HAL
open science

Etude nano-structurale de superréseaux d'oxydes ferroélectriques

Maud Nemoz

To cite this version:

Maud Nemoz. Etude nano-structurale de superréseaux d'oxydes ferroélectriques. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00007653

HAL Id: tel-00007653

https://theses.hal.science/tel-00007653v1

Submitted on 6 Dec 2004

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

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

THESE de DOCTORAT

présentée par

Maud NEMOZ

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE-I

Spécialité : Physique

Etude nano-structurale de superréseaux d'oxydes ferroélectriques

Co-directeurs de thèse : J.L HODEAU et E. DOORYHEE

Soutenue le 15 novembre 2004

COMPOSITION DU JURY :

J.M. TRISCONE	Professeur, Université de Genève	Rapporteur
R. GUINEBRETIERE	Maître de Conférences, Université de Limoges	Rapporteur
J.L HODEAU	Directeur de Recherches, CNRS Grenoble	
E. DOORYHEE	Chargé de Recherches, CNRS Grenoble	
M. MAGLIONE	Directeur de Recherches, CNRS Bordeaux	
J. VICAT	Professeur, Université de Grenoble	
C. DUBOURDIEU	Chargé de Recherches, CNRS Grenoble	

Thèse préparée au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble et je remercie ses directeurs successifs Messieurs Gérard Tourillon et Michel Anne de m'y avoir accueillie.

Je remercie René Guinebretière, Maître de Conférences à l'Université de Limoges et Jean-Marc Triscone, Professeur de l'Université de Genève pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Jean Vicat, Professeur à l'Université Joseph Fourier de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que Mario Maglione, Directeur de Recherche à l'ICMCB et Catherine Dubourdieu, Chargée de Recherche au LMGP, d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'ai été accueillie au sein de l'équipe « Spectroscopie X et diffractions résonantes » par Jean-Louis Hodeau, Directeur de Recherche, directeur de thèse, et Eric Dooryhee, Chargé de Recherche, co-directeur de thèse. Tous deux ont encadré ce travail en m'accordant une très grande confiance et en m'apportant un soutien moral et matériel, de tous les instants. Je leur adresse mes plus sincères remerciements pour m'avoir fait partager leur riche expérience du monde de la recherche, tant sur le plan humain que scientifique.

Ce travail a demandé la réalisation d'un grand nombre d'expériences en faisceau synchrotron. Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et qui ont participé à ces expériences, et en particulier Jean-François Berar, Nathalie Boudet et Hervé Roussel.

Je remercie également Luc Ortega et Maria Bacia pour leur aide précieuse respectivement lors des expériences de diffraction des rayons x et de microscopie électronique en transmission au laboratoire.

Je remercie Catherine Dubourdieu, Hervé Roussel, Rémi Pantou et Milan Rosina du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique pour la réalisation d'échantillons par MOCVD et pour leur participation aux expériences à l'ESRF.

Je tiens à remercier également Françoise LeMarrec et Nathalie Lémée pour leur fructueuse et agréable collaboration concernant les échantillons de titanates de plomb et de baryum.

Mes remerciements vont également à Dietrich Hesse, Martin Alexe et Ming-Wen Chu pour m'avoir accueillie au MPI de Halle pour la réalisation d'images de microscopie électronique en transmission.

Je remercie également Christophe Muller et Jean-Luc Autran pour m'avoir permis de réaliser des mesures électriques au sein du Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence.

Je remercie vivement Pascale Bayle-Guillemaud pour la réalisation d'une étude de spectroscopie de perte d'énergie des électrons au DRFMC/CEA.

Je tiens à remercier également Sylvie Zanier, Jean-Louis Porteseil, Alain Drillat et Pierre Aldebert qui m'ont beaucoup aidée pendant que j'exerçais les fonctions de monitrice à l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Je tiens à remercier chaleureusement Jacques Sarrault pour m'avoir permis de trouver la cohérence de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire et en particulier à mes collègues doctorants : Aude, Hervé, Delphine, Virginie, Jean, David, Alain, Elena, et Viviane.

Je remercie finalement ma mère pour son soutien durant ce travail de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION……..1

CHAPITRE I : GENERALITES

1 LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES.....9

1.1 ASPECTS CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA FERROELECTRICITE.....9
1.2 PROPRIETES PHYSIQUES ASSOCIEES A LA FERROELECTRICITE.....10
1.3 APPLICATIONS DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES.....11

2 LES FILMS MINCES FERROELECTRIQUES 13

2.1 DEFINITIONS.....13
2.2 $SrTiO_3$.....14
2.3 $BaTiO_3$.....14

3 LES SUPERRESEAUX FERROELECTRIQUES.....15

3.1 HISTORIQUE DES SUPERRESEAUX.....15
3.2 DEFINITION D'UN SUPERRESEAU 16
3.3 LES SUPERRESEAUX $BaTiO_3/SrTiO_3$.....17
3.3.1 Synthèse.....17
3.3.2 Structure.....17
3.3.3 Propriétés.....19
3.3.4 Liens entre structure et propriétés 21
3.4 MOTIVATIONS DE NOTRE ETUDE.....23

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 TECHNIQUES D'ELABORATION 29

1.1 CROISSANCE D'UNE COUCHE SUR UN SUBSTRAT 29
1.1.1 Considérations thermodynamiques.....29
1.1.2 Croissance hétéroépitaxiale.....30
1.2 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR.....31
1.2.1 Principe.....31
1.2.2 Conditions d'élaboration des multicouches par MOCVD à injection 32
1.3 DEPOT PAR ABLATION LASER.....33
1.3.1 Principe.....33
1.3.2 Conditions d'élaboration des multicouches par ablation laser pulsée 33
1.4 LES SUBSTRATS UTILISES 34
1.4.1 Choix du substrat 34
1.4.2 $LaAlO_3$ 35
1.4.3 MgO.....35
1.4.4 $SrTiO_3$: Nb.....35

2 TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE.....35

2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X.....35
2.1.1 Diffraction des rayons X aux grands angles 35

2.1.1.1 Rayons X classiques ou rayonnement synchrotron ? 36
2.1.1.2 Expériences sur la ligne de lumière BM2 36
2.1.2 Diffusion anomale 38
2.1.2.1 Facteurs de diffusion atomique 39
2.1.2.2 Détermination de f' et f'' 39
2.1.2.3 Application de la diffraction anomale des rayons X 39
2.1.3 Réflectivité 40
2.1.3.1 Réflexion des rayons X 41
2.1.3.2 Mesure et analyse des diagrammes de réflectivité 44
2.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 44
2.2.1 La diffraction électronique 44
2.2.2 Principes du MET 46
2.2.3 Modes de fonctionnement du MET 47
2.2.3.1 Mode diffraction 47
2.2.3.2 Mode image 49
2.2.4 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons 50
2.2.5 Préparation des échantillons 51

CHAPITRE III : MODELISATION DE SUPERRESEAUX

1 FORMALISME DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU IDEAL 57
1.1 FACTEURS DE STRUCTURE D'UNE MAILLE 57
1.2 FACTEUR DE STRUCTURE D'UNE BICOUCHE 57
1.3 FACTEUR DE STRUCTURE D'UN SUPERRESEAU IDEAL 58
1.4 INTENSITE DIFFRACTE PAR UN SUPERRESEAU IDEAL 58
1.5 MODELISATION DE SUPERRESEAUX IDEAUX 59
2 FORMALISMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU NON IDEAL 61
2.1 LES ECARTS A LA PERFECTION 61
2.2 LES DIFFERENTES APPROCHES 62
2.2.1 Modèle à marches 62
2.2.2 Modèle acoustique 63
2.2.3 Modèle de la super-maille 63
2.3 LE FORMALISME UTILISE 63
2.3.1 Approche générale : formalisme de Fullerton 63
2.3.2 Désordre inter-couches 64
2.3.2.1 Fluctuation continue d'épaisseur 65
2.3.2.2 Fluctuations discrètes d'épaisseur 65
2.3.2.3 Longueur de cohérence 66
2.3.3 Désordre intra-couche 66
2.3.3.1 Désordre structural intra-couche 66
2.3.3.2 Désordre chimique intra-couche 69
2.4 COMPARAISON DES EFFETS DES DIFFERENTES FAUTES 70
3 AFFINEMENT DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X 71
3.1 CORRECTIONS EXPERIMENTALES 71
3.2 DIFFUSION COHERENTE ET INCOHERENTE 72

3.3 PRISE EN COMPTE DU SUBSTRAT 73
3.4 LES PROCEDURES D'AFFINEMENT 74
3.4.1 L'affinement manuel 74
3.4.2 Les affinements automatiques 74
3.5 SUR L'IMPORTANCE DES ORDRES DE DIFFRACTION MESURES 75
3.6 SUR L'ECHELLE EN INTENSITE 77

4 APPLICATION A L'ETUDE DE SUPERRESEAUX REELS 80

4.1 ETUDE DES DEFORMATIONS 80
4.2 ETUDE DE LA DIFFUSION DES ESPECES CHIMIQUES 82
4.3 ETUDE DE LA RUGOSITE 86
4.4 ETUDE DE LA LONGUEUR DE COHERENCE 88

5 CONCLUSION 90

CHAPITRE IV : ETUDE DE SUPERRESEAUX STO/BTO

1 INTRODUCTION 95

2 EFFETS DES EPAISSEURS 96

2.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ SUR STO 96
2.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 97
2.1.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 101
2.1.3 Analyse par microscopie électronique en transmission 103
2.1.4 Analyse EELS 107
2.1.5 Bilan du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ 109
2.2 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ SUR STO 109
2.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 109
2.2.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 111
2.2.3 Mesures électriques 113
2.3 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ SUR STO 114
2.4 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 116

3 EFFETS DU SUBSTRAT 118

3.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ SUR LAO 118
3.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 118
3.1.2 Analyse par réflectivité 120
3.1.3 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 123
3.1.4 Bilan du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ 125
3.2 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 125

4 EFFETS DE L'ORDRE D'EMPILEMENT 126

4.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ SUR LAO 126
4.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 126
4.1.2 Analyse par réflectométrie 130
4.2 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 131

5 ECHANTILLONS ELABORES PAR ABLATION LASER 133

5.1 CARACTERISTIQUES NOMINALES 133

5.2 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ 133
5.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ *134*
5.2.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) *136*
5.2.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission *137*
5.3 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ 139
5.3.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ *139*
5.3.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) *141*
5.3.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission *142*
5.3.4 Mesures électriques *144*
5.4 DISCUSSION 145

6 CONCLUSION 145

CHAPITRE V : MODELISATION D'AUTRES SUPERRESEAUX

1 MODELISATION DE SUPERRESEAUX $PBTIO_3/BATIO_3$ 151

1.1 INTRODUCTION 151
1.2 SYNTHESE DES MULTICOUCHES ET MESURES DE DIFFRACTION 151
1.3 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION Θ/2Θ 151
1.4 ANALYSE DES CARTOGRAPHIES *(H0L)* ET *(0KL)* 154
1.5 DISCUSSION 157
1.5.1 Profils de contrainte et de composition selon l'axe de croissance *157*
1.5.2 Distribution des domaines dans les multicouches PTO/BTO *157*

2 MODELISATION DE SUPERRESEAUX LSMO/STO 159

2.1 INTRODUCTION 159
2.2 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION Θ/2Θ 160
2.3 ANALYSE DES CARTOGRAPHIES (00L) ET (H0L) 162
2.4 DISCUSSION 163

3 CONCLUSION 163

CONCLUSION 165

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 171

ANNEXES 185

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les couches minces d'oxydes prennent une importance de plus en plus significative dans la science et la technologie. En particulier les films minces d'oxydes ferroélectriques connaissent depuis une dizaine d'années, un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique (mémoires non volatiles, déclencheurs) et l'optique (détecteurs infrarouge, afficheurs). Ces applications, qui exploitent les propriétés anisotropes de ces matériaux, requièrent des films minces lisses, de petite taille et épitaxiés. La plupart des matériaux ferroélectriques utilisés dans le développement de telles applications ont une structure de type pérovskite comme $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, ou la solution solide $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. L'intérêt pour ces matériaux s'est traduit par la publication ces dernières années d'un nombre considérable d'articles.

L'élaboration de systèmes modèles comme les superréseaux, matériaux dont la composition chimique est modulée selon l'axe de croissance, ouvre précisément une voie prometteuse pour contrôler et étudier d'une façon originale les propriétés physiques de ces matériaux ferroélectriques. D'une part, l'association de ces matériaux en superréseaux engendre une modulation qui modifie les propriétés physiques, d'autre part, la présence de multiples interfaces permet d'augmenter considérablement la sensibilité aux effets d'interface et de mieux décrire et comprendre les effets structuraux aux interfaces.

La fonctionnalisation possible de ces matériaux dans des applications en couches minces et multicouches est un enjeu important, aussi nous voulons analyser les effets aux interfaces et la nano-morphologie de ces réseaux. Dans ce travail, nous allons nous intéresser à <u>deux procédés de dépôt</u> (procédé chimique en phase vapeur CVD et procédé physique par ablation laser PLD) et à <u>trois classes principales de réseaux</u> :

(i) les superréseaux $SrTiO_3/BaTiO_3$: la solution solide $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ existe et est stable dans toutes les proportions x et les paramètres de maille des deux composés sont très proches. En conséquence, les cations Ba et Sr peuvent facilement s'inter-changer sur les sites A de la structure pérovskite ABO_3.

(ii) Les superréseaux $PbTiO_3/BaTiO_3$: $PbTiO_3$ a une symétrie quadratique marquée et tend à former des domaines dont l'existence et l'orientation pourraient être fortement déterminées par la maille du deuxième composé et les épaisseurs des sous-couches.

(iii) Les superréseaux $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$: l'accord de maille est très bon et les deux matériaux pourraient créer un empilement épitaxié avec une très bonne cohérence.

Dans tous les cas, la stabilisation du superréseau résulte d'une contribution complexe de plusieurs facteurs physico-chimiques, en particulier des potentiels chimiques et des contraintes induites par les différences de paramètre de maille et les relations d'épitaxie. Les facteurs cinétiques liés aux conditions de synthèse jouent aussi un rôle : (i) différents coefficients de dilatation thermique des composés, (ii) type de croissance (par îlots, par monocouche…), (iii) pression d'oxygène, (iv) vitesse de croissance. Selon le type de superréseau et les conditions de synthèse, un grand nombre de défauts peut créer des écarts à l'empilement parfait : fautes d'empilement, défauts de stoechiométrie, dislocations, diffusion atomique, marches aux interfaces. Tous ces facteurs de désordre chimique et/ou structural peuvent affecter les propriétés électriques ou magnétiques de ces matériaux. Se pose donc le problème des moyens d'analyse et de description de ces nanostructures, en relation avec les conditions de synthèse et leurs propriétés.

Parmi les méthodes d'analyse, la diffraction des rayons X est une technique particulièrement appropriée à l'étude des superréseaux. En effet, elle est non destructive et peut permettre au premier ordre de déterminer la période des empilements et le nombre de mailles dans chaque couche à partir des positions des raies satellites. Cette analyse peut être menée facilement au laboratoire. Cependant, sur un diffractomètre de laboratoire, le profil de diffraction peut être altéré par la fonction d'instrument (particulièrement en géométrie de réflexion

asymétrique). Nous montrons dans ce travail que le modèle structural de la multicouche dépend critiquement de l'enregistrement des profils complets de diffraction. Ceci signifie qu'il faut détecter les réflexions satellites les plus faibles, mesurer la diffusion de la couche sur plusieurs ordres de grandeur en amplitude et loin dans l'espace réciproque. A ces conditions seulement, nous montrons qu'on peut extraire des profils de diffraction à la fois la rugosité, l'épaisseur, la longueur de cohérence, l'interdiffusion et l'orientation des couches. Pour cette raison, la forte intensité du faisceau synchrotron et l'accès à des énergies supérieures à 15 keV sont des avantages.

Jusqu'à présent, l'analyse des profils de diffraction concernait principalement des composés métalliques ou semi-conducteurs bi-atomiques. Dans les couches d'oxydes, les empilements structuraux sont complexes et nécessitent de développer les méthodes expérimentales et les moyens analytiques d'interprétation des diagrammes de diffraction. L'intérêt de ce travail est de proposer des stratégies de mesure et d'analyse en diffraction des rayons X, appliquées au cas de multicouches. En complément aux mesures de laboratoire, afin d'améliorer la résolution instrumentale, les rapports signal/bruit et signal/fond, et pour augmenter l'intervalle de mesure en $\sin\theta/\lambda$, les expériences de diffraction ont été effectuées au European Synchrotron Radiation Facility, sur le goniomètre 7-cercles haute résolution de la ligne BM2. A la fois, les tiges de diffraction *(00l)* et les plans *(h0l)* et *(0kl)* de l'espace réciproque sont mesurés en réflexion symétrique ou asymétrique, afin de décrire les réseaux dans le plan de croissance et selon la normale à ce plan. Ce travail fait le choix de tirer bénéfice de la brillance, de la meilleure résolution instrumentale et de l'accordabilité de la longueur d'onde du faisceau synchrotron. Ces études structurales fines bénéficient aussi d'une amélioration notable de la qualité des dépôts. Plusieurs échantillons réalisés dans le cadre de ce travail montrent une très bonne épitaxie sur le substrat et une bonne cohérence de l'empilement, ce qui a un effet qualitatif net sur leurs signatures en diffraction X.

Dans les études de structure, à la fois sur les monocristaux et les poudres, les procédures et les logiciels sont bien connus et largement mis à la disposition de la communauté. Pour les composés préparés sous forme de films minces et multicouches, la situation est loin d'être aussi pérenne. Dans le présent travail, nous utilisons le formalisme que Fullerton *et al.* ont développé pour analyser les superréseaux de semi-conducteurs. Le principe de cette modélisation consiste à travailler sur la fonction d'interférence telle qu'elle est donnée par la théorie cinématique, où apparaissent explicitement les paramètres de maille et les facteurs de structure. La position, l'intensité et le profil de tous les satellites composant les raies de diffraction sont alors contenus dans cette fonction unique. Dans ce travail, nous avons affiné les paramètres principaux qui rentrent dans le facteur de forme de la fonction de Laue et déterminent la nano-morphologie du superréseau (profils de composition chimique et de paramètre de maille, fluctuations d'épaisseur des sous-couches, …) afin de reproduire au mieux les profils de diffraction expérimentaux et de les traduire en paramètres structuraux.

Nous avons divisé ce manuscrit en 5 chapitres. Le chapitre I présente les aspects généraux concernant les composés ferroélectriques, les matériaux $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$, et les superréseaux. Le chapitre II est consacré aux techniques de dépôt : Chemical Vapour Deposition (CVD), Pulsed Laser deposition (PLD) et à l'analyse structurale : méthodes de diffraction X, microscopie électronique à transmission. Le chapitre III décrit les défauts probables dans les superréseaux réels d'oxydes et la modélisation de ces superréseaux dans l'approximation cinématique. Une multicouche particulière $SrTiO_3/BaTiO_3$ est analysée en détail afin de montrer les hypothèses du modèle et la sensibilité du calcul des profils *(00l)* aux paramètres de structure. Le chapitre IV est consacré aux superréseaux $SrTiO_3/BaTiO_3$: nous comparons les synthèses CVD et PLD, et l'évolution de la qualité structurale de ces dépôts en fonction des substrats, des épaisseurs des couches, ou de l'ordre de l'empilement. Et enfin, le chapitre V présente, à titre comparatif, deux classes complètement différentes de superréseaux : $PbTiO_3/BaTiO_3$ et $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$, avec la modélisation et l'interprétation des profils *(00l)* et des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*.

CHAPITRE I

GENERALITES

1 LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES 9

1.1 ASPECTS CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA FERROELECTRICITE 9
1.2 PROPRIETES PHYSIQUES ASSOCIEES A LA FERROELECTRICITE 10
1.3 APPLICATIONS DES MATERIAUX FERROELECTRIQUES 11

2 LES FILMS MINCES FERROELECTRIQUES 13

2.1 DEFINITIONS 13
2.2 $SrTiO_3$ 14
2.3 $BaTiO_3$ 14

3 LES SUPERRESEAUX FERROELECTRIQUES 15

3.1 HISTORIQUE DES SUPERRESEAUX 15
3.2 DEFINITION D'UN SUPERRESEAU 16
3.3 LES SUPERRESEAUX $BaTiO_3/SrTiO_3$ 17
3.3.1 Synthèse 17
3.3.2 Structure 17
3.3.3 Propriétés 19
3.3.4 Liens entre structure et propriétés 21
3.4 MOTIVATIONS DE NOTRE ETUDE 23

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'intérêt des matériaux étudiés dans ce travail et l'importance de caractériser finement leurs structures. Nous présentons tout d'abord la notion de ferroélectricité sous un aspect cristallographique, puis nous décrivons les propriétés physiques associées et les applications actuelles et envisagées des matériaux ferroélectriques.

Nous abordons ensuite la notion de film mince et présentons les deux matériaux utilisés pour la synthèse de nos superréseaux : $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$.

Enfin, après un rapide historique des superréseaux et la définition des paramètres les caractérisant, nous montrons les résultats obtenus à ce jour pour la synthèse, la connaissance structurale et les propriétés électriques des superréseaux $SrTiO_3/BaTiO_3$. Nous présentons finalement les questions en suspens et les motivations de notre étude.

1 LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES

Le phénomène appelé ferroélectricité, par analogie au ferromagnétisme, a été observé pour la première fois dans le sel de Rochelle en 1920 [Valasek, 1920]. Les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation électrique spontanée, et un cycle d'hystérésis relie la polarisation et le champ électrique. Ce comportement apparaît en dessous d'une certaine température appelée température de Curie. Au dessus de cette température, le matériau perd son caractère ferroélectrique et montre un comportement paraélectrique.

1.1 Aspects cristallographiques de la ferroélectricité

Pour rendre compte des propriétés macroscopiques des cristaux, ceux-ci peuvent être classés, en supprimant les translations fractionnaires, en 32 groupes ponctuels. La figure 1 représente la classification des ferroélectriques parmi les 32 groupes ponctuels. Dans cette classification, 11 groupes ponctuels possèdent un centre de symétrie et sont par conséquent non polaires. En effet, lors de l'application d'une contrainte sur le cristal, le déplacement induit est distribué symétriquement autour du centre de symétrie, si bien qu'il en résulte une compensation totale des déplacements relatifs. L'application d'un champ électrique sur ce type de matériau induit une déformation qui demeure inchangée si on inverse le sens de ce champ électrique. Cet effet est appelé l'électrostriction et concerne tous les matériaux qu'ils soient cristallins ou amorphes. Parmi les 21 groupes ponctuels ne possédant pas de centre de symétrie, 20 sont piézoélectriques, c'est à dire qu'il est possible d'induire une polarisation au sein de ces matériaux sous l'effet d'une contrainte, et inversement. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe privilégié. Cette polarisation spontanée est généralement dépendante de la température et ces matériaux sont appelées pyroélectriques. Enfin, parmi les matériaux pyroélectriques, un sous-groupe possède la particularité de présenter une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique. Ce sont les matériaux ferroélectriques [Jona, 1962], [Lines, 1977].

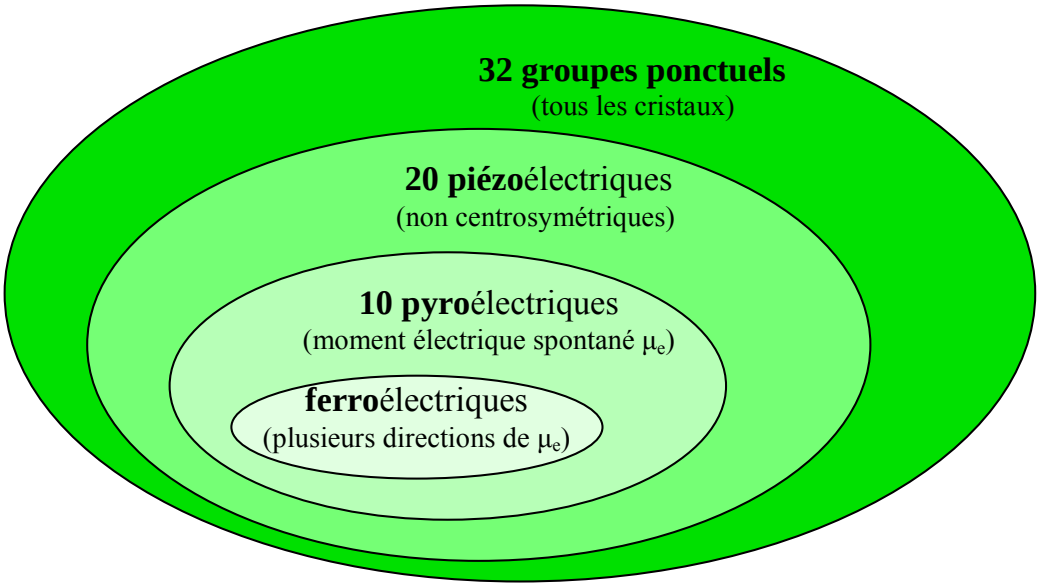


Figure 1 : Les ferroélectriques parmi les matériaux cristallins.

1.2 Propriétés physiques associées à la ferroélectricité

- *Polarisation :*

La polarisation $\vec{P}$ est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume : $\vec{P} = \frac{1}{V}\sum q_n \vec{r}_n$, où V est le volume de la maille cristalline et $\vec{r}_n$ est le vecteur position de la n^{ième} charge q_n dans la maille cristalline.

- *Susceptibilité diélectrique :*

La susceptibilité diélectrique χ du matériau relie le champ macroscopique $\vec{E}$ à l'intérieur du matériau et la polarisation $\vec{P}$, par : $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$.

- *Permittivité diélectrique :*

La permittivité diélectrique ε par rapport au vide est définie par : $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 E + P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi$.

Pour un cristal non cubique, la réponse diélectrique est décrite par les composantes du tenseur de susceptibilité ou du tenseur de permittivité diélectrique : $\vec{P}_\mu = \chi_{\mu\nu}\varepsilon_0 \vec{E}_\nu$ et $\varepsilon_{\mu\nu} = 1 + \chi_{\mu\nu}$.

- *Ferroélectricité :*

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur. Lorsqu'un matériau est dans l'état ferroélectrique, le centre de gravité des charges négatives ne correspond pas au centre de gravité des charges positives (figure 2 a)). La courbe de polarisation du matériau présente alors un cycle d'hystérésis, signature de l'état ferroélectrique (figure 3 a)). La ferroélectricité disparaît au dessus d'une certaine température appelée température de Curie, par analogie au ferromagnétisme. Au dessus de cette température de transition, le matériau ne possède pas de polarisation spontanée, il est dans l'état **paraélectrique**. L'évolution de la polarisation est alors linéaire avec le champ électrique appliqué (figure 3 b)). La constante diélectrique obéit à la loi de Curie-Weiss: $\varepsilon(T) = \frac{C}{T - T_0}$ (pour $T > T_0$).

a) Phase ferroélectrique **b) Phase paraélectrique**

Figure 2 : Maille pérovskite : a) phase ferroélectrique et b) phase paraélectrique.

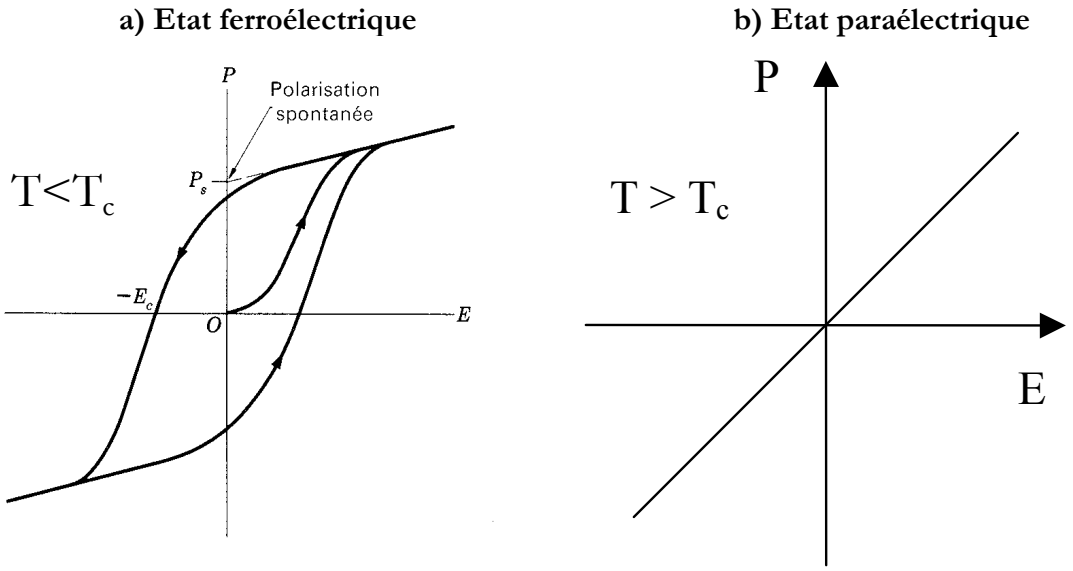


Figure 3 : Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué dans un matériau ferroélectrique, a) dans l'état ferroélectrique et b) dans l'état paraélectrique.

L'origine du comportement ferroélectrique n'est pas encore totalement élucidée. Par exemple, le fait que des matériaux de même structure mais chimiquement différents, tels $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$, présentent des comportements ferroélectriques très différents n'est pas complètement compris. La grande sensibilité des ferroélectriques à la chimie, aux défauts, aux conditions électriques aux frontières et à la pression provient de la compétition entre les forces coulombiennes à longue distance (qui favorisent l'état ferroélectrique) et les forces répulsives à courte distance (qui favorisent la structure cubique non polaire). Par exemple, pour les deux pérovskites ferroélectriques $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$, il a été montré que l'hybridation entre l'état *3d* du titane et l'état *2d* de l'oxygène est essentiel pour la ferroélectricité [Cohen, 1992]. Ces deux matériaux ont néanmoins des comportements ferroélectriques différents : pour $PbTiO_3$, les états du plomb et de l'oxygène s'hybrident, ce qui crée une forte contrainte qui stabilise la phase quadratique. Tandis que dans le titanate de baryum, la liaison baryum-oxygène est complètement ionique, favorisant une structure rhomboédrique.

1.3 Applications des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques possèdent de nombreuses propriétés physiques très attractives (figure 4). Ils sont tout d'abord **piézoélectriques**. L'effet piézoélectrique se caractérise par des charges spontanées induites par des contraintes mécaniques. L'effet inverse peut être exploité avec une génération de forces élevées pour de faibles tensions appliquées. Ces matériaux peuvent donc être exploités comme transducteurs de déplacement ou comme déclencheurs. Les domaines d'application des MEMS (MicroElectroMechanical Systems) sont actuellement en plein essor. Les MEMS sont principalement utilisés dans l'automobile comme transducteurs de déplacement (airbags, systèmes d'aide au pilotage), mais ils pourraient prochainement faire leur apparition dans d'autres objets de la vie courante, tels les téléphones portables, pour créer des interfaces "intuitives" basées sur les mouvements de la main [ST, 2004].

Les propriétés **pyroélectriques** des composés ferroélectriques peuvent être utilisées pour la détection thermique ou l'imagerie IR. Les détecteurs infrarouge pyroélectriques sont sensibles

aux variations de température produites par le rayonnement infrarouge. Ils sont utilisés notamment dans la détection d'intrusion dans des locaux. Les matériaux ferroélectriques les plus attractifs actuellement pour ces types d'applications sont $PbTiO_3$ et $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

Les oxydes ferroélectriques sont également à la base de **dispositifs électro-optiques** tels que les modulateurs rapides (>20 GHz), des dispositifs de filtres couleurs, des écrans, des systèmes de stockage d'images ou des commutateurs optiques.

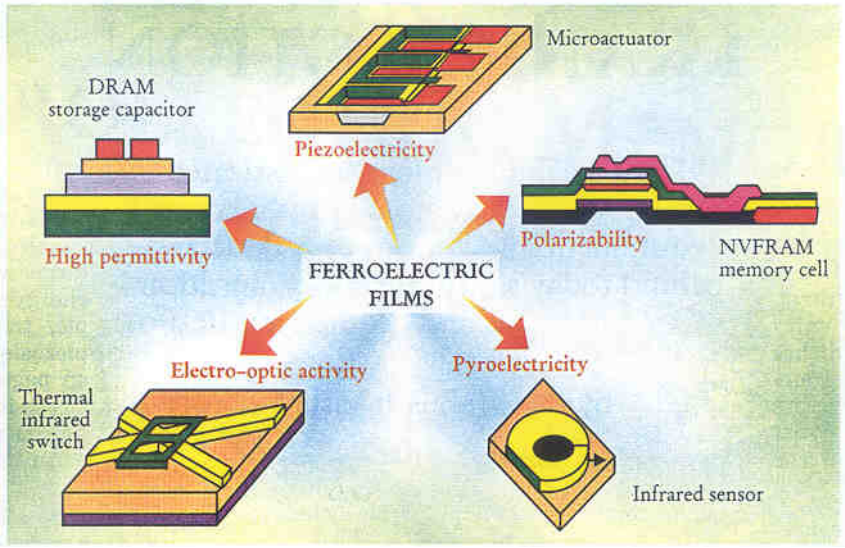


Figure 4 : Les applications des films ferroélectriques [Auciello, 1998].

La possibilité d'alterner la direction de **polarisation** des matériaux ferroélectriques entre deux états stables de polarisation permet de créer des mémoires ferroélectriques non volatiles à accès aléatoire basées sur un code binaire (NVFRAMs) [Auciello, 1998]. La vitesse de retournement des domaines ferroélectriques permet de créer des mémoires dont la vitesse d'accès est de l'ordre de la nanoseconde. Les deux principaux candidats pour de telles applications sont les composés $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ et $SrBi_2Ta_2O_9$.

Les matériaux ferroélectriques possèdent en général une **forte permittivité** ε, qui peut être utilisée pour stocker de l'information sous forme de charge. Ces matériaux pourraient donc être utilisés dans les DRAMs (Dynamic Random-Access Memories). Pour ces applications, la polarisation du film mince doit être proportionnelle au champ appliqué. Contrairement aux NVFRAMs, la courbe polarisation-tension ne doit pas présenter d'hystérésis. Les transistors et résistances occupent une faible proportion du volume d'une DRAM, la plus grande part étant occupée par des condensateurs à faible ε (le dioxyde de silicium). La valeur d'une capacité C s'exprime par $\varepsilon AQ/t$, où A est l'aire couverte par la couche, Q la charge totale et t l'épaisseur de la couche. Pour augmenter C (et donc la quantité d'information stockée), une solution est d'augmenter A, ce qui n'est pas compatible avec la réduction de taille des circuits intégrés. Une autre solution consiste à diminuer t. Cette solution, employée jusqu'à présent, va atteindre prochainement ses limites car en dessous de quelques couches atomiques, le courant de fuite de SiO_2 devient très important [Wilk, 2001]. Une autre voie consiste à employer des matériaux de plus forte permittivité. Le titanate de barium et de strontium (BST) a une permittivité relative $\varepsilon/\varepsilon_0$ variant selon la composition et qui peut atteindre environ 400, alors que celle du dioxyde de silicium est de 7. Pour la même valeur de capacité, l'aire couverte par un condensateur à base de BST sera donc 50 fois plus petite que celle occupée par un condensateur fait à partir de SiO_2. De nombreux travaux sont en cours dans le but d'intégrer des matériaux ferroélectriques dans les condensateurs des DRAMs [Houssa, 2003].

2 LES FILMS MINCES FERROELECTRIQUES

L'émergence de matériaux sous forme de films minces a été conduite par les industries électronique et optique dans les années 1950. Depuis, les techniques de dépôt ont considérablement progressé de par la gamme de matériaux déposés et les qualités structurales atteintes. Nous définissons brièvement dans ce paragraphe les différents types d'empilements structuraux pouvant être obtenus lors du dépôt de films minces.

Parmi les films minces ferroélectriques, les composés $BaTiO_3$ (BTO), $SrTiO_3$ (STO) et $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) sont l'objet d'intenses recherches motivées par la qualité de leurs propriétés diélectriques.

2.1 Définitions

- *Films amorphes :* un film amorphe ne présente pas d'ordre à longue ou moyenne distance.
- *Films polycristallins :* un film polycristallin se compose de nombreux grains cristallisés dont les axes cristallographiques n'ont pas de relation d'orientation avec ceux du substrat (figure 5 a)).
- *Films texturés :* un film est dit texturé lorsque l'un de ses axes cristallins est aligné avec un axe du substrat. Le film a alors, en général, une direction de croissance privilégiée, mais ne présente pas, dans le plan, d'orientation particulière par rapport au substrat (figure 5 b)).
- *Films épitaxiés :* les trois axes cristallographiques d'un film épitaxié coïncident avec les axes du substrat (figure 5 c)).

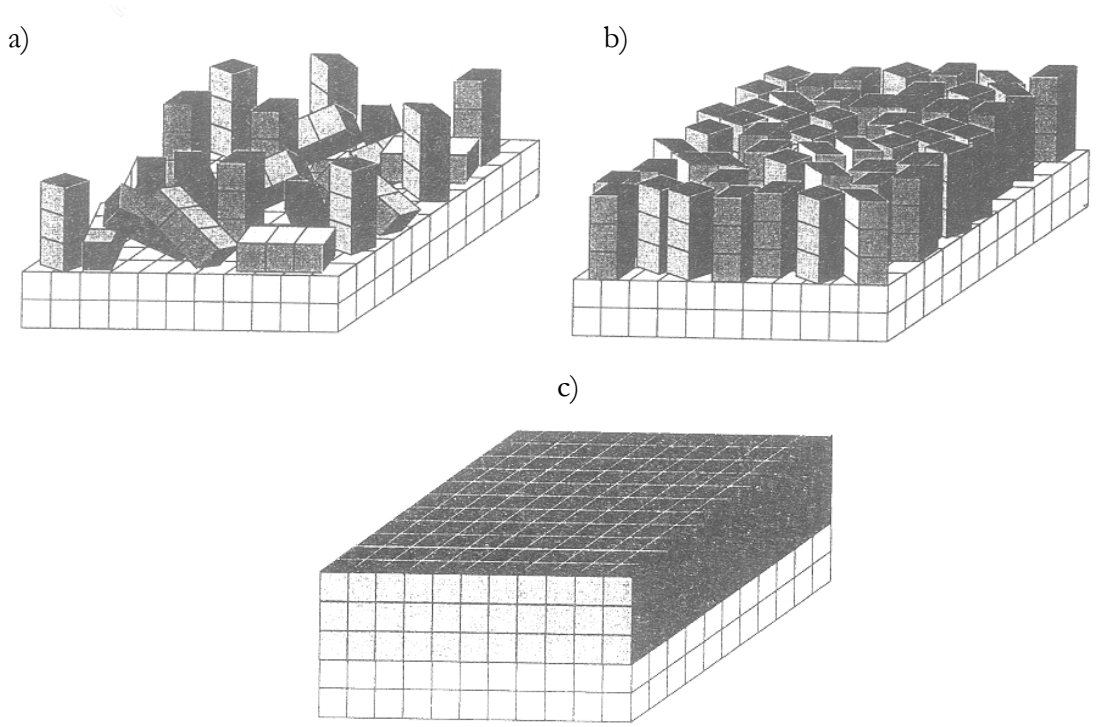


Figure 5 : Les différents types de films susceptibles d'être obtenus sur un substrat : a) film polycristallin, b) film texturé, c) film épitaxié [Le Marrec, 2000].

2.2 $SrTiO_3$

$SrTiO_3$ (STO) possède une structure de type pérovskite cubique de groupe d'espace *Pm3m* et de paramètre de maille a_{STO} = 3,905 Å à température ambiante. STO est paraélectrique à température ambiante, il est considéré comme un ferroélectrique naissant avec une température de Curie T_c extrapolée de 35 K.

A une température proche de 105 K, STO subit une transition de phase d'une phase cubique vers une phase quadratique [Fleury, 1968]. La valeur de la distorsion est très faible (c/a = 1,0005) et la transition est du 2ème ordre. Cette transition est corrélée avec une rotation des octaèdres d'oxygènes [Lines, 1977].

2.3 $BaTiO_3$

Le composé $BaTiO_3$ (BTO) a été très étudié pour la compréhension des phénomènes liés à la ferroélectricité de par sa structure simple et par le fait qu'il soit ferroélectrique à température ambiante.

BTO présente 3 transitions de phase (figure 6) :

- à 393 K : phase cubique → phase quadratique
- à 278 K : phase quadratique → phase orthorhombique
- à 183 K : phase orthorhombique → phase rhomboédrique

Au dessus de 393 K, BTO est cubique, de groupe d'espace *Pm3m*, et donc paraélectrique.

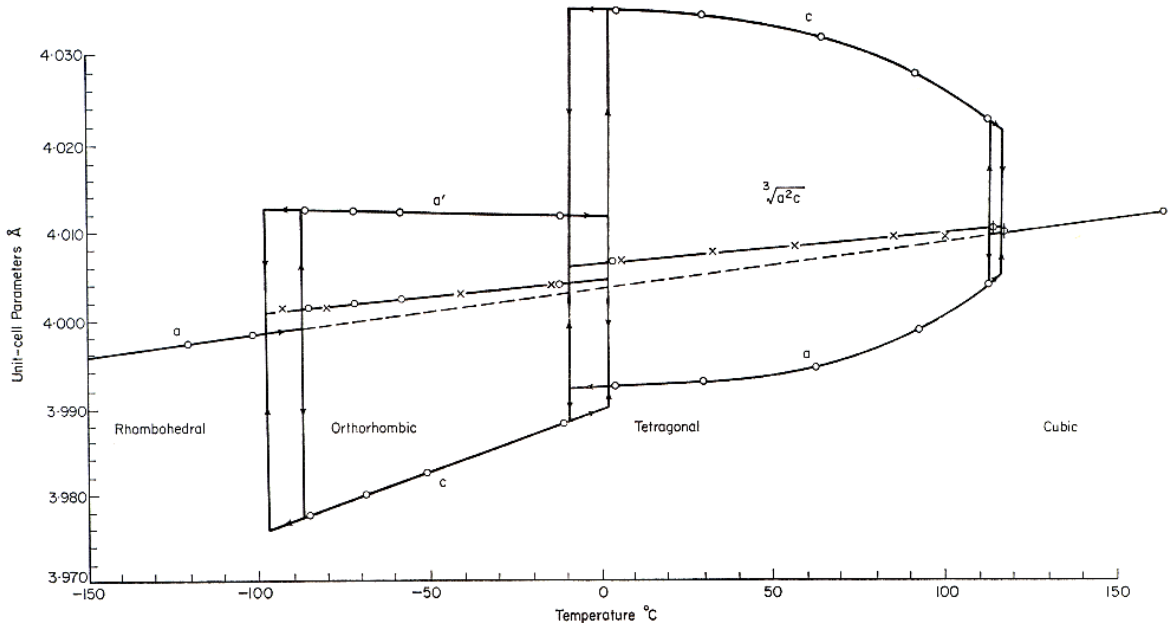


Figure 6 : Evolution des paramètres de maille du composé BTO en fonction de la température [Jaffe, 1971].

La phase quadratique (groupe d'espace *P4mm*) est ferroélectrique. L'axe 4 de rotation est la direction polaire et correspond à l'axe *c* de la maille cristalline. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe pour devenir l'axe c, les deux autres axes étant comprimés pour devenir les axes b et c (figure 7). Puisqu'il y a six directions <100> équivalentes dans la phase cubique, il y a six axes polaires possibles.

La phase orthorhombique, entre 278 K et 183 K, de groupe d'espace *Amm2,* est toujours ferroélectrique mais la direction de polarisation spontanée est maintenant parallèle à un axe

<110> de la phase cubique. Il est raisonnable de penser que cette phase orthorhombique résulte d'une distorsion de la phase cubique stable au dessus de 393 K. Cette distorsion consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube, devenant la direction polaire *a*, et en une compression d'une autre diagonale de face, devenant la direction orthorhombique *b*. Puisqu'il y a douze directions <110> équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions possibles pour la polarisation spontanée dans cette phase orthorhombique.

En dessous de 183 K, BTO est rhomboédrique, de groupe d'espace *P3m*. Cette distorsion consiste en une élongation du cube le long d'une diagonale principale, l'axe polaire est donc parallèle à une direction <111> du cube de départ et présente huit directions possibles.

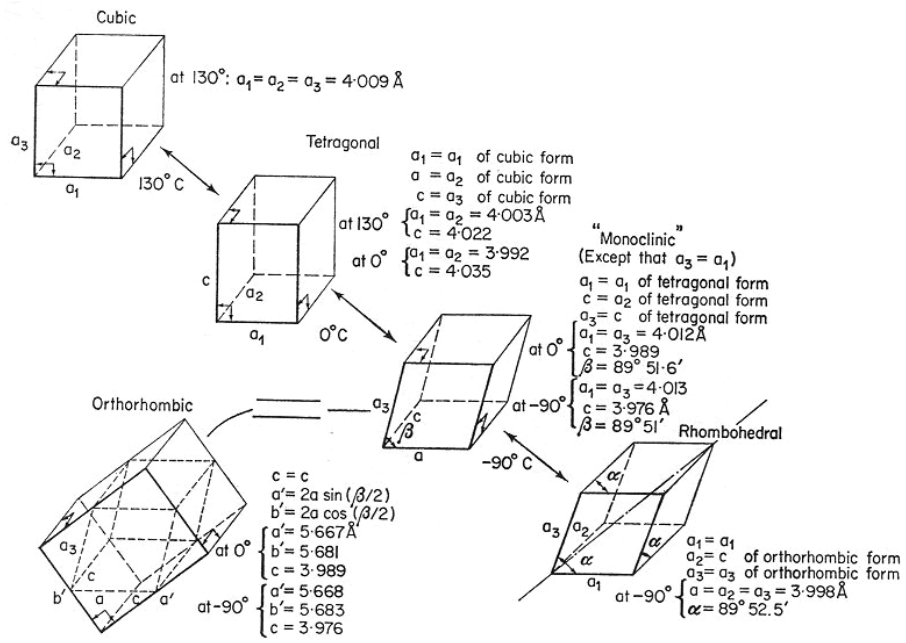


Figure 7 : Distorsion de la maille BTO dans ses différentes phases [Jaffe, 1971].

