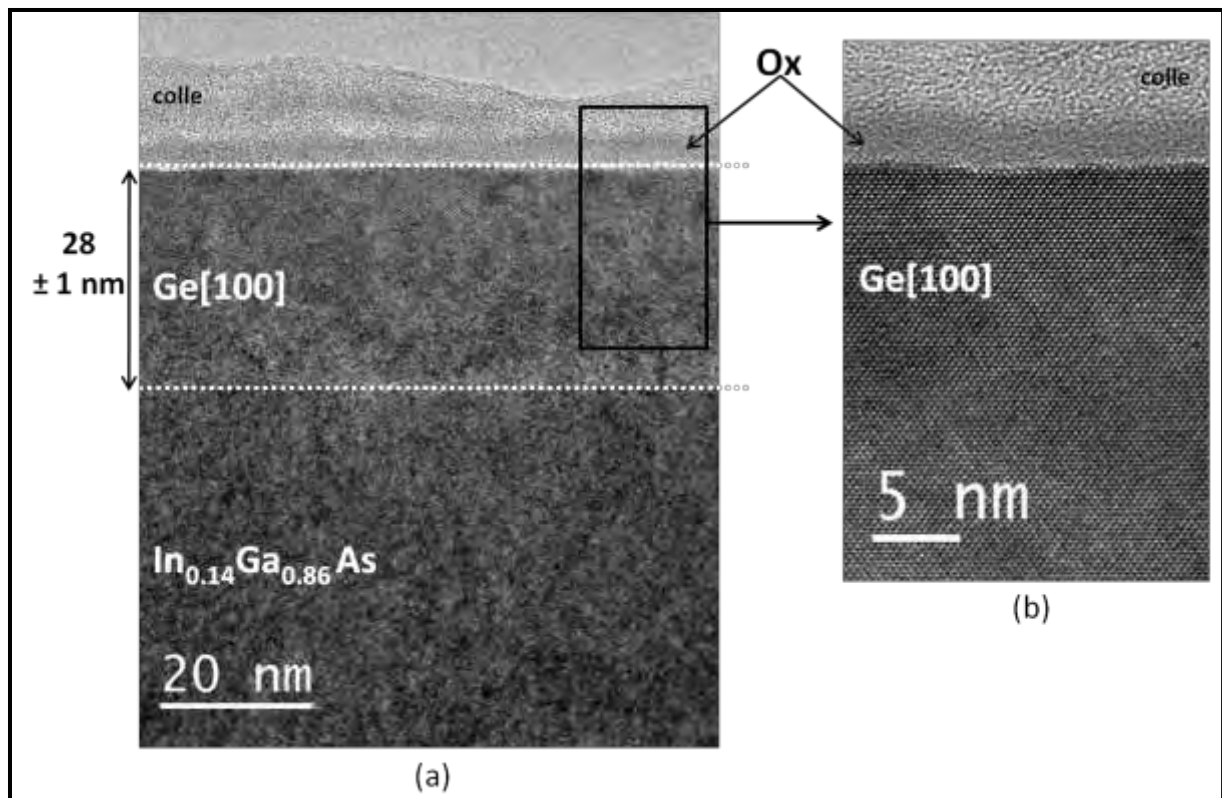


Figure IV-11 : Images HRTEM ( $x 145k$ , à droite) et ( $x490k$ , à gauche) pour l'échantillon ayant la structure nominale  $e_{Ox}=? / e_{Ge}=29 \text{ nm} / e_{In_{0.14}Ga_{0.86}As} = 1000 \text{ nm} / GaAs \text{ Substrat}$

Dans la partie IV.4 de ce chapitre, nous avons vérifié la présence d'une couche interfaciale de 0.5 nm d'épaisseur à l'interface Ge/  $GeO_2$ . Dans notre modèle, cette couche est considérée composée de 50% de Ge et 50 %  $GeO_2$ .

Etant donné que cet échantillon et le précédent ont été fabriqués suivant le même processus d'élaboration et dans les mêmes conditions, nous admettons alors la présence de cette même couche interfaciale.

Nous avons confronté le spectre expérimental à des spectres simulés en explorant la fourchette d'erreur de la HRTEM ( $e_{Ge} = 27 \text{ à } 29 \text{ nm}$ ). Le meilleur accord a été obtenu pour la structure  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{CI} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 28.5 \text{ nm}$ . Notre analyse porte en particulier sur les positions des pics. La Figure IV-12 montre cette comparaison expérience simulation. Le spectre expérimental comporte un petit pic supplémentaire par rapport au spectre calculé, marqué par un astérisque. Il s'agit d'une raie plasma bien référencée à  $26.2 \text{ cm}^{-1}$  pour la longueur d'onde  $\lambda_i = 568.2 \text{ nm}$  du laser. Elle apparaît dans d'autres spectres montrés ci-après.

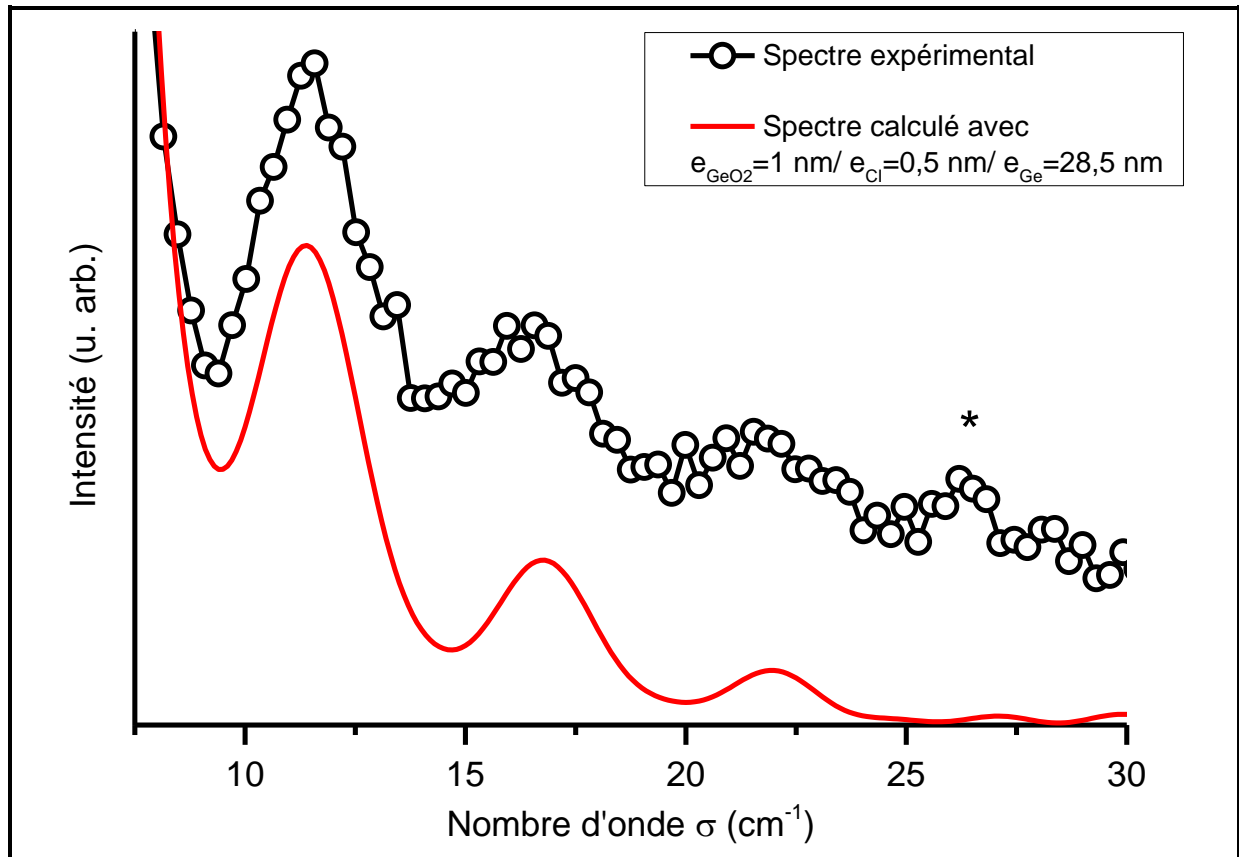


Figure IV-12 : Spectre RB calculé et expérimental de l'échantillon initial;  $\lambda_i=568.2$  nm. L'astérisque signale la présence d'une raie plasma.

Notons que des spectres expérimentaux ont été enregistrés en différents endroits de l'échantillon pour tester son uniformité. Les spectres obtenus sont identiques ce qui vérifie que les épaisseurs de l'oxyde natif et de la couche de Ge sont les mêmes dans différentes zones de l'échantillon. Cet échantillon a été clivé en deux parties pour subir séparément les traitements par eau déionisée et par HF. Ainsi, notre point de départ pour les deux traitements est le même.

#### IV.5.2 Traitement par eau déionisée

L'objet de cette partie est d'étudier l'effet du traitement par l'eau déionisée sur la surface du Ge et de suivre temporellement l'évolution de la ré-oxydation de la surface à l'air.

##### a. *Premier bain d'eau déionisée*

Le premier bain d'eau consiste à tremper l'échantillon dans de l'eau déionisée chauffée à une température de 40°C à 45°C durant 2 min et 45 s. Ensuite l'échantillon est



amené au spectromètre pour aborder les mesures expérimentales. Nous avons enregistré 11 mesures consécutives, de 90 s chacune, sans bouger l'échantillon.

La Figure IV-13 illustre la position du pic 2 des spectres expérimentaux enregistrés avant et après le bain d'eau. En insert parallèlement, le spectre noir correspond à la mesure effectuée avant le traitement. Le spectre rouge est celui enregistré juste après le bain, le bleu est enregistré 100 s plus tard, ensuite le spectre rose et ainsi de suite.