3 LES SUPERRESEAUX FERROELECTRIQUES

BTO est l'un des plus importants matériaux pérovskites ferroélectriques. De nombreuses études ont été menées pour augmenter les propriétés ferroélectriques de BTO en substituant d'autres cations à Ba et Ti. En particulier, lorsque Ba est remplacé par Sr dans la solution solide BST, la constante diélectrique augmente considérablement [Bunting, 1947]. La préparation de systèmes artificiels constitués d'empilements de superréseaux BTO/STO vise à contraindre les films BTO afin de moduler leur propriétés ferroélectriques en variant les épaisseurs des couches BTO et STO [Tabata, 1994].

3.1 Historique des superréseaux

Les premiers travaux portant sur des couches empilées artificiellement furent produits par DuMond et Youtz (1940) sur des matériaux métalliques dans le but de produire des structures en couches pour réaliser des réseaux de diffraction des rayons X [DuMond, 1940]. De nombreux superréseaux ont ensuite été élaborés dans ce but mais également pour produire des polariseurs et des monochromateurs pour les neutrons. Très rapidement on s'est rendu compte de l'importance

de l'interdiffusion dans ces structures, elles ont ainsi été largement utilisées pour étudier la physique de la diffusion [Dinklage, 1967], [Roll, 1982]. Les avancées dans les techniques de dépôt de films minces ont ensuite permis le développement de matériaux artificiellement empilés présentant des propriétés physiques différentes des matériaux homogènes de départ. Les premiers superréseaux de semiconducteurs ont été réalisés par Esaki and Tsu [Esaki, 1970] et consistaient en un empilement de couches ultra-fines dont la période était inférieure au libre parcours moyen des électrons. Chang et Giessen ont édité une synthèse des travaux réalisés sur les superréseaux métalliques et semiconducteurs en 1985 [Chang, 1985]. Les premiers superréseaux d'oxydes ferroélectriques ont été réalisés par Iijima *et al.* au début des années 90 [Iijima, 1992].

3.2 Définition d'un superréseau

Un superréseau ou une multicouche est un empilement de deux (ou plus) matériaux répété N fois selon l'axe de croissance. Les termes superréseau et multicouche sont généralement employés de façon équivalente, même si de manière exacte un superréseau désigne un empilement de matériaux cristallisés alors qu'une multicouche peut comporter des couches amorphes.

Les superréseaux étudiés lors de cette thèse sont constitués d'un empilement de bicouches d'oxydes pérovskites A et B, déposées sur un substrat. Selon l'axe de croissance, chaque couche A (resp. B) est constituée d'un nombre n_a (resp. n_b) de mailles de paramètre d_a (resp. d_b). L'épaisseur totale de la bicouche (ou période du superréseau) s'écrit : $\Lambda = n_a.d_a + n_b.d_b$.

Dans le plan des couches A et B, les paramètres de maille sont a_a et a_b (maille cubique ou quadratique). Si les deux matériaux adoptent le même paramètre dans le plan ($a = a_a = a_b$), alors le superréseau est dit pseudomorphe.

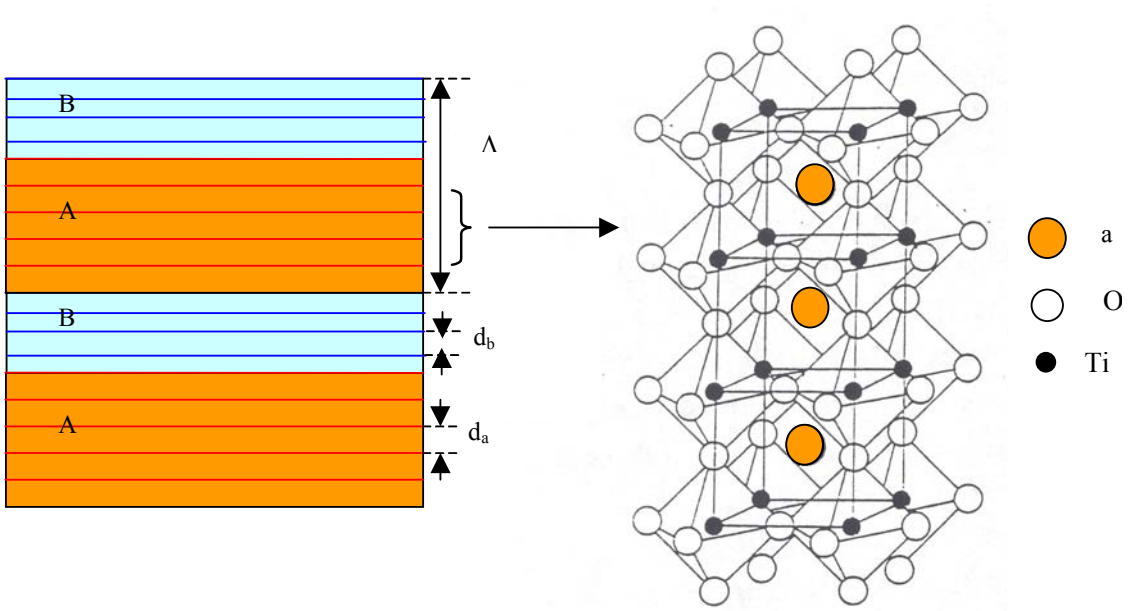


Figure 8 : Schémas représentant l'empilement des couches A et B dans un superréseau et son "agrandissement" sur trois mailles pérovskites.

La structure pérovskite (figure 8), de symétrie cubique, est un empilement, dans les trois directions de l'espace, d'octaèdres d'atomes d'oxygène reliés par leurs sommets. Dans le cas des composés $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$, le centre des octaèdres est occupé par des atomes de titane et les plans entre deux couches d'octaèdres sont occupés par des atomes de baryum ou de strontium.

3.3 Les superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$

Le principal défaut des films minces STO, BTO et BSTO pour les applications microélectroniques est la diminution de leur permittivité diélectrique avec l'épaisseur du film et la taille des cristallites. Pour dépasser ce problème et pour contrôler artificiellement la polarisation des films, des superréseaux BTO/STO ont été élaborés. Les contraintes aux interfaces peuvent ainsi être modulées en faisant varier la période du superréseau. Les superréseaux BTO/STO présentent une permittivité diélectrique élevée associée à de faibles pertes et une polarisation rémanente importante. Ces superréseaux ont montré des propriétés plus attrayantes que les films minces STO, BTO et BSTO et ont donc été l'objet de nombreuses études structurales et électriques [Gregg, 2003].

3.3.1 Synthèse

Les premiers dépôts de superréseaux BTO/STO ont été réalisés par Iijima *et al.* par évaporation de sources métalliques sur des substrats de STO (100) [Iijima, 1992]. Des superréseaux ont ensuite été déposés par ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) [Tabata, 1994], [Shaw, 1994], [Wiener-Avnear, 1994], par épitaxie par jet moléculaire (EJM) [Tsurumi, 1994], [Tsurumi, 2002], [Harigai, 2003], par méthode sol-gel [Hayashi, 1995], [Xu, 2002], et également par dépôt chimique en phase vapeur de précurseurs organo-métalliques (MOCVD) [Lindner, 1999], [Weiss, 2000], [Dubourdieu, 2000], [Wang, 1999]. Pontes *et al.* ont élaboré des superréseaux BTO/STO par centrifugation (spin-coating) [Pontes, 2001]. Une autre méthode de croissance a été développée en 2002 [Shimoyama, 2002] : l'épitaxie par jet moléculaire sous une très faible pression partielle d'oxygène (inférieure à 1.10^{-8} Pa). L'oxydation du film est réalisée à travers le substrat (figure 9).

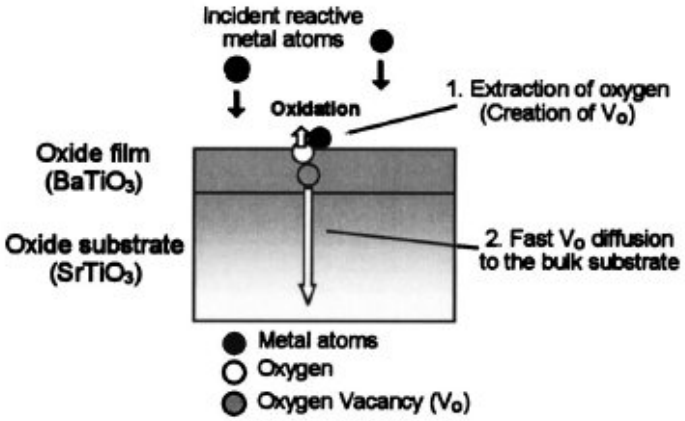


Figure 9 : Schéma du mécanisme de croissance par EJM sous atmosphère non oxydante [Shimoyama, 2002].

3.3.2 Structure

Une des premières études sur les superréseaux STO/BTO a déterminé la variation des paramètres de maille a et c des couches STO et BTO en fonction de l'épaisseur des couches STO et BTO déposées par PLD sur un substrat de STO dopé Nb [Tabata, 1994], [Tabata, 1995]. Lorsque les épaisseurs des couches diminuent, le superréseau devient pseudomorphe (figure 10 b)).

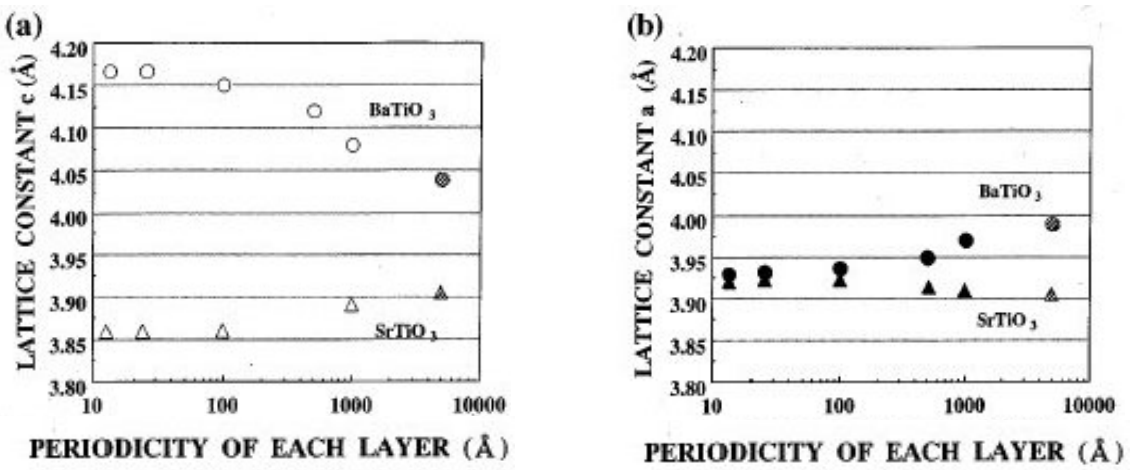


Figure 10 : Variation des paramètres de maille *c* (a) et *a* (b) des couches STO et BTO en fonction de l'épaisseur de celles-ci [Tabata, 1994].

L'effet d'un substrat de STO sur la rugosité du superréseau et l'amélioration de la qualité cristalline du superréseau grâce au dépôt d'une couche tampon de STO ont été montrés par Zhu *et al.* [Zhu, 1997]. Ce qui a été confirmé par Wang *et al.* [Wang, 1999] lors d'une étude MET sur des superréseaux déposés par EJM montrant des interfaces abruptes, sans couche interfaciale, lorsqu'une couche tampon de STO (sur substrat de STO) est utilisée. La couche tampon réduit la densité de défauts et réduit la rugosité d'interface.

Les études des diagrammes de diffraction des rayons X montrent des pics satellites larges pouvant être expliqués par des fluctuations locales de la structure et des rugosités, de même l'analyse MET montre des contraintes à l'interface avec le substrat, la présence de dislocations et de déplacements atomiques [Wang, 2000].

Ishibashi *et al.* ont déterminé la variation de la composition chimique selon l'axe de croissance de superréseaux élaborés par EJM par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X des raies *(001)* et *(002)* (figure 11) [Ishibashi, 2000].

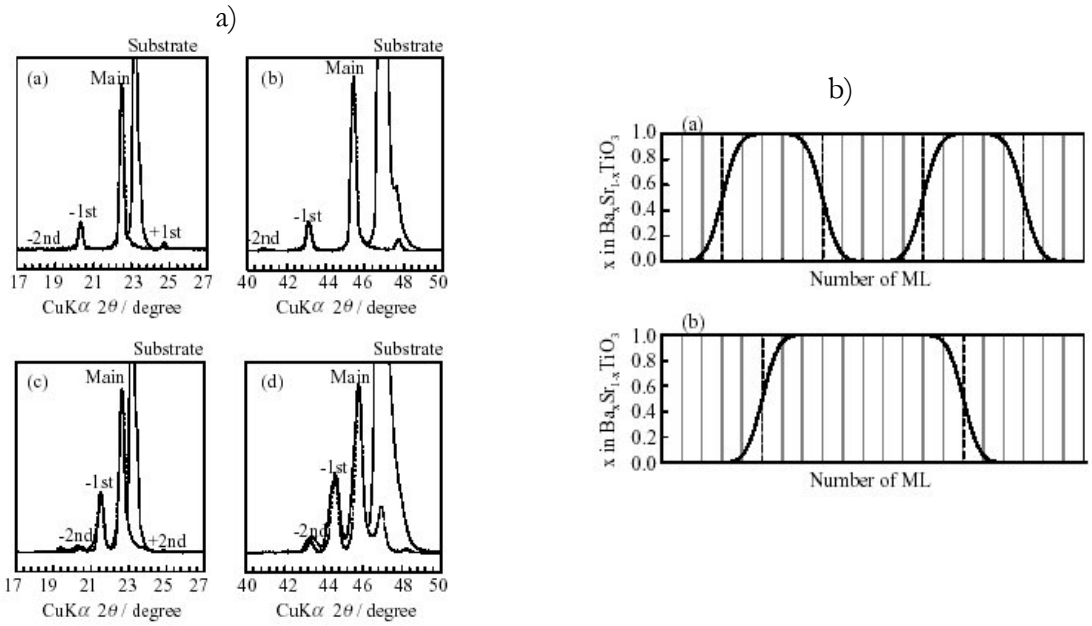


Figure 11 : a) Diagrammes de diffraction des raies (001) et (002) mesurés et calculés pour deux superréseaux et b) profils de composition chimique correspondants [Ishibashi, 2000].

Dooryhee *et al.* ont montré, par l'analyse de diagrammes de diffraction des rayons X d'une gamme importante de raies *(00l), l* = 1 à 8, mesurés par rayonnement synchrotron, une variation du paramètre de maille selon l'axe de croissance au sein des couches STO et BTO ainsi que la présence d'une forte interdiffusion pour des superréseaux élaborés par MOCVD [Dooryhee, 2001], [Dubourdieu, 2002].

Visinoiu *et al.* ont montré qu'une couche de BTO déposée par PLD sur une couche de STO avait une croissance de type Stranski-Krastanov [Visinoiu, 2002]. Une épaisseur critique de 6 nm a été déterminée, en dessous de laquelle le film de BTO ne comporte pas de défauts et présente une interface abrupte avec la couche de STO. Dans le cas de couches STO et BTO épaisses, une asymétrie morphologique des interfaces STO/BTO et BTO/STO a été observée (figure 12).

Rios *et al.* ont réalisé une étude par diffraction des rayons X montrant des couches STO orthorhombiques avec 0,03 % de contrainte dans le plan semblant indiquer que l'énergie de contrainte dépasse le coût de l'énergie électrostatique dans ces superréseaux [Rios, 2003] et que la connaissance structurale de ces matériaux reste problématique.

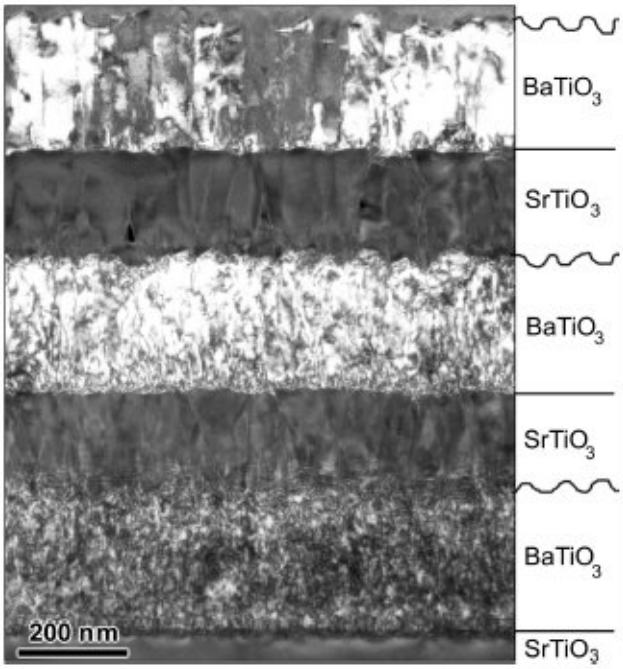


Figure 12 : Image MET d'une coupe d'un superréseau BTO/STO déposé sur un substrat de STO (001). Les épaisseurs de chaque couche BTO et STO sont respectivement environ 260 nm et 210 nm [Visinoiu, 2002].

Une étude par spectre Raman polarisé sur des superréseaux BTO/STO symétriques ayant des périodicités d'empilement de 6 à 10 mailles et déposés sur MgO montre que la transition vers l'état paraélectrique est diffuse et décalée vers 650-700 K. Aucune transition n'est observée vers les basses température jusqu'à 77 K [Das, 2004].

3.3.3 Propriétés

Les modifications des propriétés par l'empilement des différentes couches sont quelque peu contradictoires et montrent l'intérêt d'analyses complémentaires.

Tabata *et al.* ont montré que des superréseaux BTO/STO pouvaient présenter une constante diélectrique plus élevée que la solution solide $Sr_{0,3}Ba_{0,7}TiO_3$ [Tabata, 1997] (figure 13).

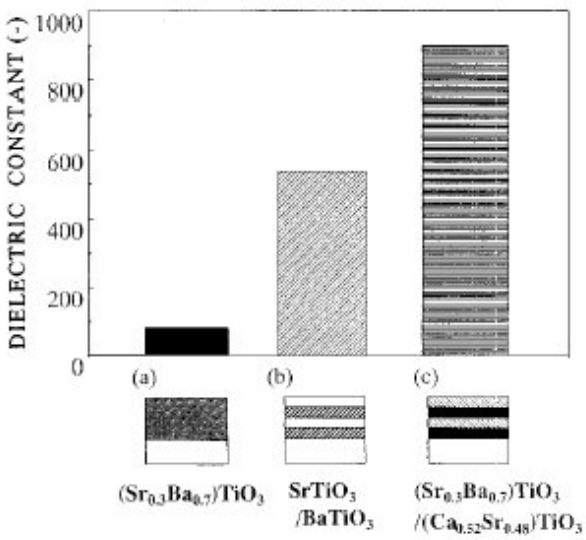


Figure 13 : Comparaison des constantes diélectriques de couches minces de $Sr_{0,3}Ba_{0,7}TiO_3$, de superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ et $Sr_{0,3}Ba_{0,7}TiO_3/Ca_{0,52}Sr_{0,48}TiO_3$ [Tabata, 1997].

Pontes *et al.* ont mesuré une polarisation rémanente de 2,5 µC/cm² et un champ coercitif de 30 kV/cm à température ambiante pour des superréseaux BTO/STO déposés sur des substrats de $Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100)$ [Pontes, 2001].

Shimuta *et al.* ont mesuré une polarisation rémanente $2P_r$ de 46 µC/cm² pour un superréseau BTO/STO sur un substrat STO dopé Nb de périodicité 15/3 élaboré par PLD [Shimuta, 2002], [Nakagawara, 2002].

Köbernik *et al.* ont élaboré des superréseaux BTO/STO symétriques sur des substrats STO dopés Nb par PLD pour lesquels, contrairement à Tabata, la constante diélectrique à température ambiante est plus faible que celle de la solution solide $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ pour des épaisseurs de film supérieures à 50 nm. Dans les deux cas ε diminue quand l'épaisseur du film diminue (figure 14 a)). La température pour laquelle ε est maximum varie avec l'épaisseur totale de la multicouche et sa périodicité. Au dessus de T_{max}, une faible polarisation demeure (figure 14 b)), la phase polarisée est probablement stabilisée par des contraintes mécaniques [Koebernik, 2001], [Koebernik, 2004], [Köbernik, 2004].

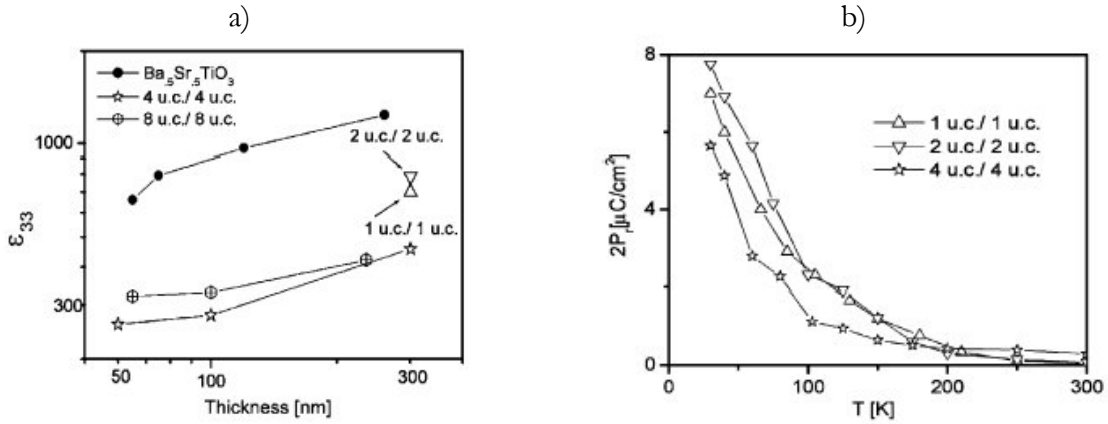


Figure 14 : a) Variation de ε à 1 kHz en fonction de l'épaisseur du film pour des superréseaux de différentes périodicités et pour la solution solide $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$. b) Dépendance de la polarisation rémanente en température pour des multicouches de 300 nm d'épaisseur et de différentes périodicités [Koebernik, 2004].

3.3.4 Liens entre structure et propriétés

Ce paragraphe présente quelques résultats obtenus sur les variations des propriétés des superréseaux BTO/STO en fonction de leurs caractéristiques structurales. Nous verrons que les liens entre ceux-ci sont difficiles à appréhender du fait du nombre important de paramètres nécessaires pour décrire un superréseau.

Une transition de phase différente a été observée suivant l'épaisseur totale du superréseau (figure 15), ainsi qu'un cycle d'hystérésis encore présent à 120°C [Qu, 1998].

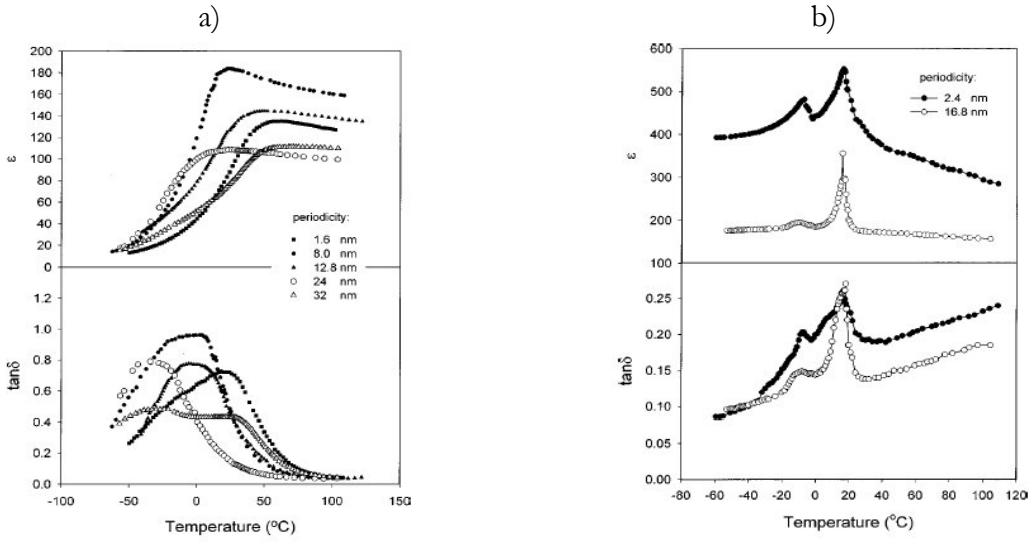


Figure 15 : Dépendance en température de ε et $\tan\delta$ pour des superréseaux BTO/STO, déposés sur des substrats Pt/Si, d'épaisseur totale a) 400 nm et b) 800 nm [Qu, 1998].

Wang *et al.* ont montré que la constante diélectrique des superréseaux peut être modulée en faisant varier la période du superréseau (figure 16 a)), et ont relié cet effet aux variations du rapport c/a de BTO (figure 16 b)) [Wang, 1999], [Wang, 2000].

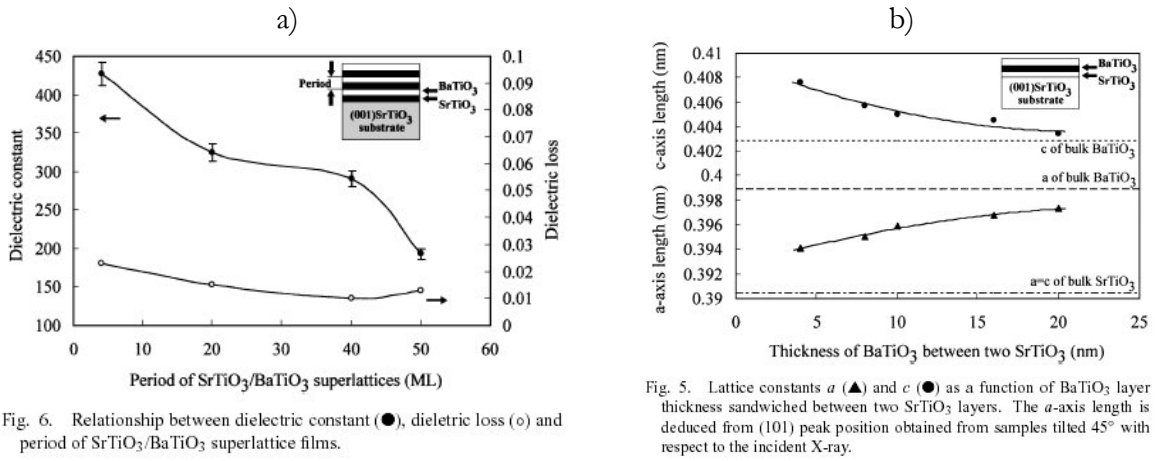


Figure 16 : a) Variation de ε en fonction de la période des superréseaux STO/BTO déposés sur des substrats STO : Nb. b) Paramètres de maille a et c d'une couche mince de BTO comprise entre deux couches de STO [Wang, 1999].

Des études de génération de seconde harmonique (SHG) ont montré que l'introduction de contraintes structurales améliore la susceptibilité optique non linéaire [Zhao, 1999], [Zhao,

2000]. Les superréseaux BTO/STO présentent des coefficients SHG d_{33} de plus d'un ordre de grandeur supérieurs à de ceux de BTO massif [Yang, 2000].

Yoneda *et al.* ont obtenu un cycle d'hystéresis ferroélectrique à température ambiante sur des superréseaux élaborés par EJM. Pour relier cette propriété à la structure des multicouches, ils ont déterminé des valeurs de paramètres de maille a et c du superréseau en fonction de sa période. Toutefois cette étude a été faite sans différencier les couches STO et BTO et sans modulation le long de l'axe de croissance [Yoneda, 2001].

De nombreuses équipes ont confirmé l'amélioration des propriétés diélectriques des superréseaux BTO/STO par rapport aux matériaux naturels STO et BTO [Kim, 2002] (figure 17 b)), [Kim, 2002], [Ge, 2002], [Xu, 2002]. Kim et al ont montré que la constante diélectrique atteint un maximum pour une certaine distorsion des couches STO et BTO [Kim, 2003] (figure 18).

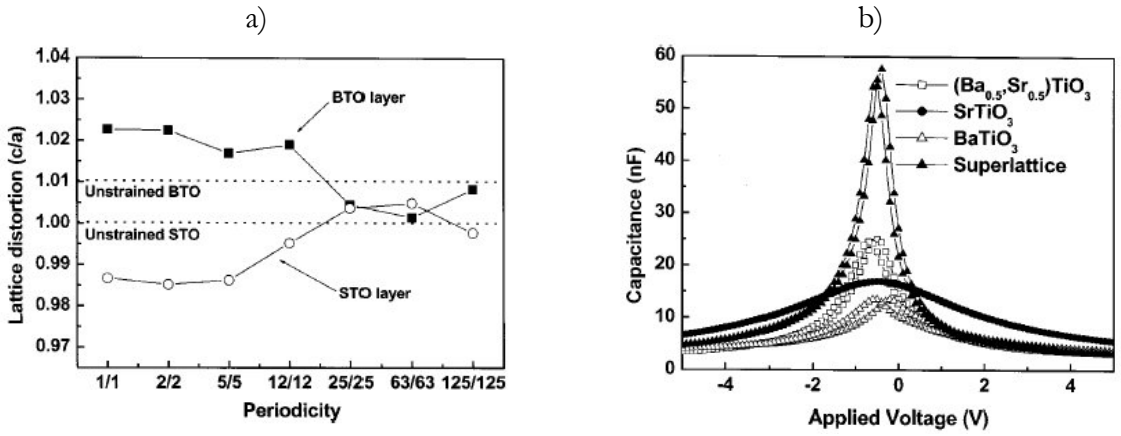


Figure 17 : a) Variation du rapport c/a des couches BTO et STO en fonction de la périodicité de l'empilement. b) Comportement C-V pour un superréseau BTO/STO (périodicité 2/2) et des films minces BTO, STO et BST [Kim, 2002].

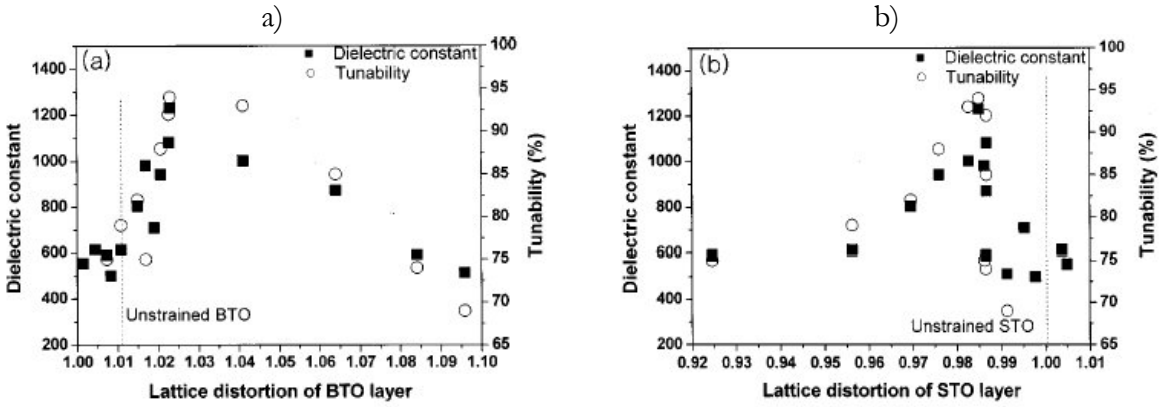


Figure 18 : Variation de la constante diélectrique et de la nonlinéarité de superréseaux STO/BTO en fonction de la déformation des mailles a) BTO et b) STO [Kim, 2003].

Enfin, Neaton *et al.* ont montré que la polarisation des superréseaux STO/BTO pouvait être augmentée de façon significative en faisant varier leur composition [Neaton, 2003]. Cette augmentation proviendrait d'une part des contraintes imposées par la couche de BTO lors de la croissance épitaxiale, et d'autre part de champs électriques internes associés à la géométrie du superréseau, qui polarisent la couche de STO.

3.4 Motivations de notre étude

Nous avons montré l'intérêt des multicouches BTO/STO pour leurs applications microélectroniques. Nous avons aussi montré que de nombreuses études ont déjà permis la réalisation de ces multicouches par plusieurs techniques de dépôt. Les variations des propriétés diélectriques en fonction des paramètres de maille moyens a et c des couches STO et BTO ont été déterminées dans certains cas mais ne sont pas bien comprises, notamment parce que l'information structurale et les contraintes n'y sont pas complètement analysées.

En général, les diagrammes de diffraction de superréseaux, mesurés avec un vecteur de diffusion parallèle à l'axe de croissance, comportent de nombreux pics satellites et, comme nous le verrons dans le chapitre III, il n'est pas correct, en général, de déterminer les paramètres de maille c des couches STO et BTO d'après les deux pics les plus intenses du diagramme de diffraction.

D'autre part, le dépôt CVD a de nombreux avantages pour la réalisation de couches minces industrielles (mouillage de surfaces complexes et étendues, grande vitesse de dépôt et moindre coût), mais les superréseaux BTO/STO élaborés par cette technique présentent des pics de diffraction très larges témoignants de nombreux défauts. Comme cette méthode de préparation est industriellement prometteuse, nous nous sommes intéressés à caractériser la structure de tels superréseaux, en ayant une approche "nanoscopique" c'est à dire en prenant comme unité de base les mailles STO et BTO et non pas les couches STO et BTO comme la plupart des travaux réalisés jusqu'à présent.

Nous avons donc centré notre travail sur la modélisation de superréseaux d'oxydes à partir de leurs diagrammes de diffraction. Outre le travail de collection des données, une part importante de notre tâche a été la réalisation d'un programme d'affinement des diagrammes de diffraction. Des programmes existent déjà en recherche et commercialement [Bede] pour simuler les diagrammes de diffraction de superréseaux de semiconducteurs principalement. Ces programmes ne sont pas pleinement satisfaisants pour l'étude de superréseaux d'oxydes qui présentent une grande variété de défauts possibles de par leur structure plus complexe. Nous avons donc choisi de développer un nouveau programme d'affinement des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* des superréseaux d'oxydes de structure pérovskite.

Pour compléter les résultats obtenus par diffraction sur les superréseaux STO/BTO et analysés par notre programme d'affinement, nous avons collecté et analysé des diagrammes de réflectivité des rayons X, des images de microscopie électronique à transmission ainsi que des profils de spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Afin de compléter notre étude, nous avons réalisé des cartographies de l'espace réciproque autour de raies *(h0l)* et *(0kl)*, nous permettant de déterminer les paramètres de mailles des superréseaux dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance et d'analyser les contraintes dans le matériau.

In fine, nous avons comparé les résultats obtenus sur les couches BTO/STO à ceux obtenus sur d'autres superréseaux de structure pérovskite : $PbTiO_3/BaTiO_3$ et $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 TECHNIQUES D'ELABORATION 29

1.1 CROISSANCE D'UNE COUCHE SUR UN SUBSTRAT 29

1.1.1 Considérations thermodynamiques 29

1.1.2 Croissance hétéroépitaxiale 30

1.2 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR 31

1.2.1 Principe 31

1.2.2 Conditions d'élaboration des multicouches par MOCVD à injection 32

1.3 DEPOT PAR ABLATION LASER 33

1.3.1 Principe 33

1.3.2 Conditions d'élaboration des multicouches par ablation laser pulsée 33

1.4 LES SUBSTRATS UTILISES 34

1.4.1 Choix du substrat 34

1.4.2 $LaAlO_3$ 35

1.4.3 MgO 35

1.4.4 $SrTiO_3$: Nb 35

2 TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE 35

2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X 35

2.1.1 Diffraction des rayons X aux grands angles 35

2.1.1.1 Rayons X classiques ou rayonnement synchrotron ? 36

2.1.1.2 Expériences sur la ligne de lumière BM2 36

2.1.2 Diffusion anomale 38

2.1.2.1 Facteurs de diffusion atomique 39

2.1.2.2 Détermination de f' et f'' 39

2.1.2.3 Application de la diffraction anomale des rayons X 39

2.1.3 Réflectivité 40

2.1.3.1 Réflexion des rayons X 41

2.1.3.2 Mesure et analyse des diagrammes de réflectivité 44

2.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 44

2.2.1 La diffraction électronique 44

2.2.2 Principes du MET 46

2.2.3 Modes de fonctionnement du MET 47

2.2.3.1 Mode diffraction 47

2.2.3.2 Mode image 49

2.2.4 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons 50

2.2.5 Préparation des échantillons 51

Nous présentons premièrement dans ce chapitre deux techniques d'élaboration. Le dépôt en phase vapeur a été utilisé au cours de ce travail pour la réalisation de superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ *et* $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$ *au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble. Les autres superréseaux* $BaTiO_3/SrTiO_3$ *étudiés ont été synthétisés par ablation laser à l'Institut Leibniz de Recherche sur l'Etat Solide et les Matériaux (IFW) à Dresde. Des superréseaux* $BaTiO_3/PbTiO_3$ *ont également été élaborés par ablation laser au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Amiens.*

Nous présentons ensuite les techniques d'analyse structurale employées lors de cette thèse. Trois volets de la diffraction des rayons X sont développés : la diffraction aux grands angles (dont seuls les aspects expérimentaux sont développés ici puisque l'analyse de la diffraction dans les multicouches fait l'objet du chapitre suivant), la diffusion anomale et la réflectométrie. Ces mesures ont bénéficié du flux et de la résolution intrumentale de la ligne de lumière BM2 de l'European Synchrotron Radiation Facility.

Nous présentons enfin la technique de microscopie électronique à transmission utilisée au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, à l'Institut Max Planck de Physique des Microstructures à Halle ainsi qu'au Service de Physique des matériaux et des Microstructures du CEA de Grenoble pour l'imagerie chimique. Une technique de préparation d'échantillon est détaillée ainsi que l'obtention d'images et de clichés de diffraction électronique.

1 TECHNIQUES D'ELABORATION

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisées pour la croissance de films minces de matériaux ferroélectriques (évaporation thermique, "sputtering", épitaxie par jet moléculaire, dépôt en phase gazeuse, ablation laser). Suivant le matériau élaboré, la méthode utilisée, et les conditions de préparation, la croissance peut être par couches successives ou par îlots, la qualité structurale du dépôt et ses propriétés physiques sont alors différentes. Nous rappelons tout d'abord les différents types de croissance puis nous décrivons les techniques de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) et d'ablation laser (PLD).

1.1 Croissance d'une couche sur un substrat

1.1.1 Considérations thermodynamiques

Pour initier la croissance d'un corps pur en équilibre thermodynamique avec sa vapeur, il faut qu'un germe puisse nucléer et se développer à la surface du solide. Les conditions de dépôt appartiennent alors à un régime hors équilibre dit régime de sursaturation, la pression et la température dans ce régime étant supérieures à celles de l'équilibre [Vere, 1987]. A la sursaturation s'ajoute un effet cinétique qui dépend du flux de particules incidentes et de leur diffusion surfacique régie par la température du substrat. Pour qu'un atome puisse atteindre sa situation d'équilibre à la surface, il doit posséder une mobilité de surface suffisante, celle-ci augmentant avec la température de dépôt et avec l'énergie cinétique des particules incidentes.

Les paramètres à prendre en compte pour déterminer le mécanisme de croissance sont les énergies de surface du substrat E_s et du film E_f ainsi que l'énergie d'interface E_i. L'énergie de surface correspond à l'augmentation de l'énergie potentielle due à la diminution de la coordinence des atomes de surface. Plus une surface cristalline est dense, plus l'énergie correspondante est faible et par conséquent plus la surface est stable. L'énergie d'interface E_i correspond au coût d'énergie pour mettre deux surfaces en contact. Pour les matériaux que nous utilisons, cette énergie est généralement beaucoup plus faible que l'énergie de surface [Lindner, 1999]. Le mode de croissance pour une hétéroépitaxie est déterminé par la différence d'énergie : $\Delta E(n) = E_s - E_f - E_i$, où n est le nombre de couches déposées. Il faut également tenir compte de la re-pulvérisation de la couche dans certains cas. On distingue trois modes de croissance (figure 1) :

- *Ilots (Volmer-Weber) : $\Delta E(n) > 0$*

  L'énergie nécessaire à la formation du film et de l'interface film/substrat est très élevée devant l'énergie du substrat nu. Afin de minimiser la surface recouverte par le film, la croissance s'effectue sous forme d'îlots (croissance tridimensionnelle).

- *Couche par couche (Frank-van der Merwe) : $\Delta E(n) < 0$*

  Dans ce mode de croissance, la couverture du substrat par la couche abaisse l'énergie totale du système. La croissance s'effectue alors couche par couche (croissance bidimensionnelle). Cette situation correspond au cas où le désaccord de maille est très faible.

- *Couche puis îlots (Stranski-Krastanov) : $\Delta E(n) < 0$ pour $n<n_0$ et $\Delta E(n) > 0$ pour $n>n_0$.*

  Initialement, pour $n < n_0$, l'énergie nécessaire à la formation du film est inférieure au gain d'énergie interfaciale substrat/vide rendant stable une croissance bidimensionnelle. Pour une épaisseur de couche supérieure, l'énergie de déformation élastique du film qui est proportionnelle

au volume déposé croît, rendant instable la croissance bidimensionnelle. La déformation élastique du film est généralement relaxée au moyen de dislocations d'interface, le film évolue alors sous forme d'îlots. C'est le cas de nombreux systèmes dont l'énergie d'interface est faible mais dont le désaccord de paramètres de maille est relativement élevé, la valeur n_0 correspond alors à l'épaisseur critique h_c.

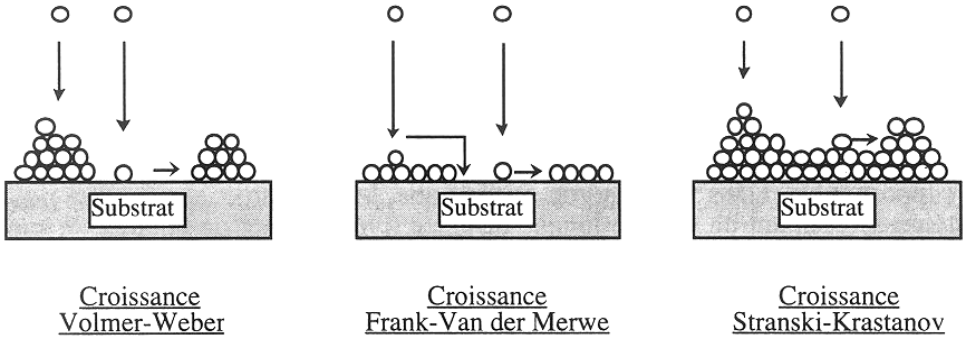


Figure 1 : Les trois modes de croissance hétéroépitaxiale.

1.1.2 Croissance hétéroépitaxiale

Le mot épitaxie vient du grec "epi" : sur et "taxis" : arranger, et désigne la croissance d'un matériau cristallin dont les axes cristallographiques sont orientés par rapport au matériau cristallin sur lequel il est déposé. Le terme hétéroépitaxie est utilisé pour désigner le dépôt d'une couche de nature différente de celle du substrat.

- *Désaccord de paramètre de maille :*

Lors du processus d'élaboration, le film mince subit des déformations épitaxiales liées au désaccord de paramètres de maille entre la couche mince et le substrat. La déformation épitaxiale ε_e peut être définie par: $\varepsilon_e = \frac{a_s - a_f}{a_s}$, où a_s et a_f sont respectivement le paramètre de maille du substrat et du film à la température d'élaboration. La loi de Hooke qui relie les contraintes appliquées σ_e aux déformations subies ε_e peut s'écrire dans le cas de contraintes isotropes : $\sigma_e = \frac{E}{1-\nu}\varepsilon_e$, où E est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson.

En l'absence de processus de relaxation, un substrat de paramètre de maille plus grand (ou plus petit) que le film impose à celui-ci des contraintes extensives (ou compressives) **dans le plan** de croissance, l'épaisseur du film étant négligeable devant celle du substrat.

- *Désaccord de coefficient de dilatation thermique :*

Les films minces ferroélectriques sont en général élaborés à haute température. Lors du refroidissement du film après son élaboration, celui-ci subit une déformation liée au désaccord de coefficient de dilatation thermique entre la couche mince et le substrat : $\varepsilon_T = (\alpha_f - \alpha_s)\Delta T$. α_f et α_s sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat, ΔT représente la différence entre la température de dépôt et la température ambiante.

- *Déformation liée à une transition de phase :*

Lors du refroidissement, le film peut subir une transition de phase. C'est le cas des films ferroélectriques qui, comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, transitent d'une phase cubique paraélectrique vers une phase quadratique ferroélectrique. La déformation liée à la mise

en ordre ferroélectrique peut être définie par: $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_q - a_c}{a_c}$ et $\varepsilon_{zz} = \frac{c_q - a_c}{a_c}$, où a et c sont les paramètres de maille, les indices c et q se réfèrent aux phases cubique et quadratique.

- *Accommodation et relaxation des contraintes :*

Les contraintes décrites ci-dessus peuvent être accommodées par déformation élastique, les paramètres de maille du film s'ajustent à ceux du substrat afin de minimiser l'énergie d'interface. Ce mécanisme d'accommodation est d'autant plus probable que le film est mince et que le désaccord paramétrique entre le film et le substrat est faible.

Les contraintes peuvent également être relaxées par l'apparition de dislocations provoquant une perte de cohérence à l'interface. L'apparition des dislocations définit l'épaisseur critique du film qui est d'autant plus grande que le désaccord paramétrique est petit.

Il existe de nombreux autres mécanismes de relaxation des contraintes : transition de phase, diffusion interfaciale, mise en îlots.

Enfin on peut également citer la formation d'une structure en domaines à 90 °, présente dans les films $PbTiO_3$ [Le Marrec, 2000], qui consiste en une alternance transversale de domaines orientés c et de domaines orientés a.

1.2 Dépôt chimique en phase vapeur

1.2.1 Principe

Le dépôt chimique en phase vapeur, couramment appelé CVD (Chemical Vapor Deposition), est un procédé au cours duquel un film solide est déposé sur un substrat, via une ou plusieurs réactions chimiques initiées dans la phase gazeuse [Schuegraf, 1988].

Les différentes étapes du procédé CVD sont décrites sur la figure 2. Les précurseurs initialement solides, liquides ou gazeux doivent être amenés en phase gazeuse sur le substrat. Ces vapeurs sont transportées par un gaz vecteur jusqu'à la zone de dépôt. Lors de ce transport, des réactions en phase gazeuse peuvent avoir lieu. Puis les espèces réactives sont adsorbées sur le substrat, diffusent en surface et réagissent en phase hétérogène pour donner lieu à la formation du film et à la désorption des produits de réaction. Ces derniers sont éliminés de la zone de dépôt par le courant du gaz vecteur.

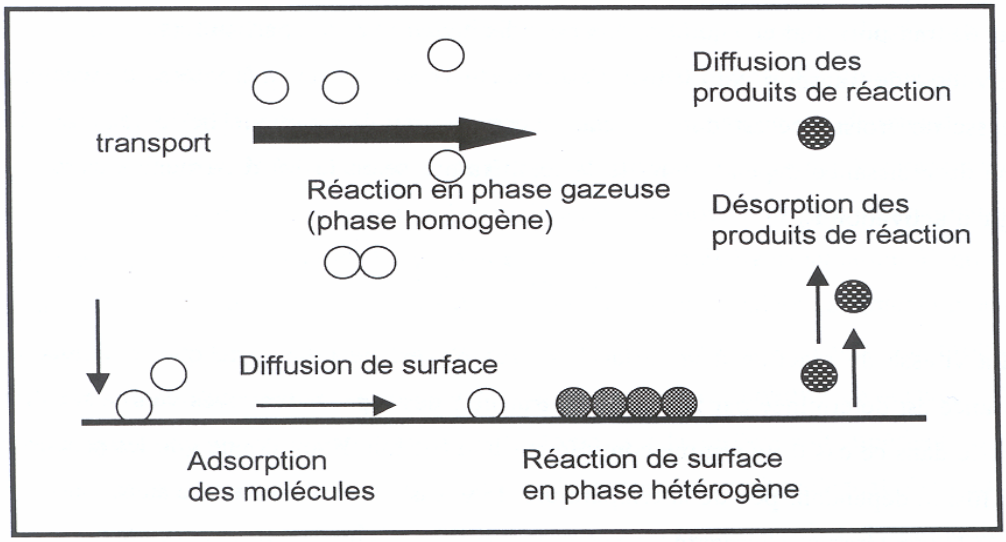


Figure 2 : Les différentes étapes du procédé CVD [Lindner, 1999].

Par rapport aux autres méthodes de synthèse, le dépôt chimique en phase vapeur présente de nombreux avantages : mouillage de surfaces complexes et étendues, grande vitesse de dépôt et moindre coût ce qui en fait un procédé largement utilisé dans le secteur industriel.

1.2.2 Conditions d'élaboration des multicouches par MOCVD à injection

L'un des travaux de ma thèse a été d'élaborer des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ par MOCVD au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble (LMGP) (annexe 1). Certains superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ analysés lors de cette thèse ont été déposés dans le même réacteur par J. Lindner. Les superréseaux $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$ que nous avons étudiés ont été élaborés par M. Rosina et I. Maurin au LMGP.

Le terme MOCVD (Metalorganic CVD) est utilisé lorsque des précurseurs organométalliques sont employés. Le procédé MOCVD à injection, développé dans les années 90 au LMGP [Felten, 1995], est basé sur l'utilisation d'injecteurs de moteurs thermiques.

Les précurseurs utilisés sont solides : β-diketonates $Ba(tmhd)_3$, $Sr(tmhd)_3$ et $Ti(OPr^i)_2(tmhd)_2$; et sont dissous dans un solvant : 1,2-dimethoxyethane (tmhd: 2,2,6,6 tetramethyl -3,5 heptanedionate, OPr^i: isopropoxy). Deux solutions de précurseurs sont nécessaires pour la réalisation de multicouches. Ces solutions sont injectées séquentiellement par deux micro-vannes dans la zone d'évaporation chauffée à 280°C (figure 3). Les paramètres d'injection influençant la qualité du dépôt sont : (i) la durée des impulsions générées (1 ms), (ii) leur fréquence (1 Hz) et (iii) le temps de purge imposé pour laisser le système se stabiliser entre deux couches successives (30 s). Les vapeurs produites sont transportées par flux gazeux d'argon et d'oxygène dans les mêmes proportions, vers la zone de dépôt où elles réagissent selon le processus CVD sur un substrat chauffé par induction à 800°C sous une pression de 7 mbar. A la fin du dépôt, un recuit est réalisé sous une pression d'oxygène de 1 bar, à 800°C pendant 15 min.

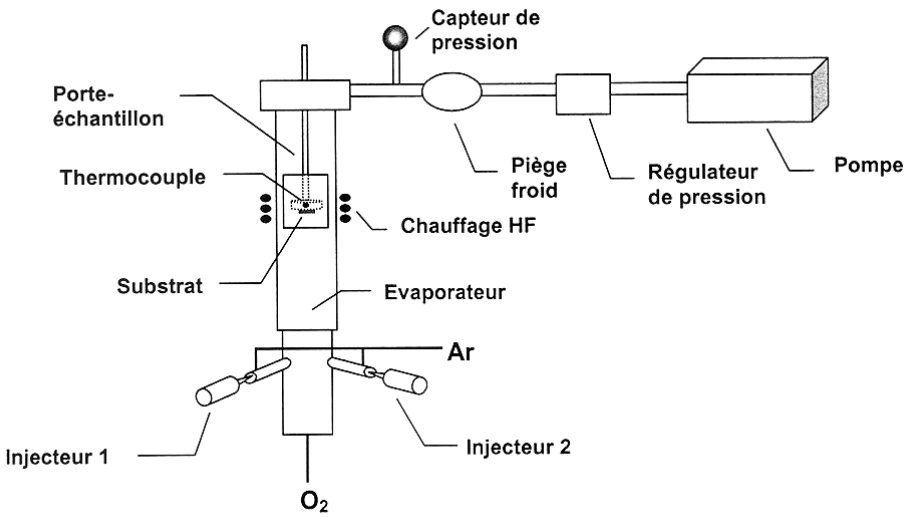


Figure 3 : Schéma d'un réacteur CVD [Rosina, 2002].

Lors du dépôt par MOCVD, l'injection des précurseurs dissous dans un solvant est réalisée sous forme de gouttelettes contrôlées par une micro-vanne. La taille et le nombre de ces gouttelettes déterminent l'apport de matière dans le réacteur et par suite l'épaisseur de la couche déposée. La calibration de l'injecteur est réalisée lors de l'élaboration d'une série de multicouches $(A/B)_N$ en faisant varier le nombre de gouttes du matériau A pour un nombre de gouttes de matériau B fixe. L'étude des diagrammes de diffraction de la série permet de tracer la période du

superréseau en fonction du nombre de gouttes injectées du matériau A (figure 4). L'intersection de la droite par régression linéaire avec l'axe des ordonnées détermine l'épaisseur de la couche de B (fixe) et la pente détermine le coefficient de croissance du matériau A (Å/goutte).

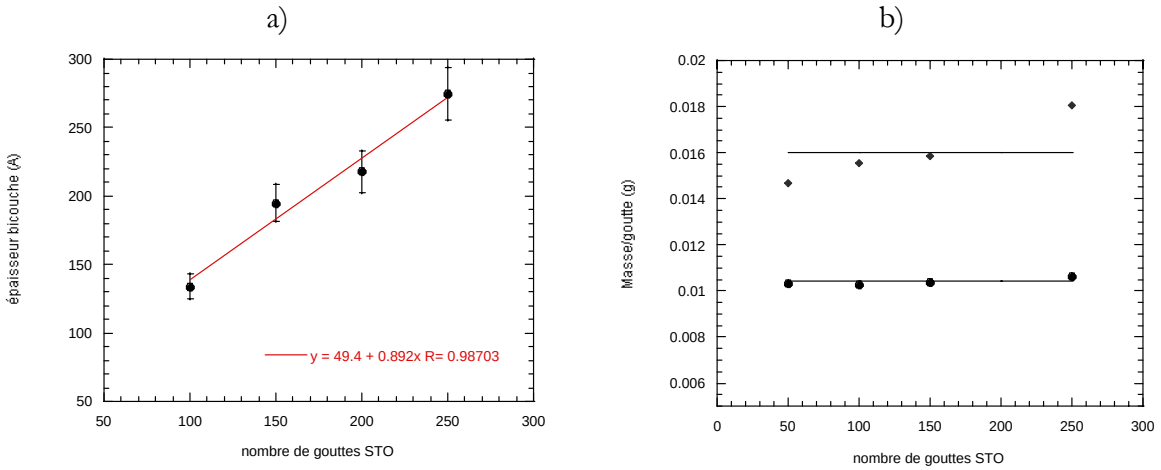


Figure 4 : a) Etalonnage des injecteurs que j'ai réalisé d'après quatre multicouches BTO/STO : l'intersection de la droite par régression linéaire avec l'axe des ordonnées détermine l'épaisseur de la couche de BTO (fixe) et la pente détermine le coefficient de croissance pour STO. On obtient des coefficients de croissance de 0,3 Å/goutte pour BTO et 0,9 Å/goutte pour STO. b) Vérification de la masse injectée par goutte (losanges : STO ; disques : BTO), celle-ci s'avère non constante pour STO.

La variation de masse lors de l'injection est inférieure à 5 % selon le constructeur de l'injecteur. Néanmoins nous avons mesuré des variations de masse injectée par goutte pouvant aller jusqu'à 20 % suivant le nombre de gouttes injectées.

L'épaisseur de chaque couche n'est donc pas imposée avec précision. Il est indispensable de déterminer la période de la multicouche à partir d'une mesure du diagramme de diffraction et de mesurer les masses effectivement injectées des deux matériaux afin de corriger les valeurs attendues du nombre de plans atomiques dans chaque couche.

1.3 Dépôt par ablation laser

1.3.1 Principe

L'ablation laser pulsée consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de haute énergie sur une cible du matériau à déposer, de manière à en vaporiser les atomes de surface. L'interaction des photons avec la matière crée un plasma constitué d'ions, d'atomes et de molécules qui se détend dans l'enceinte et vient se condenser sur le substrat porté généralement à haute température.

Cette méthode présente l'avantage d'être congruente, c'est à dire d'assurer un transfert stœchiométrique de la composition chimique de la cible vers le film mince. Par contre elle a pour inconvénient le manque d'uniformité des dépôts sur un substrat de grande surface.

1.3.2 Conditions d'élaboration des multicouches par ablation laser pulsée

Les superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ déposés par ablation laser, analysées dans cette thèse, ont été préparés par G. Köbernik à l'Institut Leibniz de Recherche sur l'Etat Solide et les Matériaux (IFW) à Dresde. Les superréseaux $PbTiO_3/BaTiO_3$ que nous avons analysé, ont été

synthétisés par F. LeMarrec par ablation laser au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Amiens.

Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un laser pulsé excimère en géométrie "off-axis" (figure 5) [Koebernik, 2001], [Holzapfel, 1992] utilisant un mélange gazeux krypton-fluor et avec le néon pour gaz porteur. L'application d'une décharge électrique dans la cavité du laser provoque la formation du dimère KrF* dans un état excité (d'où le nom d'excimère). Puis par désexcitation de ce dimère jusqu'à un état stable, un rayonnement spécifique de longueur d'onde 248 nm (ultra violet) est émis. Le substrat est placé parallèlement à la plume du plasma (géométrie "off-axis") afin d'éviter la formation de gouttelettes ou agrégats de cible se déposant à la surface du film. Cette condition est importante pour la réalisation d'interfaces propres. Les impulsions laser sont focalisées sur la cible avec une densité d'énergie de 2 $J.cm^{-2}$. La durée des impulsions est de 30 ns et leur taux de répétition de 3 Hz, ce qui mène à l'alternance de périodes de croissance, pendant les impulsions laser, et de périodes de réarrangements structuraux, entre les tirs laser. Pour la préparation de multicouches, les cibles sont automatiquement changées après un nombre défini d'impulsions. Les dépôts sont réalisés sous atmosphère oxydante avec une pression partielle de 0,5 mbar. Le substrat est chauffé à 800 °C. Avant refroidissement, la pression partielle d'oxygène est augmentée à 500 mbar. La vitesse de dépôt est de 2 nm/min.

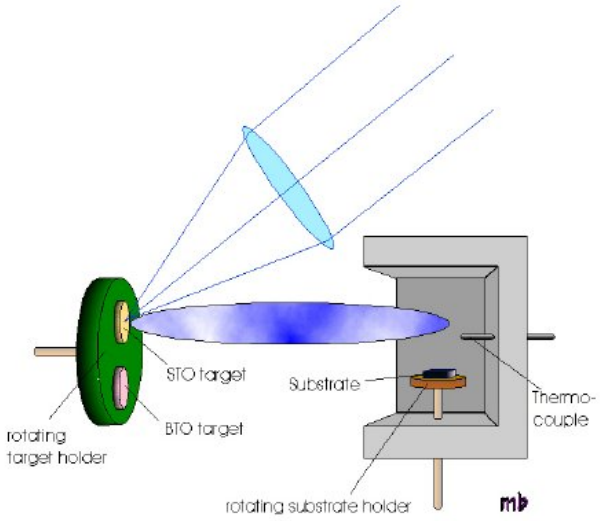


Figure 5 : Schéma de principe de l'ablation laser en géométrie "off-axis" [Köbernik, 2004].

1.4 Les substrats utilisés

1.4.1 Choix du substrat

Le choix du substrat est fondamental pour l'obtention de couches monocristallines. Il est principalement guidé par les caractéristiques du matériau à déposer et la nature des applications envisagées. Tout d'abord un faible désaccord de paramètre de maille et un faible désaccord de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le matériau à déposer s'avèrent nécessaires pour minimiser les contraintes épitaxiales et les contraintes thermiques. Le substrat doit en outre présenter un bon état de surface (faible rugosité) pour limiter la formation de défauts à l'interface film/substrat. Enfin, le substrat doit posséder une faible réactivité vis à vis de la couche à déposer.

1.4.2 $LaAlO_3$

La structure de $LaAlO_3$ est rhomboédrique à température ambiante de paramètres a_{LAO} = 3,790 Å et α = 90°05' [Geller, 1956]. Cette structure est en fait une déformation de la maille pérovskite cubique dans laquelle $LaAlO_3$ cristallise au dessus de 544 °C. La transition cristallographique qui se produit à 544 °C s'accompagne d'un maclage [Bueble, 1998]. Le plan de coupe de $LaAlO_3$ utilisé pour la croissance des multicouches $BaTiO_3/SrTiO_3$ est le plan $(012)_{hex}$ souvent dénommé plan R (plan $(110)_{rh}$ dans le système rhomboédrique). Ce plan définit une maille pseudo-cubique dont le paramètre de maille est a_{LAO} = 3,790 Å. Le désaccord de paramètre de maille est donc de 2,9 % pour $SrTiO_3$ et de 5,1 % (a) et 6,4 % (c) pour $BaTiO_3$, ce qui fait de $LaAlO_3$ un bon substrat pour la croissance épitaxiale des multicouches $BaTiO_3/SrTiO_3$.

1.4.3 MgO

La structure de MgO est cubique de groupe d'espace Fm3m et de paramètre de maille a_{MgO} = 4,211 Å On peut noter l'extinction des raies *(00l)* pour *l* impair. Les désaccords de paramètre de maille sont, respectivement, suivant a et c de 7,4 % et 1,5 % pour $PbTiO_3$ et de 4,2 % et 5,3 % pour $BaTiO_3$ et de 7,3 % pour $SrTiO_3$. Ce substrat a été utilisé pour la croissance des multicouches $PbTiO_3/BaTiO_3$ (avec un plan de coupe (002)). Par contre, pour la croissance des multicouches $SrTiO_3/BaTiO_3$, nous lui avons préféré les substrats $LaAlO_3$ et $SrTiO_3$ qui présentent un désaccord de paramètre de maille moins grand avec $SrTiO_3$.

1.4.4 $SrTiO_3$: Nb

La structure de $SrTiO_3$ est cubique de groupe d'espace Pm3m et de paramètre de maille a_{SrTiO3} = 3,905 Å. Le plan de coupe utilisé pour la croissance des multicouches est le plan (001). $SrTiO_3$ est le meilleur substrat pour la croissance épitaxiale des multicouches $BaTiO_3/SrTiO_3$, puisque le désaccord de paramètre de maille varie entre 0 et 2,4 %. Le dopage au niobium (0,5 %) du $SrTiO_3$ permet la réalisation de capacités en déposant des électrodes métalliques à la surfaces du film. Les caractéristiques électriques (constante et pertes diélectriques, polarisation) du film déposé peuvent alors être déterminées.

2 TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE

2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) regroupe un ensemble de techniques non destructives permettant de sonder un échantillon. Parmi les techniques utilisées on peut citer la DRX en géométrie de réflexion symétrique, asymétrique, l'étude de la texture, et la DRX anomale.

2.1.1 Diffraction des rayons X aux grands angles

La théorie de la diffraction des rayons X par un superréseau étant l'objet du chapitre suivant elle n'est pas abordée ici, seuls les aspects expérimentaux sont développés.

2.1.1.1 Rayons X classiques ou rayonnement synchrotron ?

La figure 6 montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus en laboratoire (trait bleu) et par rayonnement synchrotron (trait rose) pour un superréseau $(PbTiO_3/BaTiO_3)_{15}$, ayant une période de 135 Å. La position des pics satellites est similaire dans les deux cas mais leurs enveloppes sont différentes. Les largeurs à mi-hauteur des raies satellites (figure 6) sont sensiblement égales sur les deux goniomètres. Ceci montre que la contribution de la microstructure de l'échantillon domine le profil de diffraction, et l'élargissement induit par le goniomètre haute résolution de BM2 est donc négligeable. Le haut flux et l'excellent rapport signal/bruit permettent d'acquérir des pics satellites supplémentaires à l'aide du rayonnement synchrotron. L'utilisation de photons X à plus haute énergie et le meilleur rapport signal/bruit permettent aussi de sonder loin dans l'espace réciproque ce qui permet de lever l'incertitude sur de nombreux paramètres du superréseau, ce que nous verrons dans le chapitre suivant.

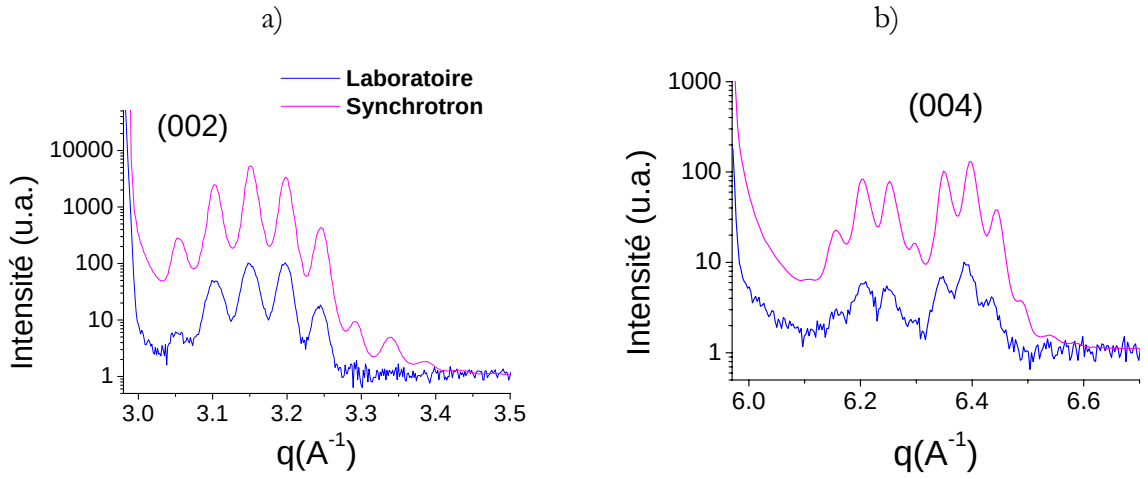


Figure 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des raies a) *(002)* et b) *(004)* d'un superréseau $(PbTiO_3/BaTiO_3)_{15}$, ayant une période de 135 Å, en laboratoire (en bleu) et par rayonnement synchrotron (en rose).

L'accessibilité du rayonnement synchrotron est nettement inférieure à celle d'un diffractomètre de laboratoire. Néanmoins on peut noter des temps d'acquisitions très différents : une seconde par point de mesure à l'aide du rayonnement synchrotron, contre une minute par point au laboratoire pour acquérir les diagrammes de la figure 6.

La position des pics satellites permet de déterminer la période Λ du superréseau ainsi que le paramètre de maille moyen d_{moy}. Par contre le profil des raies est indispensable pour déterminer la qualité cristalline du superréseau (gradients de paramètres de maille et de composition, rugosités des interfaces, épaisseur cohérente).

La diffraction des rayons X en laboratoire a donc été utilisée pour affiner les paramètres de dépôt et sélectionner les meilleurs échantillons qui ont ensuite été mesurés par rayonnement synchrotron afin de déterminer précisément leur qualité structurale.

2.1.1.2 Expériences sur la ligne de lumière BM2

Les expériences de diffraction par rayonnement synchrotron ont été réalisées à l'aide du diffractomètre 7 cercles (figure 7) de la ligne BM2 de l'E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facility).

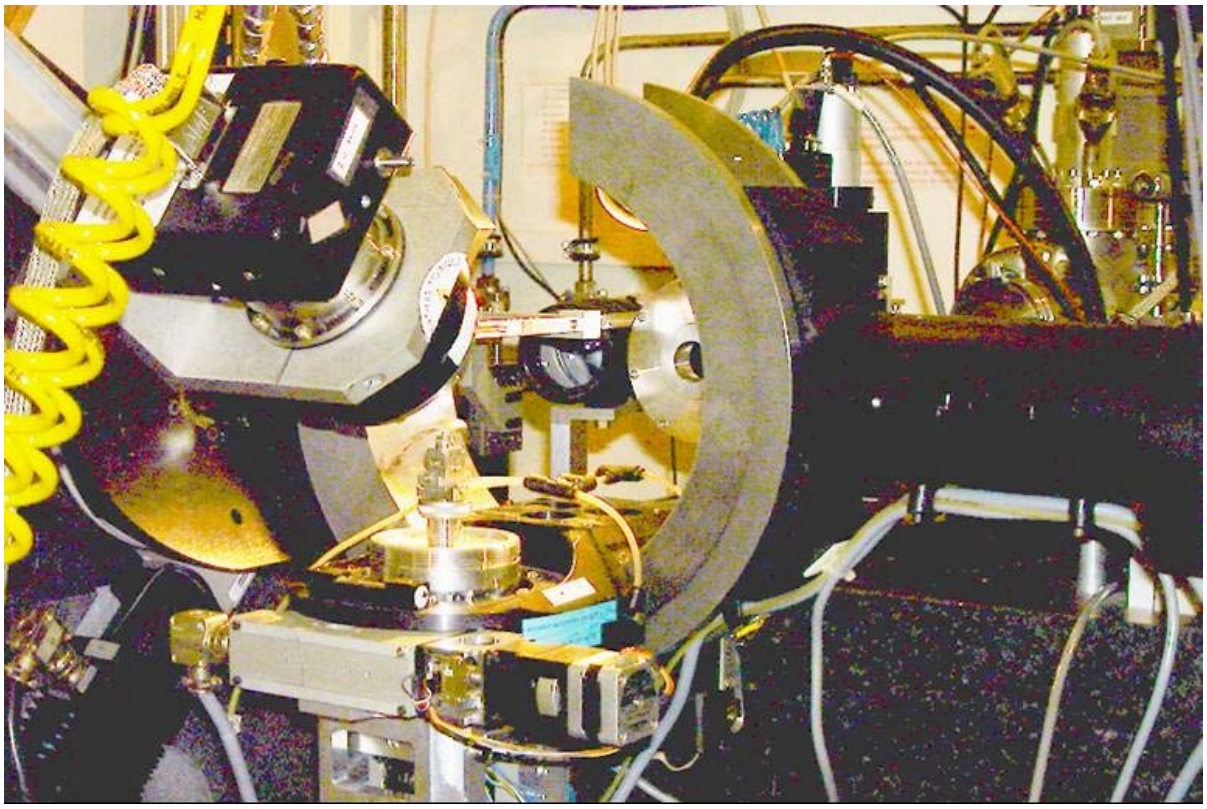


Figure 7 : Goniomètre 7 cercles de la ligne BM2 de l'E.S.R.F. utilisé pour la collecte des diagrammes de diffraction, de réflectivité et les mesures anomales.

- *Le faisceau incident :*

Un monochromateur constitué de deux cristaux de silicium (111) indépendants permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau incident, en ajustant l'angle d'incidence θ du faisceau blanc sur le premier cristal ($2d_{Si(111)}\sin\theta = \lambda$). En variant θ sur un petit intervalle angulaire, nous mesurons ensuite, en fonction de λ, la transmission $\log I/I_0$ du faisceau monochromatique à travers une feuille métallique. Le point d'inflexion de cette courbe correspond au seuil d'absorption de l'élément, ce qui permet d'étalonner la valeur de λ à une valeur de référence.

Une fois la longueur d'onde fixée (proche du seuil mesuré), la courbure sagittale du second cristal du monochromateur est utilisée pour focaliser le faisceau incident horizontalement.

Un miroir constitué d'un dépôt de rhodium sur silicium est positionné avant le monochromateur en réflexion totale par rapport au faisceau blanc incident. Ce miroir permet à la fois d'éliminer du faisceau sélectionné les harmoniques de hautes énergies (en particulier λ/3 ou λ/4), et de focaliser le faisceau incident dans le plan vertical. La tache focale du faisceau incident sur l'échantillon est typiquement 1 mm x 0,5 mm. Plusieurs jeux consécutifs de fentes horizontales et verticales, placés entre le miroir et l'échantillon, permettent de réduire encore la taille du faisceau et d'éliminer toute diffusion parasite.

Un jeu de filtres constitué de feuilles de cuivre et d'aluminium d'épaisseurs variables, placé dans le faisceau monochromatique incident, permet de faire varier le flux incident de photons sur plusieurs ordres de grandeur. Ceci permet de mesurer le signal diffracté sur une large gamme d'intensité tout en restant entre les limites de détection et de saturation du détecteur. Le détecteur est un cristal scintillateur équipé d'un photomultiplicateur, monté sur le bras 2θ du diffractomètre.

- *Procédure de mesure*

Les surfaces des échantillons mesurent au maximum 10*10 mm² et au minimum 5*5 mm². La faible divergence verticale du faisceau synchrotron est un avantage considérable pour aligner l'échantillon. Afin de conserver l'alignement initial de la surface d'un échantillon par rapport au précédent, nous avons utilisé une diode laser dont la déflexion sur la surface devait être invariante lors d'une rotation φ de l'échantillon. Les rotations possibles de l'échantillon sont indiquées sur la figure 8. Le détecteur est ensuite centré par rapport au faisceau direct et l'échantillon est déplacé verticalement jusqu'à ce que l'intensité reçue par le détecteur soit proche de $I_0/2$. L'angle θ est ensuite ajusté pour que, lorsque θ = 0, la surface de l'échantillon soit bien parallèle au faisceau.

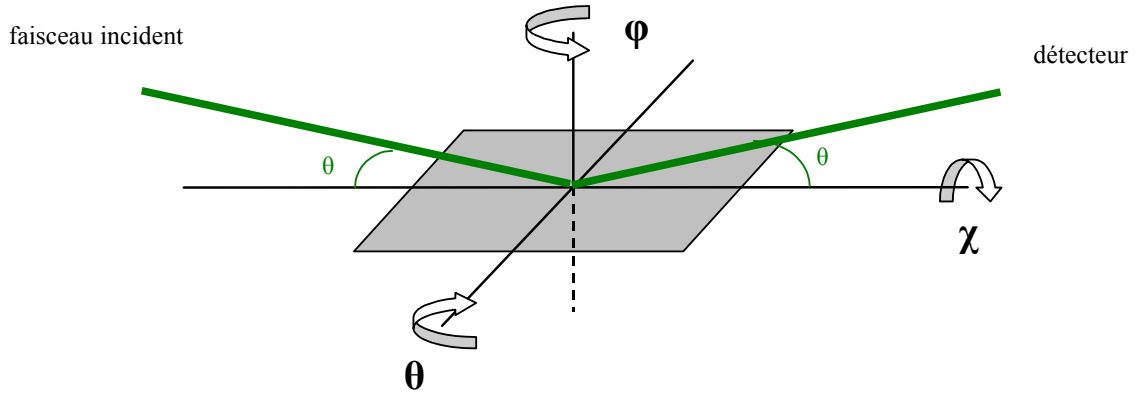


Figure 8 : Schéma indiquant les trois angles de rotation possibles de l'échantillon : θ, φ et χ.

L'échantillon et le détecteur sont placés aux valeurs théoriques θ et 2θ de la raie recherchée. Le détecteur est ensuite déplacé sur un petit intervalle angulaire autour de la valeur théorique 2θ, puis sa position est fixée d'après le maximum de la courbe obtenue. Il est fait de même pour θ et χ, le centrage de la raie est réalisé en boucle.

Deux types de mesures ont été réalisées : premièrement en géométrie de réflexion symétrique θ/2θ pour mesurer les raies *(00l)*. Les pas en 2θ sont de l'ordre de 0,01 ° et le temps de mesure en chaque point est environ 5 s.

Puis des cartographies autour de raies *(hkl)* ont été réalisées. Il faut alors déterminer la matrice d'orientation de chaque cristal à partir d'au moins deux raies (et au mieux une infinité). Dans le cas d'un superréseau, le choix du pic satellite à considérer pour imposer une matrice d'orientation n'est pas évident puisqu'il faudrait choisir le maximum du facteur de structure de l'une des couches et celui-ci ne correspond pas précisément à un pic du superréseau. Nous avons donc choisi de nous placer dans la matrice d'orientation du substrat, ce qui nous permet de rester proche des raies de la multicouche dans l'espace réciproque étant donné la bonne épitaxie des multicouches étudiées sur leur substrat.

2.1.2 Diffusion anomale

La diffusion anomale d'un photon par un atome se produit lorsque l'énergie du photon est comparable à une des énergies d'absorption de l'atome. Les termes anomaux de son facteur de diffusion subissent alors des variations résonantes qui modifient la diffraction des rayons X par cet atome. Lorsqu'un matériau contient plusieurs types d'atomes cette propriété peut-être utilisée pour extraire la contribution de chacun d'entre eux au diagramme de diffraction.

2.1.2.1 Facteurs de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique peut s'écrire : $f(q,E) = f_0(q) + f'(E) + if''(E)$.
Le terme $f_0(q)$ représente la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome, il est indépendant de l'énergie du faisceau incident. $f'(E)$ et $f''(E)$ sont les facteurs de diffusion anomaux. Ces deux termes sont résonnants pour $h\nu = E_f - E_i$, où $h\nu$ est l'énergie transférée par le photon incident , E_i et E_f sont les énergies des états initiaux et finaux de l'atome. $f'(E)$ est liée à la diffusion et $f''(E)$ à l'absorption. La dépendance de f' et f'' avec le module du vecteur de diffusion est très faible et par conséquent elle est généralement négligée.

2.1.2.2 Détermination de f' et f''

La méthode la plus répandue pour le calcul des facteurs de diffusion anomaux a été introduite par Cromer et Liberman [Cromer, 1970], [Cromer, 1981]. Elle repose sur l'utilisation des fonctions d'ondes relativistes de types Slater-Dirac pour calculer le coefficient d'absorption photoélectrique *μ(E)*. Le facteur f'' est ensuite déduit à partir du théorème optique qui le relie à l'absorption :

$f''(E) = \frac{mc}{4\pi e^2 N} E\mu(E)$, où E est l'énergie des photons et N est la densité atomique.

Le facteur *f'* est obtenu grâce à la relation de Kramers-Krönig:

$$f'(E_0) = \frac{2}{\pi} P\int_0^\infty \frac{E}{E^2 - E_0^2} f''(E)dE .$$

En utilisant la méthode proposée par Cromer et Liberman, plusieurs séries de tables ont été éditées, précisant les valeurs des facteurs anomaux pour un grand nombre d'éléments et sur une gamme d'énergie étendue. Les plus usités sont celles de Sasaki [Sasaki, 1984]. On peut également citer celles de Henke [Henke, 1993], qui sont une compilation de résultats expérimentaux et de calculs théoriques et qui sont mises à jour régulièrement. Ainsi que celle de Chantler [Chantler, 1995] apportant des corrections pour les très hautes et très basses énergies.

La confrontation des résultats expérimentaux aux calculs de Cromer et Liberman a montré que, loin des seuils, l'accord est très bon, alors que près des seuils d'absorption, des différences significatives dans la forme et les valeurs de f' et f'' apparaissent. En effet, ces calculs sont valables pour un atome isolé et ne prennent pas en compte les effets des atomes voisins, ni les décalages en énergie introduits par la valence de l'atome absorbeur. Par conséquent, les valeurs calculées ne peuvent être utilisées que loin des seuils d'absorption, près de ceux-ci il est nécessaire de mesurer en fonction de l'énergie les variations de f' et f'' des échantillons étudiés. Une méthode aisée consiste à extraire f'' à partir de la courbe d'absorption de l'échantillon en utilisant le théorème optique, puis d'en déduire f' à l'aide de la relation de Kramers-Krönig.

2.1.2.3 Application de la diffraction anomale des rayons X

Pour la diffraction des rayons X, la contribution de chaque élément dépend de son nombre d'électrons, la séparation de deux éléments ayant des numéros atomiques proches peut être délicate. Près d'un seuil d'absorption les variations des facteurs anomaux peuvent aller de 5 à 20 électrons par atome ce qui permet de fournir un contraste supplémentaire. Nous avons utilisé

cet effet pour distinguer les contributions des atomes de baryum et de strontium dans le diagramme de diffraction des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$.

- *Acquisition des données :*

L'exploitation des effets de la diffusion anomale nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron afin de pouvoir sélectionner les longueurs d'onde désirées. Les mesures ont été effectuées sur la ligne BM2 de l'ESRF. Nous avons mesuré des diagrammes de diffraction en géométrie de réflexion symétrique à différentes énergies autour des seuils K et L des atomes de strontium et de baryum.

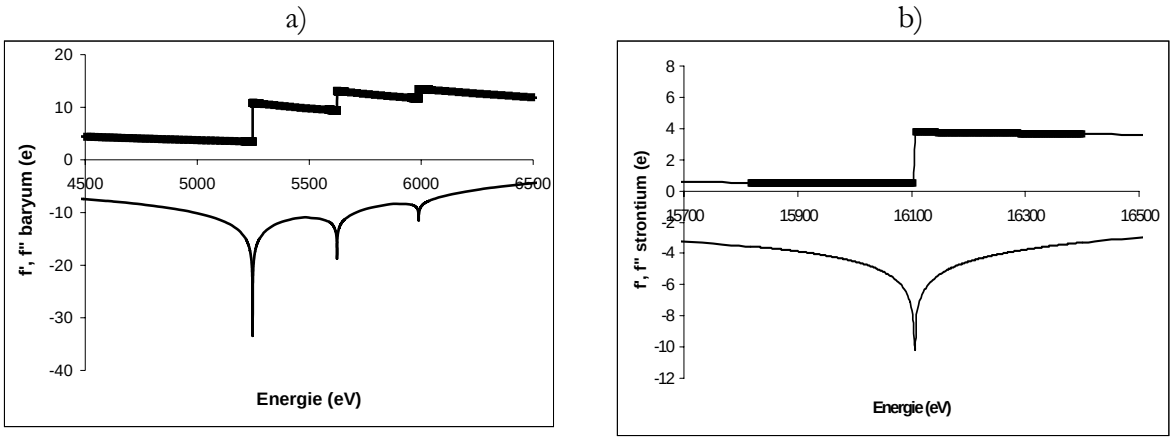


Figure 9 : Facteurs de diffusion atomiques f' (trait fin) et f'' (trait épais) a) du baryum autour des seuils L et b) du strontium autour du seuil K.

La calibration en énergie du monochromateur est essentielle car les variations de f' et f'' sont résonnantes pour les énergies proches des seuils d'absorption. Par exemple, une incertitude sur l'énergie de l'ordre de 1 eV peut conduire à une erreur de 0,1 électron sur f'. La calibration s'effectue en mesurant l'intensité transmise par une feuille d'un élément ayant un seuil d'absorption calibré et proche de l'énergie d'acquisition souhaitée. L'intensité mesurée en fonction de l'énergie des rayons X présente un point d'inflexion correspondant à l'énergie du seuil qui est alors calée à sa valeur théorique.

- *Simulation des effets et méthode d'analyse des données :*

Afin d'extraire le signal anomal, nous avons utilisé soit le rapport $\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$, soit le rapport $\frac{I_1 - I_2}{\sqrt{I_1 + I_2}}$, où I_1 et I_2 sont les intensités diffractées par la multicouche pour deux énergies proches du seuil d'absorption étudié. La racine au dénominateur de la 2de expression permet de limiter l'amplification du bruit dans les données expérimentales. L'intensité diffractée par le substrat est affinée par une pseudo-voigt et soustraite au signal mesuré afin d'extraire l'intensité diffractée par la seule multicouche.

2.1.3 Réflectivité

La réflectivité des rayons X permet de déterminer le profil de densité électronique d'une couche mince perpendiculairement à sa surface. Le profil de densité électronique contient des

informations sur la composition chimique de la couche et sur la rugosité des interfaces. Cette technique est appropriée pour des films minces et homogènes latéralement.

En géométrie de réflectivité, un faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon avec un angle incident θ très faible. Le problème de la réflexion des rayons X peut alors être traité comme un problème d'optique classique.

2.1.3.1 Réflexion des rayons X

- *Intensité réfléchie par une surface plane :*

Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive sur une surface plane, la partie du faisceau qui est réfléchie l'est dans la direction symétrique au faisceau incident par rapport à la normale à la surface. Cette réflexion, appelée spéculaire, est définie comme le rapport : $R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$, où *I(θ)* est l'intensité réfléchie pour un angle incident θ et I_0 l'intensité du faisceau incident.

La réflexion des rayons X peut être traitée comme un problème d'optique classique : la réflexion d'une onde électromagnétique par une interface dont on considère la densité électronique comme continue. Cette approximation limite le domaine de validité de la réfléctivité des rayons X à des angles d'incidence faibles. La continuité des champs électriques et magnétiques à l'interface mène aux équations de Fresnel définissant l'amplitude réfléchie pour un faisceau polarisé *(s)* ou *(p)* : $r^{(s)} = \frac{\sin(i_2 - i_1)}{\sin(i_2 + i_1)}$ et $r^{(p)} = \frac{\tan(i_2 - i_1)}{\tan(i_2 + i_1)}$. i_1 et i_2 sont respectivement les angles incident et réfléchi par rapport à la normale à la surface (convention optique). Les polarisations *(s)* et *(p)* correspondent respectivement à des ondes électriques et magnétiques transverses : le champ électrique, resp. magnétique, est perpendiculaire au plan d'incidence.

Lors des expériences de réflectivité on utilisera plutôt les angles θ et 2θ définis par rapport à la surface de l'échantillon. Les deux équations précédentes étant équivalentes pour des angles d'incidence θ faibles, on aboutit à une seule relation pour la réflectivité : $R(\theta) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}} \right|^2$.

θ_c et q_c sont respectivement l'angle critique et le vecteur de diffusion critique, β est le coefficient d'absorption, leurs expressions seront détaillées plus loin. La réflectivité étant observée en géométrie symétrique on peut l'exprimer en fonction du vecteur d'onde $q_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$:

$$R(q) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32 i \pi^2 \beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32 i \pi^2 \beta}{\lambda^2}}} \right|^2 .$$

Cette courbe présente trois régimes (figure 10) :

- un plateau de réflexion totale pour $q_z < q_c$,
- suivi d'une décroissance très forte,
- puis la courbe approche la valeur $R(q_z) = \frac{q_c^4}{16 q_z^4}$ lorsque $q_z > 3q_c$.

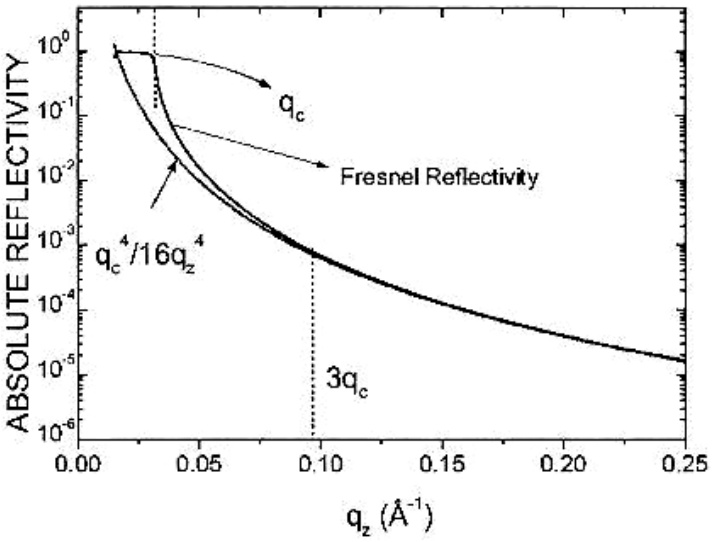


Figure 10 : Les trois régimes d'une courbe de réflectivité (calcul correspondant à une plaquette de silicium sans rugosité) [Gibaud, 1999].

- *Indice de réfraction :*

L'interaction des rayons X avec la matière peut être défini par un indice de réfraction caractérisant la réfraction des rayons X à l'interface air/matériau. Cette méthode classique est très satisfaisante en première approche et permet de déterminer la propagation du faisceau incident.

L'indice de réfraction des rayons X pour un matériau s'écrit : $n = 1 - \delta - i\beta$. δ et β sont liés à la densité électronique du matériau, qui peut s'écrire :

$$\rho_{el} = \sum_k \frac{Z_k + f_k^{'} + if_k^{''}}{V_m},$$

où V_m est le volume de la maille unitaire, Z_k le nombre d'électrons de l'atome *k*, f'_k et f''_k sont respectivement les parties réelles et imaginaires du facteur anomal. La somme est réalisée sur tous les atomes de la maille unitaire.

On en déduit que :

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_k \frac{Z_k + f_k^{'}}{V_m} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_k \frac{f_k^{''}}{V_m},$$

où r_e est le rayon classique de l'électron (r_e = 2,813.10^{-5} Å) et λ la longueur d'onde du faisceau incident. δ est de l'ordre de 10^{-5}-10^{-6} et β de 10^{-6}-10^{-7}. β est directement lié au coefficient d'absorption linéaire μ par la relation : $\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}$.

- *Angle de réflexion totale :*

Pour des valeurs très faibles de l'angle incident, le phénomène de réfraction ne se produit pas et la totalité du faisceau est réfléchi. L'angle limite de réflexion totale, également appelé angle critique θ_c, est généralement inférieur à 0,5 °. Au delà de θ_c, l'intensité réfléchie décroît très rapidement.

A partir de la loi de Snell-Descartes, on montre facilement que l'angle critique de réflexion totale vérifie : $\cos\theta_c = n$. Sachant que θ_c est petit devant un et en négligeant l'absorption β,

l'expression précédente peut être approchée par : $\theta_c^2 = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \rho_{el}$. Le vecteur de diffusion critique peut alors s'écrire : $q_c = \frac{4\pi\theta_c}{\lambda}$.

- *Intensité réfléchie par une surface rugueuse :*

La réflectivité est très sensible à la rugosité de la surface. La réflexion spéculaire d'une surface rugueuse sera atténuée par rapport à une surface idéalement lisse par un facteur de type Debye-Waller : $R^{rugueux}(q_z) = R^{lisse}(q_z).e^{-q_z^2\sigma^2}$, où σ est la rugosité, définie statistiquement par $\sigma^2 = \left\langle \left(z(x,y) - \bar{z}\right)^2 \right\rangle$.

- *Intensité réfléchie par une multicouche :*

Lorsque plusieurs interfaces sont présentes, pour un film mince sur un substrat et a fortiori une multicouche sur un substrat, le calcul de l'intensité réfléchie s'effectue en considérant la continuité des champs électriques et magnétiques à chaque interface. Deux méthodes de calcul permettent de décrire la théorie dynamique de la réflectivité : la méthode récursive et la méthode matricielle. La première détermine le rapport entre l'onde incidente et l'onde réfléchie à l'interface n d'après le rapport équivalent à l'interface n-1. La seconde consiste à écrire les ondes transmises et réfléchies dans une bicouche sous forme matricielle. Ces calculs sont largement explicités dans la référence [Gibaud, 1999].

La courbe de réfléctivité d'un film mince sur un substrat présente des oscillations périodiques qui résultent des interférences constructives entre les ondes réfléchies aux interfaces air/film et film/substrat. La période de ces oscillations est déterminée par l'épaisseur totale du film (franges de Kiessig). La figure 11 présente l'allure d'une courbe de réfléctivité d'une multicouche parfaite, montrant des pics de Bragg séparés par des franges de Kiessig. La distance en q entre deux pics de Bragg est déterminée par la période Λ de la multicouche ($\Delta q = \frac{2\pi}{\Lambda}$), tandis que la distance entre les franges de Kiessig est fixée par l'épaisseur totale de la multicouche (pour N empilements, N-2 franges apparaissent entre deux pics).

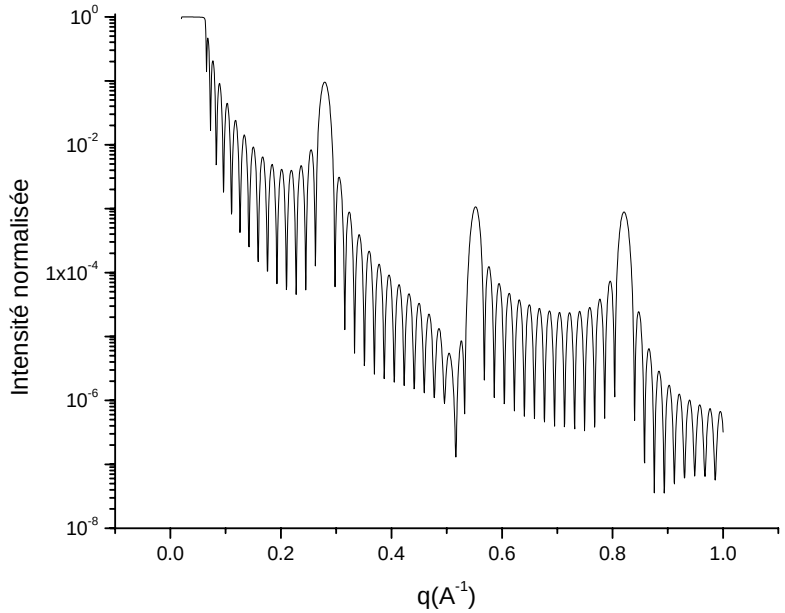


Figure 11 : Réflectivité calculée pour une multicouche composée de 15 bicouches (STO 100 Å/BTO 130 Å) sur un substrat de STO (absorptions $\beta = 1.10^{-7}$; rugosités $\sigma = 0$ Å).