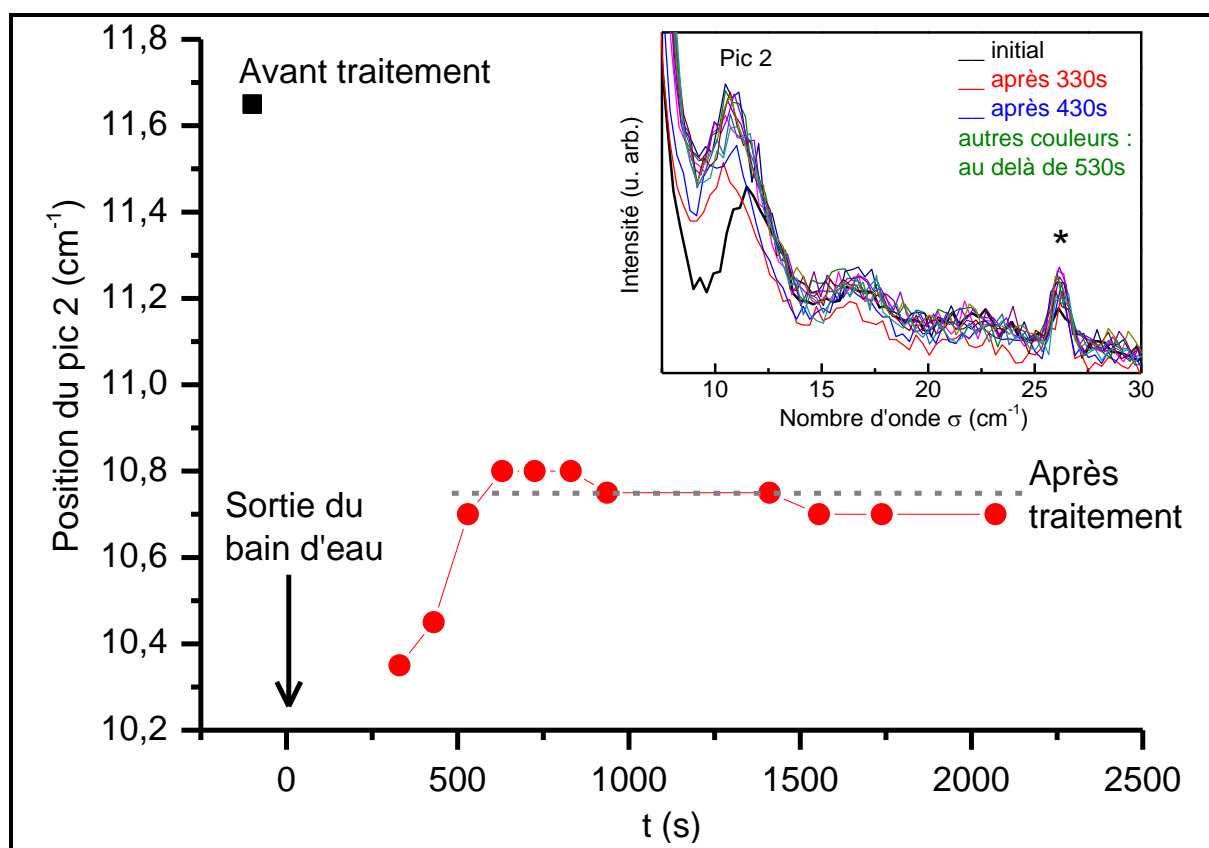


Figure IV-13 : Positions du pic 2 en fonction du temps de mesure des spectres expérimentaux RB donnés dans l'insert et enregistrés avant (spectre noir dans l'insert) et après (spectres en couleur) le premier bain d'eau déionisée.

Nous remarquons qu'à partir de la troisième mesure, les spectres sont pratiquement confondus. La position du deuxième pic est presque stable à  $10,75 \text{ cm}^{-1}$ . La mesure avant le traitement à  $11,65 \text{ cm}^{-1}$ , est considérée comme étant notre point de départ ( $t=0\text{s}$ ). La première mesure après le traitement est placée à 330s ce qui inclut la durée du bain (165s), le temps d'amener l'échantillon au spectromètre et la durée de la mesure (90s).

Ainsi nous avons détecté :

- une variation importante dans les spectres entre les mesures effectuées avant et après le traitement par l'eau déionisée ;
- une évolution rapide des spectres après traitement entre les mesures 1 et 3 ;
- une stabilité dans les spectres après la troisième mesure, c'est-à-dire après 530 s à l'air.

La position du pic 2 est manifestement le paramètre expérimental le plus marquant et fiable. Nous attribuons ces variations à des changements dans  $e_{Ox}$  et  $e_{Ge}$ . L'état initial de la structure de l'échantillon est  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{CI} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 28.5 \text{ nm}$ . La ré-oxydation à l'air qui succède à la dissolution de l'oxyde natif initialement présent consomme du germanium. Il est nécessaire de trouver le bon couple  $\{e_{Ox}, e_{Ge}\}$  qui décrit la structure de l'échantillon juste après ce premier bain d'eau. Le spectre expérimental correspondant à la première mesure est donné dans la Figure IV-14(b).

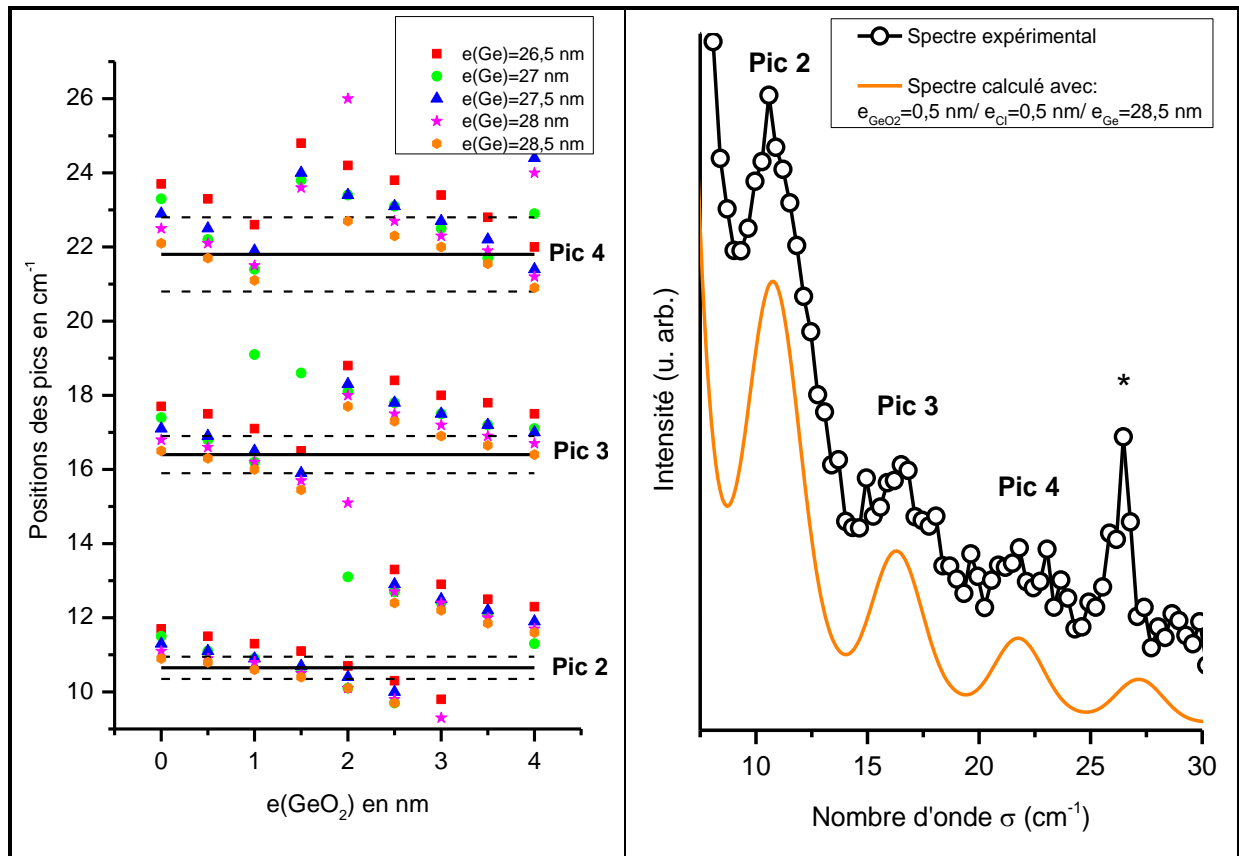


Figure IV-14 : (a) Positions des pics 2, 3 et 4 du spectre RB expérimental (noir) et ceux des spectres calculés (symboles, couleur) ; (b) Spectre RB calculé et expérimental correspondant à la première mesure enregistrée après le premier bain d'eau déionisée.

Des spectres sont ainsi calculés pour la structure  $\text{GeO}_2/\text{CI}/\text{Ge}$  avec  $e_{CI} = 0.5 \text{ nm}$  et en variant  $e_{GeO_2}$  de 0 à 4 nm et  $e_{Ge}$  de 26.5 à 28.5 nm. La couche interfaciale est considérée existante dans la structure étant donné qu'il a été vérifié que l'eau dissout le  $\text{GeO}_2$  en laissant une très fine couche de suboxydes estimée de 0.5 nm d'épaisseur [Zhan\_93, Prab\_95, Rivi\_06]. Dans notre modèle et afin de simplifier le propos, cette très fine couche de suboxydes est modélisée par une CI de 0.5 nm d'épaisseur et composée de 50 % de Ge et 50 % de  $\text{GeO}_2$ , conformément à ce qui a été fait avec le premier échantillon.

La Figure IV-14(a) montre les positions des pics 2, 3 et 4 du spectre expérimental (traits pleins noirs) ainsi que leur barre d'erreur (en tirets noirs) d'une part, et d'autre part ceux des spectres calculés en symboles couleur. Une confrontation entre les positions des pics expérimentaux et calculés nous permet de trouver le bon couple décrivant la structure réelle, soit  $\{e_{GeO_2} = 0.5 \text{ nm}, e_{Ge} = 28 \text{ nm}\}$ . Le spectre calculé correspondant est donné dans la Figure IV-14(b). Ainsi, nous en déduisons l'état de la surface de l'échantillon après le premier bain d'eau, soit  $e_{GeO_2} = 0.5 \text{ nm} / e_{Cl} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 28 \text{ nm}$ .

Nous nous intéressons maintenant aux temps longs. Les spectres se superposent indiquant une stabilisation. La confrontation expérience-simulations indique que la structure tend alors vers  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{Cl} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 27.5 \text{ nm}$ .