2.1.3.2 Mesure et analyse des diagrammes de réflectivité

- *Aspects expérimentaux :*

La divergence du faisceau incident ainsi que son éventuelle dispersion en énergie peuvent affecter l'intensité réfléchie, ces effets sont cependant faibles dans le cas du rayonnement synchrotron.

Lors de l'étude d'une surface très limitée et pour des angles d'incidence très faibles, le faisceau peut être plus étendu que la surface de l'échantillon, l'intensité I_0 à considérer comme incidente sera variable en $\sin\theta$. La réflectivité devra donc être corrigée par le facteur $1/\sin\theta$.

- *Programmes de simulation:*

De nombreux programmes de simulation de diagrammes de réflectivité existent actuellement pour modéliser des empilements complexes. Nous avons choisi le programme de G. Vignaud et A. Gibaud [Vignaud, 2000] pour sa souplesse d'utilisation dans l'affinement de multicouches. Les différents paramètres de l'affinement sont les valeurs de l'angle critique θ_c, la rugosité σ, l'absorption β et enfin l'épaisseur de chaque couche t.

La simulation des diagrammes de réflectivité fournit des informations structurales telles que l'épaisseur totale du film, la période du superréseau, les épaisseurs respectives des couches ainsi que la rugosité et l'interdiffusion aux interfaces. Néanmoins le profil de densité électronique obtenu n'est en général pas unique à cause de la perte de l'information de la phase. Une bonne connaissance de la composition chimique de l'échantillon est donc nécessaire avant l'utilisation de cette technique pour affiner les caractéristiques du matériau.

2.2 Microscopie électronique à transmission

J'ai réalisé des images et clichés de diffraction à l'aide du microscope CM-300 (Philips) du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. J'ai également participé à une collecte d'images de nos échantillons au Max Planck Institute of Microstructure Physics (Halle/Allemagne) par M.W. Chu avec un appareil JEM-4010 (JEOL).

2.2.1 La diffraction électronique

- *Interaction électrons-matière :*

Louis de Broglie a montré qu'à tout corpuscule de masse m animé d'un mouvement de vitesse ν, correspond une onde associée, de longueur d'onde λ, suivant la relation : $\lambda = \frac{h}{mv}$.

L'énergie cinétique d'un électron de charge e, accéléré par une tension V est : $W_c = \frac{mv^2}{2} = eV$. La longueur d'onde associée à l'électron s'écrit donc : $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mW_c}}$.

Cependant pour des tensions d'accélération assez élevées (au delà de 100 keV) la vitesse des électrons est relativiste. Il faut tenir compte de la correction de relativité de la masse :

$m = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}$. Ce qui donne numériquement pour la longueur d'onde associée :

$\lambda = \frac{0{,}387}{\sqrt{V\left(1 + 0{,}979.10^{-3}V\right)}}$ (λ en Å et V en kV).

V (kV)	100	200	300	400
λ (Å)	0,037	0,025	0,0196	0,0164

Figure 12 : Longueur d'onde associée aux électrons pour quelques valeurs usuelles de la tension d'accélération.

Un rayonnement peut être caractérisé par son intensité I_0, son énergie W_0 et sa longueur d'onde λ_0, mais également par son vecteur d'onde $\vec{k}_0$ qui permet d'indiquer simultanément la direction de propagation et la longueur d'onde ($\left|\vec{k}_0\right| = 1/\lambda_0$).

L'interaction des électrons avec la matière est forte, bien plus forte que celle des rayons X. L'électron transporte son énergie sous forme d'énergie cinétique non quantifiée qu'il peut céder par quantités aléatoires. La diffusion des électrons peut avoir lieu sans perte d'énergie (diffusion dite élastique) ou avec perte d'énergie (diffusion dite inélastique). Il y aura interaction élastique si la distance d'interaction est grande vis à vis des dimensions de l'atome. L'interaction a lieu alors entre l'électron et l'atome dans son ensemble. La diffusion élastique conserve la cohérence du rayonnement (on l'appelle également diffusion cohérente). Elle peut donc donner lieu à des phénomènes d'interférence (diffraction). Comme la masse de l'électron est très petite par rapport à celle de l'atome, le transfert relatif d'énergie est très faible. La longueur d'onde associée est donc conservée en première approximation. Toutefois, l'énergie transférée à l'atome produit les effets suivants, par ordre d'énergie croissante :

- effet thermique,
- effet chimique (rupture des liaisons faibles),
- effet de déplacement atomique (dommages d'irradiation).

Lorsque la distance d'interaction est du même ordre de grandeur que le rayon de l'atome concerné par l'interaction, il y a diffusion inélastique. Celle-ci a lieu entre l'électron incident et les électrons du nuage électronique de l'atome. Comme l'interaction met en jeu des particules de même masse, le transfert d'énergie peut être appréciable.

- *Spécificité de la diffraction électronique en Microscope Electronique à Transmission (MET) :*

- Angles de diffraction :

La diffraction des électrons correspond à la diffusion élastique de ces électrons par un ensemble périodique d'atomes. La théorie de la diffraction des électrons est identique à celle des rayons X. La spécificité de la diffraction des électrons en MET réside dans le fait que les longueurs d'onde des électrons sont très petites par rapport aux paramètres cristallins usuels : $\frac{\lambda}{d_{hkl}} << 1$. Les angles de diffraction sont donc très faibles (de l'ordre du degré) et la relation de Bragg peut être approchée par : $2\theta_B = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$.

- Sphère d'Ewald :

De façon similaire, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant les paramètres du réseau réciproque (son rayon est environ 100 fois plus grand que les distances entre les nœuds du réseau réciproque). En outre, l'amplitude de diffusion atomique pour les électrons variant en $(1/\sin\theta)^2$, sa décroissance est donc plus rapide que celle des rayons X. En conséquence, on peut donc considérer, en première approximation, que dans le domaine angulaire où les réflexions ont une intensité appréciable, **la sphère d'Ewald peut être assimilée à son plan tangent**.

- Relâchement des conditions de diffraction :

Comme nous l'avons souligné, l'interaction des électrons avec la matière est très forte. La microscopie électronique en transmission doit donc nécessairement mettre en œuvre des échantillons très minces pour qu'ils soient transparents aux électrons. On peut montrer que pour un cristal de dimensions finies la fonction d'interférence ne s'annule pas immédiatement lorsque l'on s'écarte de la condition de diffraction exacte d'une raie *hkl*. On dit qu'il y a relâchement des conditions de diffraction, cet effet est d'autant plus marqué que le cristal est petit. En particulier, dans le cas d'une lame mince, où une dimension du cristal est très petite devant les deux autres, les domaines de diffraction dans l'espace réciproque apparaissent sous forme de bâtonnets allongés suivant la normale au plan de la lame. Une réflexion *hkl* est excitée lorsque la sphère d'Ewald coupe le domaine de diffraction correspondant (figure 13). Dans l'expression de la condition de Bragg, le relâchement se traduit par une tolérance angulaire de part et d'autre de la réflexion exacte.

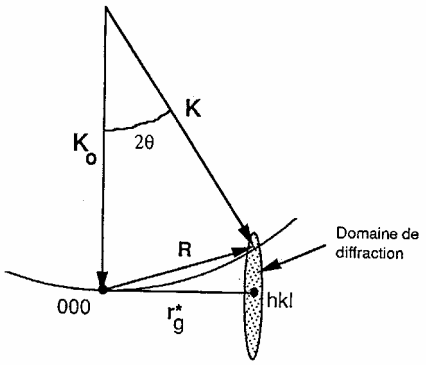


Figure 13 : Relâchement des conditions de diffraction : pour une lame mince, les domaines de diffraction dans l'espace réciproque apparaissent sous forme de bâtonnets allongés suivant la normale au plan de la lame. Une réflexion *hkl* est excitée lorsque la sphère d'Ewald coupe le domaine de diffraction correspondant.

2.2.2 Principes du MET

La plupart des microscopes, qu'ils soient optiques ou électroniques, sont construits sur le même principe : une suite de lentilles grossissantes. Dans le cas des microscopes électroniques, les lentilles sont électromagnétiques.

Un schéma de MET est présenté figure 14. La production des électrons est réalisée par un canon à électrons constitué d'un filament de tungstène ou de LaB_6 chauffé à incandescence qui émet des électrons accélérés par une différence de potentielle de plusieurs centaines de kV entre la cathode et l'anode. Les électrons sont collimatés par le cylindre de Wehnelt à l'anode. Une ou plusieurs lentilles font converger ensuite le faisceau d'électrons sur l'échantillon sur un diamètre de seulement 3-5 µm. Cette condition est essentielle pour obtenir des images avec une forte intensité lumineuse. Le faisceau traverse ensuite le diaphragme "condenseur" puis interagit avec l'échantillon. Le faisceau traverse ensuite le diaphragme et la lentille "objectif" qui forment le 1er étage de grossissement de l'image de l'échantillon. Le diaphragme de "sélection d'aire", permet ensuite de ne conserver que des faisceaux provenant une zone précise de l'échantillon. Les lentilles intermédiaires et les lentilles "projectives" permettent de grossir encore l'image. Enfin l'image est obtenue sur un écran, un film photographique ou une caméra CCD.

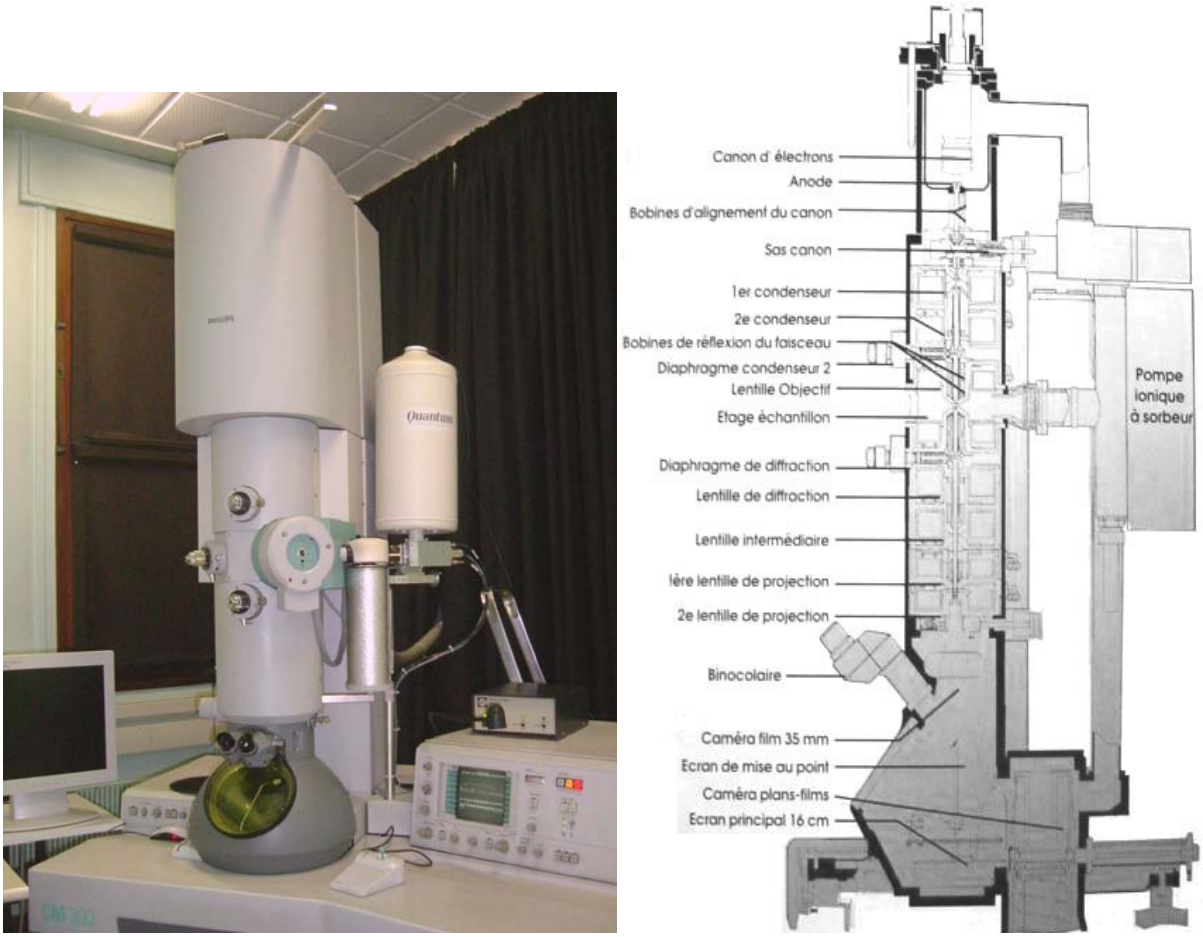


Figure 14 : Photographie du microscope CM-300 du Laboratoire de Cristallographie et schéma de principe.

Afin de minimiser les aberrations et astigmatismes du microscope, de nombreux réglages sont effectués, de haut en bas de la colonne, c'est à dire de l'émission des électrons à leur arrivée sur l'écran :

- Orientation du canon à électron,
- Translation du canon,
- Centrage du diaphragme condenseur,
- Astigmatisme des lentilles condenseur,
- Hauteur de l'échantillon,
- Focalisation,
- Points pivot du faisceau,
- Rotation du faisceau autour de l'axe optique,
- Astigmatisme objectif,
- Astigmatisme diffraction.

2.2.3 Modes de fonctionnement du MET

2.2.3.1 Mode diffraction

- *Diffraction des électrons en "sélection d'aire" (SAD) :*

La technique de diffraction classique en aire sélectionné SAD (Selected Area Diffraction) consiste à faire diffracter l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons parallèle (figure 15). Lorsque les plans *hkl* sont en position de Bragg θ, une partie des électrons incidents est transmise sans être déviée alors qu'une autre partie est diffractée sous un angle 2θ avec le faisceau incident. La figure de diffraction, constituée de réflexions ponctuelles, est formée dans le plan focal image de la lentille objectif. La zone diffractante de l'échantillon peut être limitée à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire situé dans le plan image de l'objectif.

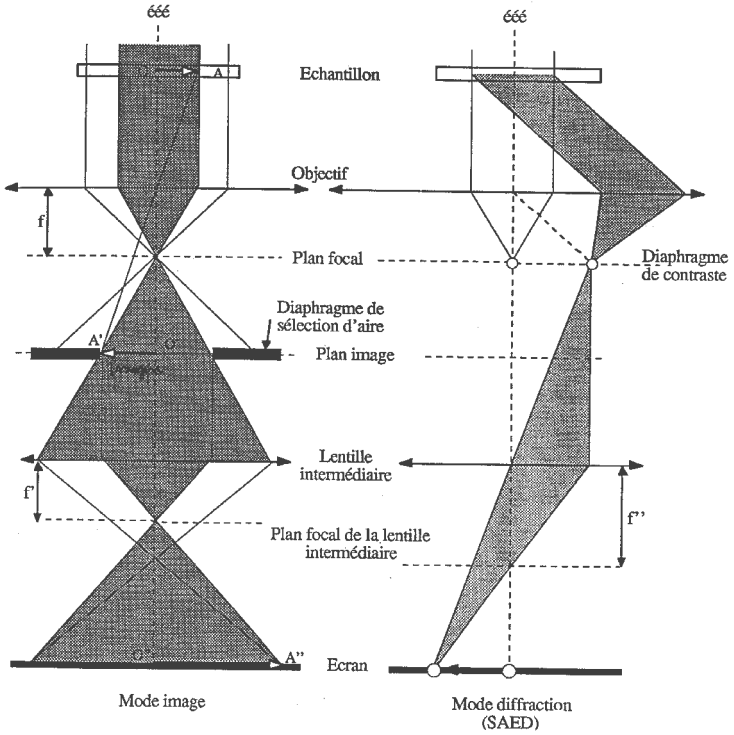


Figure 15 : Représentation schématique du trajet des électrons en modes image et diffraction.

Sur l'écran de projection, la taille de l'image de diffraction est fonction de l'agrandissement imposé par les lentilles de projection. La formule fondamentale pour le dépouillement des clichés de diffraction est liée à cet agrandissement, et s'exprime : $\lambda.L = R_{hkl}.d_{hkl}$, où λ est la longueur d'onde des électrons, L la distance virtuelle entre l'échantillon et l'écran, R_{hkl} la distance mesurée sur l'écran entre une tache de diffraction et le faisceau transmis, d_{hkl} la distance interréticulaire correspondante (*hkl* quelconque). λL est, en première approximation, une constante du microscope (figure 16) pour un agrandissement donné, sa valeur est toutefois soumise à des erreurs liées aux réglages du microscope.

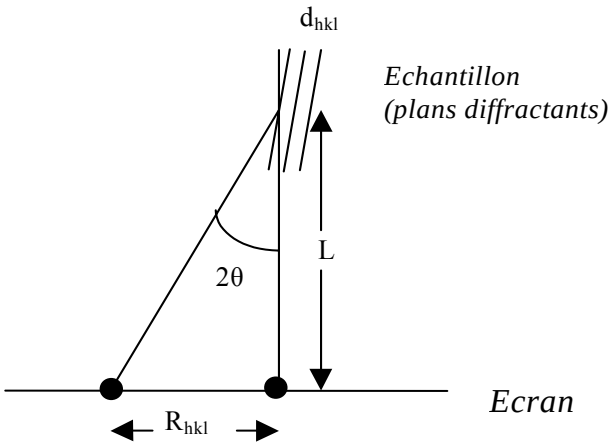


Figure 16 : Schéma simplifié du trajet des électrons

- *Diffraction en faisceau convergent (CBED) :*

Les clichés de diffraction en faisceaux convergents CBED (Convergent Beam Diffraction Pattern) sont obtenus en convergeant le faisceau d'électrons sur un point de l'échantillon, et sont constitués de disques diffractés au lieu de réflexions ponctuelles. Le fait d'obtenir des disques diffractés au lieu de taches ponctuelles se traduit par un "étalement" de l'intensité diffractée ce qui permet l'observation d'informations structurales à l'intérieur même des disques. Chaque ligne dans les disques correspond à une orientation particulière du faisceau incident par rapport à l'objet.

2.2.3.2 Mode image

Le faisceau d'électrons incident peut être décrit par une fonction d'onde ayant une amplitude et une phase. Au passage de l'échantillon, ce faisceau est diffusé : la variation du parcours du faisceau entraîne une variation de phase ; l'absorption d'une partie du faisceau entraîne une variation d'amplitude.

La formation d'images basées sur un contraste d'amplitude se pratique généralement en condition dite à deux faisceaux (ou deux ondes). Dans ce mode, le cristal est orienté de telle manière qu'il n'y ait qu'une famille de plans réticulaires en condition de Bragg. Le contraste des images ne dépend alors que d'une famille de plans réflecteurs, son interprétation s'en trouve simplifiée. Le cliché de diffraction permet d'orienter l'échantillon suivant un axe de zone dans le microscope. On peut distinguer trois modes de formation de l'image, suivant la position du diaphragme de "contraste" dans le plan "objectif".

- *Champ clair :*

Dans ce mode, le diaphragme est centré sur le faisceau transmis ; seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Les zones de l'image qui ne diffractent que très peu apparaissent en clair, alors que celles qui donnent lieu à une intensité diffractée significative dans les réflexions *hkl* sélectionnées (axe de zone) apparaissent en sombre du fait de la perte d'électrons dans le faisceau transmis.

- *Champ sombre :*

Le diaphragme est alors centré sur un faisceau diffracté *hkl* ; seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélective *hkl* contribuent à la formation de l'image. Le faisceau utilisé pour former l'image est incliné par rapport à l'axe optique du microscope. L'image risque alors de subir des distorsions dues aux aberrations (asphéricité). On préfère en pratique laisser le

diaphragme fixe et incliner l'échantillon d'un angle -2θ, de manière à amener le faisceau diffracté parallèle à l'axe optique.

- *Faisceaux faiblement excités :*

Cette méthode est basée sur le relâchement des conditions de diffraction. On considère toujours une seule famille de plans diffractants, mais on écarte le cristal de la position de Bragg. Une réflexion d'ordre multiple *nh nk nl* est alors excitée et les nœuds correspondants du réseau réciproque se trouvent sur la sphère d'Ewald. Si le bâtonnet correspondant à la réflexion *hkl* est assez long pour intercepter la sphère d'Ewald, la faible intensité diffractée correspondante pourra être utilisée pour former une image en champ sombre. Ces images dites en faisceaux faibles permettent d'améliorer la résolution des images en champ sombre.

Ces trois modes images produisent un contraste d'amplitude puisqu'en principe un seul faisceau est sélectionné avec le diaphragme objectif.

- *Image de phase :*

Pour obtenir un contraste de phase, deux faisceaux au moins doivent être utilisés. En utilisant les interférences entre plusieurs réflexions, on peut observer les parties de l'objet qui génèrent des variations de phase identiques et obtenir ainsi une information sur la périodicité du potentiel cristallin. En microscopie haute résolution, le contraste de phase est le phénomène le plus important pour déterminer la structure de l'objet ; il peut être favorisé en diminuant l'épaisseur de l'échantillon (diminution du contraste d'amplitude). Ce type d'image peut néanmoins être difficile à interpréter car l'apparence de l'image varie pour des petites variations d'épaisseur et d'orientation de l'échantillon, de focalisation et d'astigmatisme des lentilles objectifs. Afin de prendre ces paramètres en compte des calculs d'image peuvent être effectués [Williams, 1996]. Ces calculs prennent en compte la "fonction de transfert" du microscope qui traduit les altérations de l'image (en phase et en amplitude) induites par les diverses aberrations du microscope. Ils prennent également en compte les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur, orientation) et la focalisation utilisée. L'interaction forte de électrons avec la matière fait que ces calculs doivent tenir compte des interactions dynamiques ou bien doivent, lors des calculs, découper l'échantillon en "multi-tranches", chaque tranche pouvant être considérée comme ayant une interaction cinématique.

2.2.4 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Une étude de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS pour Energy Electron Loss Spectroscopy) a été réalisée sur nos superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ par Pascale Bayle-Guillemaud au CEA/SP2M sur un appareil Jeol 3010.

Cette technique consiste à étudier la distribution en énergie des électrons qui ont interagi de façon inélastique avec l'échantillon. Cette distribution nous renseigne sur la structure électronique des atomes, les proches voisins et la nature des liaisons chimiques. Des images sélectives chimiquement peuvent ainsi être réalisées. La résolution spatiale de la sonde électronique est environ 10 Å.

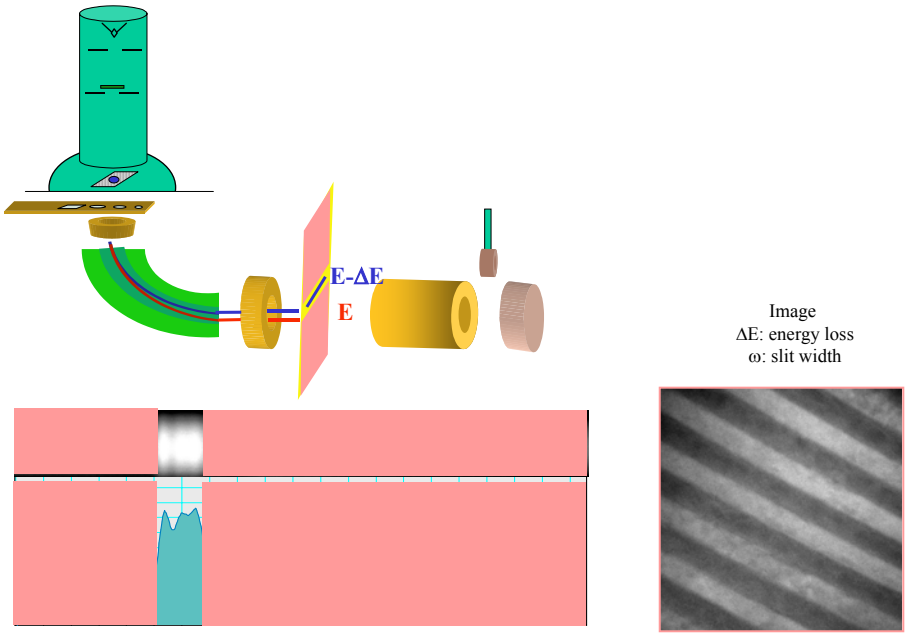


Figure 17 : Schéma de principe du EELS en mode image.

2.2.5 Préparation des échantillons

La microscopie électronique en transmission donne une image de la projection du potentiel cristallin de l'objet et elle ne permet de visualiser les empilement atomiques que si l'objet est orienté. De plus l'observation de colonnes atomiques en transmission nécessite un échantillon extrêmement fin. Dans le cas de superréseaux, l'analyse des empilement atomiques demande une étude selon la tranche. L'échantillon doit donc être préparé avant l'observation au MET. Cette préparation est délicate et décisive pour l'obtention d'images de bonne qualité. J'ai préparé des échantillons avant de les observer au MET par deux techniques : le microclivage et l'élaboration de lames minces.

- *Le microclivage :*

La technique de préparation la plus simple est le microclivage. Elle consiste à rayer le dépôt à l'aide d'une pointe diamant. Les éclats formés sont déposés sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Certains éclats seront assez minces pour être observés, et il faut tabler sur la chance pour avoir des orientations proche de la tranche. Cette technique ne nous a pas permis d'observer nos multicouches.

- *Les lames minces :*

L'élaboration des lames minces est longue et laborieuse. Chaque étape varie en fonction du substrat utilisé et doit être maîtrisée.

Afin de protéger le film mince à étudier, deux morceaux de même taille sont découpés dans l'échantillon et collés film sur film. Le "sandwich" ainsi formé est ensuite découpé, à l'aide d'une scie à fil, en tranches d'environ 0,5 mm d'épaisseur. La lame est ensuite amincie, puis polie, manuellement ou mécaniquement, sur chaque face à l'aide de papiers recouverts de microcristaux de carbure de tungstène, puis de diamant de tailles décroissantes. L'épaisseur visée à ce stade est de 50 µm. Une variante consiste à réaliser un creux dans la lame mince. L'amincissement par polissage planaire est alors stoppé à 70 µm puis un polissage sphérique mécanique (Dimple Grinder) est réalisé jusqu'à une épaisseur minimale de 20 µm pour cette étape. La lame est ensuite collée sur une grille en cuivre, support utilisé pour l'amincisseur ionique et pour le MET ensuite.

L'amincisseur ionique (figure 18) permet de réaliser un trou dans la lame afin d'obtenir une zone dans la lame suffisamment mince pour pouvoir être observée en résolution atomique (inférieure à 10 nm). Ce trou est crée par un bombardement d'ions argon. La durée de l'amincissement ionique peut aller de quelques heures à quelques dizaines d'heures. La principale difficulté réside dans l'incertitude sur cette durée, si la lame est bombardée trop violemment ou trop longtemps le film risque des dégradation majeures. Une aide importante consiste à utiliser un microscope et une caméra afin de visualiser en temps réel l'apparition de franges d'épaisseurs puis la formation du trou. Afin de limiter les effets néfastes de l'irradiation, il est préférable de réaliser cette opération à la température de l'azote liquide.

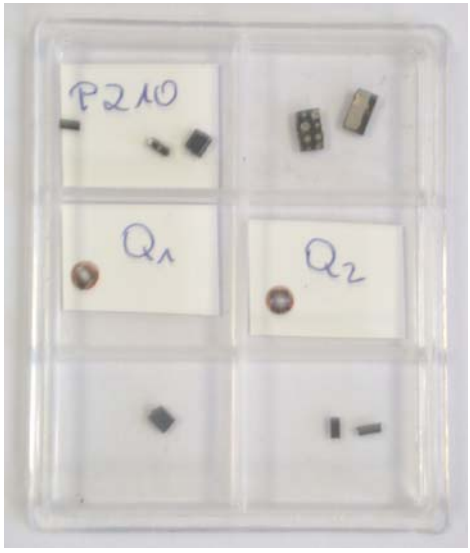


Figure 18 : Amincisseur ionique Gatan 600 utilisé au Laboratoire de Cristallographie et exemple d'un échantillon à différentes étapes de préparation des lames minces.

La préparation des échantillons est l'étape limitante de la microscopie électronique à transmission. Primo, la difficulté de cette étape rend le nombre de lames minces étudiées faibles, secundo la préparation et notamment l'amincissement ionique peuvent modifier la structure du film à observer, tertio cette méthode est destructive contrairement à la diffraction et réflectivité des rayons X.

En conclusion, nous avons utilisé le dépôt chimique en phase vapeur pour réaliser des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$. D'autres superréseaux ont également été élaborés par ablation laser par nos collaborateurs. Nous avons caractérisé nos échantillons à la fois par diffraction et réflectivité des rayons X et par microscopie électronique à transmission. Ces méthodes sont complémentaires : (i) la diffraction, non destructive, donnent des informations globales, quantifiables sur l'échantillon, (ii) la microscopie, destructive, fournit des informations locales qui permettent d'imager l'objet, d'analyser ses inhomogénéités et de proposer des modèles à introduire dans les simulations des diagrammes de diffraction représentant statistiquement le matériau.

CHAPITRE III

MODELISATION DE SUPERRESEAUX

1 FORMALISME DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU IDEAL 57

1.1 FACTEURS DE STRUCTURE D'UNE MAILLE 57
1.2 FACTEUR DE STRUCTURE D'UNE BICOUCHE 57
1.3 FACTEUR DE STRUCTURE D'UN SUPERRESEAU IDEAL 58
1.4 INTENSITE DIFFRACTE PAR UN SUPERRESEAU IDEAL 58
1.5 MODELISATION DE SUPERRESEAUX IDEAUX 59

2 FORMALISMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU NON IDEAL 61

2.1 LES ECARTS A LA PERFECTION 61
2.2 LES DIFFERENTES APPROCHES 62
2.2.1 Modèle à marches 62
2.2.2 Modèle acoustique 63
2.2.3 Modèle de la super-maille 63
2.3 LE FORMALISME UTILISE 63
2.3.1 Approche générale : formalisme de Fullerton 63
2.3.2 Désordre inter-couches 64
2.3.2.1 Fluctuation continue d'épaisseur 65
2.3.2.2 Fluctuations discrètes d'épaisseur 65
2.3.2.3 Longueur de cohérence 66
2.3.3 Désordre intra-couche 66
2.3.3.1 Désordre structural intra-couche 66
2.3.3.2 Désordre chimique intra-couche 69
2.4 COMPARAISON DES EFFETS DES DIFFERENTES FAUTES 70

3 AFFINEMENT DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X 71

3.1 CORRECTIONS EXPERIMENTALES 71
3.2 INTERFERENCES ENTRE BICOUCHES 72
3.3 PRISE EN COMPTE DU SUBSTRAT 73
3.4 LES PROCEDURES D'AFFINEMENT 74
3.4.1 L'affinement manuel 74
3.4.2 Les affinements automatiques 74
3.5 SUR L'IMPORTANCE DES ORDRES DE DIFFRACTION MESURES 75
3.6 SUR L'ECHELLE EN INTENSITE 77

4 APPLICATION A L'ETUDE DE SUPERRESEAUX REELS 80

4.1 ETUDE DES DEFORMATIONS 80
4.2 ETUDE DE LA DIFFUSION DES ESPECES CHIMIQUES 82
4.3 ETUDE DE LA RUGOSITE 86
4.4 ETUDE DE LA LONGUEUR DE COHERENCE 88

5 CONCLUSION 90

La diffraction des rayons X est une technique tout à fait adaptée à l'étude des superréseaux. Elle est non destructive et peut fournir des informations structurales à l'échelle atomique. Les rayons X ont une interaction faible avec la matière, leur profondeur de pénétration est par conséquent suffisamment grande pour sonder toute la structure verticale du superréseau. Dans une expérience de diffraction de rayons X, seule l'intensité diffractée, et non l'amplitude et la phase du facteur de structure, peut être mesurée. L'information sur la phase est perdue, il n'y a donc pas de correspondance directe entre l'intensité mesurée et la structure étudiée. Il est par conséquent indispensable de modéliser la structure et de comparer ensuite les intensités calculées et mesurées.

Ce chapitre a pour objectif de montrer comment, à partir de diagrammes de diffraction en géométrie symétrique, il est possible de modéliser l'état structural et chimique de superréseaux d'oxydes dans la direction de croissance.

Afin d'expliquer l'allure générale des diagrammes de diffraction de superréseaux, nous présentons tout d'abord un formalisme de diffraction des rayons X par un superréseau idéal dans l'approximation cinématique et montrons les limites de ce modèle à partir d'exemples.

Nous présentons ensuite les différents formalismes utilisés dans la littérature pour modéliser des superréseaux réels. Le formalisme que nous avons utilisé est ensuite développé en présentant les défauts pris en compte. Nous avons adapté un programme de simulation, basé sur le formalisme de Fullerton, au cas d'hétérostructures pérovskites, en se donnant une grande liberté de choix dans les profils de paramètre de maille et de composition chimique. Ce programme permet de déterminer les contraintes, la rugosité et l'interdiffusion au sein de ces multicouches à partir des données de diffraction aux grands angles.

L'affinement des diagrammes de diffraction est ensuite expliqué en attirant l'attention sur l'influence de la quantité et de la qualité des données expérimentales sur la fiabilité et la précision des résultats.

Enfin, à partir de l'étude d'un cas réel, nous montrons les effets de l'introduction des différentes fautes dans le modèle et discutons la pertinence de nos résultats.

1 FORMALISME DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU IDEAL

Dans le formalisme de la diffraction cinématique, le calcul de l'intensité diffractée par un superréseau idéal $(A/B)_N$ peut être décomposé en trois parties. La première étape consiste à déterminer les facteurs de structure des mailles des deux (ou plus) matériaux A et B constituant l'empilement. Ceci permet ensuite de calculer le facteur de structure d'une bicouche, c'est à dire d'un empilement cristallin fait de n_a mailles A et de n_b mailles B. Enfin, la pseudo-maille de paramètre Λ obtenue (avec $\Lambda = n_a d_a + n_b d_b$) est considérée comme unité de base pour le calcul du facteur de structure de l'ensemble du superréseau et par suite de l'intensité diffractée par celui-ci.

1.1 Facteurs de structure d'une maille

Nous considérons ici la diffraction des rayons X en géométrie de réflexion symétrique $\theta/2\theta$. Le vecteur de diffusion $\vec{q}$ est donc perpendiculaire au plan des couches et les informations contenues dans les diagrammes de diffraction seront limitées à la direction de l'axe de croissance. Donc seule la position des atomes selon cet axe intervient dans l'expression des facteurs de structure.

Le facteur de structure d'une maille peut s'écrire :

$$F(q,E) = \sum_m f_m(q,E) e^{i.q.c.z_m},$$

où la somme sur m prend en compte tous les atomes de la maille, $f_m(q,E)$ est le facteur de diffusion atomique du $m^{ième}$ atome, z_m est la coordonnée réduite selon l'axe z du $m^{ième}$ atome, q est la norme du vecteur de diffusion, et c est le paramètre de maille selon l'axe de croissance du superréseau.

L'expression des facteurs de diffusion atomiques est donnée par :

$$f(q,E) = f_0(q) + f'(E) + if''(E),$$

où $f_0(q) = \sum_{n=1}^{4} a_n.\exp(-\frac{b_n q^2}{16\pi^2}) + c_n$, est le facteur de diffusion de Thomson qui ne dépend que de q (a_n, b_n et c_n sont donnés par les Tables Internationales de Cristallographie), f' et f'' sont les facteurs de diffusions anomaux [Sasaki, 1984].

A partir des facteurs de structure ainsi déterminés, nous pouvons traiter le facteur de structure d'une bicouche de $(n_a + n_b)$ mailles pérovskites.

1.2 Facteur de structure d'une bicouche

Le facteur de structure d'une bicouche (figure 1) est la somme du facteur de structure d'une couche mince A et du facteur de structure d'une couche mince B déphasée de l'épaisseur de la couche A. Ce que l'on peut écrire sous la forme :

$$F_{BI}(q) = F_a(q)\frac{\sin(n_a q d_a/2)}{\sin(q d_a/2)} + F_b(q) e^{iqn_a d_a} \frac{\sin(n_b q d_b/2)}{\sin(q d_b/2)}$$

où $F_{BI}(q)$ est le facteur de structure d'une bicouche.

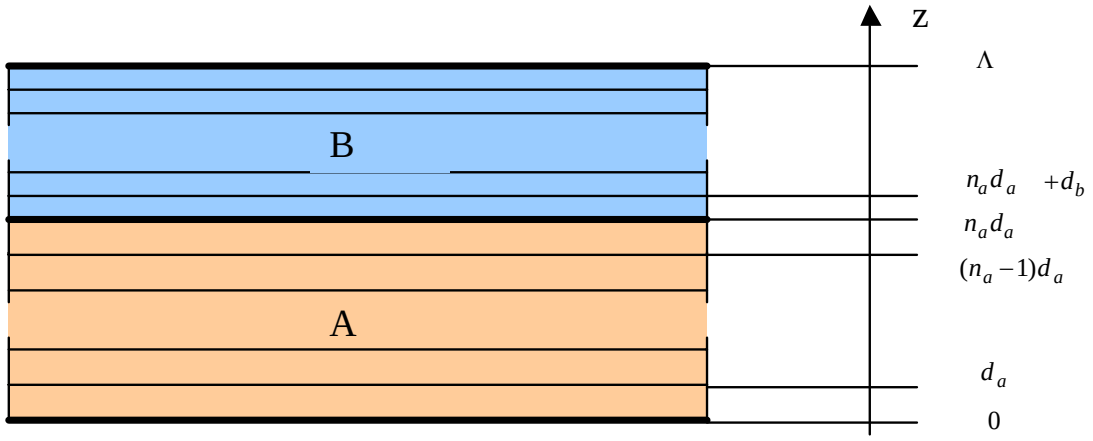


Figure 1 : Architecture d'une bicouche.

Les facteurs de structure des couches A et B présentent respectivement des maxima pour les valeurs de q multiples de $2\pi/d_a$ et $2\pi/d_b$ et la largeur à mi-hauteur de ces pics est égale à $2\pi/n_a d_a$ et $2\pi/n_b d_b$.

1.3 Facteur de structure d'un superréseau idéal

Les bicouches étant considérées identiques, le facteur de structure de l'ensemble du superréseau est obtenu en sommant les contributions des N bicouches :

$$F_{SR} = F_{BI}(q)\frac{\sin(Nq\Lambda/2)}{\sin(q\Lambda/2)}$$

De même que pour les facteurs de structure des couches A et B, cette fonction présente des maxima pour les valeurs de q multiples de $2\pi/\Lambda$ et la largeur à mi-hauteur de ces pics est égale à $2\pi/N\Lambda$. Ces pics sont donc beaucoup plus fins et plus rapprochés que ceux des couches A et B.

1.4 Intensité diffracté par un superréseau idéal

Dans l'approximation cinématique, qui néglige les effets de réflexions multiples, l'intensité diffractée par un cristal idéal peut s'écrire :

$$I(q,E) \propto \left|\sum_j F_j(q,E)e^{i\vec{q}\vec{r}_j}\right|^2,$$

où la somme sur *j* prend en compte toutes les mailles du cristal, $F_j(q,E)$ est le facteur de structure de la $j^{ième}$ maille, $\vec{r}_j$ est la position de la $j^{ième}$ maille.

L'intensité diffractée par un superréseau idéal peut finalement s'écrire :

$$I(q) \propto |F_{SR}|^2$$

$$I(q) \propto \left|\frac{\sin(Nq\Lambda/2)}{\sin(q\Lambda/2)}\left[f_a(q)\frac{\sin(n_a q d_a/2)}{\sin(q d_a/2)} + f_b(q)e^{iqn_a d_a}\frac{\sin(n_b q d_b/2)}{\sin(q d_b/2)}\right]\right|^2$$

La figure 2 permet de visualiser les contributions des différents réseaux. Dans le diagramme représentant l'intensité totale diffractée par le superréseau, la séparation et la largeur

des pics sont déterminées par le superréseau de période Λ, tandis que la position des enveloppes A et B et l'amplitude des pics sont déterminées par les deux sous-réseaux de périodes d_a et d_b.

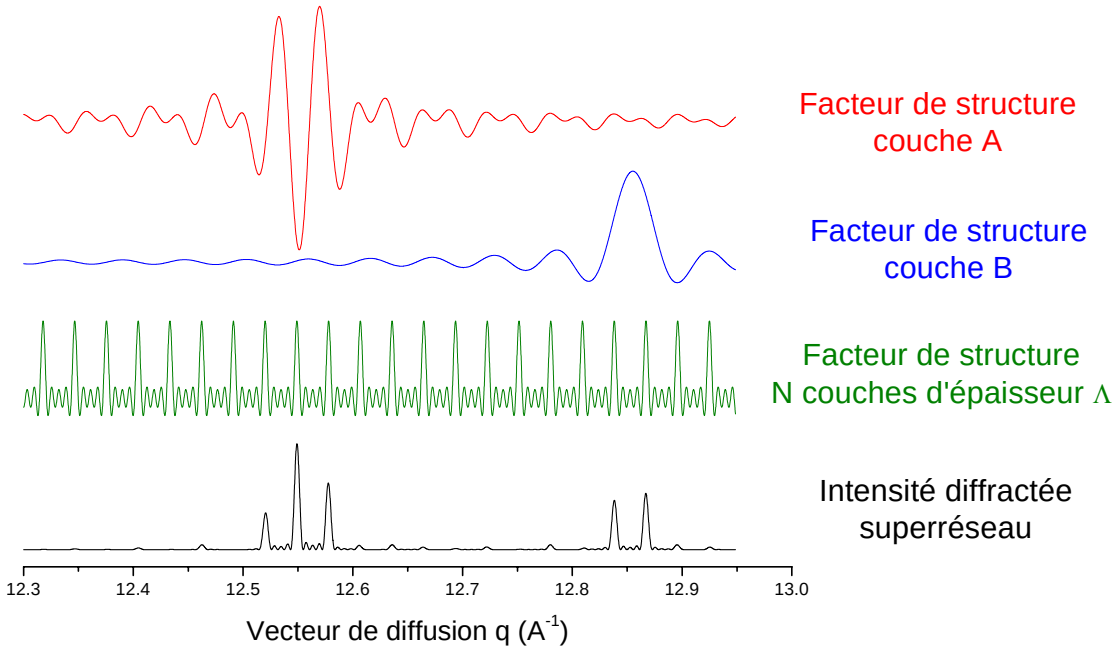


Figure 2 : Contribution des différents réseaux à l'intensité totale diffractée par le superréseau. La séparation et la largeur des pics sont déterminées par le superréseau (Λ=217 Å, N=5), tandis que l'amplitude des pics est déterminée par les deux sous-réseaux (d_a = 3,910 Å, n_a = 29 et d_b = 4,004 Å, n_b = 26).

1.5 Modélisation de superréseaux idéaux

La figure 3 présente, pour des superréseaux de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$ (LSMO/STO) (a et b) et $BaTiO_3/SrTiO_3$ (BTO/STO) (c et d), les diagrammes de diffraction mesurés et calculés avec le formalisme du superréseau idéal. Pour les deux types de superréseaux, les positions des pics satellites du diagramme calculé sont en très bon accord avec celles du diagramme mesuré.

L'échantillon LSMO/STO (RML93) comporte 15 bicouches formées de ~5 mailles de LSMO et ~8 mailles de STO. Les paramètres de maille initiaux ont été choisis égaux pour les deux couches et valent 3,904 Å. Par conséquent, seule une modulation chimique est prise en compte. Les mesures de diffraction ont été effectuées à E = 8,870 keV (λ = 1,398 Å). L'agrandissement (b) de la figure 3 entre deux pics satellites consécutifs permet de vérifier le nombre de franges d'épaisseur (ou franges de Kiessig), qui est bien égal au nombre de bicouches constituant le superréseau moins 2 (inclus dans les pics satellites qui ont une largeur double). Le diagramme expérimental de l'échantillon RML93 est en partie modifié par la présence de la raie de diffraction *(001)* du substrat de STO dont le sommet n'a pas été enregistré (saturation du détecteur) : les intensités des pics proches de la raie du substrat sont augmentées par les pieds de diffusion du substrat. Néanmoins, les intensités relatives des pics du modèle du superréseau parfait correspondent à celles du diagramme mesuré en première approximation.

L'échantillon de BTO/STO (JL145) est constitué de 15 bicouches de ~26 mailles de BTO et ~29 mailles de STO. Les paramètres de maille pour le calcul sont ceux des matériaux massifs (d_{BTO} = 3,990 Å et d_{STO} = 3,905 Å) et les mesures ont été enregistrées à E = 16 keV (λ = 0,7749 Å). Le modèle de la figure 3 c) comporte 15 bicouches. Nous observons alors sur le diagramme théorique des pics très fins et la présence de franges d'épaisseur, ces dernières ne sont

pas observées dans le diagramme mesuré. Un élargissement des pics satellites est obtenu en diminuant la longueur de cohérence, ce qui a été fait sur le diagramme de la figure 3 d) en considérant que seules 3 bicouches diffractent de façon cohérente (en toute rigueur, l'intensité diffractée doit alors être multipliée par cinq pour modéliser un superréseau de 15 bicouches). Nous obtenons alors une largeur de raie plus satisfaisante, bien que le profil des raies soit encore incorrect.

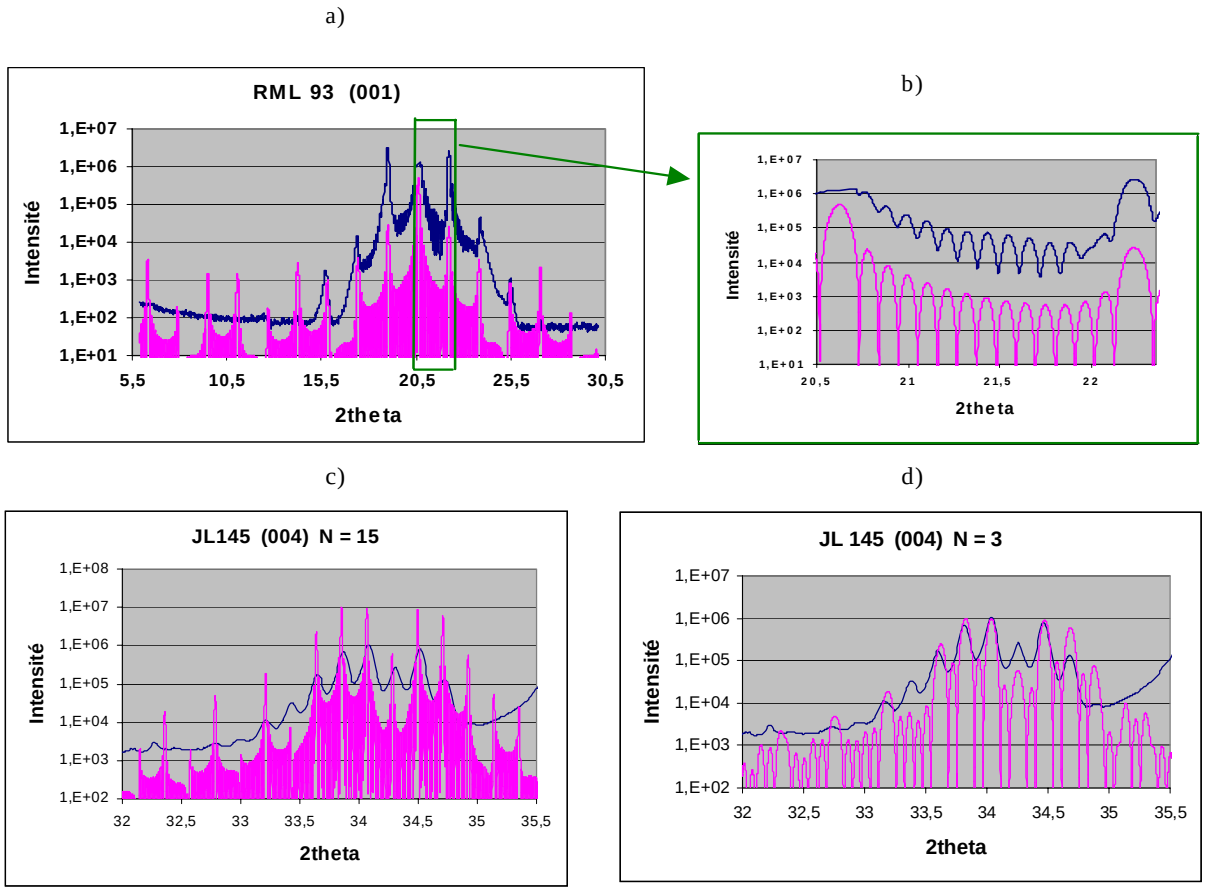


Figure 3 : Diagrammes mesurés (en bleu, trait foncé) et modélisés (en rose, trait clair) de deux échantillons. a) et b) LSMO/STO (RML93): 15 bicouches de 5 mailles de LSMO et 8 mailles de STO. c) et d) BTO/STO (JL145): 15 puis 3 bicouches de 26 mailles de BTO et 29 mailles de STO. On observe que les positions des pics satellites du modèle du superréseau idéal sont en très bon accord avec les mesures. Par contre, les profils de raie et les amplitudes ne sont pas corrects.

Ce formalisme décrivant des superréseaux idéaux permet de simuler correctement la position des pics, et de là, d'extraire les périodes d_a, d_b et Λ de la superstructure. Mais ni les intensités, ni les largeurs à mi-hauteur des pics ne peuvent être approchées correctement par ce modèle. En effet, les superréseaux réels présentent différents types de défauts : fluctuations des épaisseurs, rugosité aux interfaces, cristallinité imparfaite. Selon leur nature, ces défauts peuvent induire des champs de déplacement, plus ou moins homogènes et plus ou moins à longue distance [Boulle, 2002]. Ceci introduit un terme correctif dans l'argument $\vec{q}.\vec{r}_j$, pouvant modifier la position, le profil et l'asymétrie des raies de diffraction. Certains défauts peuvent aussi changer le contenu chimique, avec un effet sur les intensité diffractées. D'autres défauts peuvent encore créer un écart important par rapport au profil de diffraction théorique, et ne plus correspondre aux séries arithmétiques définies précédemment comme des sommes sur des objets diffuseurs idéalement identiques et en cohérence de phase. Prendre en compte les défauts de structure dans la description des superréseaux est donc primordial, et se justifie également par l'importance de ces défauts sur les propriétés physiques du matériau.

2 FORMALISMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN SUPERRESEAU NON IDEAL

L'intérêt de ce travail a consisté à évaluer et à quantifier le désordre et les défauts les plus probables dans les superréseaux réels d'oxydes. Nous explicitons tout d'abord les défauts pouvant être présents dans les superréseaux d'oxydes, puis nous présentons les différentes approches réalisées dans la littérature. Ensuite, nous développons le formalisme que nous avons utilisé, et enfin, nous comparons les effets des différentes fautes prises en compte sur les diagrammes de diffraction des raies *(00l)*.

2.1 Les écarts à la perfection

Le désordre dans les superréseaux peut être de deux types : intra et inter-couches [Barbara, 1997]. Le désordre intra-couche se réfère à la qualité de l'arrangement atomique au sein d'une couche cristalline ; le désordre inter-couche représente les écarts à la périodicité de l'empilement des couches selon l'axe de croissance, qui peuvent être des variations d'épaisseur ou des défauts aux interfaces.

a) Les principaux défauts intra-couches sont :

- *La fluctuation du paramètre de maille à l'intérieur de chaque couche :* d'une part le paramètre de maille n'a pas nécessairement la valeur du matériau massif, mais de plus sa valeur peut varier le long de l'axe de croissance à l'intérieur d'une même couche (A ou B). Ces variations peuvent êtres dûes (i) aux contraintes créées par la différence de paramètre de maille aux interfaces et par des valeurs différentes de coefficients de dilatation thermique (dépôt à haute température), (ii) à l'interdiffusion, et/ou (iii) à la formation d'une nouvelle phase à l'interface.
- *L'interdiffusion* : si les deux couches ont la même structure, telles $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$, la diffusion de certains atomes (Ba et Sr) à l'interface peut être importante. L'interdiffusion peut alors créer une interface de plusieurs plans atomiques mixtes.
- *Les variations des positions atomiques* sous l'effet des contraintes.
- *Les facteurs de Debye-Waller atomiques,* résultant de l'agitation thermique ou du désordre statique.

b) Les principaux défauts inter-couches sont :

- *La longueur de cohérence de l'empilement*, c'est à dire l'épaisseur sur laquelle les plans atomiques restent en relation de phase. Les domaines de cohérence peuvent diffracter de façon indépendante les uns des autres et leurs intensités respectives (et non plus les amplitudes) peuvent être sommées.
- *La formation d'une nouvelle phase à l'interface*, pouvant être cristalline (si la solution solide est stable comme pour $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) ou amorphe.
- *Les fluctuations d'épaisseurs des couches A et B le long de l'axe de croissance*, qui entraînent une fluctuation de la période du superréseau.
- *La rugosité*, qui correspond à une fluctuation locale de l'épaisseur de chaque couche.
- *Les fautes d'empilement,* entraînant un déphasage d'une ou plusieurs mailles.
- *Les fautes de phase*, qui induisent une relation de phase entre domaines cohérents. Ces fautes existent assez couramment dans les oxydes pérovskites (translation 0 ½ ½ ou ½ 0 ½).
- *La granularité latérale*, qui correspond à une diminution de la longueur de cohérence parallèlement à la surface du substrat.
- *La mosaïcité*, qui décrit un matériau non parfaitement monocristallin, mais composé de cristallites (de plusieurs plans atomiques) d'orientations différentes et donc non ou mal épitaxié.

Nous pouvons également classer ces défauts selon qu'ils sont cumulatifs ou non, les effets sur les diagrammes de diffraction seront alors différents [Schuller, 1990]. Les défauts sont cumulatifs lorsque leurs effets dans une couche affectent les couches suivantes. C'est le cas de l'interdiffusion et des fluctuations de paramètre de maille au sein d'une couche. Les défauts non cumulatifs se produisent aléatoirement dans une couche et n'ont pas d'effet sur les suivantes. Dans ce cas, nous considérons que la couche a des caractéristiques moyennes. Le facteur de diffusion est alors une moyenne pondérée, dont les coefficients de pondération sont donnés par une loi de probabilité gaussienne P(x), où x peut être l'épaisseur ou la composition de la couche par exemple.

2.2 Les différentes approches

L'étude de superréseaux de semi-conducteurs puis de métaux a débuté dans les années 70/80. Les superréseaux d'oxydes ne sont eux étudiés que depuis les années 90. Les premiers modèles de simulation de superréseaux non parfaits ont tout d'abord pris en compte les variations des paramètres de maille de chaque couche à l'interface [Schuller, 1980]. Ensuite des profils de paramètre de maille ont été introduits pour déterminer les structures de semiconducteurs ainsi que les contraintes dans chaque couche. Puis des profils d'interdiffusion ont été pris en compte. Différentes approches ont été développées en parallèle : le modèle à marches, le modèle acoustique et le modèle de la super-maille.

2.2.1 Modèle à marches

Le modèle à marche suppose une bicouche répétée N fois pour modéliser le superréseau complet. Cette bicouche est décrite par sa composition chimique, le paramètre de chaque maille, le nombre total de mailles et éventuellement une couche amorphe à l'interface. Pour chaque paramètre décrivant cette unité de base, des fluctuations statistiques peuvent être envisagées autour d'une bicouche moyenne (figure 4).

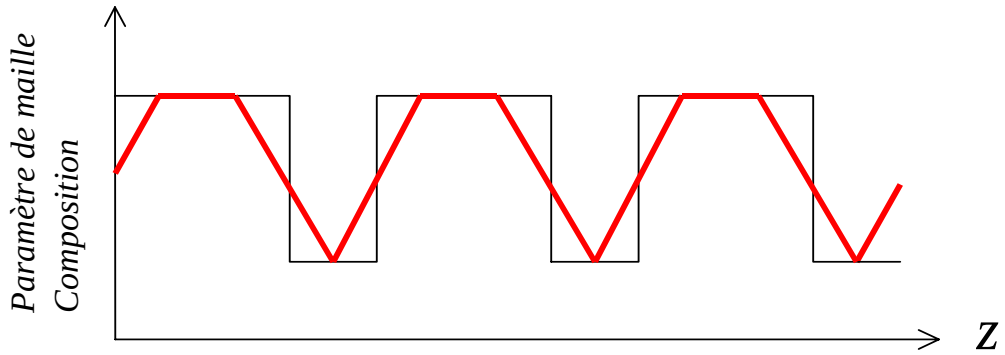


Figure 4 : Profils de paramètre de maille et de composition basés sur une bicouche moyenne répétée du substrat (z = 0) à la surface libre : profil = f(z).

Le modèle le plus complet, à partir duquel nous sommes parti, est celui de Fullerton et Schuller [Fullerton, 1992], [Schuller, 1992], qui permet d'analyser les diagrammes de diffraction de superréseaux de métaux et, plus partiellement, de supraconducteurs. De nombreuses équipes ont défini leur propre modèle pour modéliser la structure de leurs échantillons. On peut citer Vanderberg et al. pour les superréseaux Ge_xSi_{1-x}/Si [Vandenberg, 1988] et InGaAs/InP [Vandenberg, 1989] avec un modèle à interfaces abruptes, Pan et al. pour les superréseaux $GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ avec prise en compte de la largeur des pics satellites [Pan, 1999], et Ishibashi et al. pour les superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ [Ishibashi, 2000].

2.2.2 Modèle acoustique

Dans ce modèle, le profil périodique de composition et/ou de distorsion du paramètre de maille dans une bicouche est assimilé à la modulation d'une onde et il est développé en séries de Fourier [Segmüller, 1973], [Fleming, 1980], [McWhan, 1983], [Harada, 1985], [Ishibashi, 2000].

On suppose que les couches sont cohérentes entre elles. Le paramètre de maille selon l'axe de croissance pour la $n^{ième}$ maille peut alors s'écrire :

$$d_n = \bar{d}\left\{1+\sum_{j=1}^{\infty}\Delta d_j \cos\frac{2\pi jn}{N}\right\},$$

où $\bar{d}$ est le paramètre de maille moyen du superréseau, N est le nombre de plans atomiques dans la bicouche et Δd_j est l'amplitude de variation du paramètre de maille.

La modulation du facteur de diffusion résultant de la modulation de composition de la maille peut alors s'écrire :

$$f_n = \bar{f}\left\{1+\sum_{j=1}^{\infty}\varphi_j \cos\frac{2\pi jn}{N}\right\},$$

où $\bar{f}$ est le facteur de structure moyen d'un plan atomique et φ_j est l'amplitude de variation du facteur de structure dûe à la modulation de composition chimique.

2.2.3 Modèle de la super-maille

La longueur de la super-maille est égale à la longueur de cohérence de l'empilement. Chaque plan atomique de la super-maille est construit individuellement (composition, distance réticulaire) et en fonction de lois de probabilité, c'est à dire que le plan j dépend de ses voisins (j-1) et (j+1) et de sa distance aux interfaces. Ce modèle permet notamment d'imposer une variation de l'interdiffusion et des contraintes dans une bicouche selon sa distance à l'interface superréseau/substrat [Ishibashi, 2000]. Tous les profils peuvent être envisagés, ce qui entraîne un grand nombre de paramètres libres. Nous pensons que cette approche serait intéressante en l'associant à un calcul de type Monte-Carlo, avec des contraintes et des conditions aux limites posées sur les paramètres de structure du superréseau.

2.3 Le formalisme utilisé

A partir du formalisme de Fullerton et Schuller, basé sur le modèle à marches, nous avons écrit sous IDL (Interactive Data Language) [RSINC] le programme MULATRE (MUlti-LATtice REfinement) qui prend en compte un certain nombre de défauts pouvant être présents dans les superréseaux réels d'oxydes pérovskites.

2.3.1 Approche générale : formalisme de Fullerton

Ce modèle considère un empilement de N bicouches {couche A + couche B} caractérisées par leurs facteurs de structure F_{Aj} et F_{Bj} et leurs épaisseurs t_{Aj} et t_{Bj}, où j se réfère à l'indice de la bicouche (figure 5). Ce modèle utilise également l'approximation cinématique. A notre connaissance il existe peu de travaux ayant cherché à décrire les superréseaux en théorie dynamique. D'une part cette approche nous apparaît d'une complexité qui va au-delà des présents objectifs ; d'autre part l'approximation cinématique semble convenir, comme nous allons le montrer, dans les superréseaux d'oxydes contenant de nombreux défauts. A partir du formalisme du superréseau parfait développé précédemment, nous considérons maintenant des fluctuations continues ou discrètes autour de valeurs moyennes.

Ces valeurs moyennes décrivent une bicouche moyenne répétée N fois (pour constituer l'empilement complet). Ce modèle utilise un jeu de paramètres dont l'affinement permet de simuler le profil de diffraction (position, intensité, largeur) de l'ensemble des raies.

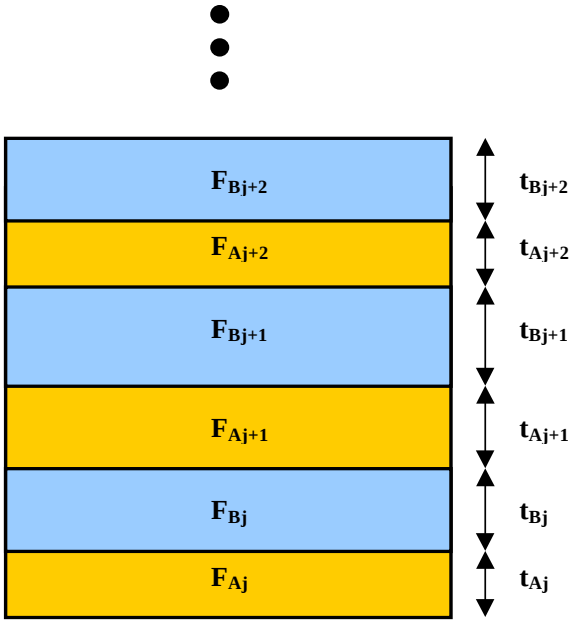


Figure 5 : Schéma d'un superréseau constitué par un empilement de couches A et de couches B, de facteurs de structure F_{Aj} , F_{Bj} et d'épaisseurs t_{Aj}, t_{Bj}.

Le facteur de structure du superréseau peut s'écrire :

$$F_{SR} = \sum_{j=1}^{N} e^{iqx_j}\left(F_{Aj} + e^{iqt_{Aj}} F_{Bj}\right), \qquad \text{où } x_j = \sum_{s=1}^{j-1}\left(t_{As} + t_{Bs}\right).$$

On peut écrire l'intensité diffractée du superréseau sous la forme :

$I(q) = \left\langle F_{SR}(q).F_{SR}^{*}(q)\right\rangle$, la moyenne étant réalisée sur l'ensemble des F_{Aj}, F_{Bj}, t_{Aj}, t_{Bj} possibles.

Cette expression peut être développée à partir d'une bicouche ayant des paramètres moyens et des variations de ces paramètres autour de leur valeur moyenne :

$$I(q) = N\left\langle\left(F_A + F_B.e^{iqt_A}\right)\left(F_A^{*} + F_B^{*}.e^{-iqt_A}\right)\right\rangle$$

$$I(q) = N\left\langle F_A F_A^{*} + F_A F_B^{*}.e^{-iqt_A} + F_B.e^{iqt_A} F_A^{*} + F_B F_B^{*}\right\rangle$$

Si l'on considère N bicouches diffractant de manière indépendante, on obtient :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + \left\langle F_A.e^{-iqt_A}\right\rangle\left\langle F_B^{*}\right\rangle + \left\langle F_A^{*}.e^{iqt_A}\right\rangle\left\langle F_B\right\rangle + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right\} \qquad \textbf{équation 1}$$

Afin d'expliciter les moyennes à prendre en compte dans l'expression de l'intensité diffractée ci-dessus, nous allons maintenant définir les variations possibles des différents paramètres définissant une bicouche. Nous prenons en compte le désordre inter-couches (fluctuations d'épaisseurs et longueur de cohérence) puis intra-couche (variation de la distance entre plans atomiques et de la composition chimique).

2.3.2 Désordre inter-couches

Le désordre inter-couches se réfère aux écarts à la périodicité de l'empilement des couches selon l'axe de croissance. Il peut correspondre à des variations d'épaisseur ou à des défauts aux interfaces. Les variations d'épaisseur peuvent être discrètes, lorsqu'elles sont dues à la fluctuation du nombre de mailles d'une couche ou continues lorsqu'elles sont issues de la variation de l'espacement des plans atomiques.

2.3.2.1 Fluctuation continue d'épaisseur

On considère que la position de l'interface varie de façon gaussienne autour d'une position moyenne. La probabilité que la couche A de la $j^{ième}$ bicouche ait une épaisseur t_{Aj}, s'écrit alors :

$$P(t_{Aj}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r}\exp\left[-\frac{(t_{Aj}-t_A)^2}{2\sigma_r^2}\right],$$ où le paramètre σ_r représente l'écart type de la gaussienne.

De même pour la couche B avec en première approximation le même écart type σ_r.

Ce terme a été l'un des premiers termes de désordre à être inclus dans la modélisation de superréseaux. La valeur du désordre d'interface σ_r est, dans le cas où la période Λ est petite, très proche de la différence de paramètre de maille entre les couches A et B [Locquet, 1988].

Si le processus n'est pas cumulatif, ses effets sont équivalents à ceux d'une agitation thermique et il peut être décrit en multipliant le facteur de diffusion d'un plan atomique par un facteur de type Debye-Waller.

En posant $\xi = -\frac{q^2\sigma_r^2}{2}$, on peut écrire l'équation 1 sous la forme :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^*\right\rangle + \Phi_A^*.e^{-\xi}.\overline{F}_B^* + \Phi_A.e^{\xi}.\overline{F}_B + \left\langle F_B F_B^*\right\rangle\right\},$$

où $\overline{F}_A = \langle F_A\rangle$, $\overline{F}_B = \langle F_B\rangle$ et $\Phi_A = \left\langle e^{iqt_A}F_A^*\right\rangle$.

Et en considérant, pour une structure centrosymétrique, que l'intensité diffractée est une expression réelle, on obtient :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^*\right\rangle + 2Re\left[\Phi_A.e^{\xi}.\overline{F}_B\right] + \left\langle F_B F_B^*\right\rangle\right\}.$$ **équation 2**

Si la fluctuation continue d'épaisseur est un désordre cumulatif, le facteur de structure d'une couche contenant N plan atomiques peut s'écrire :

$F = f\sum_{j=0}^{N-1}\exp\left[iq\left(jd + \sum_{r=1}^{j}\partial_r\right)\right]$, où f est le facteur de diffusion atomique d'un plan atomique, d est la distance entre plans atomiques et ∂_j est la déviation du $(j+1)^{ème}$ plan atomique.

La déviation ∂_j peut être écrite sous forme d'une fonction gaussienne continue, centrée en zéro, et de largeur δ. Nous n'avons pas encore pris en compte ce terme de désordre supplémentaire.

2.3.2.2 Fluctuations discrètes d'épaisseur

Les fluctuations d'épaisseur des couches peuvent être prises en compte sous forme de variations du nombre de mailles n_A dans une couche A par valeurs entières. Nous supposons que cette variation obéit également à une loi de probabilité gaussienne :

$$P(N_{Aj}) = \frac{1}{K}\exp\left[-\frac{(N_{Aj}-N_A)^2}{2\sigma_{NA}^2}\right],$$ avec $K = \sum_{j=0}^{\infty}P(N_{Aj})$ et σ_{NA} la largeur de la fluctuation discrète.

En tenant compte de ces fluctuations discrètes d'épaisseur, les valeurs moyennes de l'équation 2 peuvent s'écrire :

$\overline{F}_A = \sum_{j=0}^{\infty}P(N_{Aj})F_{Aj}$. De même pour la couche B.

2.3.2.3 Longueur de cohérence

Nous définissons le nombre moyen N_0 (entier ou non) de bicouches diffractant de façon cohérente. La longueur de cohérence moyenne est alors $L = N_0\Lambda$. L'amplitude et la phase du pouvoir de diffusion sont calculées sur N_0 bicouches. L'intensité totale diffractée par la multicouche est multipliée par M/N_0 où M est le nombre total de bicouches constituant le superréseau.

Nous définissons également une distribution gaussienne de longueurs de cohérence selon l'axe de croissance du superréseau centrée en N_0 et de largeur ω_N.

La probabilité d'avoir un empilement de N bicouches s'écrit :

$$P(N) = \frac{1}{K}\exp\left[\frac{(N-N_0)^2}{-2\omega_N^2}\right], \text{ avec } K = \sum_{j=0}^{\infty} P(N).$$

Le facteur de structure du superréseau peut alors s'écrire :

$F_{SR} = \sum_{N=N_{\min}}^{N_{\max}} P(N)F_N$, où F_N est le facteur de structure d'un empilement comportant N bicouches.

2.3.3 Désordre intra-couche

Le désordre intra-couche se réfère aux écarts à la périodicité des plans atomiques au sein d'une couche cristalline. Ce désordre peut être structural, correspondant à une variation de la position des plans atomiques et/ou chimique, lié à une variation du contenu des plans atomiques.

2.3.3.1 Désordre structural intra-couche

Nous considérons des couches contraintes dont le paramètre de maille selon l'axe de croissance peut varier au sein même d'une couche (figure 6). Plusieurs types de modèles de variation sont possibles : linéaire, exponentiel, gaussienne, libre.

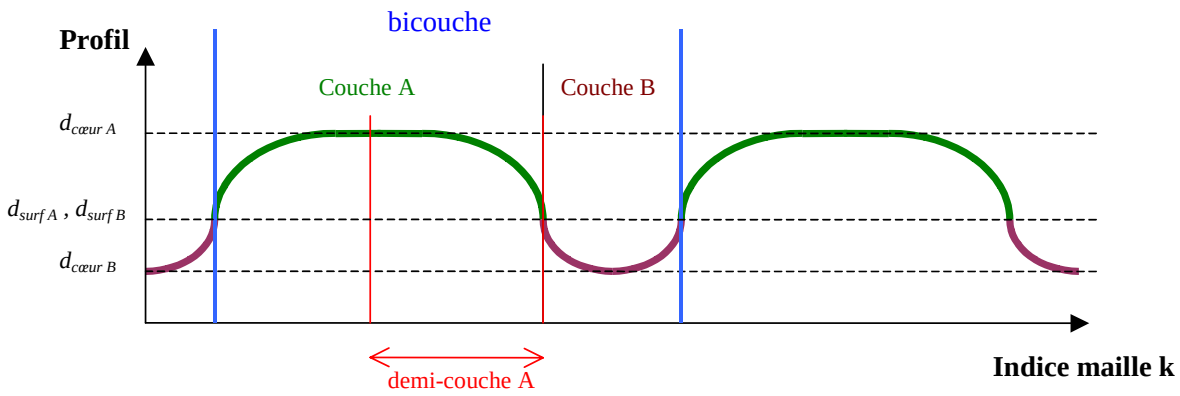


Figure 6 : Profil d'une bicouche.

<u>a) Génération du profil d'une demi-couche :</u>

Nous générons soit un profil analytique soit un profil numérisé d'une interface vers l'intérieur du matériau (couche semi-infinie). Le profil analytique est défini par les valeurs à l'interface et à cœur du matériau et un coefficient de variation. Le profil numérisé est défini graphiquement et enregistré dans un fichier. A partir du vecteur d_k, où k se réfère à l'indice de la

maille dans la couche, on construit une matrice P, où chaque colonne représente la fonction d_k pour une certaine épaisseur de couche.

Les variables utilisées sont :

- la valeur du paramètre de maille à l'interface : d_{surf},
- la valeur du paramètre de maille au cœur de la couche : $d_{cœur}$,
- le gradient de variation : *coeff*,
- la distance sur laquelle *d* est constant (et égal à d_{surf}) : t_{incub}.

Dans tous les cas, le paramètre de maille d_k est compris entre d_{surf} et $d_{cœur}$. Au cœur d'une couche suffisamment épaisse, d_k tend vers une valeur en général proche ou égale au paramètre de maille du matériau A ou B massif.

Profil linéaire :

$$d_k = d_{surf} + pente.(d_{coeur}.(j-1) - t_{incub}), \quad \text{où} \quad pente = \frac{d_{coeur} - d_{surf}}{|d_{coeur} - d_{surf}|}|coeff|$$

Profil exponentiel:

$$d_k = d_{coeur} + (d_{surf} - d_{coeur}).\exp(-|coeff|(d_{coeur}.(j-1) - t_{incub}))$$

Profil gaussien:

$$d_k = d_{coeur} + (d_{surf} - d_{coeur}).\exp(-|coeff|(d_{coeur}.(j-1) - t_{incub})^2)$$

Profil numérique libre:

Nous avons également la possibilité d'imposer un profil quelconque dont les valeurs sont inscrites dans un fichier. Ceci donne de la souplesse au modèle en permettant d'ajuster les profils précédents.

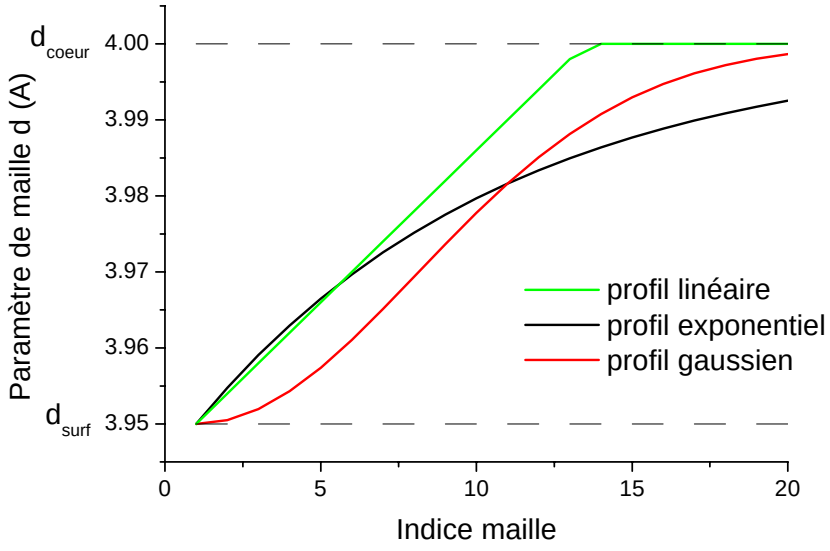


Figure 7 : Exemple de profils de paramètres de maille (n = 20, d_{surf} = 3,95 Å, d_{coeur} = 4,00 Å, t_{incub} = 0) pour une demi-couche : profils linéaire (coeff = 0,004), exponentiel (coeff = 0,1), gaussien (coeff = 0,01).

b) Génération du profil d'une couche :

Les fonctions précédentes sont utilisées pour générer deux types de profils : gauche $d_{g,k}$ et droit $d_{d,k}$ afin de pouvoir décrire des couches asymétriques. Le profil d_k d'une couche est calculé en prenant le maximum de $d_{g,k}$ et $d_{d,k}$ pour un profil décroissant à partir de l'interface ou le minimum des deux fonctions pour un profil croissant à partir de l'interface (figure 8).

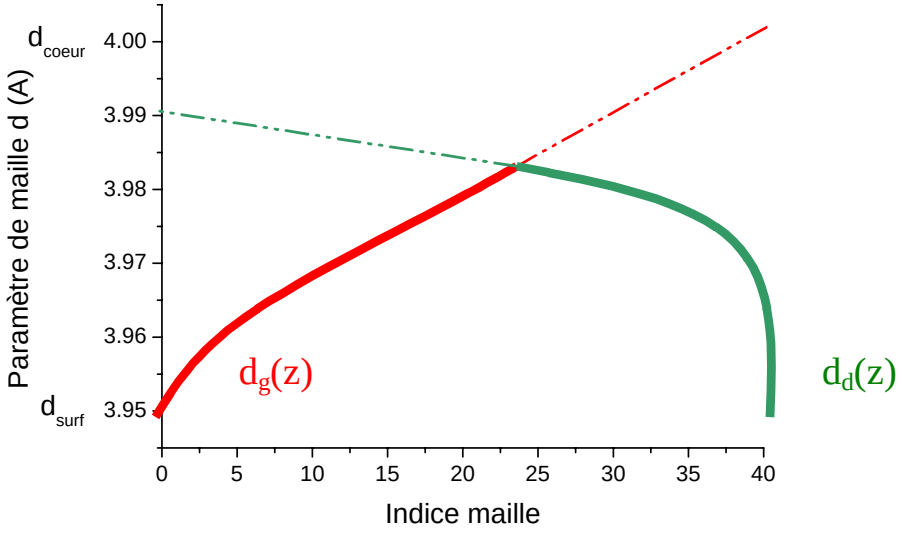


Figure 8 : Génération du paramètre de maille dans une couche comprenant 40 mailles à partir des profils gauche $d_{g,k}$ (en rouge) et droit $d_{d,k}$ (en vert). Le trait continu représente le profil de paramètre de maille dans la couche.

Pour prendre en compte la variation possible du nombre de mailles n dans une couche entre n_{min} et n_{max}, nous générons une matrice P, où chaque colonne représente la fonction d_k pour une certaine épaisseur. La dimension de cette matrice est $n_{max} * (n_{max} - n_{min} + 1)$.

Exemple de matrice pour un profil symétrique dans une couche comprenant entre 6 et 10 mailles selon l'axe de croissance (chaque entier représente une valeur de d) :

1	**1**	**1**	**1**	**1**
2	**2**	**2**	**2**	**2**
3	**3**	**3**	**3**	**3**
3	**4**	**4**	**4**	**4**
2	3	4	**5**	**5**
1	2	3	4	5
0	1	2	3	4
0	0	1	2	3
0	0	0	1	2
0	0	0	0	1

Le facteur de structure d'une couche A contenant N_{Aj} mailles s'écrit alors :

$F_{Aj} = f_A \sum_{k=0}^{N_{Aj}-1} exp(iqd_{kj})$, où k se réfère à l'indice de la maille au sein d'une couche et j à l'indice de la couche.

La probabilité gaussienne qu'une couche comprenne N_{Aj} mailles, présentée précédemment, permet d'écrire la moyenne des facteurs de structure possibles $\overline{F_A}$ à prendre en compte dans l'équation 2 :

$$\overline{F_A} = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) F_{Aj} .$$

L'épitaxie a lieu dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance (axe c), donc à l'interface les paramètres de maille **dans le plan** tendent à être égaux. Si les volumes des premières mailles a et b à l'interface des couches A et B étaient égales aux volumes des matériaux massifs correspondants, à l'interface les paramètres de maille selon l'axe c ne pourraient pas être égaux. Toutefois, le profil de paramètre de maille permettant d'obtenir la simulation la plus proche du diagramme observé tend à montrer que d_a et d_b sont proches à l'interface pour les superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ comme nous le présentons dans le paragraphe 4. Les zones d'interfaces sont donc les zones où les contraintes sont les plus fortes selon c, puisque les valeurs de d(001) à l'interface A/B sont nettement différentes des valeurs du matériau à cœur ou du matériau relaxé.

2.3.3.2 Désordre chimique intra-couche

L'interdiffusion, c'est à dire le mélange atomique entre les deux couches, est prise en compte en calculant le facteur de structure moyen d'une maille de la couche A (ou B) comme la somme des facteurs de structure des mailles a et b affectés de coefficients d'occupation. On ne considère jusqu'à présent que la diffusion sur le site A des mailles pérovskites ABO_3.

Les mêmes profils (linéaire, exponentiel, gaussien et libre) développés dans le paragraphe précédent ainsi que la notation matricielle sont utilisés pour décrire les variations de composition chimique.

Les facteurs de structure des couches A et B peuvent s'écrire :

$$F_{Aj} = \frac{1-\exp(iqN_{Aj}d_A)}{1-\exp(iqd_A)}\left(f_A.(1-C_{BA}) + f_B.C_{BA}\right) \text{ et } F_{Bj} = \frac{1-\exp(iqN_{Bj}d_B)}{1-\exp(iqd_B)}\left(f_A.C_{AB} + f_B.(1-C_{AB})\right),$$

où C_{AB} est la concentration en maille A dans la couche B,
C_{BA} est la concentration en maille B dans la couche A.

Sur les profils envisagés :

- Les lois de Fick de la diffusion déterminent la composition chimique lorsque les matériaux à l'interface sont en équilibre thermodynamique. Les conditions de dépôt CVD étant hors équilibre thermodynamique, ces lois de diffusion ne sont pas nécessairement respectées.
- Les profils de composition C_k et de paramètre de maille d_k sont liés par la loi de Végard : $d_k = C_{A,k}d_A + (1-C_{A,k})\, d_B$ pour un matériau massif. Dans le cas de superréseaux déposés en couche mince sur un substrat, le paramètre de maille d_k ne dépend pas seulement de la composition chimique mais également des contraintes imposées par les désaccords de maille entre les deux réseaux d'une part et avec le substrat d'autre part.

Il est donc difficile d'imposer des conditions restrictives sur les paramètres d'interdiffusion à partir d'hypothèses physiques. Par exemple la conservation de la matière n'est pas évidente, tout ce qui a diffusé dans la couche A, ne provient pas forcément de la couche B, mais peut être issu des précurseurs de la maille b encore présents dans le réacteur au moment du dépôt de la couche A. De même, la proportion maximale de mailles b dans la couche A est difficile à déterminer, elle dépend bien sûr des épaisseurs relatives des couches A et B, mais aussi des conditions de dépôt.

Finalement, l'équation 2 représente l'intensité diffractée par N bicouches indépendantes. L'expression de l'intensité diffractée par un superréseau en tenant compte des interférences entre bicouches est décrite dans l'annexe 2 [Fullerton, 1992] à partir des moyennes des facteurs de structure définies dans ce paragraphe.

Le modèle présenté ici possède une grande souplesse notamment dans la définition de la composition chimique et de la distance inter plans atomiques. Néanmoins, il est basé sur une bicouche moyenne et des variations statistiques autour de cette moyenne. Il ne permet pas, en particulier, de décrire un superréseau dont la structure varierait selon l'axe de croissance, depuis le substrat jusqu'à la surface libre (relaxation des contraintes, variation de la composition chimique, changement des états d'interface).

2.4 Comparaison des effets des différentes fautes

L'effet de ces termes de désordre sur le diagramme calculé est résumé dans le tableau ci-dessous. Il est important de pouvoir comparer ces effets afin de les dissocier. En effet, l'interdépendance des paramètres de désordre est forte, par exemple les profils de paramètres de maille et d'interdiffusion agissent simultanément sur les intensités relatives des raies.

Paramètre	Position des raies satellites	Intensité relative des raies satellites	Profil des raies satellites	Dépendance des effets à l'ordre de diffraction	Ecart à la raie centrale	Franges d'épaisseur
Diminution de N	Invariante	Diminue	S'élargit	Peu sensible	Peu sensible	Leur nombre diminue
Augmentation de σ_N	Invariante	Peu sensible	S'élargit à la base	Peu sensible	Peu sensible	Peu sensible
Augmentation de σ_{na}, σ_{nb}	Invariante	Diminue	S'élargit	Augmente	Atténue les pics loin du pic central	Peu sensible
Augmentation de σ_r	Invariante	Diminue	S'élargit	Augmente	Peu sensible	Leur intensité diminue fortement
Profil de paramètre de maille	Modifiée	Modifiée	Peu sensible	Augmente	Forte décroissance des intensités des pics loin du pic central	Peu sensible
Profil de concentration	Invariante	Modifiée	Peu sensible	Diminue	Décroissance des intensités des pics loin du pic central	Peu sensible

Figure 9 : Tableau résumant les effets sur les diagrammes de diffraction des principaux termes de désordre pris en compte.

Il est donc nécessaire d'appliquer le modèle simultanément sur plusieurs ordres successifs des raies de diffraction *(00l)* et, pour chacune de ces raies, sur un intervalle étendu du réseau réciproque.

3 AFFINEMENT DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

3.1 Corrections expérimentales

L'intensité diffractée par un monocristal est reliée au facteur de structure par la relation :

$$\frac{I}{I_0} = |F|^2 * S * abs(E) * LP(Q,E),$$

où F est le facteur de structure du monocristal, I_0 est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident, S est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions (incluant différentes corrections indépendantes de l'énergie), abs(E) représente la correction d'absorption et LP(Q,E) la correction de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs correctifs inclus dans le facteur d'échelle peuvent être trouvés dans la littérature (Tables Internationales de Cristallographie, 1992).

Les données acquises sur la ligne de lumière BM2 à l'ESRF bénéficient d'une résolution expérimentale telle qu'on peut négliger la fonction d'appareil dans le profil observé.

Correction d'absorption :

D'après le théorème optique, le coefficient d'absorption linéaire μ d'un composé peut s'écrire : $\mu = \frac{4\pi N e^2}{m_e c \omega} f''(\omega)$, ce coefficient varie donc en fonction de l'énergie du faisceau incident. Il agit fortement à basse énergie et près des seuils d'absorption. En géométrie de réflexion symétrique θ/2θ, que nous avons le plus souvent utilisée, la correction d'absorption s'écrit : $abs(E) = \frac{\sin(\theta)}{2.\mu(E)}$. Pour une énergie donnée, l'effet de l'absorption sur une multicouche d'environ 3000 Å est faible à grands angles. L'influence de l'absorption en mode symétrique est naturellement d'autant plus grande que l'angle d'incidence est faible et devient très importante en réflectométrie où cet angle est très faible.

Correction de Lorentz :

Le facteur de Lorentz est introduit pour corriger le fait que tous les nœuds du réseau réciproque ne traversent pas la sphère d'Ewald à la même vitesse. Lorsque l'axe de rotation de l'échantillon est normal au plan défini par le faisceau incident et diffracté, la correction de Lorentz vaut : $L = \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)}$.

Correction de polarisation :

L'onde incidente se décompose en deux polarisations orthogonales : σ (perpendiculaire au plan de diffraction) et π (dans le plan de diffraction). La correction de polarisation des intensités diffractées P s'écrit : $P = p + (1-p)\cos^2(2\theta)$, où p représente le taux de polarisation σ, et θ l'angle de Bragg. Dans la géométrie que nous utilisons à l'ESRF (polarisation du faisceau synchrotron dans le plan de l'orbite des électrons et diffraction dans le plan vertical), le taux de polarisation σ est supérieur à 95 %.

Autres facteurs correctifs :

- L'efficacité du système de détection, les absorptions du faisceau par l'air et les différentes fenêtres sont prises en compte dans le facteur d'échelle qui est déterminé pour une expérience à une énergie donnée.

- La diffraction multiple doit être prise en compte dans le cas de cristaux parfaits. Elle engendre une diminution (l'intensité du faisceau incident est distribuée sur deux réflexions H et K) ou une augmentation (l'intensité diffractée par une réflexion H est également utilisée comme faisceau incident de la réflexion K) de l'intensité diffractée. Dans le cas de superréseaux d'oxydes la densité de défauts présents permet de négliger les effets de la diffraction multiple.

3.2 Interférences entre bicouches

L'équation 2 du paragraphe 2.3 décrit la diffraction des rayons X par N bicouches individuelles (cas 1). La prise en compte des interférences entre bicouches (cas 2) est décrite dans l'annexe 2. La figure 10 montre les diagrammes mesurés et calculés des raies *(002)* et *(006)* pour un superréseau BTO/STO : a) dans le cas 2, b) dans le cas 1.

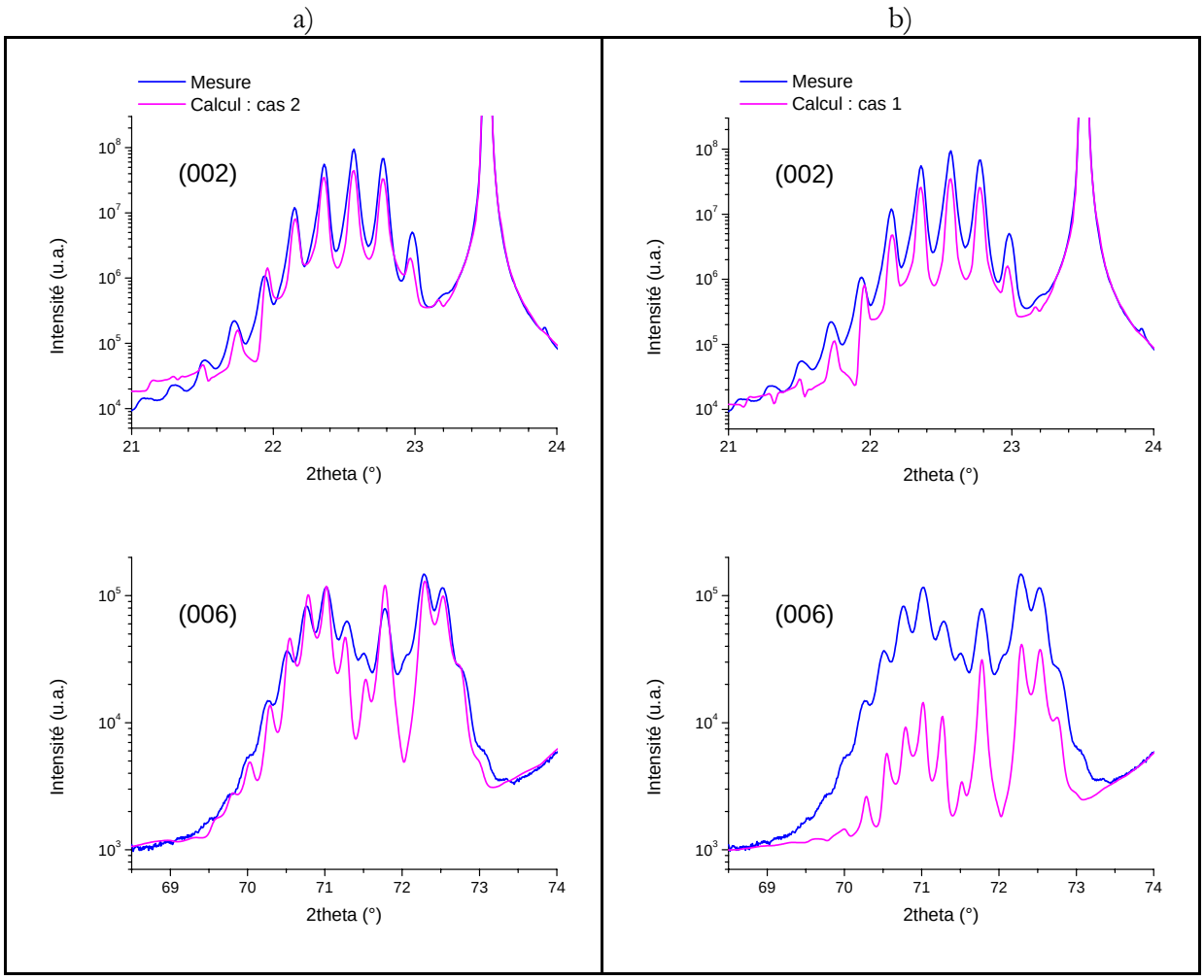


Figure 10 : a) Prise en compte des interférences entre bicouches (cas 2), b) diffraction des rayons X par N bicouches individuelles (cas 1), exemple de simulation de diagramme de diffraction des raies (002) et (006) du superréseau $(SrTiO_{3\ 100\ Å}\ /\ BaTiO_{3\ 100\ Å})_{15}$ déposé sur un substrat $LaAlO_3$.

Les diagrammes calculés dans les deux cas sont comparables pour les ordres faibles, par contre la différence est nettement observable lorsqu'on regarde loin dans l'espace réciproque. Ainsi pour la raie *(006)* l'intensité chute jusqu'à un ordre de grandeur, et les rapports d'intensités des pics satellites sont modifiés. Sur cet exemple, la prise en compte des interférences entre bicouches est indispensable pour simuler l'enveloppe de diffraction du superréseau.