Ces résultats sont reportés dans le Tableau IV-3 (à la fin de ce chapitre). La cinétique de ré-oxydation et la consommation du Ge qui en résulte seront commentées dans la partie discussion ci-dessous.

#### b. *Deuxième bain d'eau déionisée*

Après avoir identifié que l'état de la surface s'est stabilisé, nous avons effectué un deuxième bain dans l'eau déionisée. L'échantillon est trempé de nouveau durant 2 min et 30s dans un bain d'eau dont la température est de 40°C à 45°C. Notons que l'échantillon a flotté au début, il a été forcé dans l'eau. Ensuite, nous avons enregistré quatre mesures expérimentales consécutives dont la durée de 90 s chacune

L'insert de la Figure IV-15 montre les quatre spectres expérimentaux obtenus. Ils se superposent, ce qui montre que l'état de la surface est stable. En comparant la première mesure juste après le deuxième bain avec la dixième mesure effectuée après le premier bain, nous remarquons aussi que ces deux spectres se superposent. La position du pic 2 est de 10.75  $\text{cm}^{-1}$  comme le montre la Figure IV-15.

Nous nous attendions à voir des changements dans les spectres enregistrés après le deuxième bain suite à une dissolution-réoxydation. Mais il n'en est rien. En effet, le fait que l'échantillon flotte peut être expliqué par la nature hydrophobe de la surface du Ge. Par conséquent, l'eau ne peut plus interagir avec l'oxyde de la surface. C'est une hypothèse qui peut expliquer ce comportement de stabilité de la surface de Ge même après un bain d'eau.

Ensuite, l'échantillon est resté à l'air à une température ambiante. Après 19 jours, nous avons effectué une nouvelle mesure (le spectre bleu de la Figure IV-15). La comparaison avec les anciennes mesures montre une faible évolution, la position du deuxième pic passe de 10.75 à 11  $\text{cm}^{-1}$ . On en conclut que même à long terme il y a une réelle stabilisation.  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{Cl} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 27.5 \text{ nm}$ .

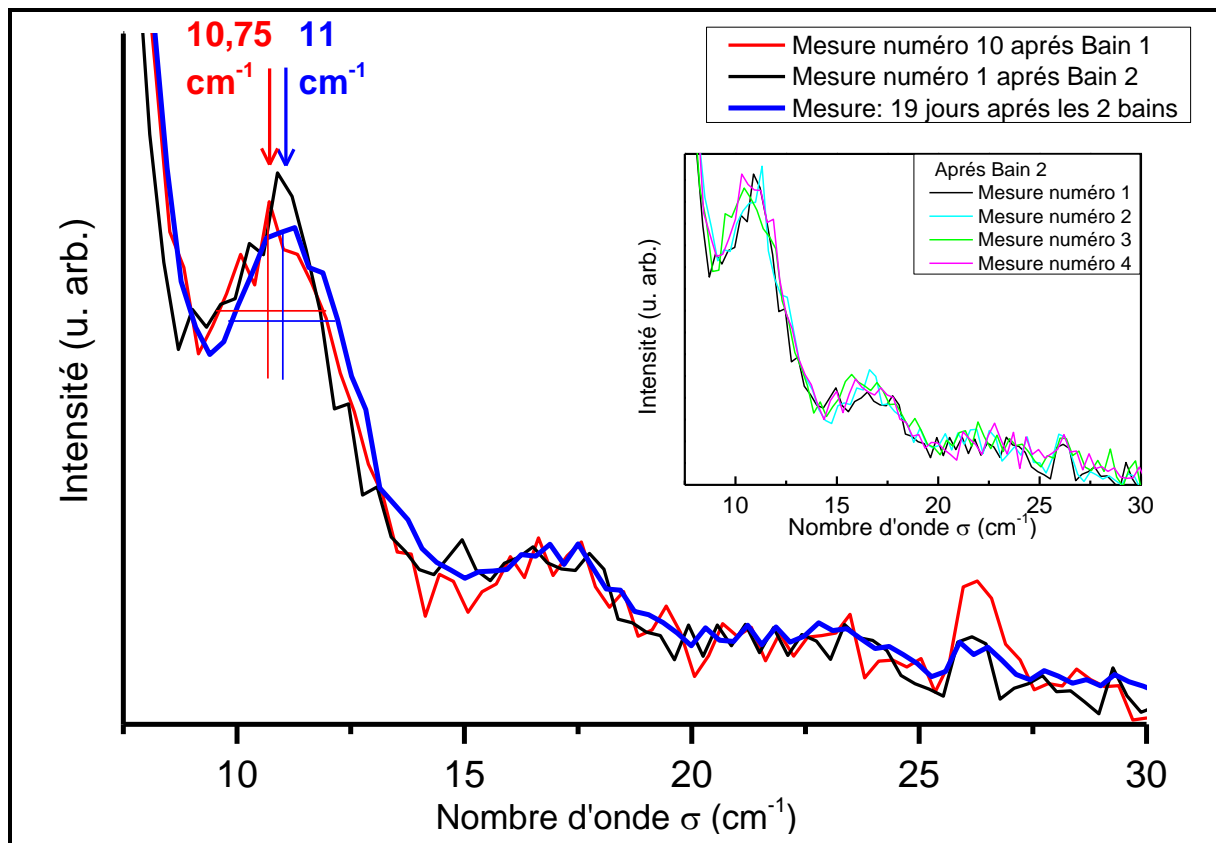


Figure IV-15 : Spectres RB expérimentaux après le premier bain, le second et 19 jours plus tard ; en insert, les quatre spectres RB expérimentaux enregistrés après le deuxième bain.

### IV.5.3 Traitement par HF

Il a été montré dans la littérature qu'un traitement de la surface de Ge par HF enlève toute la couche d'oxyde ( $\text{GeO}_2$  et suboxydes) [Deeg\_98, Rivi\_05, Park\_08.a-b]. L'objet de cette partie est d'étudier par diffusion RB l'effet du traitement par l'acide fluorhydrique sur la surface du Ge et de suivre temporellement l'évolution de la ré-oxydation de la surface à l'air.

Un traitement par HF se compose de 4 étapes principales :

- Nettoyer la surface de l'échantillon avec du méthanol ;
- Sécher la surface sous flux d'azote ;
- Tremper l'échantillon durant 2 min dans une solution avec 1% d'HF diluée dans l'eau ultra pure ;
- Re-sécher la surface avec l'azote.

Ce traitement a été réalisé sur deux bouts de l'échantillon : celui déjà traité par les deux bains d'eau déionisée et un autre bout initial. Les résultats obtenus pour chacun des deux échantillons seront présentés dans la suite. Par conséquent une comparaison sera établie afin de mettre en évidence l'effet de l'HF sur l'oxyde de germanium.

L'HF étant un acide très dangereux, cette expérience a été réalisée en collaboration avec des collègues initiés au CEMES Renaud Pechou et Zohreh Sedaghat, respectivement maître de conférences et post-doctorante.

a. *Echantillon déjà traité par l'eau*

Après avoir traité l'échantillon avec deux bains d'eau consécutifs et laissé l'échantillon à l'air pendant 19 jours, l'état de sa surface est stabilisé. Nous avons pu déterminer sa structure qui est donnée par :  $e_{GeO_2} = 1 \text{ nm} / e_{Cl} = 0.5 \text{ nm} / e_{Ge} = 27.5 \text{ nm}$ . Nous traitons maintenant cet échantillon par l'HF. Ensuite et afin de suivre temporellement l'évolution de la surface du Ge, cinq mesures consécutives ont été enregistrés. Les spectres RB obtenus sont illustrés dans l'insert de la Figure IV-16. Cette figure donne aussi, en fonction du temps, les positions du pic 2 des spectres RB expérimentaux enregistrés pour l'échantillon neuf, 19 jours après les bains d'eau ainsi que celles des cinq mesures consécutives enregistrées après le traitement par HF. La durée de chaque mesure est de 90 s.

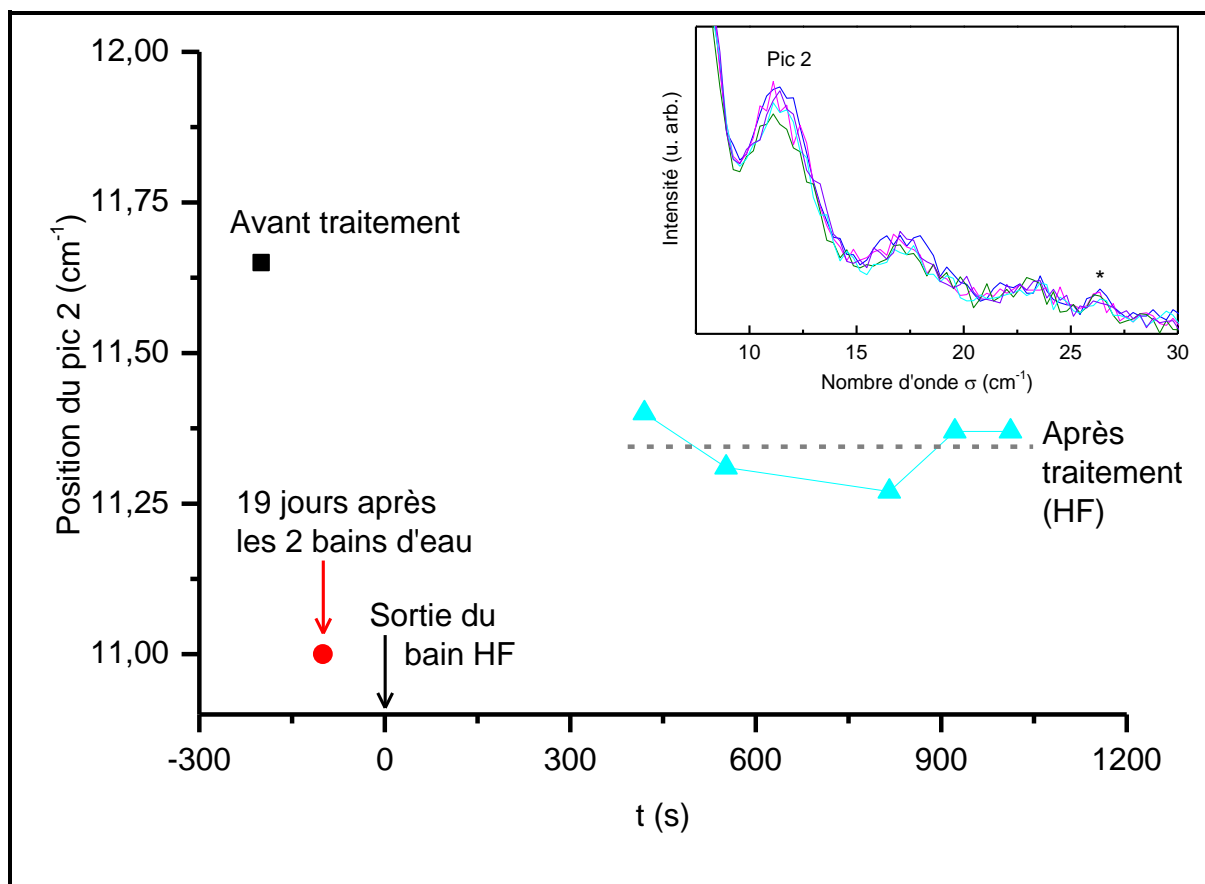


Figure IV-16 : Positions du pic 2 en fonction du temps de mesure des spectres expérimentaux RB de l'échantillon neuf, 19 jours après les bains d'eau et après le traitement par HF, ces spectres sont donnés dans l'insert.