3.3 Prise en compte du substrat

Dans les diagrammes mesurés, le signal de diffraction de la multicouche est proche voire confondu avec la raie de diffraction *(00l)* très intense du substrat. Il faut éliminer cette contribution pour extraire le signal de la multicouche seule.

La contribution du substrat est simulée par une fonction comportant une gaussienne, et/ou une lorentzienne ainsi qu'un fond continu avec éventuellement une pente. Ou bien par son expression analytique : $F_{substrat} = \frac{F_{maille}}{1+e^{idq}}$ où F_{maille} est le facteur de structure d'une maille du substrat et d le paramètre de maille du substrat selon l'axe de croissance du superréseau. Malheureusement cette fonction ne définit pas toujours bien le pied de la raie du substrat à extraire du signal du superréseau et ne corrige pas correctement les effets dynamiques (le substrat est un cristal "parfait"). Les pieds des raies du substrat sont parfois évalués graphiquement par pointage d'un curseur lorsqu'une forme analytique "simple" ne permet pas de les décrire.

Ce fond (ou ligne de base) est ensuite soustrait. En échelle logarithmique, une mauvaise extraction du signal du substrat peut induire des erreurs non négligeables sur l'intensité des raies satellites faibles de la multicouche.

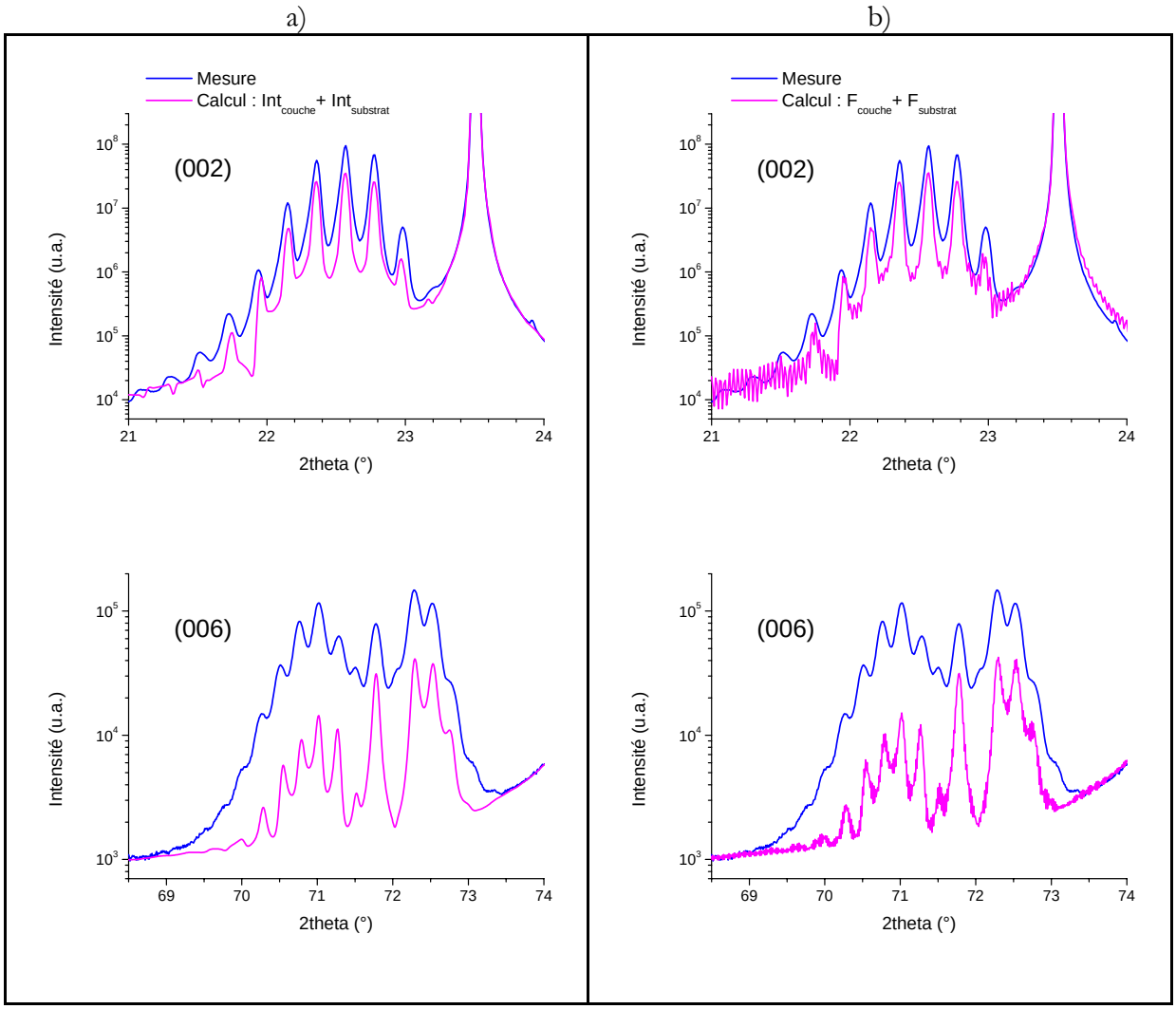


Figure 11 : Prise en compte du substrat en sommant : a) les intensités diffractées, b) les facteurs de structures pour les raies *(002)* et *(006)* d'un superréseau BTO/STO dans le cas de N bicouches individuelles sur un substrat de $LaAlO_3$.

Nous avons également effectué des simulations en prenant en compte la diffraction cohérente du substrat avec la multicouche du fait de la très bonne épitaxie substrat/couche. C'est à dire en considérant non plus l'intensité mesurée comme la somme des intensités diffractées par le substrat et par le superréseau mais comme le module au carré de la somme des facteurs de structure du substrat et du superréseau. La figure 11 montre les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour les raies *(002)* et *(006)* avec respectivement les hypothèses de diffraction a) incohérente et b) cohérente du superréseau avec le substrat. Les diagrammes calculés pour la diffraction cohérente (figure 11 b)) présente des franges d'interférence qui de fait ne correspondent pas au diagramme mesuré. L'élargissement instrumental peut en partie lisser ces franges d'interférences sur le diagramme expérimental. L'absence de diffraction cohérente entre le superréseau et le substrat s'explique par la densité de défauts présents dans le superréseau, à l'interface avec le substrat, mais aussi dans l'épaisseur du superréseau lui-même. Nous montrons dans le paragraphe 4 que la longueur de cohérence pour ce superréseau est faible (3,5 bicouches sur 15 au total).

3.4 Les procédures d'affinement

Les affinements sont "manuels" dans un premier temps car les diagrammes de diffraction sont très complexes (nombreux pics satellites) et donc difficilement approchables par un affinement automatique. Lorsqu'un jeu de paramètre obtenu manuellement permet de décrire de manière satisfaisante les diagrammes de diffraction, alors ces paramètres sont affinés automatiquement, de façon séparée s'ils sont décorrélés ou ensemble s'ils sont corrélés.

3.4.1 L'affinement manuel

Les affinements manuels sont longs car de nombreux paramètres sont corrélés. Notre procédure d'approche de la solution est présentée et indique l'ordre de détermination des paramètres de désordre.

La période d'empilement du superréseau ainsi que d_a et d_b déterminent la position des pics tandis que le contenu des couches A et B n'influe que sur l'enveloppe de ces pics (figure 2). Nous pouvons donc affiner les diagrammes de diffraction sachant que:

- la position des pics ne dépend que des profils des paramètres de maille et du nombre moyen de mailles (n_a, n_b) dans chaque couche,
- une fois les paramètres précédents fixés, les intensités relatives des pics ne dépendent plus essentiellement que des profils de concentration,
- les autres paramètres (N, σ_N, σ_a *et* σ_b, σ_r) agissent sur la largeur, le profil et sur l'amortissement des raies satellites de diffraction.

Il est important de noter qu'aucun pic ne peut clairement être assigné à une valeur d_a ou d_b particulière.

3.4.2 Les affinements automatiques

Tous les affinements automatiques utilisés sont basés sur l'affinement par moindres carrés des intensités, ou du logarithme des intensités, ou de la racine carré des intensités. Les intensités des pics satellites pouvant varier sur plus de quatre ordres de grandeur, nous avons choisi de représenter les diagrammes en échelle logarithmique (cf. paragraphe 3.6) et d'affiner le logarithme des intensités :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{points}} \left\{\log_{10}\left[I_c(i)\right] - \log_{10}\left[I_m(i)\right]\right\}^2 ,$$

où N_{points} est le nombre de points du diagramme de diffraction, et I_c et I_m sont les intensités calculées et mesurées en chaque point.

Les méthodes d'affinement utilisées se différencient par leur stabilité, leur rapidité et leur efficacité.

Simplex : Cet affinement utilise la fonction AMOEBA de IDL adaptée de la fonction amoeba décrite dans la section 10.4 de "Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing" (2ème édition, Cambridge University Press). Cet affinement est basé sur la méthode Simplex de Nelder et Mead (Computer Journal 7, 1965, pp. 308-313) qui permet de minimiser une fonction de n variables. Cette méthode ne nécessite pas de dérivées et peut être plus fiable que l'affinement Powell, néanmoins elle est parfois moins efficace que ce dernier. Nous avons beaucoup utilisé ce type d'affinement pour sa stabilité.

Powell : Cet affinement utilise la fonction POWELL de IDL adaptée de la fonction powell décrite dans la section 10.5 de "Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing". Cet affinement est plus rapide que le précédent car il requiert l'évaluation d'un plus petit nombre de fonctions.

Curvefit : Cet affinement utilise la fonction CURVEFIT de IDL basée sur un algorithme d'expansion de gradient.

Levenberg-Marquardt : Cet affinement a été adapté sous IDL par J. More ("Optimization Software Guide", Jorge More and Stephen Wright, SIAM) à partir d'un algorithme de MINPACK-1 disponible dans netlib (www.netlib.org). Il est plus stable que Powell et surtout il permet d'imposer des valeurs limites de variation de chaque paramètre.

Un affinement de type Montecarlo a été testé. Il est pour le moment assez rudimentaire car il tire des jeux de paramètres au hasard dans un espace borné. Le développement d'un affinement de type recuit simulé est en cours.

3.5 Sur l'importance des ordres de diffraction mesurés

D'une manière générale, il est important de travailler sur des ordres de diffraction élevés car, comme nous l'avons vu avec la figure 9, les effets de plusieurs paramètres augmentent avec l'ordre de diffraction.

De plus, les effets de certains termes de désordre varient selon l'ordre de diffraction considéré. Il est donc judicieux d'affiner les diagrammes d'un échantillon sur plusieurs ordres à la fois. Par exemple cela permet de différencier les contributions de σ_N et de σ_a, σ_b, puisque le premier agit de façon uniforme quelque soit l'ordre de diffraction alors que les effets des seconds sont beaucoup plus marqués pour les grands ordres.

Les diagrammes de diffraction d'ordre élevé sont plus sensibles aux variations de paramètre de maille. Une seule enveloppe de diffraction présente pour les premiers ordres de diffraction peut se dédoubler pour les ordres plus élevés.

Les variations de concentration ont plus d'influence lorsque le vecteur de diffusion est faible. On utilisera donc plutôt des réflexions d'ordre faible pour déterminer l'interdiffusion. Néanmoins il est judicieux de comparer l'évolution en q des facteurs de structure des matériaux mis en jeu. Pour les superréseaux BTO/STO (figure 12) on remarque l'importance toute particulière des raies d'ordres impairs et surtout de la raie d'ordre 7 pour laquelle le rapport des normes des facteurs de structure $|F_{STO}|/|F_{BTO}|$ est très faible.

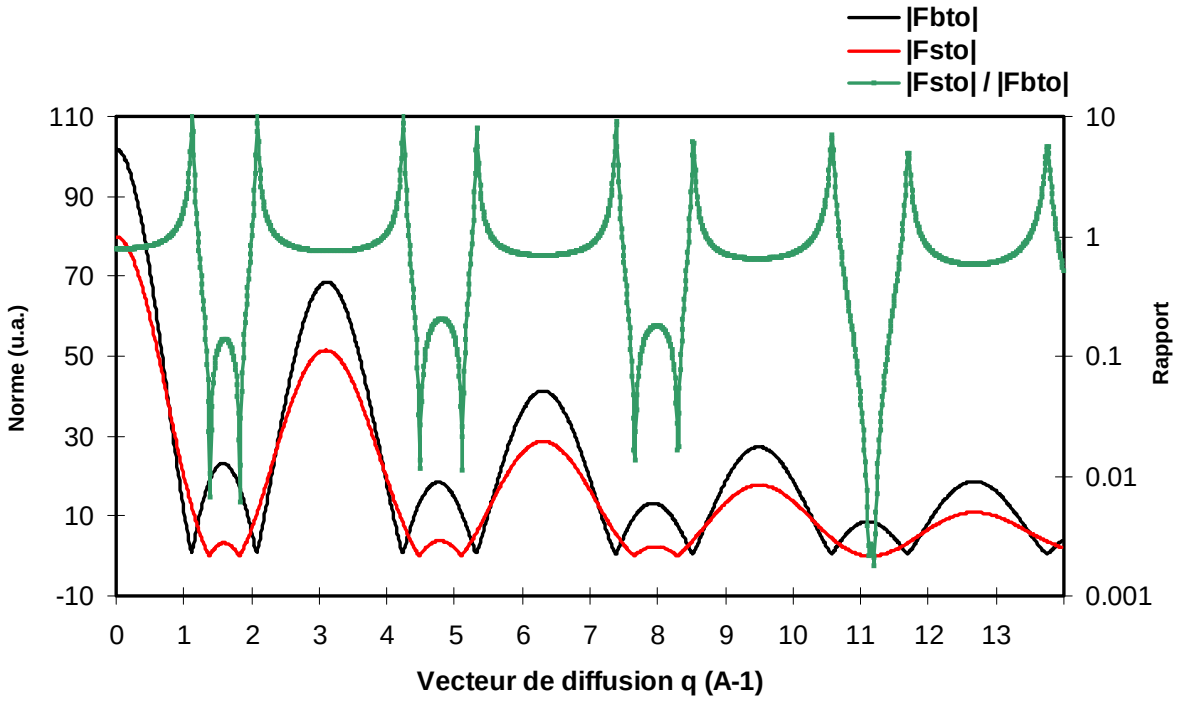


Figure 12 : Norme des facteurs de structure des mailles STO et BTO et leur rapport en fonction du vecteur de diffusion q (facteurs anomaux à 16 keV). Le rapport $|F_{STO}|/|F_{BTO}|$ est proche de 1 pour les raies d'ordres pairs, il chute autour de 0,1 pour les ordres 1, 3, 5 et chute encore d'un ordre de grandeur à l'ordre 7. Cet ordre sera donc particulièrement sensible au rapport de concentration STO/BTO.

La figure 13 représente les diagrammes de diffraction mesurés pour les ordres 5 à 8 du superréseau $(BaTiO_{3\ 100Å}/SrTiO_{3\ 100Å})_{15}$ auxquels ont été superposés les pics de diffraction calculés correspondant à des monocouches de BTO (courbe rose) et de STO (courbe verte) de la même épaisseur. On observe d'une part que la couche de STO diffracte moins pour les ordres impairs que pour les ordres pairs, et d'autre part qu'elle diffracte très peu pour les ordres élevés, ce qui est en adéquation avec l'évolution du rapport $|F_{STO}|/|F_{BTO}|$ sur la figure 12. Ainsi au 7ème ordre, le pic de diffraction de la couche mince STO est négligeable, ce n'est donc pas la contribution de STO qui est à l'origine des pics satellites observés entre 87° et 88°. Nous avons sur ce diagramme une information provenant presque uniquement de la couche de BTO, ce qui permettra d'évaluer sélectivement la diffusion de BTO dans la couche de STO.

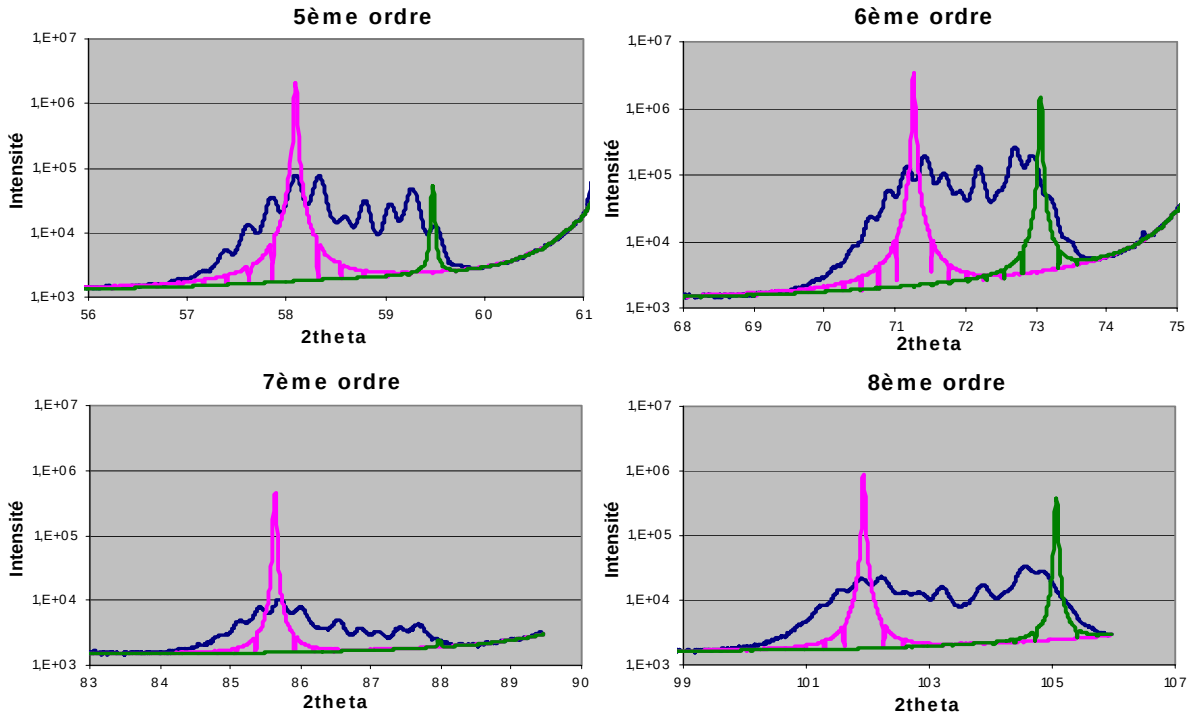


Figure 13 : Diagrammes de diffraction mesurés pour les ordres 5 à 8 du superréseau $(BaTiO_{3\ 100Å}/SrTiO_{3\ 100Å})_{15}$ auxquels on a superposé les pics de diffraction correspondant à des couches minces de BTO (en rose) et de STO (en vert) de la même épaisseur. La couche de STO diffracte peu pour les ordres impairs et élevés, ainsi le diagramme du superréseau à l'ordre 7 fournit une information provenant presque entièrement des mailles de BTO.

L'importance de mesurer plusieurs ordres de diffraction, dont les ordres impairs et en particulier l'ordre 7 pour ce type de superréseau, est ici démontrée et justifie aussi l'utilisation du rayonnement synchrotron.

3.6 Sur l'échelle en intensité

Profil de d :

Il n'est pas rare d'observer des diagrammes de diffraction mesurés et affinés présentés en échelle linéaire. Cette échelle donne généralement des bons ajustements visuels de profils mais elle ne permet d'affiner que les intensités relatives des 2 ou 3 pics les plus intenses et non les pieds de raie et les satellites les plus éloignés, lesquels sont les plus affectés par les termes de désordre.

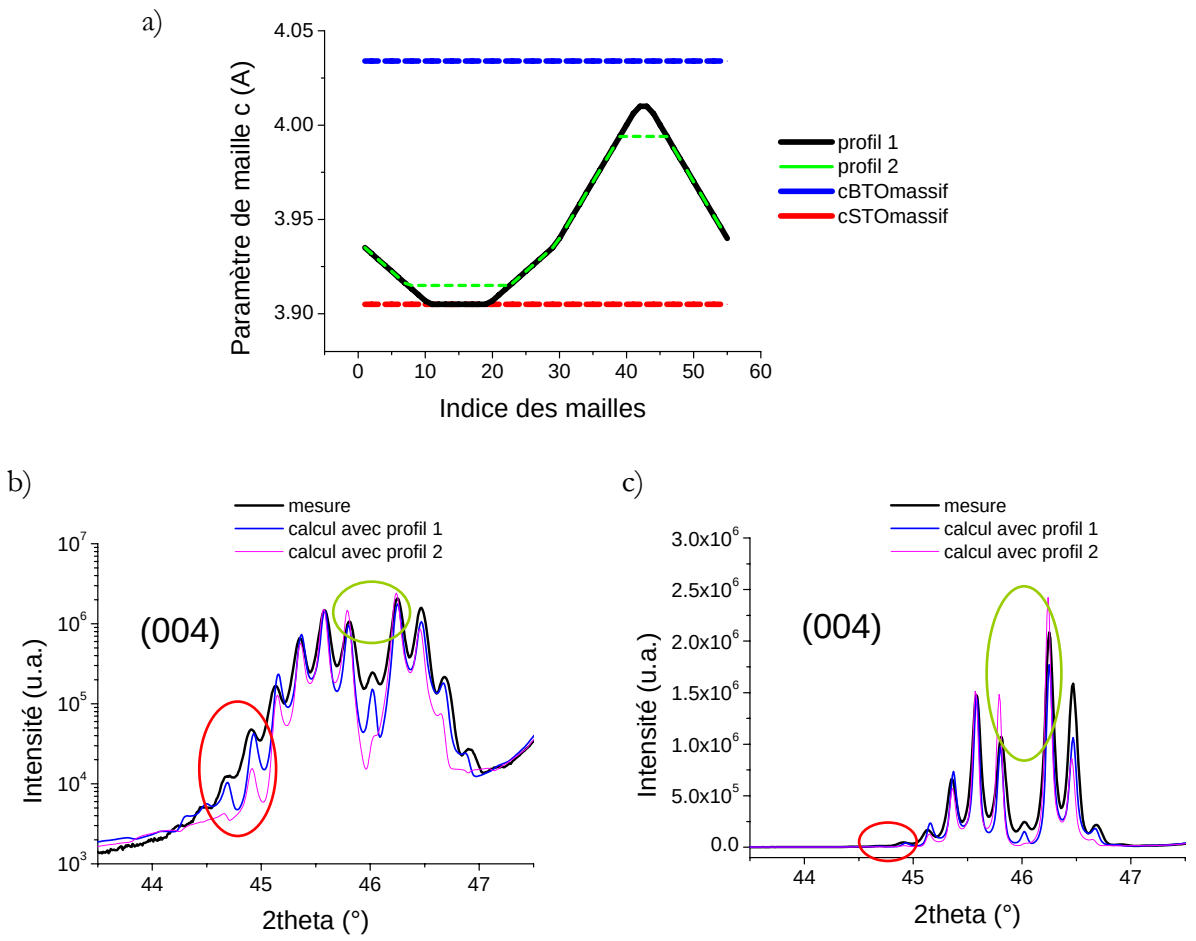


Figure 14 : a) Profils de paramètre de maille selon l'axe de croissance dans une bicouche, b) diagrammes mesuré et calculés avec les profils 1 et 2 à l'ordre 4 en échelle b) logarithmique et c) linéaire.

La figure 14 a) présente deux profils de paramètre de maille pour une bicouche. A partir du profil correspondant au meilleur affinement (profil 1) la distorsion au cœur des couches a été légèrement modifiée (profil 2) : les valeurs à cœur sont de 3,905 Å et 4,010 Å pour le profil 1 et 3,915 Å et 3,994 Å pour le profil 2. Les figures 14 b) et c) montrent le diagramme mesuré à l'ordre 4 ainsi que les diagrammes calculés avec les profils 1 et 2, respectivement en échelle logarithmique et linéaire. Les ellipses vertes entourent deux pics de forte intensité sur les diagrammes. On observe nettement la variation d'intensité de ces deux pics entre les diagrammes 1 et 2 en échelle linéaire, cette variation est présente mais moins flagrante en échelle logarithmique. Les ellipses rouges entourent deux pics de faible intensité sur les diagrammes des figures 14 b) et c). On distingue à peine ces pics en échelle linéaire, ils ne seront donc pas pris en compte lors d'un affinement manuel. Au contraire, en échelle logarithmique, la chute d'intensité de ces pics dans le diagramme 2 par rapport au diagramme 1 est clairement observable et traduit le rétrécissement de l'intervalle de variation du paramètre de maille.

On retiendra qu'une analyse en échelle linéaire permet de voir les variations majeures tandis que la visualisation des pics satellites de faible intensité (au bord de l'enveloppe de diffraction) nécessite une échelle logarithmique. La visualisation de l'enveloppe de diffraction est indispensable à la détermination de la dispersion des valeurs du paramètre de maille selon l'axe de

croissance. Présenter la racine carrée des intensités est parfois un bon compromis pour voir les satellites de faible intensité sans trop "tasser" les satellites les plus intenses.

Rugosité :

La figure 15 montre l'effet sur le diagramme de diffraction de la raie *(004)* d'un doublement de rugosité discrète (σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2 → σ_{STO} = 2,0; σ_{BTO} = 2,4) en échelle logarithmique (a) et linéaire (b). Les ellipses vertes entourant deux pics de forte intensité montrent le désaccord entre les intensités des diagrammes calculés et mesuré, flagrant en échelle linéaire, visible en échelle logarithmique. L'ellipse rouge de la figure 15 a) montre l'élargissement très important de deux pics de faible intensité, à peine visible en échelle linéaire. Même si le diagramme correspondant au double de rugosité (σ_{STO} = 2,0; σ_{BTO} = 2,4) est en meilleur accord avec le diagramme mesuré sur cet raie, cette solution est nettement moins favorable pour les raies d'ordre élevé (plus sensibles à la rugosité).

On retiendra que les pics au bord de l'enveloppe de diffraction sont fortement affectés par la rugosité et ne sont visibles qu'en échelle logarithmique.

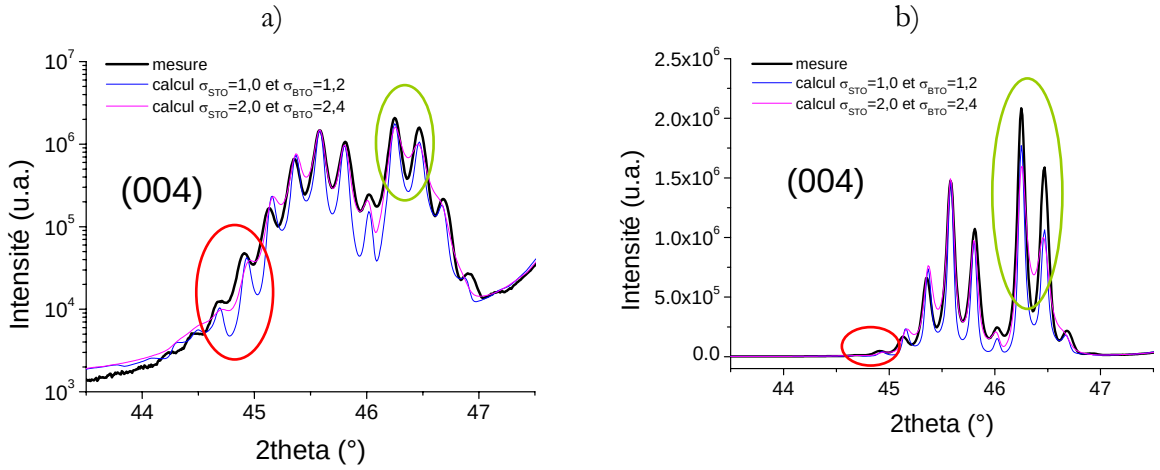


Figure 15 : Diagrammes de diffraction de la raie (004) mesurés et calculés pour une rugosité simple ou double en échelle a) logarithmique et b) linéaire.

En conclusion, l'échelle linéaire montre principalement les *intensités* des pics satellites les plus intenses. Elle est liée à la première étape d'analyse. L'échelle logarithmique met en avant *l'ensemble de l'enveloppe* de la raie de diffraction et correspond à la deuxième étape d'analyse qui prend plus en compte les défauts. En effet, de nombreux paramètres structuraux liés aux défauts (profil de paramètre de maille, rugosité des interfaces, interdiffusion) influent fortement sur les pics satellites de faible intensité sur les bords de l'enveloppe de diffraction de la raie. Nous avons donc choisi de présenter nos résultats en échelle logarithmique.

4 APPLICATION A L'ETUDE DE SUPERRESEAUX REELS

Nous décrivons dans ce paragraphe la méthodologie utilisée pour l'affinement manuel des diagrammes de diffraction et nous montrons la sensibilité de plusieurs paramètres de désordre sur l'exemple d'un superréseau $(n_{STO} = 29; n_{BTO} = 26)_{15}$ déposé sur $LaAlO_3$.

4.1 Etude des déformations

D'après Tabata et al., la distance interréticulaire *c* selon l'axe de croissance d'un film mince de STO d'environ 100 Å d'épaisseur dans une multicouche BTO/STO est d'environ 3,86 Å [Tabata, 1994]. Pour un film mince de BTO d'environ 100 Å, les valeurs obtenues pour *c* (en superréseau BTO/STO) sont environ 4,05 Å par ALMOCVD [Wang, 1999] et 4,15 Å par PLD [Tabata, 1994].

La figure 16 a) montre les diagrammes de diffraction mesuré et calculé pour la raie *(008)* (le choix d'un ordre de diffraction élevé permet d'avoir une grande sensibilité au paramètre de maille) avec c_{STO} = 3,86 Å and c_{BTO} = 4,04 Å. La comparaison des deux diagrammes montre que les valeurs de *c* sont trop éloignées. La figure 16 b) présente les mêmes diagrammes pour c_{STO} = 3,914 Å and c_{BTO} = 3,995 Å qui correspondent aux extrêmes du pic de diffraction observé.

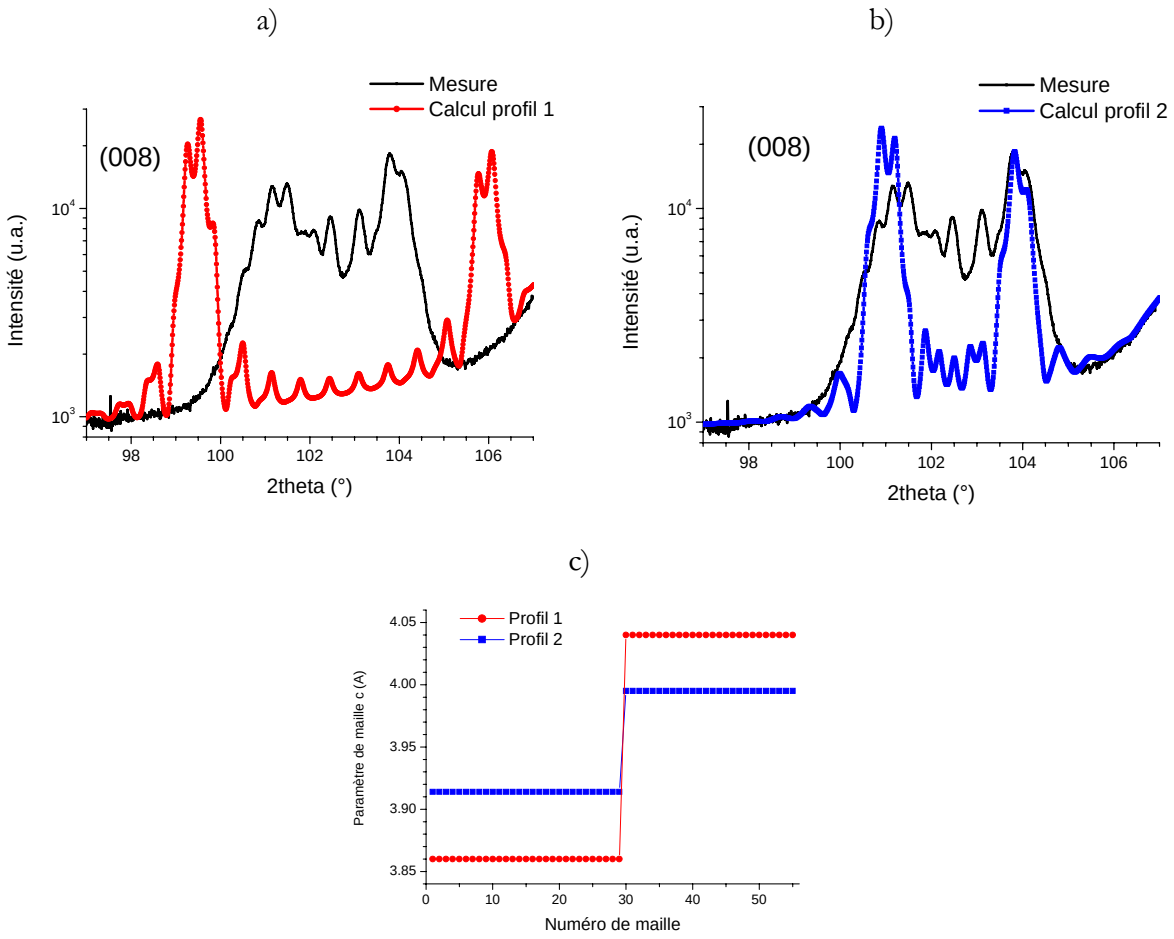


Figure 16 : Diagrammes de diffraction mesuré et calculés pour a) c_{STO} = 3,86 Å et c_{BTO} = 4,04 Å et b) c_{STO} = 3,914 Å and c_{BTO} = 3,995 Å, c) profils de paramètre de maille *c* correspondants dans une bicouche.

Ce profil abrupt de paramètre de maille génère deux pics bien séparés en 2θ mais ne permet pas de représenter correctement l'intensité diffractée. Nous avons ensuite envisagé une déformation élastique des deux sous-réseaux et appliqué un profil linéaire de *c*, en faisant l'hypothèse que les volumes des mailles unitaires STO et BTO sont constants, qu'il n'y a aucune interdiffusion, et que les paramètres de mailles *a* **dans le plan** sont égaux à l'interface entre les couches STO et BTO.

$$a(\text{int}) = \frac{a_{STO} + a_{BTO}}{2} \text{ et } c_{STO}(\text{int}) = \frac{V_{STO}}{a_{\text{int}}^{\ 2}} \text{ ; } c_{BTO}(\text{int}) = \frac{V_{BTO}}{a_{\text{int}}^{\ 2}} \text{ où } a_{STO} = 3{,}905 \text{ Å et } a_{BTO} = 3{,}995 \text{ Å.}$$

Le diagramme correspondant est présenté figure 17 a). L'hypothèse de conservation du volume des mailles mène à des paramètres *c* divergents à l'interface. Ce profil de *c* génère des pics satellites "extérieurs" aux deux blocs d'intensité produit précédemment, et n'augmente pas significativement l'intensité diffractée entre ces deux pics.

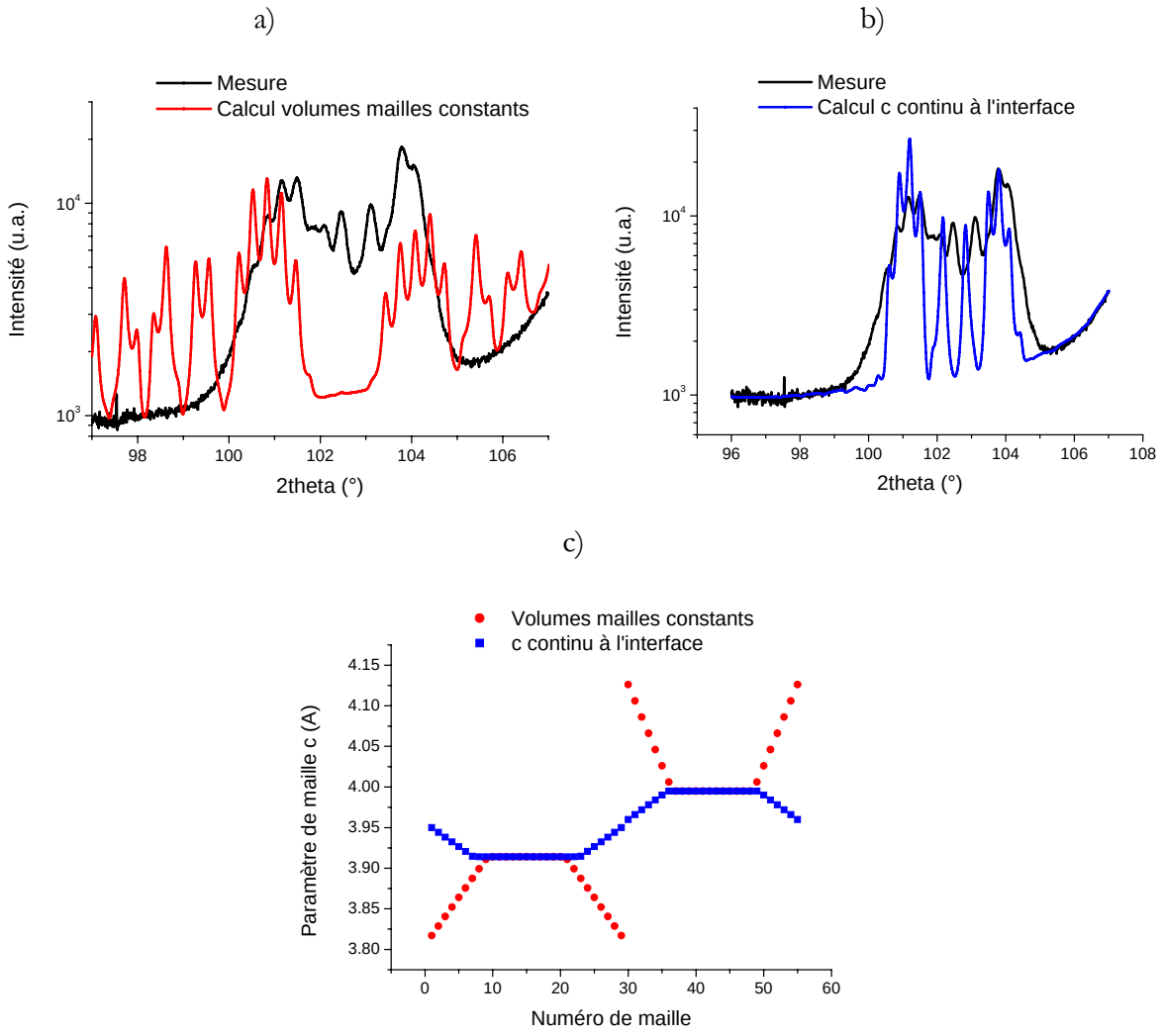


Figure 17 : Diagrammes de diffraction mesuré et calculés dans l'hypothèse a) de conservation des volumes des mailles unitaires STO et BTO et b) de continuité du paramètre de maille *c* le long de l'axe de croissance à l'interface. c) Profils de paramètre de maille *c* dans une bicouche correspondants à ces deux hypothèses.

Une autre hypothèse peut être émise, en tenant compte à la fois de la diffusion à l'interface (et de la possibilité d'obtenir une solution solide près de l'interface) et de la loi de Végard. Dans un tel cas le paramètre de maille pourrait être continu à l'interface. Cette hypothèse

est présentée figure 17 b). Le diagramme correspondant montre un bien meilleur accord que celui de l'hypothèse émise précédemment. Nous en déduisons que, selon l'axe de croissance, les paramètres de mailles c_{STO} et c_{BTO} semblent converger vers une même valeur à l'interface.

Afin de montrer la sensibilité des diagrammes au profil de c, nous avons modifié légèrement le meilleur profil obtenu, en imposant une déformation élastique plus faible dans la couche de BTO (figure 18 a) courbe rouge). Le c_{moyen}(BTO) passe alors de 3,976 Å à 3,967 Å, soit une variation du paramètre de maille moyen selon c dans la couche de BTO inférieure à 0,01 Å.

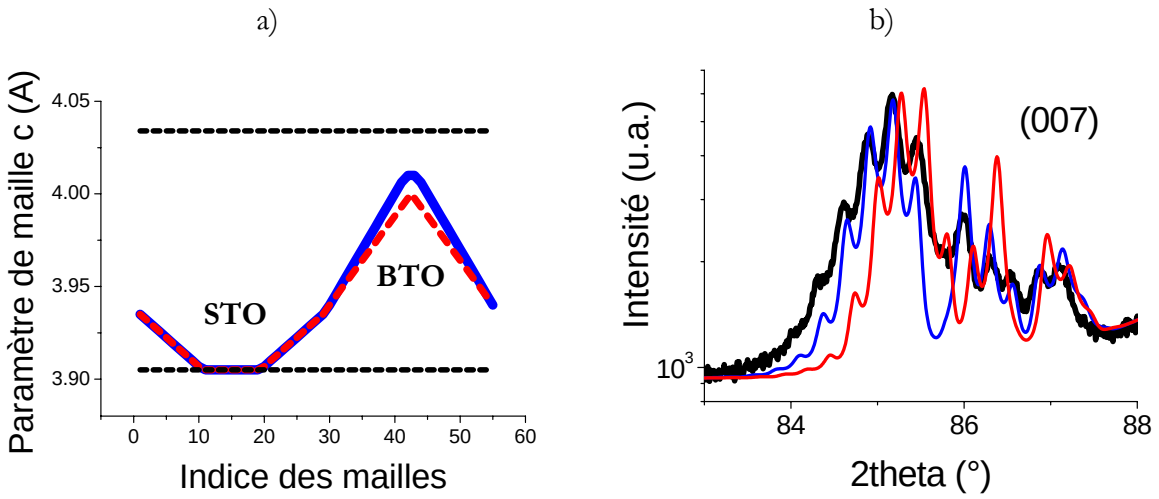


Figure 18 : Effet d'une variation petite de c_{moyen}(BTO) < 0,01 Å. a) Profils de paramètre de maille c dans une bicouche et b) diagrammes de diffraction correspondants pour la raies *(007)* (la courbe expérimentale est présentée en noir).

La figure 18 présente ces deux profils et les diagrammes associés à l'ordre 7. Cette faible variation du profil de c entraîne une modification notable de la position des pics satellites ainsi que de l'enveloppe de la raie *(007)*, mettant en évidence la grande sensibilité des diagrammes de diffraction *(00l)* au profil de paramètre de maille du superréseau. Cette sensibilité est d'autant plus grande que l'ordre de diffraction *l* est élevé.

4.2 Etude de la diffusion des espèces chimiques

D'après le rapport des facteurs de structure des mailles BTO et STO (figure 12), les intensités relatives des pics satellites à l'ordre 7 sont particulièrement sensibles à l'interdiffusion au sein des superréseaux BTO/STO. Nous présentons donc l'ordre 7 pour l'étude de l'interdiffusion.

Il est intéressant de quantifier tout d'abord la sensibilité de la raie *(007)* à la diffusion des espèces chimiques Ba et Sr en simulant deux cas extrêmes : l'intensité diffractée par une multicouche sans interdiffusion (figure 19 a)) et l'intensité diffractée par une solution solide équivalente ($Sr_{29/55}Ba_{26/55}TiO_3$) (figure 19 b)).

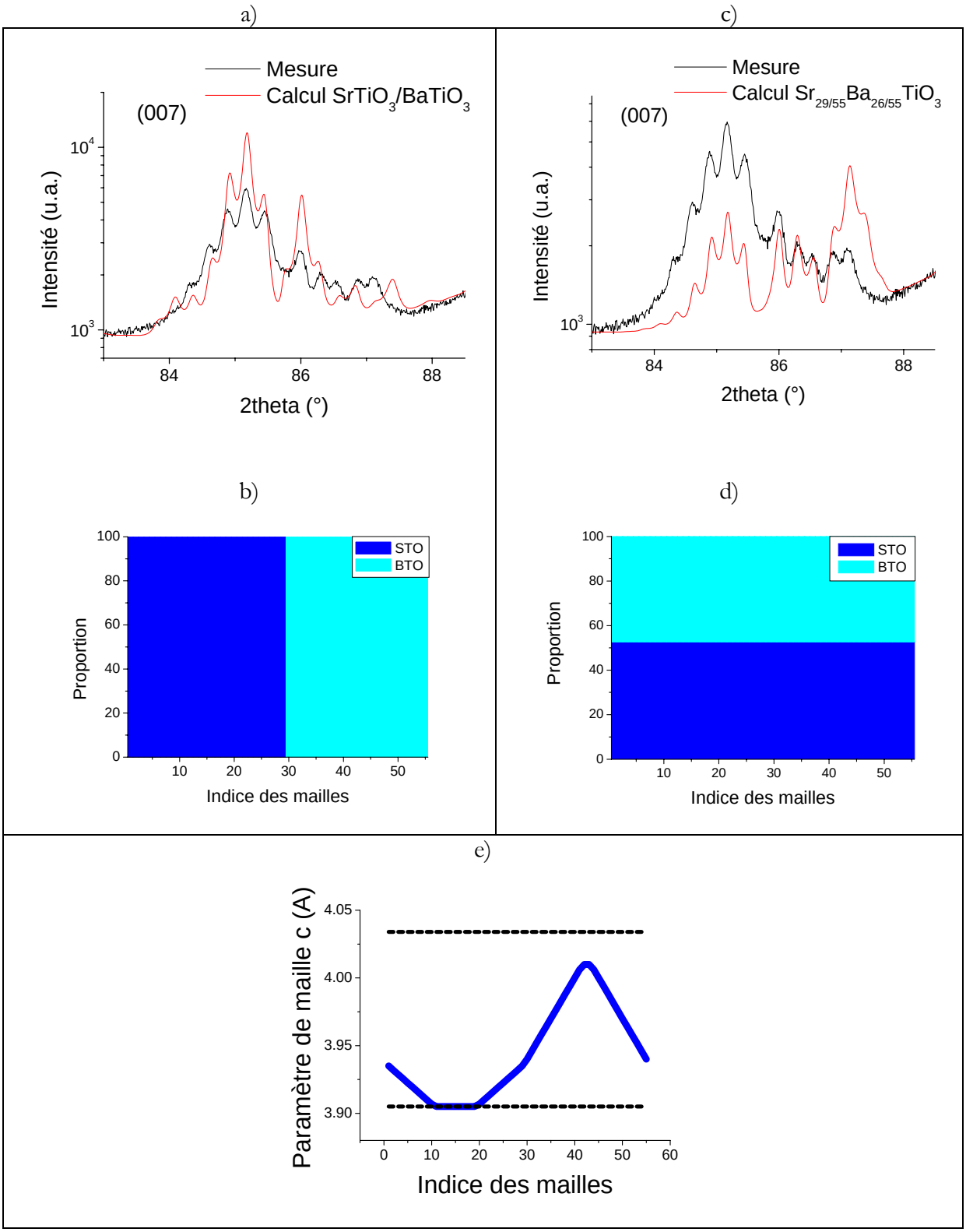


Figure 19 : a) Diagrammes de diffraction mesuré et calculés d'un superréseau STO_{29}/BTO_{26} pour la raie *(007)* sans interdiffusion, b) Proportion de mailles STO et BTO dans une bicouche en l'absence d'interdiffusion. c) Diagrammes de diffraction mesuré et calculés pour la raie *(007)* pour une solution solide $Sr_{29/55}Ba_{26/55}TiO_3$, d) Proportion de mailles STO et BTO dans une solution solide $Sr_{29/55}Ba_{26/55}TiO_3$. e) Profil de paramètre de maille imposé dans les deux cas ($N = 15$; $n_{STO} = 29$; $n_{BTO} = 26$; $N_{coh} = 3,5$; $\sigma_{Ncoh} = 1,0$; $\sigma_{STO} = 1,0$; $\sigma_{BTO} = 1,2$).