La position du pic 2 passe de  $11.65 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon initial à  $11 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon traité avec deux bains d'eau après 19 jours. Après le traitement par HF, le pic 2 se stabilise à  $11.35 \text{ cm}^{-1}$ . Les cinq spectres expérimentaux se superposent comme le montre l'insert de la Figure IV-16.

Nous pouvons alors déduire qu'une durée de 420s après le traitement par HF était suffisante pour qu'une ré-oxydation complète de la surface ait lieu. La surface du Ge est déjà stable. Nous n'avons pas pu suivre la cinétique de l'oxydation. Il est à noter qu'il s'est écoulé un temps non négligeable entre le bain HF et la mesure RB, les lieux de traitement et mesure étant distants.

A ce stade, il est nécessaire de trouver le spectre calculé compatible avec les spectres expérimentaux. Le spectre expérimental enregistré à  $t=420\text{s}$  est donné dans la Figure IV-17. Nous reprenons alors la même démarche suivie ci-dessus (Figure IV-14.a).

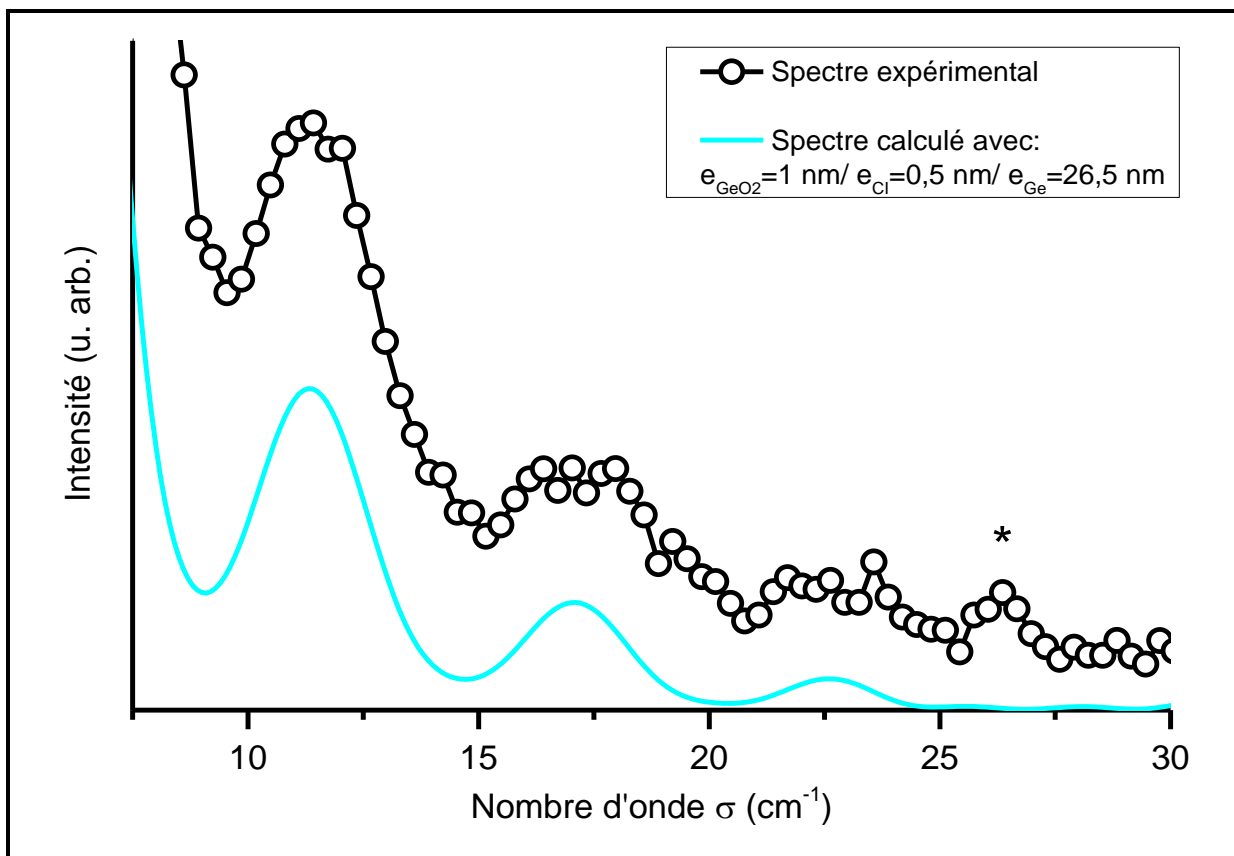


Figure IV-17 : Spectres RB calculé et expérimental enregistré après le traitement par HF de l'échantillon déjà traité avec deux bains d'eau déionisée.

Nous admettons la présence d'une couche interfaciale à l'interface Ge/GeO<sub>2</sub>. Park et al. décrivent le mécanisme de croissance de l'oxyde à l'air ambiant après traitement de la surface par HF en deux étapes principales. Dans un premier temps, la surface de Ge est attaquée par des agents oxydants pour rompre les liaisons Ge-H et Ge-Ge et la couche de transition GeO<sub>x</sub> se forme. Ensuite, une couche en GeO<sub>2</sub> se forme. Avec l'augmentation du temps d'exposition

à l'air ambiant, la structure  $\text{GeO}_2$  prédomine à la surface oxydée du Ge [Park\_08.a-b]. Sahari *et al.* confirment ce mécanisme. Ils ont suivi étape par étape la croissance de l'oxyde natif à l'air après traitement de la surface par HF. Les résultats obtenus par XPS et SE (*spectroscopic ellipsometry*) montrent la présence des suboxydes à l'interface Ge/ $\text{GeO}_2$  [Saha\_11].

Par confrontation expérience-simulation et en se reposant sur la position des pics, nous arrivons à la conclusion que le meilleur résultat est obtenu pour la structure  $e_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ nm} / e_{\text{Cl}} = 0.5 \text{ nm} / e_{\text{Ge}} = 26.5 \text{ nm}$ . Il est reporté dans la Figure IV-17.

### b. *Echantillon initial*

Ce traitement par HF a aussi été réalisé sur un échantillon initial n'ayant pas subi de bain d'eau préalable. Il a donc la structure  $e_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ nm} / e_{\text{Cl}} = 0.5 \text{ nm} / e_{\text{Ge}} = 28.5 \text{ nm}$ . Afin de suivre l'évolution temporelle de l'état de la surface, nous avons enregistré 13 mesures successives dont la durée de chacune est de 90 s. Les spectres expérimentaux obtenus sont reportés dans l'insert de la Figure IV-18 (spectres en couleur) ainsi que celui de l'échantillon neuf avant le traitement HF (spectre noir). Les positions du pic 2 correspondantes sont présentées dans la Figure IV-18 en fonction du temps de mesure.

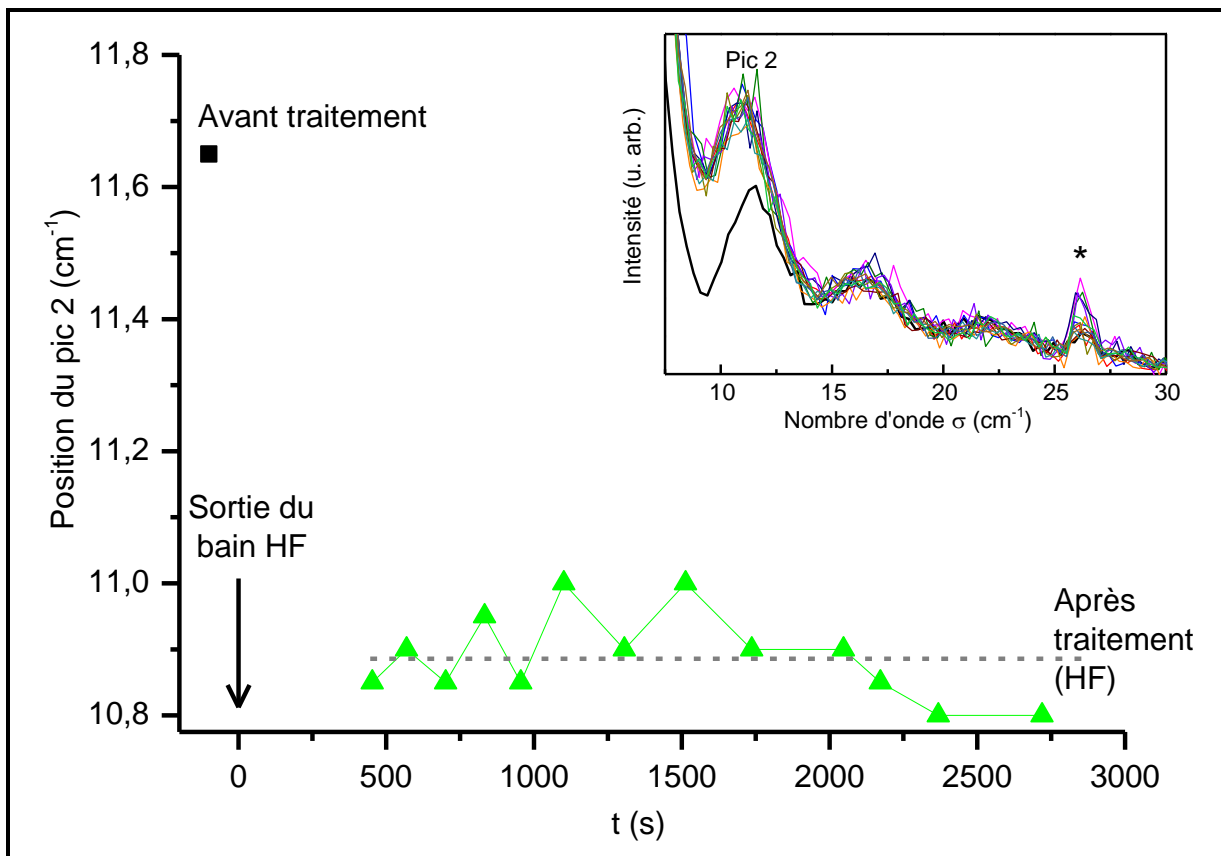


Figure IV-18 : Positions du pic 2 en fonction du temps de mesure des spectres expérimentaux RB donnés dans l'insert et enregistrés avant (spectre noir dans l'insert) et après (spectres en couleur) le traitement par HF.

La position du pic 2 passe de  $11.65 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon initial et se stabilise à  $10.9 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  après le traitement par HF. Le premier spectre étant enregistré à  $t=453 \text{ s}$ , l'état de la surface est déjà stable. Ce qui ressemble au résultat montré dans la partie précédente où une durée de  $420 \text{ s}$  à l'air était suffisante pour que la surface de Ge atteigne un état stable.

Il est temps maintenant de trouver le bon spectre calculé qui décrit le premier spectre expérimental enregistré après le traitement par HF en reprenant la même démarche. Le spectre expérimental ainsi que celui calculé avec  $e_{\text{GeO}_2} = 1 \text{ nm} / e_{\text{Cl}} = 0.5 \text{ nm} / e_{\text{Ge}} = 27.5 \text{ nm}$  sont donnés dans la Figure IV-19.

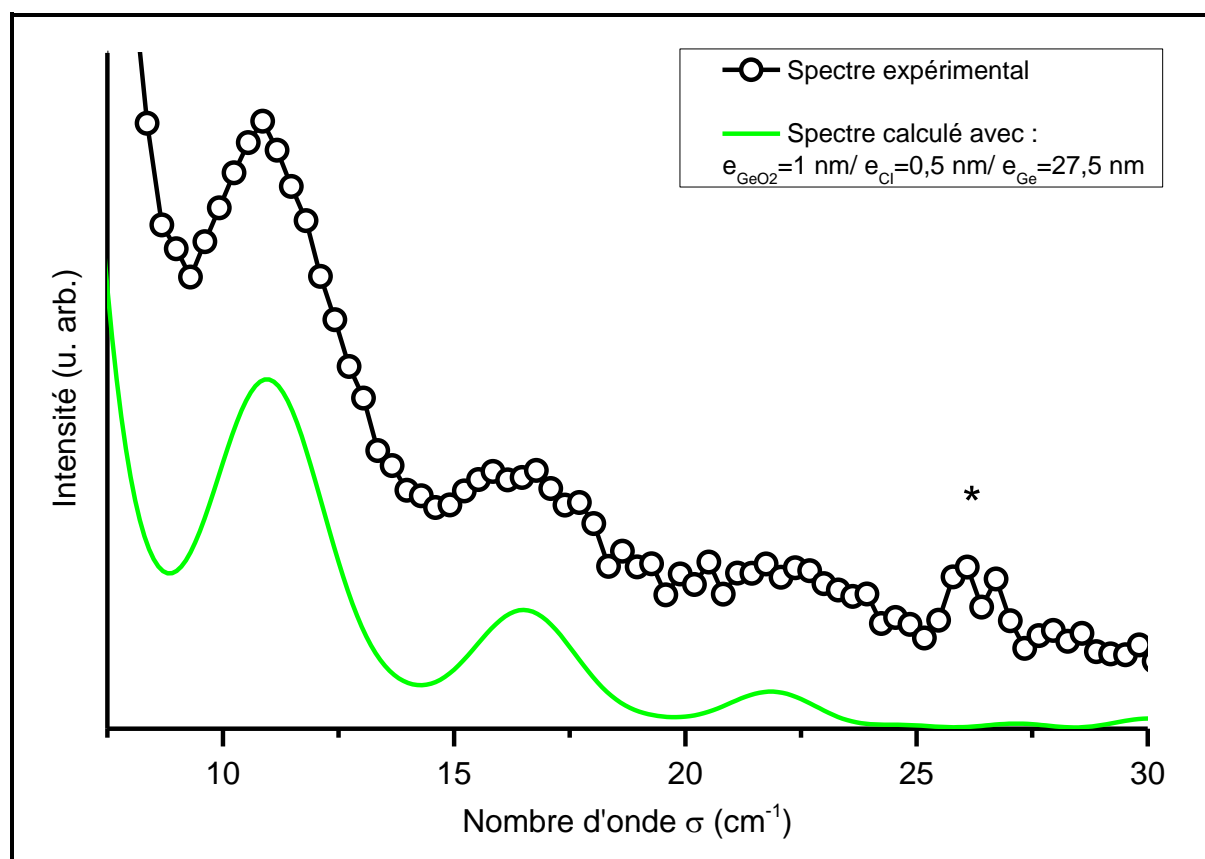


Figure IV-19 : Spectre RB calculé et expérimental enregistré après le traitement par HF.

L'ensemble des résultats du traitement HF sont reportés dans le Tableau IV-3. Nous commentons maintenant la cinétique de ré-oxydation et la consommation du Ge qui en résulte.



#### IV.5.4 Discussion

Le Tableau IV-3 résume les paramètres décrivant l'empilement Ge/ oxyde de Ge avant et après les différents traitements discutés dans ce chapitre.

Etat	(1)	(2)	(3)		(4)
Epaisseurs des couches	Etat initial	Initial (1) + trempage 120 s HF + air	Initial (1) + trempage 165s eau déionisée + air		(3) + trempage 120 s HF + air
			(3-a)	(3-b)	
$e_{Ge}$ (nm)	28.5	27.5	28	27.5	26.5
$e_{Cl}$ (nm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$e_{GeO_2}$ (nm)	1	1	0.5	1	1
Mesure		Stabilisé au moins à partir de 7 min 30s	Première mesure à 5 min 30 s	Stabilisé dès 8 min 50 s	Stabilisé au moins à partir de 7 min

Tableau IV-3 : Paramètres des couches de l'empilement à l'état initial et après différents traitements obtenus par confrontation expérience-simulation RB, à l'exception du  $e_{Ge}=28.5$  nm qui est mesuré par MET.

La cinétique de ré-oxydation après traitement par HF est plus rapide que celle par eau déionisée puisque la stabilisation des spectres RB apparaît au minimum environ 2 min plus tôt (comparer état (3-b) par rapport à état (4)).

Si l'on considère que l'HF a consommé tout l'oxyde natif, après ré-oxydation nous mettons en évidence une re-croissance d'une couche d'oxyde de 1.5 nm (1 nm  $GeO_2$  + 0.5 de suboxydes) qui correspond à une consommation de 1 nm de Ge. Ceci a été vérifié pour un échantillon initial (comparer état 2 à état 1) et un échantillon prétraité par l'eau déionisée (comparer état 4 à état 3-b).

En tenant compte des densités atomiques du Ge ( $4.42 \cdot 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>) et moléculaire de  $GeO_2$  ( $2.12 \cdot 10^{22}$  molécules/cm<sup>3</sup>), ce résultat semble raisonnable car une couche d'épaisseur 1 nm de Ge conduirait à la formation d'une couche de 2.1 nm de  $GeO_2$ . Cette valeur est supérieure à la valeur de 1.5 nm trouvée. Ceci reste cohérent car dans notre cas, la consommation du Ge n'a pas conduit qu'à la formation de  $GeO_2$  mais aussi du suboxyde de moindre densité moléculaire.

Dans le cas du traitement par eau déionisée, nous avons pu suivre une évolution temporelle parce que la cinétique est plus lente que celle après traitement HF. Compte tenu de la dissolution sélective de  $GeO_2$  par l'eau déionisée reportée dans la littérature, les 0.5 nm de

GeO<sub>2</sub> mesurés après 5 min 30 s d'exposition à l'air correspondent à une consommation de 0.5 nm de Ge (comparer état (3-a) à état (1)). Après 8 min 50 s d'exposition à l'air, l'état de l'échantillon est stabilisé avec la formation à nouveau de 0.5 nm de GeO<sub>2</sub> et une consommation de 0.5 nm de Ge.

Ce résultat est moins cohérent si l'on prend en compte les densités atomiques et moléculaires. Nous sommes en train de manipuler ici des épaisseurs ultrafines (0.5 nm). Bien que l'on ait déjà démontré avec les simulations et avec les expériences la sensibilité aux variations sub-nanométriques, nous ne sommes pas encore armés pour les exploiter quantitativement. Cette étude mériterait d'être approfondie mais ceci nécessite la mise en place d'un protocole avec une étude systématique de chacune des étapes de la cinétique.

## IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes fixés comme objectif d'étudier l'oxyde présent à la surface du germanium. Pour l'étudier cette couche d'oxyde ultramince n'ayant pas de signal RB significatif, nous avons utilisé la diffusion RB générée dans la fine couche de Ge. Cette dernière est intégrée dans un empilement qui a la particularité de ne pas présenter de cavités acoustiques et optiques marquées. En l'absence de ces cavités, le spectre RB va être déterminé par la réponse photoélastique de la couche de Ge et par les caractéristiques de l'oxyde. La MET a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche de Ge et ainsi fixer le profil photoélastique. Cette configuration présente ainsi l'énorme avantage de simplifier la comparaison expérience-simulation. Elle permet en effet de focaliser l'analyse sur les paramètres de l'oxyde. Ces derniers peuvent alors être obtenus avec une bonne fiabilité.