En l'absence de diffusion dans le superréseau modèle (figure 19 a)), les rapports des intensités diffractées par les différents pics satellites ne correspondent pas à la mesure. Les mailles BTO dont le pouvoir diffractant est largement prépondérant devant celle des mailles STO pour la raie *(007)*, ont des paramètres de maille répartis entre 3,940 Å et 4,010 Å, l'intensité sera donc principalement diffractée entre 84,5 ° et 86,4 ° à une énergie de 16 keV.

Si l'on considère une solution solide (figure 19 b)) (chimiquement seulement, le profil de paramètre de maille est inchangé pour découpler les effets structuraux et chimiques), l'intensité diffractée est alors trop faible à bas angles et trop forte à grand angles. Les mailles diffractent principalement pour des angles compris entre 84,5° et 87,3° et ont donc des paramètres de maille répartis entre les deux valeurs extrêmes du profil de paramètre de maille pour une bicouche (3,905 Å et 4,010 Å).

Nous pouvons en conclure que ce superréseau présente une interdiffusion forte sans tout de même atteindre la solution solide.

A partir du profil de paramètre de maille correspondant au meilleur affinement, et reporté sur la figure 20 a), et en prenant les valeurs des paramètres de maille des matériaux massifs (a_{massif}^{STO} = 3,905 Å et c_{massif}^{BTO} = 4,034 Å), on peut proposer le profil d'interdiffusion suivant la loi de Végard (figure 20 b)). Ce profil d'interdiffusion suit les mêmes variations relatives que le volume des mailles.

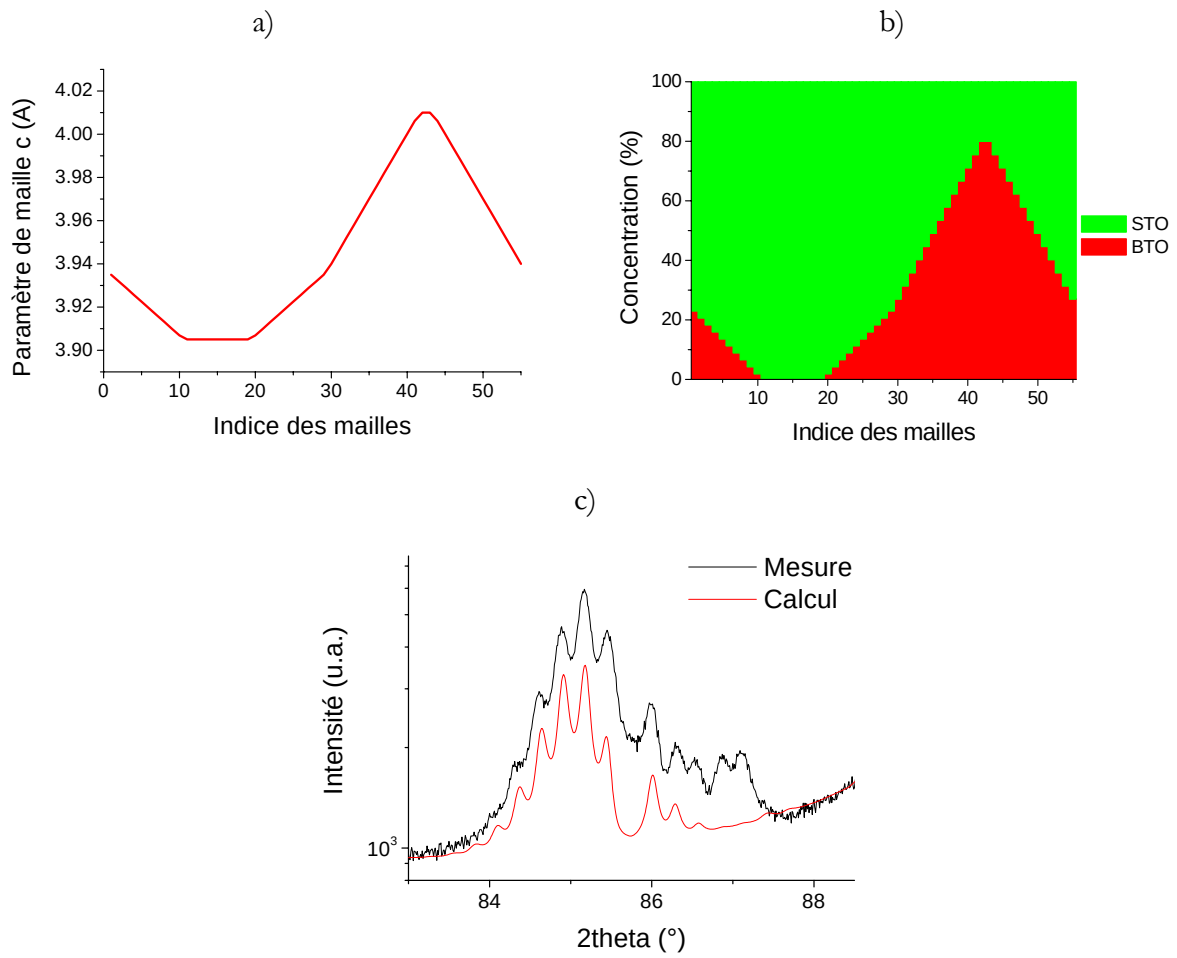


Figure 20 : a) Profil de paramètre de maille correspondant au meilleur affinement, b) répartition chimique induite par la loi de Végard et c) diagrammes de diffraction mesuré et calculé correspondant à la raie *(007)* (N = 15; n_{STO} = 29; n_{BTO} = 26; N_{coh} = 3,5; σ_{Ncoh} = 1,0; σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2).

Le diagramme calculé de la figure 20 c) présente une intensité globalement trop faible, ce qui ne correspond pas à un facteur d'échelle à corriger puisque les intensités des ordres pairs (peu sensibles à l'interdiffusion) sont suffisamment élevées. Ceci provient du fait que la proportion totale en baryum est trop faible. De plus, l'intensité diffractée à grands angles est extrêmement faible, ce qui provient de la faible proportion de maille BTO dans la couche de plus petit paramètre de maille, pour cette hypothèse.

Pour affiner ce diagramme, il est donc nécessaire de proposer un modèle de superréseau comportant des mailles BTO dans la couche de plus petit paramètre c. Ces mailles, minoritaires dans cette couche, sont contraintes par le paramètre de maille de la phase majoritaire STO (figure 22).

Le profil de concentration menant au meilleur affinement réalisé des diagrammes de diffraction *(00l)* (l = 1 à 8), pour ce superréseau, est présenté figure 21 a). Le diagramme de diffraction de la raie (007) correspondant à cet affinement est montré sur la figure 21 b). On peut tout d'abord noter une interdiffusion très forte puisque, en moyenne, quasiment tous les plans atomiques du superréseau contiennent à la fois des mailles de STO et de BTO. Seul le plateau présent sur le profil de concentration de la couche de plus petit paramètre de maille permet de générer l'enveloppe de la raie (007). A présent les profils structuraux et chimiques sont différents.

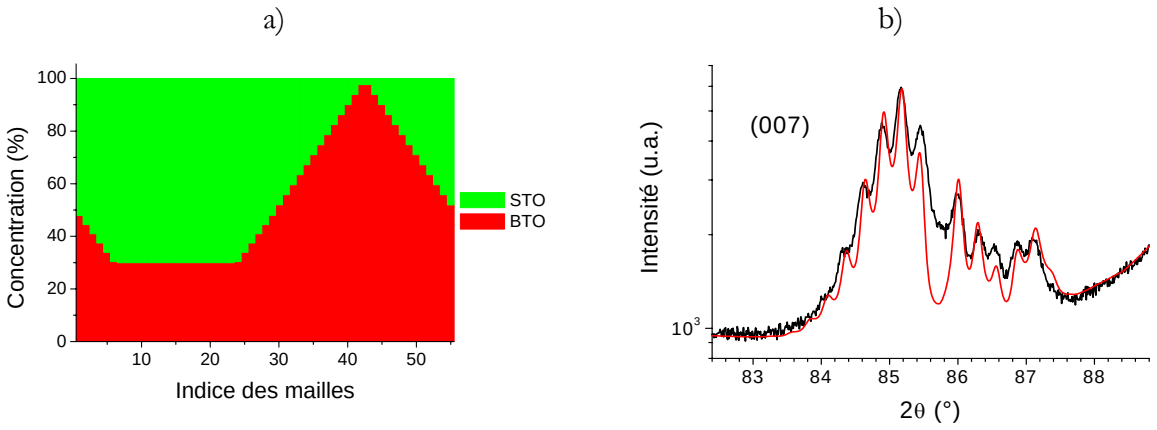


Figure 21 : a) Répartition chimique des espèces Ba et Sr selon le meilleur affinement et b) diagrammes de diffraction mesuré et calculé correspondant à la raie *(007)* (N = 15; n_{STO} = 29; n_{BTO} = 26; N_{coh} = 3,5; σ_{Ncoh} = 1,0; σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2).

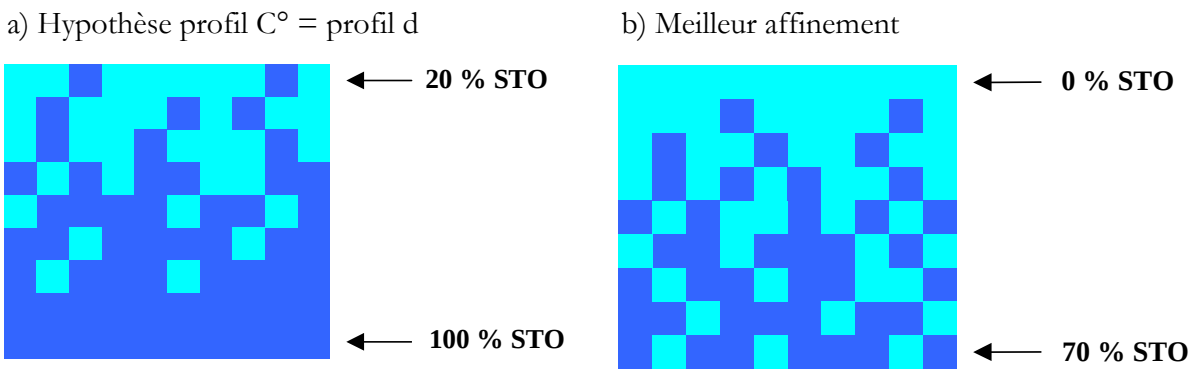


Figure 22 : Schéma d'une demi-bicouche (cœur couche 1 → cœur couche 2), a) dans l'hypothèse d'un profil de concentration imposé par le profil de paramètre de maille, b) pour le meilleur affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, l = 1 à 8 pour le superréseau STO_{29}/BTO_{26}.

Afin de montrer la sensibilité des diagrammes au profil de concentration, nous avons modifié légèrement le profil de la figure 21 a), en imposant une diffusion plus faible dans la couche de STO, telle que la proportion de mailles STO passe de 70 % à 80 % au cœur de cette couche (figure 23 a)). L'effet de cette variation est bien visible sur le diagramme de la raie (007) (figure 23 b) la courbe rouge (resp. bleue) correspond au plateau à 70 % (resp. 80 %) de STO) : l'intensité calculée chute à grand angle (puisqu'il y a moins de mailles BTO dans la couche à petit paramètre de maille *c*) tandis qu'elle ne varie quasiment pas pour les angles faibles. Le rapport des intensités des pics satellites est donc nettement moins bon lorsqu'on diminue l'interdiffusion de 10 %. La précision sur la proportion de mailles BTO et STO dans chaque couche est par conséquent inférieure à 10 %.

Une des sous-couches peut être non stoechiométrique. Tel est le cas du dépôt par PLD, où il apparaît que les cations Ba ont tendance à être re-pulvérisés. Il est facile d'ajuster cette teneur x (A_xBO_3) dans nos simulations. Néanmoins nous avons maintenu x égale à 1 car varier x permettait d'introduire un facteur d'échelle libre supplémentaire rendant le modèle « trop tolérant ».

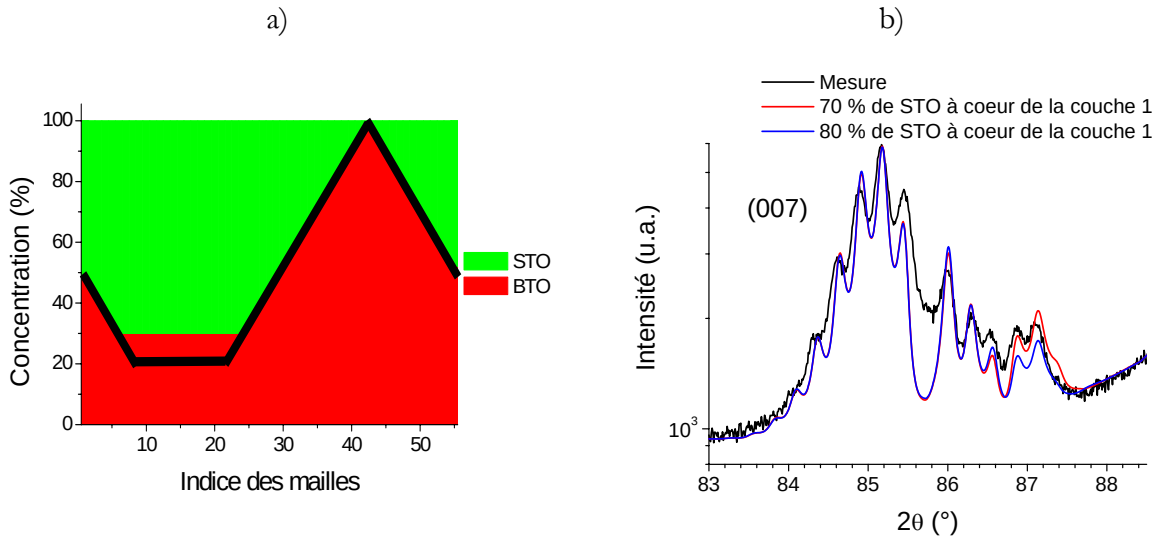


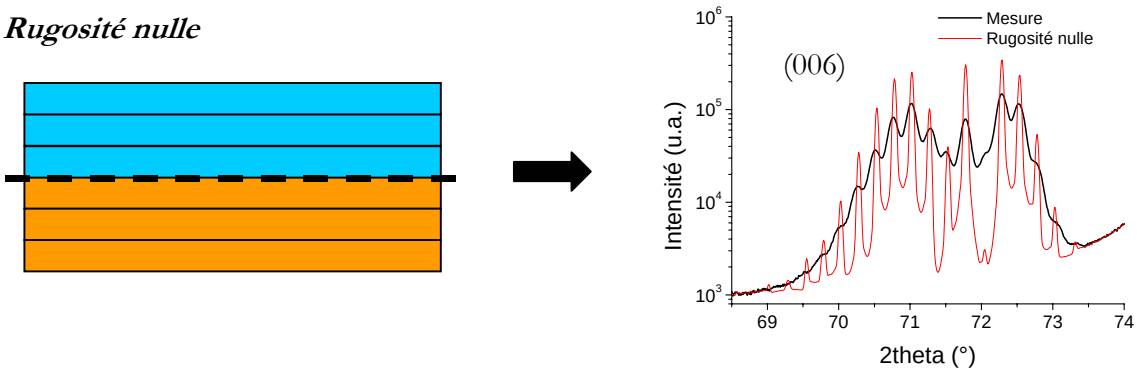
Figure 23 : Effet d'une variation de concentration au sein de la couche BTO. a) Proportion de mailles STO et BTO pour le meilleur affinement (fond bleu) et variation de 10 % de la concentration au sein de la 1ère couche (ligne noire). b) Diagrammes de diffraction correspondants à la raie *(007)*, en rouge, le meilleur affinement, en bleu, le diagramme correspondant à la variation de la concentration.

4.3 Etude de la rugosité

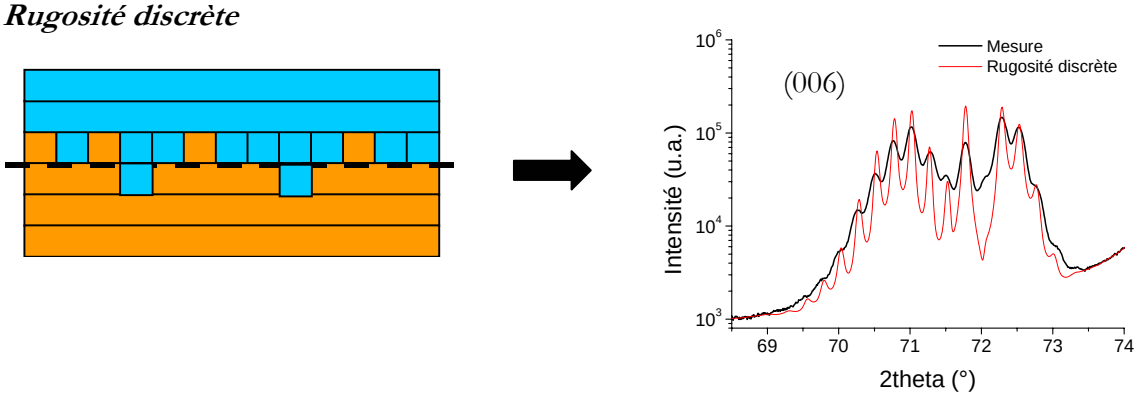
Nous avons introduit deux types de rugosité, discrète et continue. Dans les deux cas, on observe d'autant mieux leurs effets que l'on regarde loin dans l'espace réciproque. Nous illustrons donc les effets des rugosités sur un ordre élevé, l'ordre 6.

La rugosité discrète tient compte de la variation possible du nombre de mailles par couche. Elle est prise en compte en définissant les nombres de mailles par couche à l'aide de gaussiennes de valeurs moyennes n_a et n_b et d'écarts types σ_a et σ_b. La figure 24 b) présentant les diagrammes mesuré et calculé à l'ordre 6 pour $\sigma_{sto} = 1{,}0$ et $\sigma_{bto} = 1{,}2$ (avec $\sigma_r = 0$) est à comparer à la figure 24 a), calculée pour des rugosités nulles. On observe un élargissement de tous les pics satellites, qui augmente avec la rugosité. Une valeur de rugosité plus élevée a été imposée sur la couche de plus faible paramètre de maille puisque les pics satellites des diagrammes mesurés sont plus larges à grands angles.

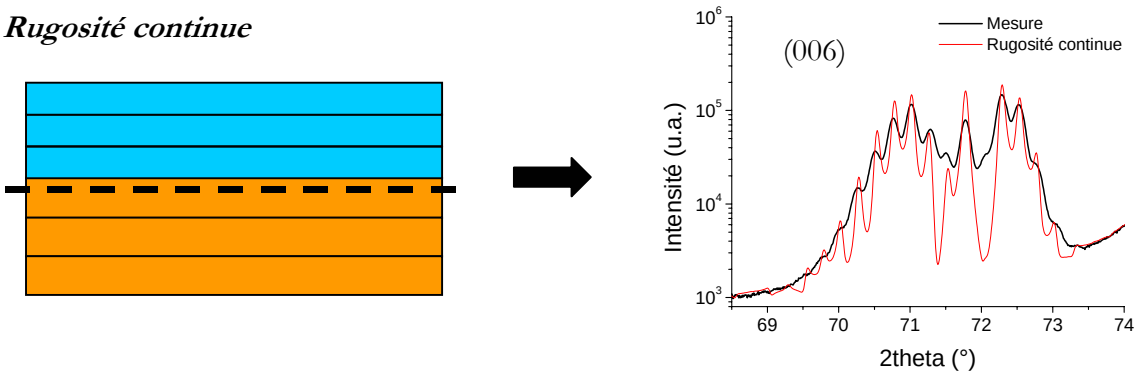
a) ***Rugosité nulle***



b) ***Rugosité discrète***



c) ***Rugosité continue***



d) ***Rugosité continue et discrête***

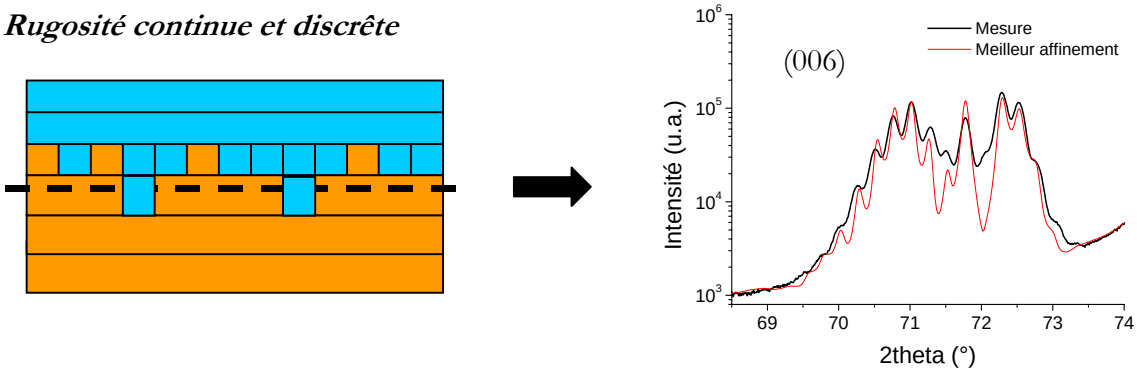


Figure 24 : Diagrammes de diffraction de la raie (006) mesuré (noir) et calculés (rouge) : a) dans un modèle sans rugosité, b) avec une rugosité continue (σ_r = 0,08), c) avec une rugosité discrète (σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2) et d) pour le

meilleur affinement (σ_r = 0,08; σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2). Le trait noir en pointillé, reporté sur chaque schéma, représente la position de l'interface en l'absence de rugosité.

La rugosité continue représente la variation de la position de l'interface due aux variations des distances entre les plans atomiques dans une couche. On peut comparer les effets d'une rugosité discrète (figure 24 b) σ_{sto} = 1,0; σ_{bto} = 1,2; σ_r = 0) avec les effets d'une rugosité continue (figure 24 c) (σ_{sto} = 0; σ_{bto} = 0; σ_r = 0,08) : un élargissement de tous les pics satellites est également observé dans le cas d'une rugosité continue, les effets sont très proches dans les deux cas. On peut néanmoins noter un élargissement plus important de la base des pics dans le cas d'une rugosité continue et la possibilité d'imposer des rugosités discrètes différentes pour prendre en compte des élargissements des pics satellites différents suivant leur position angulaire. Enfin, la figure 24 d) présente les diagrammes mesuré et calculé à l'ordre 6 pour le meilleur affinement (σ_{sto} = 1,0; σ_{bto} = 1,2; σ_r = 0,08). Les valeurs des rugosités ont été fixées à leur minimum, c'est à dire telles que la largeur des pics satellites calculés soit égale ou inférieure à celle des pics satellites mesurés. On observe l'absence d'un pic et une trop faible intensité sur deux autres pics, mais la rugosité n'affecte pas l'intensité relative d'un pic en particulier. Ce profil peut donc difficilement être amélioré en variant les paramètres de rugosité.

L'élargissement des pics satellites dû à la rugosité agit plutôt sur les pieds de raie, à la différence de l'élargissement lié à l'effet de taille des domaines ; la dépendance en q est également différente.

4.4 Etude de la longueur de cohérence

Les ondes diffractées par un superréseau parfait sont en relation de phase, aussi l'intensité totale diffractée est le carré de la somme des amplitudes des ondes diffractées par chaque bicouche. Lorsqu'un superréseau comporte de nombreuses imperfections ou écarts à la périodicité, alors la relation de phase entre les ondes diffractées peut être perdue, l'intensité totale diffractée sera alors la somme des carrés des amplitudes des ondes diffractés par chaque domaine cohérent. Nous avons défini précédemment le nombre de bicouches diffractant en relation de phase (N_{coh}) ainsi qu'un écart type sur cette valeur (σ_{Ncoh}). Nous allons maintenant montrer comment ces paramètres peuvent être définis à l'aide des diagrammes de diffraction des raies *(00l)*.

Le nombre de bicouches cohérentes est égal au nombre de franges d'épaisseur entre deux pics satellites plus deux. Lorsque ces franges n'apparaissent pas, on peut présupposer un grand nombre de défauts. La largeur des pics satellites permet alors de déterminer le nombre de bicouches diffractant en phase et l'écart type associé. En effet, la diminution de l'épaisseur cohérente mène à un élargissement des pics satellites avec une sensibilité constante quel que soit l'ordre de diffraction étudié. Afin de séparer cet élargissement de celui produit par la rugosité des interfaces, nous étudierons une raie d'ordre faible, la raie *(002)*, pour déterminer l'épaisseur cohérente du superréseau.

La figure 25 a) montre les diagrammes mesuré et calculé pour la raie *(002)* dans l'hypothèse d'une cohérence totale du superréseau (N_{coh} = N = 15). Les pics satellites calculés ont une largeur à mi-hauteur trop faible par rapport aux pics satellites mesurés. La figure 25 b) présente les mêmes diagrammes pour une longueur de cohérence égale à 3 bicouches. Les pics satellites ont cette fois une largeur à mi-hauteur trop élevée. On peut noter la forme des pics qui est devenue gaussienne et les franges d'épaisseur, les effets de ce paramètre étant devenus prédominants. La figure 25 c) montre les diagrammes mesuré et calculé pour une longueur de cohérence de 3,5 bicouches, cette valeur de N_{coh} permet une meilleure adéquation des diagrammes mesuré et calculé que celle de la figure 25 b). Néanmoins les franges d'épaisseurs apparaissent encore (½ intensité pour 3 bicouches cohérentes et ½ intensité pour 4 bicouches cohérentes) et les pics calculés ont encore une allure gaussienne qui ne correspond pas au profil des pics mesurés. Afin de diminuer la prédominance de ce paramètre on lui affecte une variation

gaussienne de valeur moyenne N_{coh} = 3,5 et d'écart type σ_{Ncoh} = 1,0. Le profil des pics satellites calculés correspond alors mieux à celui des pics mesurés (figure 25 d)).

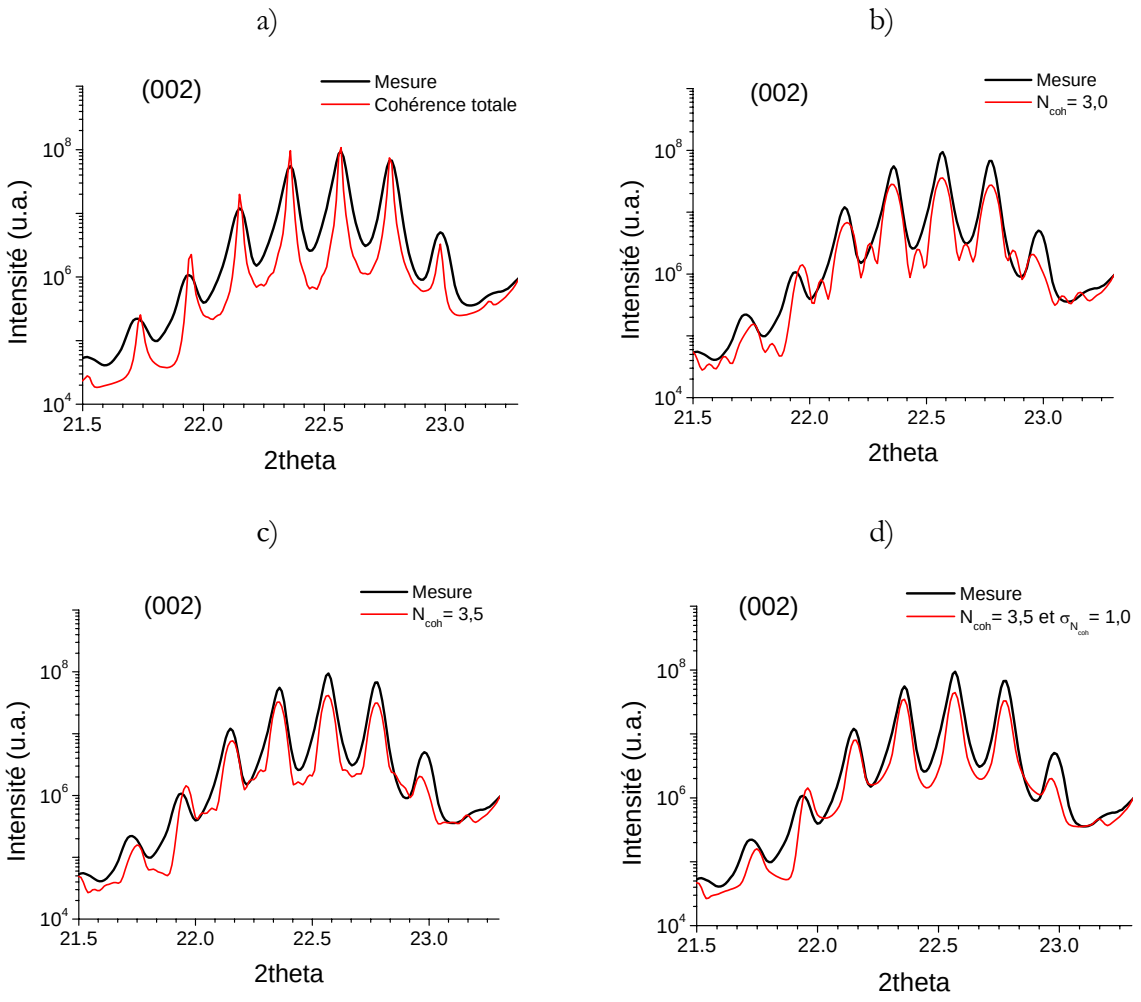


Figure 25 : Diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour la raie *(002)* : a) pour une cohérence totale du superréseau (N_{coh} = 15), b) pour une cohérence sur 3 bicouches, c) pour une cohérence sur 3,5 bicouches et d) pour une cohérence sur 3,5 bicouches en moyenne et un écart type de 1,0 (n_{STO} = 29; n_{BTO} = 26; σ_{STO} = 1,0; σ_{BTO} = 1,2).

Cette simulation est basée sur la diffraction d'un seul ensemble BTO/STO périodique et donc elle ne prend pas en compte des inclusions qui pourraient exister aux interfaces ou à l'interface film/substrat. Les écarts entre les diagrammes simulés et mesurés pour les paramètres *d* intermédiaires en d_{BTO} et d_{STO} (par exemple pour 71 °<2θ<72,5 pour la raie (006) de la figure 24) pourraient provenir d'une diffusion additionnelle d'une phase pérovskite ayant une contribution diffractée diffuse due à son petit volume. La présence de telles inclusions semble possible notamment à l'interface multicouche/substrat et pourrait correspondre à une croissance en îlots lors des premiers stades de la croissance.

5 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre le formalisme de diffraction des rayons X que nous avons développé pour le programme MULATRE. Nous avons explicité les écarts à la perfection que nous avons introduits : les profils de paramètre de maille et de composition chimique, les fluctuations continue et discrète d'épaisseur des couches et la longueur de cohérence. Nous avons montré les effets de ces défauts sur les diagrammes de diffraction *(00l)* d'un superréseau. Nous avons abordé différentes méthodes pour prendre en compte la contribution du substrat au diagramme de diffraction mesuré. Nous avons montré l'importance de travailler sur de nombreux ordres de diffraction et avec une intensité de faisceau suffisante pour améliorer le rapport signal/fond et mesurer les raies faibles.

Un seul jeu de paramètres permet de simuler la position, l'intensité et l'enveloppe des raies sur 8 ordres de diffraction avec le même facteur d'échelle. Ces paramètres sont fortement intercorrélés d'où l'importance d'analyser de nombreux pics satellites pour chaque ordre de diffraction et de nombreux ordres de diffraction pour tendre vers une solution unique.

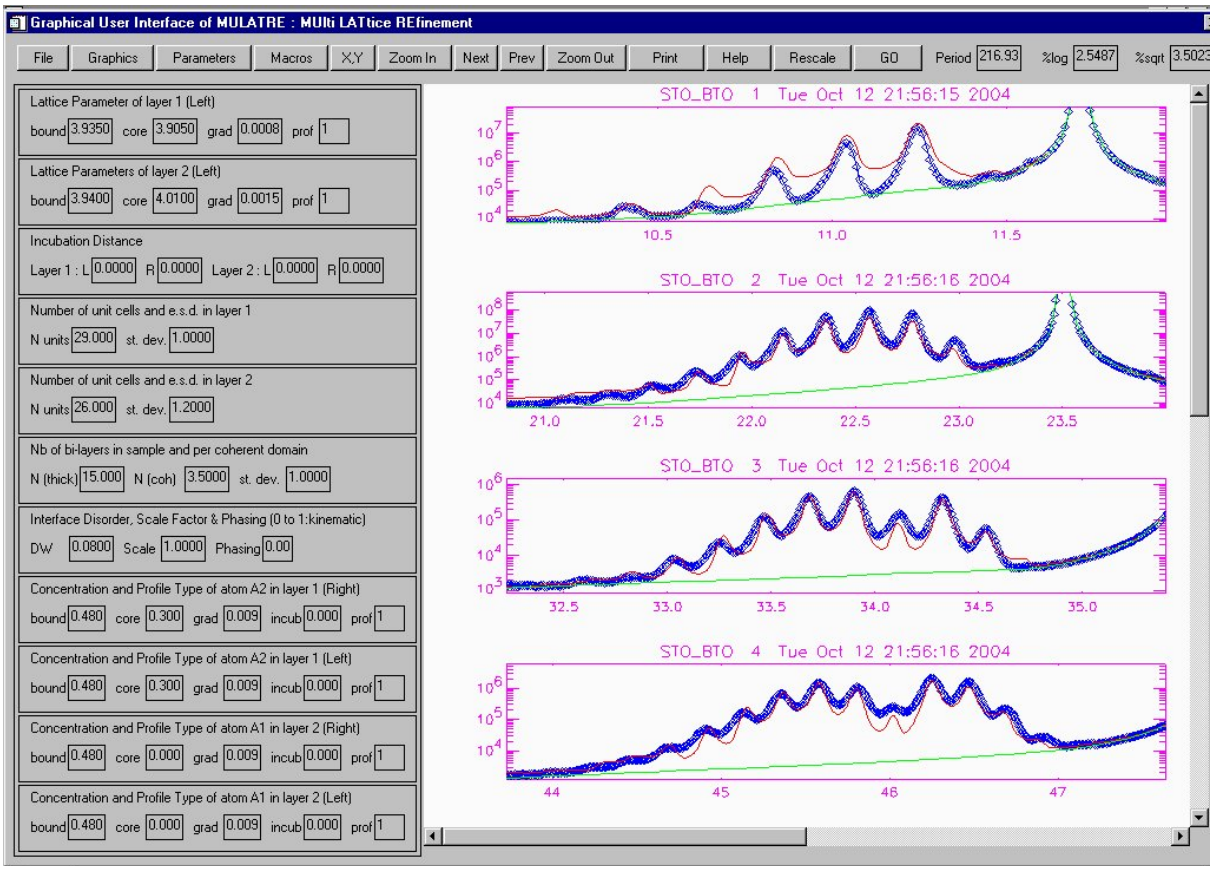


Figure 26 : Interface graphique du programme MULATRE.

CHAPITRE IV

ETUDE DE SUPERRESEAUX STO/BTO

1 INTRODUCTION 95

2 EFFETS DES EPAISSEURS 96

2.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ SUR STO 96

2.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 97

2.1.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 101

2.1.3 Analyse par microscopie électronique en transmission 103

2.1.4 Analyse EELS 107

2.1.5 Bilan du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ 109

2.2 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ SUR STO 109

2.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 109

2.2.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 111

2.2.3 Mesures électriques 113

2.3 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ SUR STO 114

2.4 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 116

3 EFFETS DU SUBSTRAT 118

3.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ SUR LAO 118

3.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 118

3.1.2 Analyse par réflectivité 120

3.1.3 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 123

3.1.4 Bilan du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ 125

3.2 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 125

4 EFFETS DE L'ORDRE D'EMPILEMENT 126

4.1 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ SUR LAO 126

4.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 126

4.1.2 Analyse par réflectométrie 130

4.2 DISCUSSION DES PROFILS DE PARAMETRE DE MAILLE ET DE COMPOSITION SELON C 131

5 ECHANTILLONS ELABORES PAR ABLATION LASER 133

5.1 CARACTERISTIQUES NOMINALES 133

5.2 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ 133

5.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 134

5.2.2 Analyse des cartographies (h0l) 136

5.2.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission 137

5.3 CARACTERISATION DU SUPERRESEAU $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ 139

5.3.1 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ 139

5.3.2 Analyse des cartographies (h0l) et (0kl) 141

5.3.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission 142

5.3.4 Mesures électriques 144

5.4 DISCUSSION 145

6 CONCLUSION 145

Ce chapitre présente nos études nano-structurales de superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$. Nous avons mesuré les raies (00l) par rayonnement synchrotron et appliqué notre programme MULATRE à la détermination des défauts de ces structures selon l'axe de croissance. Pour confirmer les informations obtenues par nos simulations, nous avons réalisé des mesures par réflectométrie, des images de microscopie électronique en transmission ainsi qu'une analyse par perte d'énergie des électrons. Nous avons également réalisé des cartographies de l'espace réciproque autour de raies (h0l) et (0kl) pour connaître la structure dans le plan de croissance.

Nous étudions tout d'abord l'effet des épaisseurs des couches des superréseaux, de l'ordre d'empilement de ces couches et de la nature du substrat, sur la qualité structurale des superréseaux élaborés par MOCVD.

Nous analysons ensuite des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ élaborés par ablation laser et les comparons à ceux élaborés par CVD.

1 INTRODUCTION

De nombreuses études ont déjà été menées sur la structure des superréseaux $BaTiO_3/SrTiO_3$ (STO/BTO). Ces études ont permis de connaître les paramètres de maille moyens des couches STO et BTO suivant leur épaisseurs relatives [Tabata, 1994]. Plus récemment, ces études se sont intéressées aux orientations respectives de chaque couche STO et BTO de l'empilement [Jiang, 2003].

Nous avons étudié la nano-structure de différents superréseaux STO/BTO afin de mieux séparer les effets de chaque paramètre (figure 1). Notre étude a porté exclusivement sur des superréseaux épitaxiés comme le montre la figure de pôles de la figure 2. Notre but est de mieux connaître les défauts et déformations au sein de chaque couche. Notre élément de base n'est pas l'ensemble des couches STO ou BTO, ni une couche STO ou BTO, mais une maille STO ou BTO. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'effet d'une variation de l'épaisseur de la couche BTO pour une épaisseur constante de STO à partir de l'étude de trois superréseaux élaborés par MOCVD sur des substrats de STO dopés Nb. Puis nous présenterons un superréseau ayant des épaisseurs comparables et déposé par MOCVD sur $LaAlO_3$ (LAO). Ensuite, nous étudions un superréseau dont l'ordre d'empilement est inversé par rapport aux cas précédents. Enfin, nous présentons et comparons deux superréseaux élaborés par PLD.

Effet discuté	Nom du superréseau	Couche 1		Couche 2		N	Substrat	Méthode de dépôt
Epaisseur des couches	$(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$	STO	80 Å	BTO	45 Å	15	STO : Nb	CVD
	$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$	STO	80 Å	BTO	80 Å	15	STO : Nb	CVD
	$(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$	STO	80 Å	BTO	200 Å	15	STO : Nb	CVD
Nature du substrat	$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$	STO	100 Å	BTO	100 Å	15	LAO	CVD
Ordre de l'empilement	$(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$	BTO	80 Å	STO	60 Å	15	LAO	CVD
Méthode d'élaboration	$(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$	BTO	12 Å	STO	16 Å	100	STO	PLD
	$(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$	BTO	28 Å	STO	28 Å	40	STO	PLD

Figure 1 : Caractéristiques nominales des superréseaux étudiés.

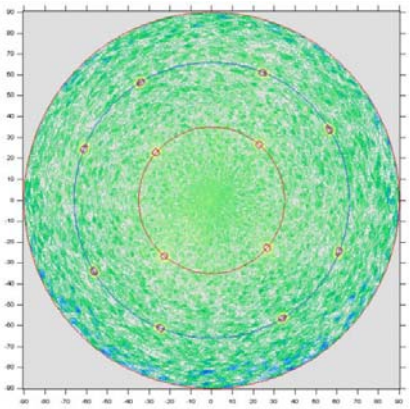


Figure 2 : Figure de pôles autour de la raie (211) montrant l'épitaxie du superréseau (STO_{50}/BTO_{15}).

Au cours de ce travail, de nombreuses mesures et analyses ont été réalisées à l'aide de différentes techniques afin de corroborer les résultats (figure 3). Tous les superréseaux présentés ici ont été étudiés par diffraction des rayons X en géométrie symétrique et analysés grâce au programme développé dans le chapitre précédent. Pour des raisons de temps, de disponibilité d'instrument, de nature du substrat, les cartographies de l'espace réciproque, la réflectométrie, la microscopie et les mesures électriques n'ont toutefois pas été réalisées sur tous les échantillons.

Dans chaque paragraphe, nous présentons tout d'abord les résultats obtenus par l'ensemble des techniques utilisées, puis nous discutons l'influence de l'effet étudié, à partir de l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des raies *(00l)* avec $l = 1$ à 8.

Nom du superréseau	*(00l)*	*(h0l)*	*R*	MET	C(V)	P
$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$	X	X		X		
$(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$	X	X			X	X
$(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$	X					
$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$	X	X	X			
$(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$	X		X			
$(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$	X	X	X	X		
$(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$	X	X	X	X	X	X

Figure 3 : Ensemble des mesures réalisées : diffraction des rayons X en géométrie de réflexion symétrique *(00l)*, diffraction des rayons X en géométrie de réflexion asymétrique *(h0l)*, réflectométrie des rayons X (*R*), microscopie électronique en transmission (MET), caractérisation électrique C(V), mesures de polarisation (P).

2 EFFETS DES EPAISSEURS

Nous avons étudié une première série de trois superréseaux réalisés par MOCVD et déposés sur des substrats de STO dopés niobium (0,5 %) : $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$, $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$, $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ (figure 4). L'épaisseur de la couche STO est constante et de valeur nominale 80 Å, tandis que les épaisseurs nominales des couches BTO sont 45 Å, 80 Å et 200 Å. La notation (STO/BTO) signifie que le dépôt commence par une couche STO.

Effet discuté	Nom du superréseau	Couche 1		Couche 2		N	Substrat	Méthode de dépôt
Epaisseur des couches	$(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$	STO	80 Å	BTO	45 Å	15	STO	CVD
	$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$	STO	80 Å	BTO	80 Å	15	STO	CVD
	$(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$	STO	80 Å	BTO	200 Å	15	STO	CVD

Figure 4 : Caractéristiques nominales des superréseaux étudiés dans ce paragraphe.

2.1 Caractérisation du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO

Nous présentons tout d'abord un superréseau dont le rapport des épaisseurs des couches STO et BTO est égal à 1. L'analyse par diffraction des rayons X en géométrie symétrique de cet échantillon permet de déterminer la qualité structurale de l'empilement selon l'axe de croissance. L'étude de la cartographie *(303)* dans le repère du substrat montre la distribution des paramètres de maille dans le plan de croissance *(ab)*. L'analyse des images de microscopie électronique en transmission montre l'évolution de la qualité structurale du superréseau selon l'axe de croissance *c*. Et enfin l'imagerie chimique par perte d'énergie des électrons donne le profil de composition chimique qui sera comparé au profil déterminé par la diffraction des rayons X.

2.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

La figure 5 présente les diagrammes mesurés et modélisés du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ à 16,000 keV pour les ordres 3 à 8 . On peut tout d'abord noter la présence de nombreux pics satellites pour chaque ordre de diffraction, témoignant de la structure en superréseau. Le pic du substrat de STO a été tronqué lors de la mesure pour des raisons de saturations du détecteur.