Nous avons été en mesure de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde natif de Ge (1 nm de GeO<sub>2</sub>) ainsi que de mettre en évidence la présence d'une couche interfaciale (0.5 nm d'épaisseur) entre le Ge et le GeO<sub>2</sub>.

Dans un deuxième temps, notre sonde intégrée a été utilisée pour suivre l'évolution temporelle de la surface du Ge traité par l'eau déionisée et/ou par l'HF. Une étude bibliographique a montré que l'eau déionisée dissout le GeO<sub>2</sub> seulement tandis que l'HF dissout le GeO<sub>2</sub> ainsi que les suboxydes. En utilisant ces informations et en nous appuyant sur des comparaisons expérience-simulation RB, nous avons démontré que la ré-oxydation d'une couche de Ge traité par l'HF est plus rapide que celle traitée par l'eau déionisée. Nous avons constaté que la formation de 1.5 nm d'oxyde de Ge consomme 1 nm de Ge.







# Conclusion générale

---

Ce travail de thèse avait pour objectif de développer le concept de nano-sondes RB intégrées, mis en œuvre dans des empilements de couches. L'idée maîtresse est d'exploiter le signal RB généré dans une fine couche excitée de façon résonante pour sonder les couches environnantes dans l'empilement. L'épaisseur de la couche sonde détermine quels sont les phonons acoustiques haute fréquence impliqués dans la diffusion RB. Ce sont ces phonons qui confèrent la sensibilité à l'échelle nanométrique. La nano-sonde intégrée est en particulier sensible aux épaisseurs des couches (paramètres structuraux) et aux vitesses du son dans les couches (propriétés physiques). Ces vitesses sont à relier aux propriétés mécaniques et élastiques. La spécificité de notre approche réside dans le fait qu'elle est adaptée aux structures impliquant des épaisseurs dans la gamme nanométrique.

Pour mener à bien ce développement, nous mettons en œuvre la spectrométrie RB que nous confrontons systématiquement à des simulations numériques de spectres RB basées sur le modèle photoélastique. Cette étape est incontournable pour exploiter quantitativement les résultats expérimentaux. Dans ce travail de thèse, d'emblée notre stratégie a été de faire appel à la MET, sous ses différentes formes (HRTEM, HAADF, EELS) pour déterminer au préalable les paramètres structuraux et chimiques de l'empilement comportant la sonde intégrée et les couches à étudier. C'est là une démarche volontaire, nouvelle par rapport aux travaux menés dans les thèses qui ont précédé celle-ci.

Afin de démontrer le potentiel du concept de nano-sondes RB intégrées, nous avons mis en œuvre notre approche avec deux systèmes d'intérêt technologique, représentatifs des problématiques actuelles de la microélectronique.

Nous avons choisi un premier système modèle SOI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , où la sonde intégrée est le SOI qui est le substrat de référence aujourd'hui dans l'électronique basée sur le silicium. L'alumine est représentative des problématiques des nouveaux oxydes rencontrés en microélectronique. Grâce à l'apport de la MET qui a permis de déterminer les épaisseurs du SOI et de l'alumine, nous avons déterminé les vitesses du son dans des couches d'alumine dont les épaisseurs varient de 2 à 30 nm. Aucun effet de taille manifeste a été observé ; nous avons trouvé une vitesse du son de 8000 m/s.

Le deuxième système étudié nous a conduits à explorer la gamme d'épaisseur 0,5 – 2 nm. Nous avons en effet étudié l'oxyde de germanium présent à la surface d'une fine couche de Ge. La couche de Ge a constitué dans ce cas la sonde intégrée. L'originalité du système réside dans le fait que la couche sonde est déposée sur un substrat InGaAs/GaAs dans lequel les cavités acoustiques et optiques sont très peu marquées. Ceci facilite la comparaison expérience-simulation et permet d'accéder aux paramètres de l'oxyde. En conjuguant analyse RB et MET, nous avons déterminé l'épaisseur de l'oxyde (1 nm de  $\text{GeO}_2$ ) et mis en évidence la présence d'une couche interfaciale (0.5 nm d'épaisseur) entre le Ge et le  $\text{GeO}_2$ . Nous avons

aussi réalisé des études cinétiques à l'échelle de la minute. Nous avons notamment pu différencier l'évolution temporelle de la surface de Ge à la suite de traitements de surface avec de l'eau déionisée et/ou par HF.

L'étude de ces deux systèmes illustre bien que les phonons acoustiques hautes fréquences sont très sensibles aux variations d'épaisseurs et aux structurations dans la gamme sub-nanométrique. La nano-sonde Raman-Brillouin intégrée est particulièrement pertinente pour étudier les très fines couches en surface et les problématiques d'interface qui leur sont associées. Nous avons démontré que des matériaux n'ayant pas un signal RB significatif peuvent être étudiés à condition qu'une couche ayant une épaisseur nanométrique soit utilisée en tant que sonde intégrée afin de générer la diffusion RB dans la structure.

On retiendra aussi l'intérêt de conjuguer diffusion RB et MET pour sonder des empilements d'épaisseurs nanométriques.

On aura grand intérêt à optimiser, grâce à des simulations RB préalables le substrat, qui accueille la sonde intégrée, afin de maximiser la sensibilité en fonction du paramètre ou de la propriété physique que l'on cherche à mesurer. A ce stade, l'analyse de la comparaison expérience-simulation n'est pas très aisée. On est fréquemment confronté à un problème multi-paramètres. Développer une exploitation en partie automatisée serait un grand progrès. En ce qui concerne la MET, il sera très profitable de pouvoir mener des expériences avec des sondes ayant des résolutions sub-nanométriques que permettent d'atteindre les microscopes de nouvelle génération.

L'originalité et le potentiel majeur de notre approche résident dans sa capacité d'aborder à l'échelle nanométrique l'étude de propriétés mécaniques. Déterminer les caractéristiques élastiques du matériau relève d'un problème tensoriel. Celles d'un matériau isotrope (tel un matériau amorphe) sont définies par deux constantes. Celles d'un matériau cubique par trois. On ne peut évidemment déduire toutes ces constantes à partir d'une seule mesure de vitesse du son. Il faut typiquement être en mesure de déterminer à la fois les vitesses acoustiques longitudinales et transverses. Pour cela il faut envisager de travailler selon plusieurs orientations cristallographiques. Pour y arriver, plusieurs pistes peuvent être envisagées. On peut envisager de travailler avec des substrats orientés différemment ou structurer latéralement les substrats. Ceci permettrait à des modes acoustiques de vecteur d'onde dont une composante est dans le plan des couches de participer à la diffusion RB.

Utiliser une sonde intégrée pour sonder les couches environnantes est un concept générique qui peut être mis en œuvre avec une certaine polyvalence. Nous avons montré que des systèmes employés en microélectronique peuvent être utilisés tels quels (sans adaptation préalable) pour la mise en œuvre de ce concept. Cependant, il est aussi envisageable, avec les moyens de fabrication actuels (méthodes de dépôt et de nano-structuration fiables), de prévoir des empilements qui seraient optimisés du point de vue de la sonde et de son substrat.







## Annexe : Tableaux des paramètres

---

- **Tableau 1 : Système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SOI (chapitre 3)**

Paramètres des matériaux	Indice de réfraction (413.1 nm)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Vitesse du son (m/s)
Si	5.22 + i 0.269 [Aspn_83]	2.328 [Stra_52]	8430 [Mats_00]
SiO <sub>2</sub>	1.46 [Mali_65]	2.2 [Sze_81]	5970 [Sze_81]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (amorphe)	1.67 [Kuma_09]	3.95 [Bai_13]	?

- **Tableau 2 : Système oxyde de Ge/Ge (chapitre 4)**

Paramètres des matériaux	Indice de réfraction (568.2 nm)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Vitesse du son (m/s)
Ge	5.342 + 2.005 [Aspn_83]	5.323 [Levi_96]	4810 [Levi_96]
GeO <sub>2</sub>	1.606 [Anto_65]	3.6 [Anto_65]	3768 [Anto_65]
InAs	4.185 + 0.806 [Aspn_83]	5.68 [Levi_96]	5500 [Levi_96]
GaAs	4.005 + 0.268 [Aspn_83]	5.317 [Levi_96]	4730 [Levi_96]



# Références

---

- [Anto\_65] A. A. Antoniou, and J. A. Morrison, “*Low temperature heat capacity of vitreous germania*” *Journal of applied physics* vol. 36, nb.6, 1873 (1956)
- [Arch\_05] R. J. Archer, *Journal of Electrochemical Society*, 104, 619-625 (1957)
- [Aspa\_97] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A. M. Papon, A. Claverie, G. Benassayag, A. J. Auberton-Hervé and T. Barge “*Basic mechanisms involved in the Smart-Cut process*” *Microelectronic Engineering* 36, 233-240 (1997)
- [Aspn\_83] D. E. Aspnes and A. A. Studna “*Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6 eV*” *Physical Review B* 27, 985-1009 (1983)
- [Bai\_13] J. Bai, X. Yang, S. Xu, Y. Shi and J. Yang “*Fabrication of highly dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*” *Scripta materialia Review* 68, 393-395 (2013)
- [Barb\_99] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntix, M. Delhaye, P. Dhamelinourt and F. Fillaux, “*Spectrométrie Raman Technique de l’Ingénieur, traité analyse et caractérisation*” (1999)
- [Bind\_12] J. F. Binder, P. Broqvist, H-P. Komsa and A. Pasquarello, “*Germanium core-level shifts at Ge/ GeO<sub>2</sub> interface through hybrid functionals*” *Physical Review B* 85, 245305 (2012)
- [Bodl\_03] D. Bodlaki, H. Yamamoto, D. H. Waldeck and E. Borguet, “*Ambient stability of chemically passivated germanium interfaces*” *Surface Science* 543, 63-74 (2003)
- [Bolk\_11] Yu. B. Bolkhovityanov, A. P. Vasilenko, A. K. Gustakovskii, A. S. Deryabin, M. A. Putyato and L. V. Sokolov, “*Strained Germanium Films in Ge/InGaAs/GaAs Heterostructures: Formation of Edge Misfit Dislocations at the Ge/InGaAs Interface*” *Physics of the Solid State*, 53, 2005 (2011)
- [Bril\_22] Leon N. Brillouin, “*Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène : influence de l’agitation thermique*” *Annals of Physics* 17, 88 (1922)

- [Broq\_09]** P. Broqvist, J. F. Binder and A. Pasquarello, “*Band offsets at the Ge/GeO<sub>2</sub> interface through hybrid density functionals*” Applied Physics Letters 94, 141911 (2009)
- [Broq\_11]** P. Broqvist, J. F. Binder and A. Pasquarello, “*Erratum: Band offsets at the Ge/GeO<sub>2</sub> interface through hybrid density functionals*” Applied Physics Letters 98, 129901 (2011)
- [Brue\_95]** M. Bruel, “*Silicon-On-Insulator material technology*” Electronics Letters 31, nb 14 (1995)
- [Brun\_07]** D. P. Brunco and B. De Jaeger “*Germanium: The past and possibly a future material for microelectronics*” ECS Transaction 11, no. 4, 479-493 (2007)
- [Card\_82]** M. Cardona, “*Resonance phenomena*” Chap. in “*Light scattering in solids II: Basic concepts and instrumentation*” Topics in Applied Physics, volume 50, edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1982)
- [Caza\_01]** M. Cazayous, J. Groenen, J. R. Huntzinger, A. Mlayah. and O. Schmidt, “*Spatial correlations and Raman scattering interferences in self-assembled quantum dots multilayers*” Physical Review B 64, 33306 (2001)
- [Caza\_02.a]** M. Cazayous, “*Interferences Raman et nanostructures*” Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse-III (2002)
- [Caza\_02.b]** M. Cazayous, J. Groenen, A. Zwick, A. Mlayah, R. Carles. J. L. Bishoff and D. Dentel, “*Resonant Raman scattering by acoustical phonons in self-assembled quantum dots: from a few layers to superlattices*” Physical Review B 66, 195320 (2002)
- [Caza\_04]** M. Cazayous, J. Groenen, J. R. Huntzinger, G. Bachelier, A. Zwick, A. Mlayah, E. Bedel-Pereira, F. Negri, H. Carrere, N. Bertru, C. Paranthoen and O. Dehaese, “*Electron-acoustic phonon interaction in a single quantum dot layer: acoustic mirror and cavity effects*” Physical Review B 69, 125323 (2004)
- [Cell\_03]** G. K. Celler and S. Cristoloveanu, “*Frontiers of Silicon-On-Insulator*” (Special issue) Applied Physics Reviews 93, nb 9, 4955-4978 (2003)
- [Chun\_68]** D. H. Chung and G. Simmons, “*Pressure and temperature dependence of the isotropic elastic moduli of polycrystalline alumina*” Journal of Applied Physics 39, 5316-5326 (1968)

- [Coff\_98] S. Coffa, G. Franzo and F. Priorlo, “*Silicon-On-Insulator Technology*” (Special issue) MRS Bulletin 23, 13-44 (1998)
- [Colv\_85] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fisher, H. Morkoc and A. C. Gossard, “*Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices*” Physical Review B 31, 2080 (1985)
- [Coul\_09] Pierre-Eugène Coulon, “*Films minces d’oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique : organisation structurale et chimique et propriétés diélectriques*” Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse III (2009)
- [Deeg\_98] T. Deegan and G. Hughes, “*An X-Ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge (111) and Ge (100) surfaces*” Applied Surface Science 123/124, 66-70 (1998)
- [Dorr\_84] E. Dorre and H. Hubner, “*Alumina: processing, properties and application*” Springer-Verlag, New York (1984)
- [Eger\_96] R. F. Egerton, “*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*” Second edition, Plenum Press, New York (1996)
- [Fabe\_03] I. L. Fabelinskii, “*The discovery of combination scattering of light in Russia and India*” Physics-Uspekhi 46, 1105-1112 (2003)
- [Fabe\_97] I. L. Fabelinskii, B. Djafari-Rouhani and J. Sapriel, “*In progress in optics XXXVII*” Editors E. Wolf (1997)
- [Fain\_07] A. Fainstein and B. Jusserand, Chapter “*Raman scattering in resonant cavities*” in “*Light scattering in solids IX*” Topics in Applied Physics, volume 108, edited by M. Cardona and R. Merlin, Springer-Verlag, Berlin (2007)
- [Garc\_13] F. Garcia Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastladi, P. Vena, M. G. Beghi and F. Di Fonzo “*The mechanical properties of a nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy*” Acta Materialia 60 (4), 2662-2670 (2013)
- [Gieh\_97] M. Giehler, T. Ruf, K. Ploog and M. Cardona, “*Interference effects in a acoustic-phonon Raman scattering from GaAs/AlAs mirror-plane superlattices*” Physical Review B 55, 7124 (1997)
- [Gine\_94] C. Trallero-Giner, F. Comas and F. Garcia-Moliner, “*Polar optical modes and electron-phonon interaction in semiconductor nanostructures*” Physical Review B 50, 1755 (1994)

- [Graf\_90]** D. Graf, M. Grundner, R. Schulz and L. Muhlhoff “*Oxidation of HF-treated Si wafer surfaces in air*” J. Appl. Phys. 68, 5155 (1990)
- [Groe\_08]** J. Groenen, F. Poinsothe, A. Zwick, C. M. Sotomayor Torres, M. Prunnila and J. Ahopelto, “*Inelastic light scattering by longitudinal acoustic phonons in thin Silicon layers: From membranes to silicon-on-insulator structures*” Physical Review B. 77, 045420 (2008)
- [Gros\_30]** E. Gross, “*Change of wavelength of light due to elastic heat waves at scattering in liquids*” Nature 126, 400 (1930)
- [Hack\_08]** J. C. Hackley, J. D. Demaree and T. Gougousi “*Growth and interface of HfO<sub>2</sub> films on H-terminated Si from a TDMAH and H<sub>2</sub>O atomic layer deposition process*” J. Vac. Science Technologies A 26, 1235 (2008)
- [Haid\_95]** M. Haider, G. Braunshausen, E. Schwan. Optic 99 (4), 167 (1995)
- [Haye\_78]** W. Hayes and R. Loudon, “*Scattering of Light by Crystals*” Wiley, New York (1978)
- [He\_88]** J. He, B. Djafari-Rouhani and J. Sapriel, “*Theory of light scattering by longitudinal acoustic phonons in superlattices*” Physical Review B 37, 4086 (1988)
- [Hunt\_00]** J. R. Huntzinger, J. Groenen, M. Cazayous, A. Mlayah, N. Bertru, C. Paranthoen, O. Dehaese and G. Armelles, “*Acoustic phonons Raman scattering in InAs/InP self-assembled quantum dots*” Physical Review Letters 61, R10547 (2000)
- [Jean\_89]** C. Jeanguillaume and C. Colliex, “*Spectrum-image: the next step in EELS digital acquisition and processing*” Ultramicroscopy 28, 252 (1989)
- [Juss\_89]** B. Jusserand and M. Cardona, “*Light scattering in solids V: Superlattices and other Microstructures*” Topics in Applied Physics, volume 66, edited by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer, Berlin (1989)
- [Kama\_08]** Kamata “*High-k/Ge MOSFETs for future microelectronics*” Materials Today 11, 30 (2008)
- [Kirk\_87]** Kirkland, J. Earl, L. F. Russel and J. Silcox, “*Simulation of annular dark field stem images using a modified multislice method*” Ultramicroscopy 23, nb. 1, 77-96 (1987)

- [Kukl\_05] K. Kukli, T. Pilvi, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Lu and M. Leskela “*Atomic layer deposition of hafnium dioxide thin films from hafnium tetrakis (dimethylamide) and water*” Thin Solid Films 491, 328 (2005)
- [Kuma\_09] P. Kumar, M. K. Wiedmann, C. H. Winter and I. Avrutsky “*Optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition*” Optical society of America 48, 5407-5412 (2009)
- [Lama\_09] L. Lamagna, G. Scarel and M. Fanciulli “*Investiagtions of interfacial layer development between thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown using atomic layer deposition and Si(100), Ge(100) or GaAs(100)*” Journal of Vacuum Science & Technology A 27(3), 443-448 (2009)
- [Land\_84] L. D. Landau, E. M. Lifshits and L. P. Pitaevskii, “*Electrodynamics of continuous media*” Volume 8 of “*Course of theoretical physics*” Oxford, Pergamon Press(1984)
- [Lee\_04] J. C. Lee and S. J. Oh “*Nondestructive depth profile of the chemical state of ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si interface*” Applied Physics Letters 84, no. 18, 3 May (2004)
- [Levi\_99] M. Levinkshein, S. Rummyantsev and M. Shur “*Handbook series on semiconductor parameters*” volume 2, World scientific publishing, (1999)
- [Lock\_88] D. J. Lockwood, M. W. C. Dharma-Wardana, G. C. Aers and J. M. Baribeau, “*Substrate and capping layer effects on the phonon spectrum of ultrathin superlattices*” Applied Physics Letters 52, 2040 (1988)
- [Lou\_09] Nelson Lou, “*Couches supportées et membranes ultraminesces à base de silicium : Fabrication et spectrométrie Raman-Brillouin*” Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse-III (2009)
- [Lou\_10] N. Lou, J. Groenen, G. Benassayag and A. Zwick “*Acoustics at nanoscale: Raman-Brillouin scattering from thin silicon-on-insulator*” Applied Physics Letters 97, 141908 (2010)
- [Mali\_83] I. H. Malitson “*Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica*” Journal of the Optical Society of America 55, 1205 (1965)
- [Mand\_26] L. I. Mandelstam, “*Light Scattering by Inhomogeneous Media*” Zh. Russ. Fiz-Khim. Ova. 58, 381 (1926)
- [Mats\_00] Y. Matsuda, H. Nakano and S. Nagai “*Precise laser ultrasonic technique with application to silicon velocity measurements*” Japanese Journal of Applied Physics 39, L59-L61 (2000)



- [Mori\_90] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada “*Growth of native oxide on a silicon surface*” *Journal of Applied Physics* 68, 1272 (1990)
- [Nasc\_94] Ph. M. Nasch, M. H. Manghnani and R. A. Secco, “*A modified ultrasonic interferometer for sound velocity measurements in molten metals and alloys*” *Review of Scientific Instruments* 65, 682-688 (1994)
- [Naum\_12] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn and G. Hagedorf “*Chemical and structural study of electrically passivating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si interfaces prepared by atomic layer deposition*” *Applied Physics Letters* 64, 446 (1994)
- [Novi\_00] B. V. Novikov, “*On the experimental discovery of Mandelstam-Brillouin scattering*” *Physics-Uspekhi* 43, 105-107 (2000)
- [Oh\_04] J. Oh and J. C. Campbell, “*Thermal desorption of Ge native oxides and the loss of Ge from the surface*” *Journal of Electronic materials* 33, 364-367 (2004)
- [Park\_08.a] K. Park, Y. Lee, J. Lee and S. Lim, “*Oxidation mechanism of hydrogen-terminated Ge(100) surface*” *Applied Surface Science*, 254, 4828-4832 (2008)
- [Park\_08.b] K. Park, Y. Lee and S. Lim, “*Modification of H-terminated Ge surface in hydrochloric*” *Applied Surface Science*, 254, 1842-1846 (2008)
- [Penn\_89] S. J. Pennycook, “*Z-Contrast Stem for materials science*” *Ultramicroscopy* 30, nb. 1-2, 58-69 (1989)
- [Pill\_11] R. Pillarisetty, “*Academic and Industry Research Progress in Germanium Nanodevices.*” *Nature* 479, 324–328 (2011)
- [Pill\_94] O. Pilla, V. Lemos and M. Montagna, “*Calculation of Raman scattering by acoustic phonons in superlattices*” *Physical Review B* 50, 11845 (1994)
- [Pinc\_75] A. Pinczuk and E. Burstein, “*Light scattering in solids*” p.23, volume 8. Editors M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1975)
- [Pine\_83] A. S. Pine, “*Brillouin scattering in semiconductors*” Chapitre dans “*Light scattering in solids I*” *Topics in Applied Physics*, volume 8, edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1983)

- [Plob\_00] A. Plobl and G. Krauter, “*Silicon-on-insulator: materials aspects and applications*” *Solid State Electronic* 44, 775-782 (2000)
- [Poin\_06] Fanny Poinsothe, “*Son et matière nanostructurée : diffusion Raman et acoustique picoseconde*” Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse-III (2006)
- [Prab\_00.a] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe and T. Ogino, “*Thermal decomposition pathway of Ge and Si oxides: observation of distinct difference*” *Thin Solid Films* 369, 289-292 (2000)
- [Prab\_00.b] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe and T. Ogino, “*Distinctly different thermal decomposition pathways of ultrathin oxide layer on Ge and Si surfaces*” *Applied Physics Letters* 76, 2244-2246 (2000)
- [Prab\_95] K. Prabhakaran and T. Ogino, “*Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an UPS and XPS study*” *Surface Science* 325, 263-271 (1995)
- [Rama\_28.a] C. V. Raman, “*A new radiation*” *Indian Journal of Physics* 2, 387 (1928)
- [Rama\_28.b] C. V. Raman, K. S. Krishnan, “*The Raman effect in crystals*” *Nature* vol. 122, nb. 3074, 477-478 (1928)
- [Rama\_28.c] C. V. Raman, K. S. Krishnan, “*Influence of temperature on the Raman effect*” *Nature* vol. 122, nb. 3078, 650 (1928)
- [Rama\_28.d] C. V. Raman, K. S. Krishnan, “*The Raman effect in X-Ray scattering*” *Nature* vol. 122, nb. 3086, 961-962 (1928)
- [Reim\_93] L. Reimer, “*Transmission Electron Microscopy*” 3<sup>e</sup> edition, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1993)
- [Rivi\_05] S. Rivillon, Y. J. Chabal, F. Amy and A. Kahn, “*Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation*” *Applied Physics Letters* 87, 253101 (2005)
- [Rivi\_06] S. Rivillon, Y. J. Chabal, F. Amy, A. Kahn, C. Krugg, and P. Kirsch, “*Wet chemical cleaning of germanium surface for growth of high-k dielectrics*” *MRS* (2006)
- [Ross\_04] C. Rossignol, B. Perrin, B. Bonello, P. Djemia, P. Moch and H. Hurdequint “*Elastic properties of ultrathin permalloy/alumina multilayer films using picoseconds ultrasonics and Brillouin light scattering*” *Physical Review B* 70, 094102 (2004)

- [Saha\_11] S. K. Sahari, H. Murakami, T. Fujioka, T. Bando, A. Ohta, K. Makihara, S. Higashi and S. Miyazaki, “*Native oxidation growth on Ge(111) and (100) surfaces*” Japanese Journal of Applied Physics 50, 04DA12 (2011)
- [Sand\_72.a] J. R. Sandercock, “*Brillouin-scattering measurements on Silicon and Germanium*” Physical Review Letters 28, 237 (1972)
- [Sand\_72.b] J. R. Sandercock, “*Structure in the Brillouin spectra of thin films*” Physical Review Letters 29, 1735 (1972)
- [Sand\_75] J. R. Sandercock, “*Some recent applications of Brillouin scattering in solid states*” Festkorperprobleme 15, 183-195 (1975)
- [Sand\_82] J. R. Sandercock, “*Trends in Brillouin scattering studies of opaque materials, supported films and central modes*” Chap. in “*Light scattering in solids III*” Topics in Applied Physics, volume 51, edited by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1982)
- [Scha\_09] S. Schamm, P. E. Coulon, S. Miao, S. N. Volkos, L. H. Lu, L. Lamagna, C. Wiemer, D. Tsoutsou, G. Scarel and M. Fanciulli “*Chemical/Structural nanocharacterization and electrical properties of ALD-Grown La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si interfaces for advanced gate stacks*” Journal of Electrochemical Society 156, H1-H6 (2009)
- [Shoc\_64] W. B. Shockley, J. Bardeen and W. H. Brattain, “*Nobel prize in Physics 1956 - Presentation speech*” Nobel Lectures, Physics 1942-1962, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964)
- [Shum\_87] H. Shuman and A. P. Somlyo, “*Electron-energy loss analysis of near element concentrations of calcium*” Ultramicroscopy 21, 23 (1987)
- [Stra\_52] M. E. Straumains and E. Z. Aka “*Lattice parameters, coefficients of thermal expansion, and atomic weights of purest silicon and germanium*” Journal of Applied Physics 23, 330 (1952)
- [Sumi\_94] Y. Sumino and O. L. Anderson “*Handbook of physical properties of rocks*” p.39, CRC, Boca Raton (1984)
- [Sze\_81] S. M. Sze, “*Physics of semiconductor Devices*” second edition, Wiley, New York (1981)
- [Tabe\_99.a] N. A. Tabet, M. A. Salim and A. L. Al-Oteibi, “*XPS study of the growth kinetics of thin films obtained by thermal oxidation of germanium substrates*” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 101-103, 233-238 (1999)

- [Tabe\_99.b] N. A. Tabet, J. Al-Sadah and M. Salim, “*Growth of oxide layer on germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres*” *Surface Review and Letters* 6, 1053 (1999)
- [Tenc\_97] M. Tencé, M. Quartuccio and C. Colliex, “*PEELS compositional profiling and mapping at nanometer spatial resolution*” *Ultramicroscopy* 58, 42 (1995)
- [Trig\_02.a] M. Trigo, A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand and V. Thierry-Mieg, “*Confinement of acoustical vibrations in a semiconductor planar phonon cavity*” *Physical Review Letters* 89, 227402 (2002)
- [Trig\_02.b] M. Trigo, A. Fainstein, B. Jusserand and V. Thierry-Mieg, “*Finite-size effects on acoustic phonons in GaAs/AlAs superlattices*” *Physical Review Letters* 66, 125311 (2002)
- [Upad\_11] A. K. Upadhyay and B. S. Sharma, “*Analysis of sound velocities and elastic moduli of some minerals*” *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 49, 30-34 (2011)
- [Ward\_93] M. W. C. Dharma-Wardana, P. X. Zhang and J. Lockwood, “*Finite-size effects on superlattice acoustic phonons*” *Physical Review B* 48, 11960 (1993)
- [Will\_09] David B. Williams and C. Barry Carter, “*Transmission Electron Microscopy: A text book for materials science*” Springer (2009)
- [Wong\_06] H. Wong and H. Iwai, “*On the scaling issues and high-k replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors*” *Microelectronic Engineering* 83, 1867-1904 (2006)
- [Xu\_06] M. Xu, C. Zhang, S. J. Ding, H. L. Lu, W. Chen, Q. Q. sun, D. W. Zhang and L. K. Wang “*Mechanism of interfacial layer suppression after performing surface  $Al(CH_3)_3$  pretreatment during atomic layer deposition of  $Al_2O_3$* ” *Journal of Applied Physics* 100, 106101 (2006)
- [Yaac\_14] L. Yaacoub, S. Schamm-Chardon, N. N. Ovsyuk, A. Zwick and J. Groenen, “*Raman-Brillouin scattering from a thin Ge layer: Acoustic phonons for probing Ge/GeO<sub>2</sub> interfaces*” *Applied Physics Letters* 104, 061601 (2014)
- [Zhan\_93] X. J. Zhang, G. Xue, A. Agarwal, R. Tsue, M. A. Hasan, J. E. Greene and A. Rockett, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 11, 2553-2561 (1993)

- [Zhan\_94]** L. Zhang and A. Chopelas, "*Sound velocity of  $Al_2O_3$  to 616 kbar*"  
Physics of the earth and planetary interiors 87, 77-83 (1994)
- [Zwan\_94]** M. L. W. Van der Zwan, J. A. Bardwell, G. I. Sproule and M. J. Graham  
"*Mechanism of the growth of native oxide on hydrogen passivated silicon surfaces*"  
Journal of Vacuum Science & Technology A 30(4),  
Jul/Aug (2012)