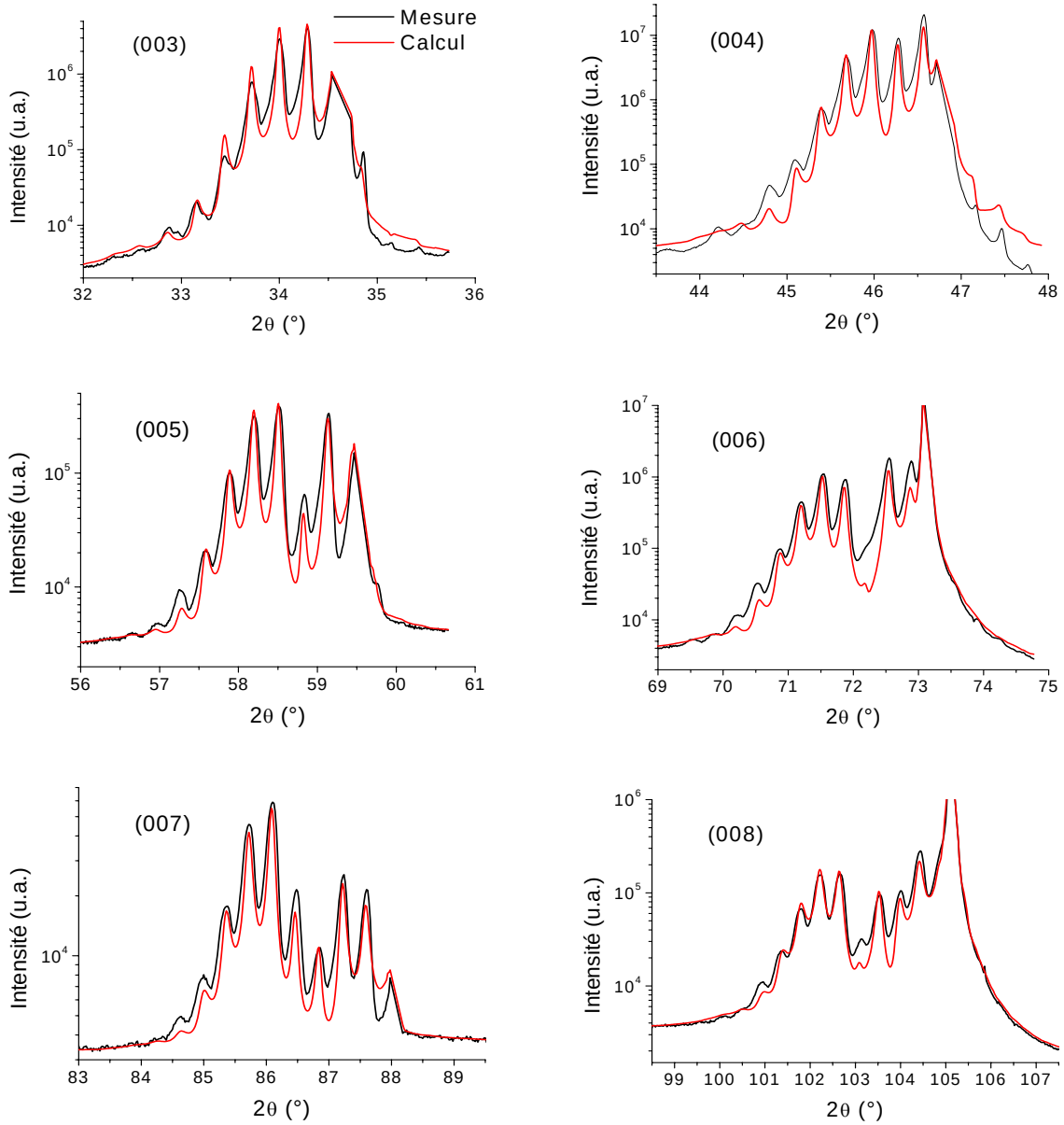


Figure 5 : Diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 3 à 8, mesurés (trait noir) et calculés (trait rouge) à 16,000 keV pour une multicouche composée de 15 bicouches de (92 Å STO/ 71 Å BTO). Le calcul est réalisé avec les profils de la figure 6 et les paramètres de la figure 7.

La simulation des diagrammes de diffraction *(00l)* permet de déterminer les profils de paramètre de maille et de composition chimique selon l'axe de croissance, présentés sur la figure 6. On peut tout d'abord noter *la continuité du paramètre de maille selon c à l'interface entre les couches STO et BTO, respectivement en dilatation et en compression selon cet axe c. Ce superréseau présente une forte interdiffusion. On peut noter la continuité de la composition chimique à l'interface et la présence de 30 % de*

BTO au cœur de la "couche STO". Les profils de paramètre de maille et de composition chimique ont été affinés de façon totalement décorrélée.

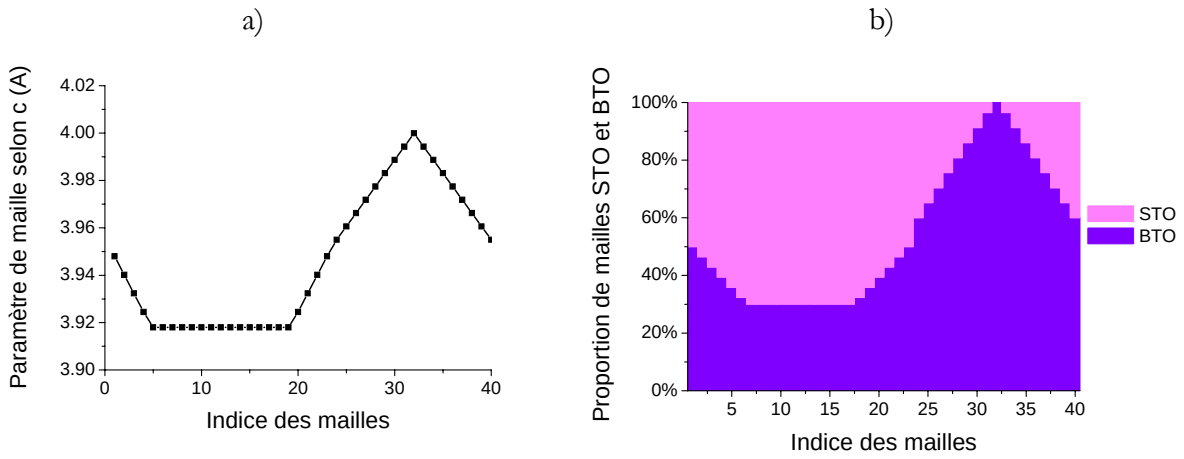


Figure 6 : Profils a) de paramètre de maille *d(001)* dans une bicouche et b) de concentration relative en atomes Sr et Ba dans une bicouche selon l'axe de croissance. Les discontinuités de ces profils ne sont probablement pas physiques, mais sont des approximations simplifiées des profils réels moyens.

La simulation des diagrammes de diffraction permet d'obtenir les épaisseurs réelles des couches STO et BTO, valant respectivement 92 Å et 71 Å. Les fluctuations de ces épaisseurs sont d'une maille. La longueur de cohérence de ce superréseau est estimée à 810 Å soit 1/3 de l'épaisseur totale du superréseau.

Les valeurs de distorsion et d'interdiffusion de chaque couche sont reportées dans la figure 7. La déformation selon c est calculée à partir de la valeur du paramètre de maille dans le matériau massif ($a_{massif}^{STO} = c_{massif}^{STO} = 3{,}905$ Å; $c_{massif}^{BTO} = 4{,}034$ Å). L'interdiffusion est le pourcentage de mailles du composé BTO (resp. STO) dans la couche STO (resp. BTO). On note une distorsion moyenne environ trois fois plus importante dans la couche BTO que dans la couche STO alors que la couche BTO présente une interdiffusion plus faible.

Les épaisseurs de couches sont données avec la convention qu'un plan de mailles appartient à la couche STO (resp. BTO) s'il contient plus de 50 % de maille STO (resp. BTO). Avec cette convention on obtient une épaisseur de couche STO supérieure à celle de la couche BTO bien qu'au total la multicouche soit composée de 46 % de STO et 54 % de BTO. Ceci est dû au fait que le baryum est présent dans l'ensemble de la multicouche à hauteur de 30 % au minimum.

$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif-fusion
Couche 1 : STO	92±4 Å	810 Å soit 1/3 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,918 Å	+ 0,3 %	30 %
			moy	3,924 Å	+ 0,5 %	36 %
			max	3,948 Å	+ 1,1 %	50 %
Couche 2 : BTO	71±4 Å		min	3,955 Å	- 2,0 %	0,0 %
			moy	3,976 Å	- 1,4 %	20 %
			max	4,000 Å	- 0,8 %	40 %

Figure 7 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 3 à 8 du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$.

La couche STO présente un plateau de valeurs de paramètre de maille et d'interdiffusion. Ces plateaux sont montrés sur les figures 8 et 9. La figure 8 présente a) le profil de paramètre de maille selon c correspondant au meilleur affinement (profil 1) (en bleu) et un profil sans plateau (profil 2) (en rouge), ainsi que les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour ces deux profils pour les raies les plus sensibles b) *(007)* et c) *(008)*. Les valeurs de paramètre de maille c dans le profil 2 sont inchangées dans la couche BTO par rapport au profil 1, la continuité à l'interface STO/BTO est conservée. Les valeurs de c varient linéairement dans la couche STO de 3,95 Å (interface) à 3,90 Å (cœur) pour le profil 2. On observe sur les diagrammes de diffraction des figures 8 b) et 8 c) une augmentation d'intensité des pics A (raie *(007)*) et A' (raie *(008)*) pour le profil 2 par rapport au profil 1. Ceci provient de la diminution du gradient de paramètre de maille près de l'interface dans la couche STO. La diminution de l'intensité sur les pics B et C (resp. B' et C') sur la raie *(007)* (resp. *(008)*) pour le profil 2 par rapport au profil 1 provient du fait que la diffusion des mailles du plateau du profil 1 est répartie sur un intervalle angulaire plus grand dans le profil 2. La comparaison des diagrammes correspondants aux profils 1 et 2 montre donc *la présence d'un plateau de valeurs de paramètre de maille au sein de la couche de STO*.

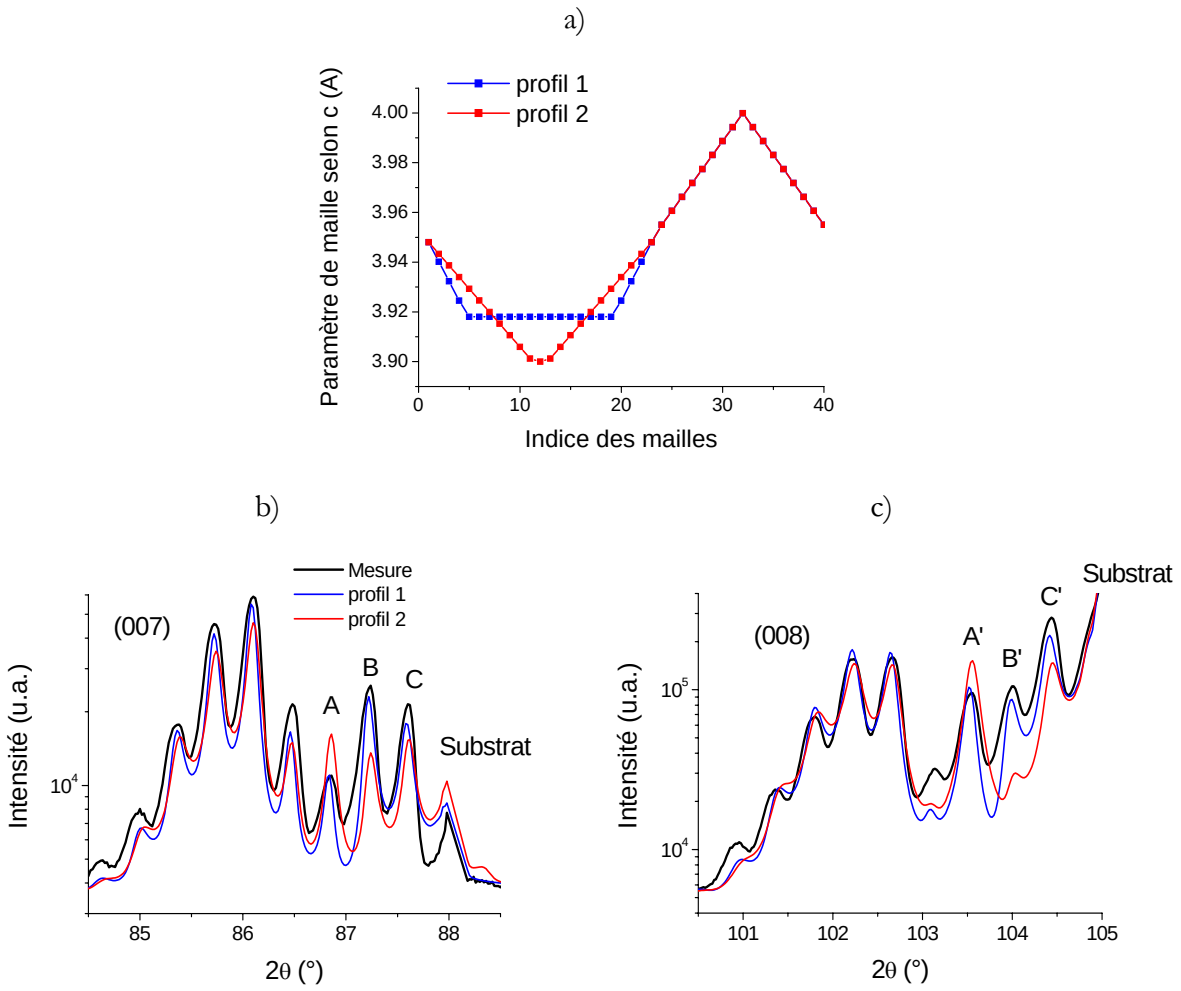


Figure 8 : a) Profil de paramètre de maille selon c correspondant au meilleur affinement (profil 1) (en bleu) et un profil sans plateau (profil 2) (en rouge), ainsi que les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour ces deux profils (les autres paramètres de l'affinement étant inchangés) pour les raies b) *(007)* et c) *(008)*.

La figure 9 présente a) le profil de concentration correspondant au meilleur affinement (profil 3) (en couleur) et un profil sans plateau (profil 4) (tirets noirs pour BTO), ainsi que les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour ces deux profils pour les raies b) *(007)* et c) *(008)*. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'ordre 7 est particulièrement sensible à l'interdiffusion dans les superréseaux STO/BTO. On observe pour l'ordre 7 une variation d'intensité sur les pics satellites à grands angles. Cependant les diagrammes de diffraction correspondant aux deux profils sont quasiment identiques à l'ordre 8, cet ordre étant peu sensible au contraste chimique de la multicouche. On peut voir sur la figure 9 b) que le diagramme correspondant au profil 3 est plus proche de la courbe mesurée que celui correspondant au profil 4 sur le bloc STO (flèches).

Les figures 8 et 9 confirment *la présence de plateaux de valeur de paramètre de maille et de composition chimique* selon l'axe de croissance dans la couche STO pour ce superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$.

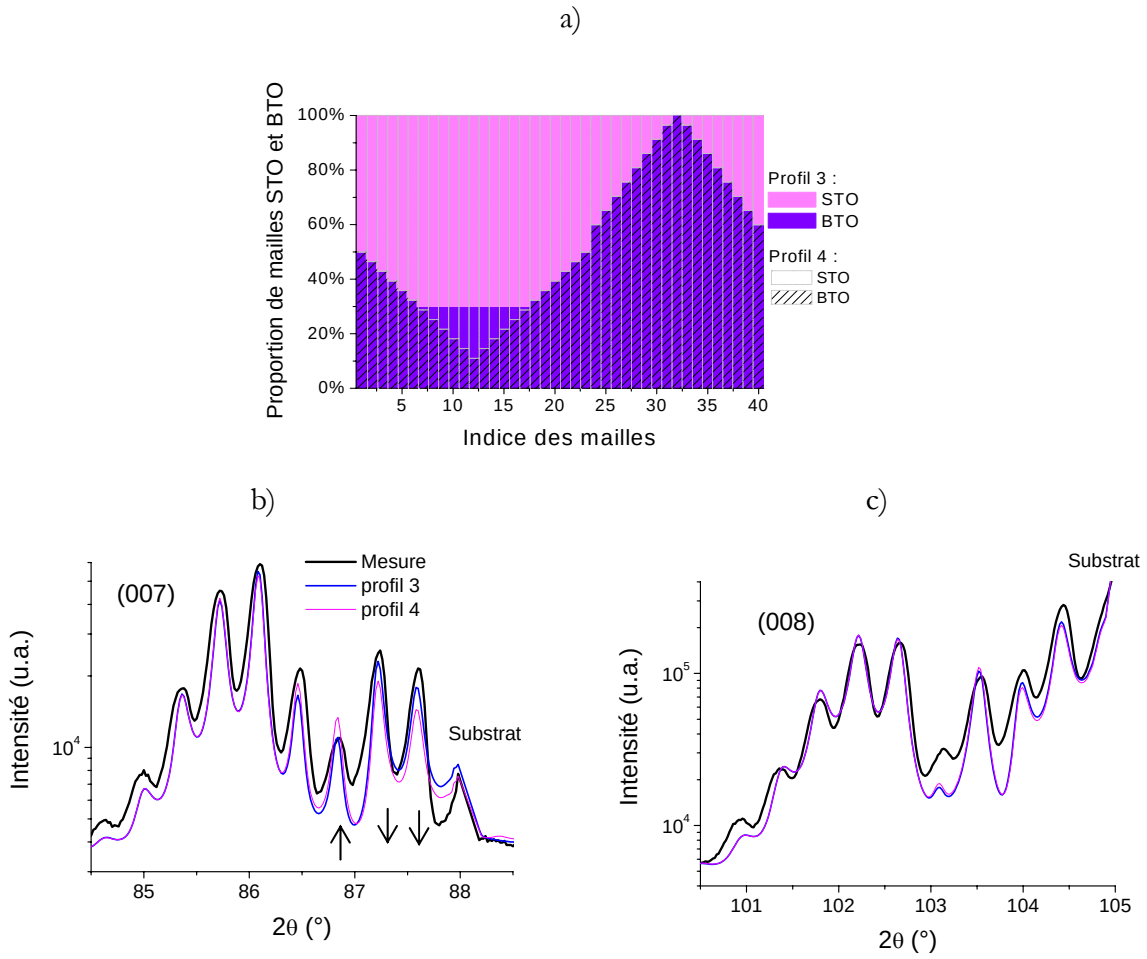


Figure 9 : a) Profil de concentration correspondant au meilleur affinement (en couleur) et un profil sans plateau (tirets noirs pour BTO), ainsi que les diagrammes de diffraction mesurés et calculés pour ces deux profils (les autres paramètres de l'affinement étant inchangés) pour les raies b) *(007)* et c) *(008)*.

Nous pouvons donc conclure sur l'existence d'une faible modulation chimique dans ce superréseau et sur une variation continue du paramètre de maille à l'interface le long de l'axe de croissance.

2.1.2 Analyse des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*

La figure 10 a) montre une cartographie de l'espace réciproque selon *h* et *l* autour de la raie *(303)*, réalisée dans le repère du substrat. Les figures b) et c) présentent les profils extraits en *l* (pour *h* = 2,960) et en *h* (pour *l* = 2,969) sur le pic principal de la multicouche. La figure d) montre une cartographie *hl* autour de la raie *(003)* du substrat, et les figures e) et f) les profils extraits en *l* (pour *h* = 0,000) et en *h* (pour *l* = 2,967) sur le pic principal de la multicouche.

On observe sur la figure 10 a), pour la raie *(303)*, des pics satellites alignés en une même valeur de *h*, et décalés par rapport au pic du substrat. Au contraire sur la figure 10 d), pour la raie *(003)*, les pics satellites de la multicouche sont alignés en *h* avec le pic du substrat. Les coupes selon *l* présentées sur les figures 10 b) et e) montrent des pics satellites dont l'espacement est déterminé par la période du superréseau et dont les intensités relatives sont déterminés par les contraintes et l'interdiffusion le long de l'axe de croissance comme étudié précédemment. Le profil en *h* de la figure 10 c) montre un seul pic, centré en *h* = 2,962 et de largeur à mi hauteur 0,015. Cette raie est cependant trop proche de l'origine de l'espace réciproque pour pouvoir différencier des contributions différentes des couches STO et BTO (si elles existent). La largeur du pic est due à la fois à la taille des domaines, à la mosaïcité et à une distribution de paramètres de maille, toutefois des mesures complémentaires sur d'autres raies, avec des valeurs de *h* différentes, seraient nécessaires pour différencier ces effets.

La série de lignes autour de *l* = 3 sur la figure 10 a) est un artefact qui correspond à un saut des intensités corrigées (filtre) suite à la mesure du pic très intense et très localisé du substrat.

On observe également sur cette figure une ligne diffuse parallèle à l'axe *l* en *h* = 3 qui correspond probablement aux couches proches de l'interface substrat/multicouche avec un gradient de c continu et un paramètre de maille dans le plan tel que $a = a_{substrat}$.

Sur la figure 10 f), on voit que la largeur à mi-hauteur selon *h* est 5 fois plus petite et que le profil ne s'affine pas bien avec une fonction de type gaussienne. La forme de la raie est plutôt lorentzienne. Ce résultat, à comparer avec le profil selon *h* de la figure 10 c), tend à montrer que pour la raie *(003)* nous ne sommes sensibles qu'à la fonction de résolution instrumentale et que la désorientation de l'axe c semble donc négligeable.

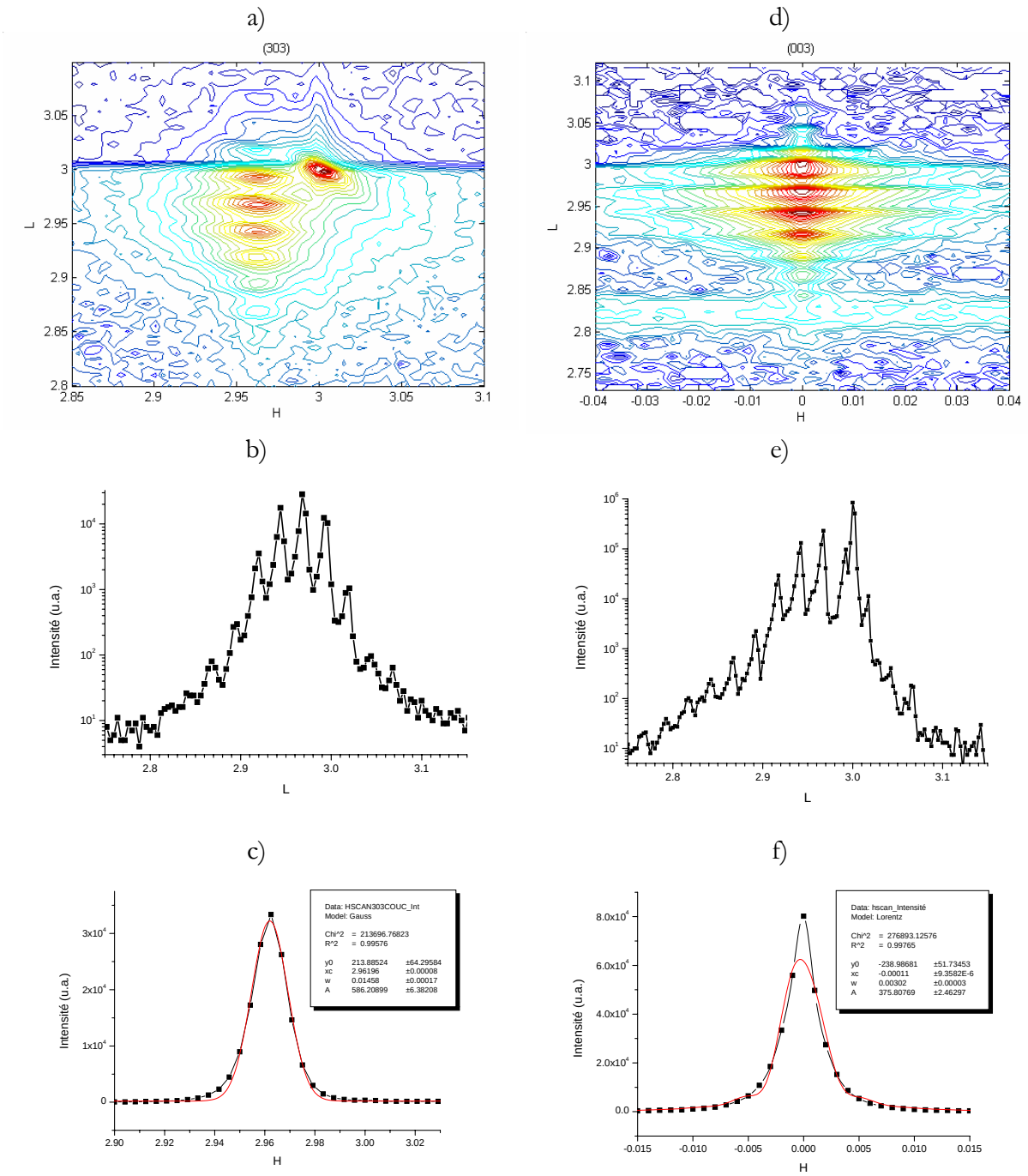


Figure 10 : Multicouche composée de 15 bicouches de (92 Å STO/ 71 Å BTO) déposée sur STO : a) cartographie *hl* autour de la raie *(303)* du substrat, b) profils extraits en *l* (pour *h* = 2,960) et c) en *h* (pour *l* = 2,969) sur le pic principal de la multicouche, d) cartographie *hl* autour de la raie *(003)* du substrat, e) profils extraits en *l* (pour *h* = 0,000) et f) en *h* (pour *l* = 2,967) sur le pic principal de la multicouche.

La figure 11 a) présente la distribution de paramètres de maille déduite de la figure 10 c) selon la formule : $a_{couche} = a_{substrat} * \frac{h_{substrat}}{h_{couche}}$, avec $a_{substat}(STO) = 3{,}905$ Å et $h_{substrat} = 3{,}000$.

Cette distribution est centrée en a = 3,955 Å avec un écart type ($\sigma = w/2$) égale à 0,010 Å, ce qui correspond à une largeur à mi hauteur ($FWMH = w/0{,}849$) égale à 0,023 Å. Le désaccord de

maille moyen couche/substrat est 1,3 %. On peut comparer cette distribution à l'histogramme de paramètres de maille selon c déduit de la figure 6 a) et présenté sur la figure 11 b). Les valeurs du paramètre de maille suivant c s'étendent sur une gamme de 0,082 Å.

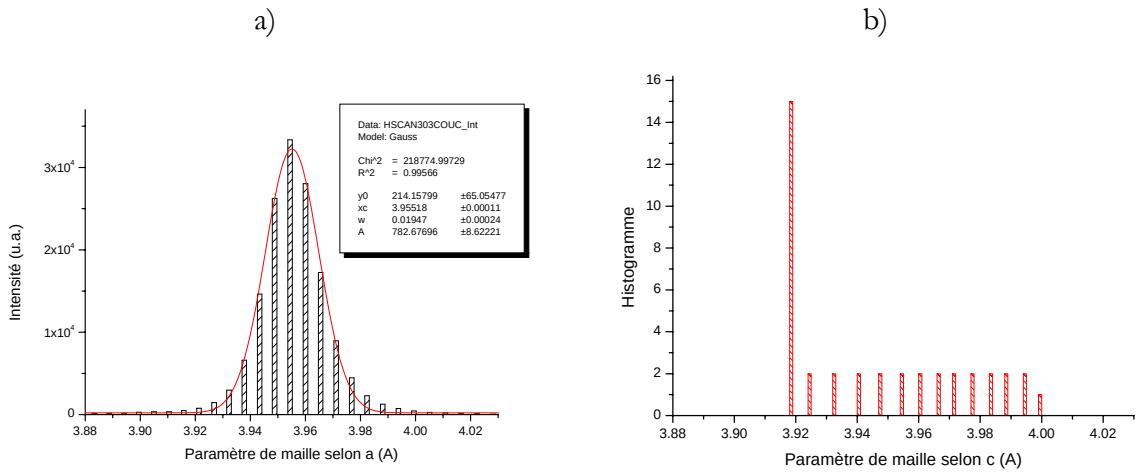


Figure 11 : a) Distribution de paramètres de maille selon *a* déduite de la figure 10 c). b) Histogramme de paramètres de maille selon *c* extrait à partir de la figure 6 a).

$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<paramètre>	3,955±0,001	non mesuré	3,946±0,001
FWHM (a, b) ou variation (c)	0,023±0,001	non mesuré	0,082±0,001

Figure 12 : Paramètres de maille du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$.

Nous pouvons en déduire que *la variation des paramètres de maille du superréseau est plus importante suivant l'axe de croissance que dans le plan de croissance* (figure 12). Le superréseau présente un désaccord de paramètre de maille moyen dans le plan de 1,3 % avec le substrat.

2.1.3 Analyse par microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées afin de visualiser dans l'espace réel la qualité cristalline de ce superréseau. J'ai collecté certaines de ces images au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (CM 300), et d'autres à l'Institut Max Planck de Physique des Microstructures (JEM 4010) dans l'équipe du Dr Hesse et avec la collaboration du Dr Chu.

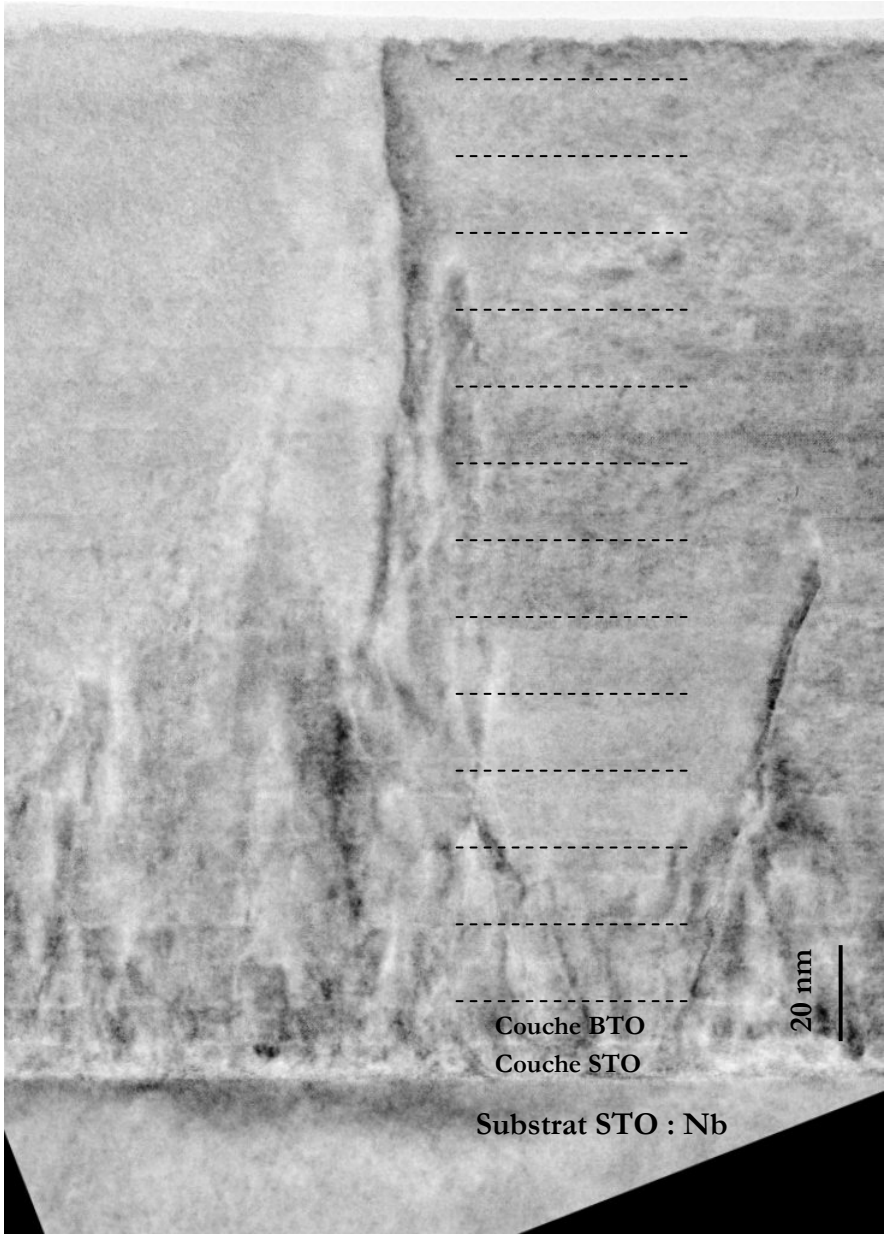


Figure 13 : Image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$. L'interface avec le substrat est située en bas de l'image. Les bicouches sont difficilement observables sur l'image globale mais nous voyons que la zone près du substrat est très perturbée.

La figure 13 présente une image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$. L'interface avec le substrat est située en bas de l'image. Les pointillés aident à localiser les bicouches. *On note que la qualité structurale de l'empilement varie selon l'axe de croissance et que les contraintes sont nettement plus faibles loin de l'interface avec le substrat.*

Cet effet n'est que partiellement pris en compte dans nos simulations DRX puisque notre modèle prend bien en compte des variations gaussienne autour de valeurs moyennes mais ces variations sont considérées indépendantes de la position de la couche dans l'empilement.

Cette variation de densité de défauts selon l'axe de croissance peut être reliée à la présence de la ligne diffuse faible observée sur la cartographie de la raie *(303)* (figure 10 a)) qui montre la coexistance d'une couche ayant le paramètre *a* du substrat et ayant un paramètre *c* variable. L'interface avec le substrat comporte probablement une couche qui s'ajuste bien au substrat mais qui a une composition et une structure chaotique dans le plan. Ensuite une multicouche moyenne croit.

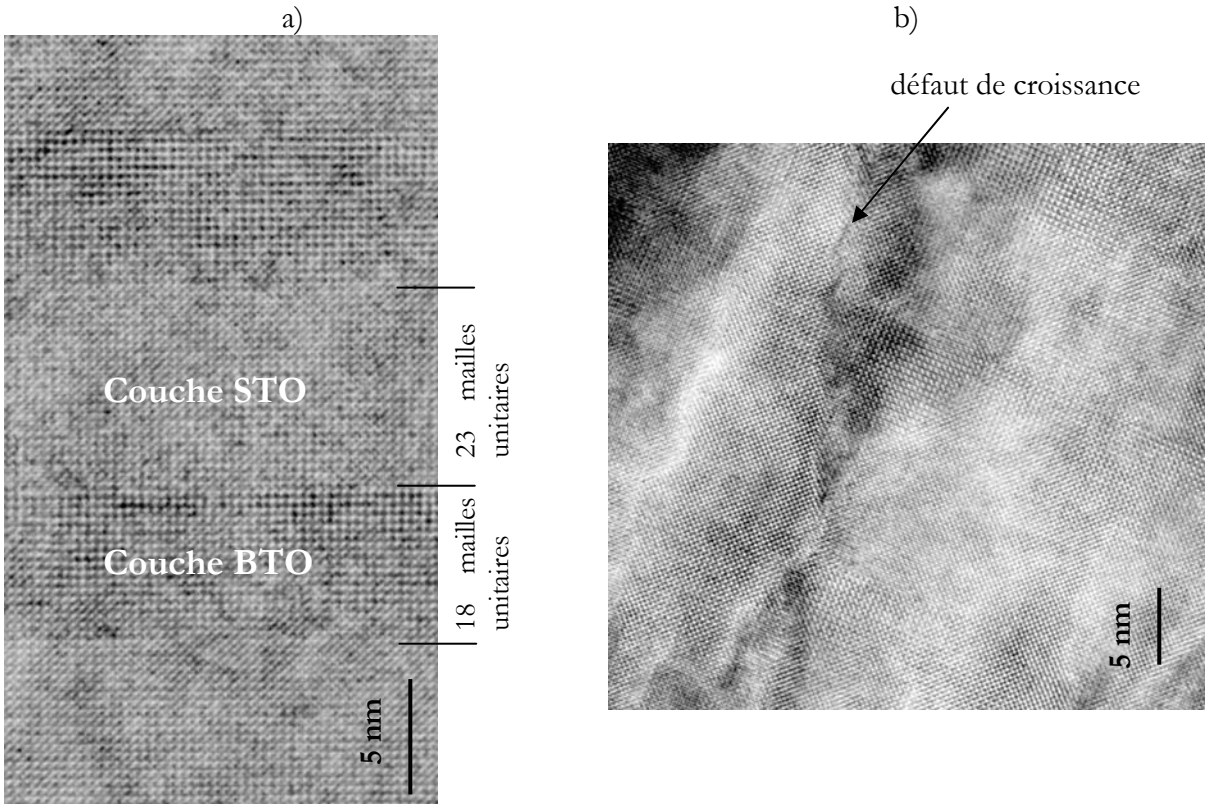


Figure 14 : Images de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$: a) détail d'une bicouche et b) d'un défaut de croissance.

La figure 14 a) montre le détail d'une bicouche extraite d'une image de MET. Le comptage des couches depuis le substrat permet de déterminer les couches claires (resp. sombres) comme étant des couches de STO (resp. BTO). La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer les épaisseurs de chaque couche, correspondant à 23 mailles unitaires pour la couche STO et 18 mailles unitaires pour la couche BTO. Ces valeurs sont en accord avec les couches que nous observons localement en MET. Des calculs d'images restent à réaliser et à comparer au profil de paramètre de maille obtenu par l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X.

La figure 14 b) montre le détail d'un défaut de croissance du superréseau. L'interface n'a pas d'orientation cristallographique définie et semble plutôt correspondre à un joint de grain entre deux domaines incohérents, ces deux domaines ayant une orientation cristallographique proche.

Les images MET permettent de visualiser l'interface entre le superréseau et le substrat (figure 15). On observe *une interface diffuse entre le substrat et la première couche* de STO. Une zone claire entre les couches STO et BTO montre que *l'interface entre ces deux couches n'est pas abrupte* et correspond à une zone de variation des concentrations et des contraintes. Cette zone est certainement influencée par le temps de purge (30 s) imposé entre le dépôt des deux couches STO et BTO.

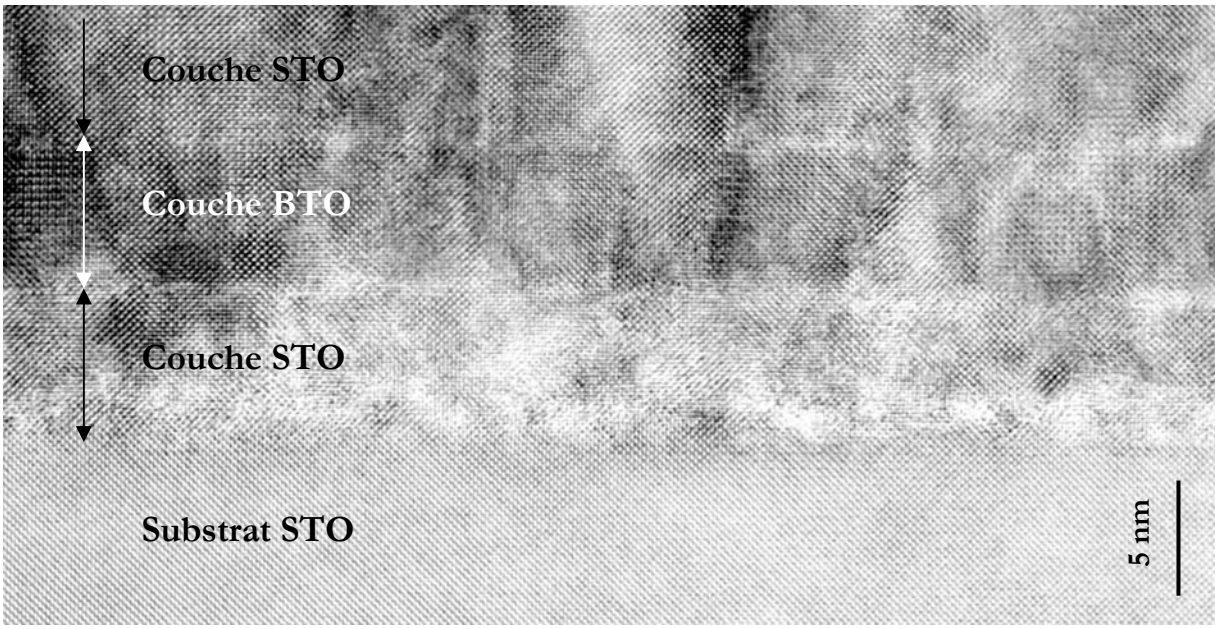


Figure 15 : Image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$: détail de l'interface entre le superréseau et le substrat de STO.

Nous avons également utilisé le mode diffraction du MET pour mettre en évidence un éventuel désaccord de maille entre le paramètre de maille moyen des couches STO et BTO avec le substrat de STO.

La figure 16 montre un cliché de diffraction électronique en sélection d'aire comprenant le superréseau et le substrat. On observe un dédoublement de tache (encadré) correspondant à un désaccord de maille entre le superréseau et le substrat. L'absence de satellites forts sur ce cliché de diffraction électronique traduit l'inhomogénéité de cet échantillon lorsque l'on sélectionne une aire d'observation relativement grande.

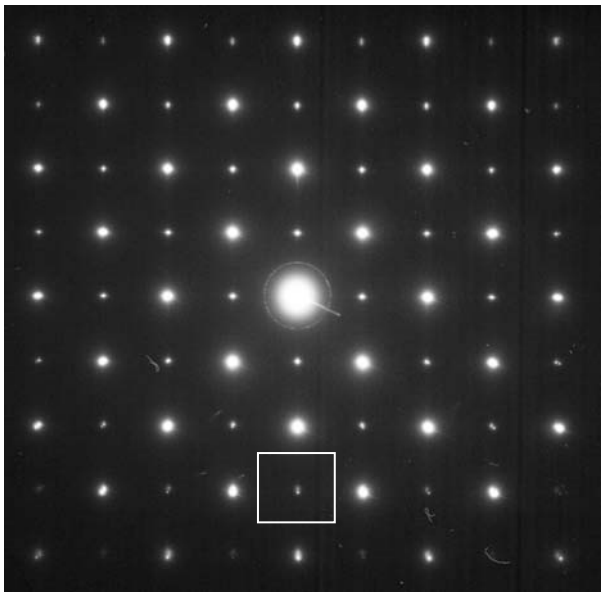


Figure 16 : Diffraction des électrons en sélection d'aire comprenant le superréseau ainsi que le substrat. On observe le dédoublement de taches du au désaccord de maille entre le superréseau et le substrat.

En conclusion, notre étude MET confirme la présence de nombreux défauts micro-structuraux dans ce superréseau et montre que *la densité de ces défauts est plus grande près de l'interface avec le substrat*. La visualisation d'une bicouche est en accord avec les épaisseurs des couches STO (23 mailles unitaires) et BTO (18 mailles unitaires) trouvées par l'analyse DRX. *L'interface entre le substrat (STO) et la première couche (STO) du superréseau n'est pas abrupte. Les interfaces entre les couches STO et BTO sont également diffuses.* Des zones de contraintes sont créées à l'interface avec le substrat et relaxent dans l'épaisseur de la multicouche.

2.1.4 Analyse EELS

Cette analyse chimique par perte d'énergie des électrons a été réalisée sur nos échantillons au LEMMA (CEA Grenoble) par Pascale Bayle-Guillemaud en utilisant un microscope JEM 3010.

La figure 17 présente deux images réalisées a) au seuil $M_{4,5}$ du baryum et b) au seuil L_3 du strontium montrant l'alternance de deux couches, riche et pauvre en Ba et Sr respectivement. La visualisation de l'empilement est plus nette au seuil $M_{4,5}$ du baryum qu'au seuil L_3 du strontium, ceci est lié à la mesure même (le seuil L_3 du strontium ayant une intensité très faible, l'extraction du fond est plus délicate) et ne permet pas de conclure quantitativement sur la modulation chimique du superréseau. Ces images montrent déjà la très bonne régularité de la modulation chimique et la progressivité des interfaces.

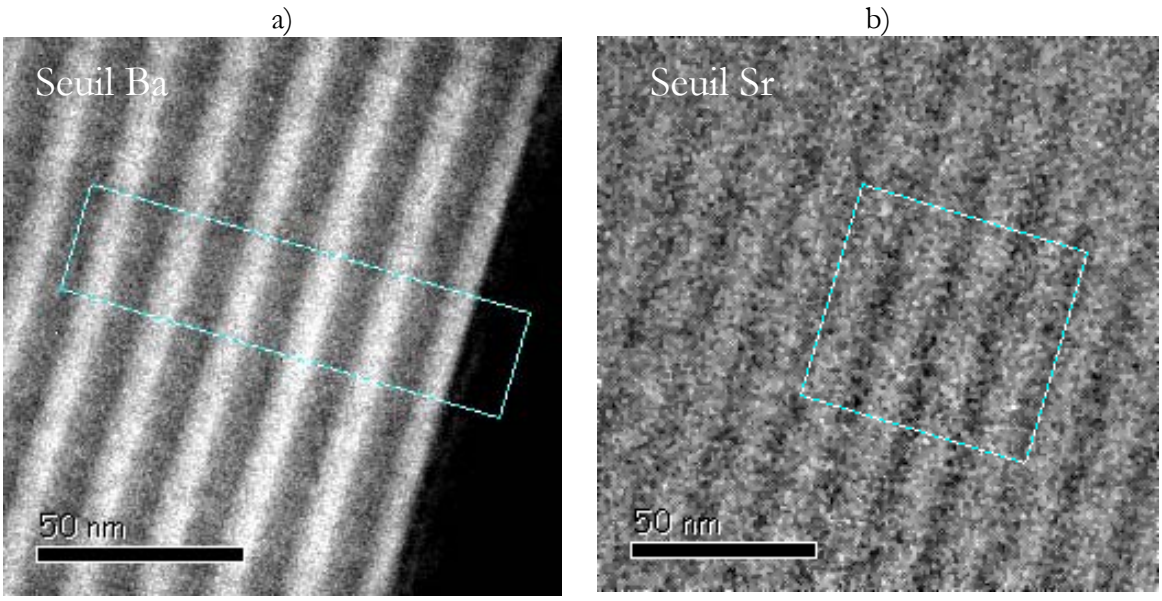


Figure 17 : Images chimiques par perte d'énergie des électrons a) au seuil $M_{4,5}$ du baryum, b) au seuil L_3 du strontium.

Une analyse quantitative de ces images est présentée sur la figure 18. Le profil de baryum extrait de la figure 17 a) est présenté figure 18 a). Ce profil comporte un fond continu d'environ 40 % sur lequel vient s'ajouter une variation périodique.

La résolution spatiale de la sonde électronique est environ 10 Å. L'épaisseur totale d'une période est 162 Å d'après l'analyse DRX. La précision de la mesure permet de visualiser *l'asymétrie du profil de composition*. Visinoiu et al. ont observé par MET une telle asymétrie morphologique des interfaces STO/BTO et BTO/STO [Visinoiu, 2002]. La figure 18 c) montre le profil en strontium extrait de l'image 17 b). On remarque l'absence de fond continu contrairement au

profil de baryum. La figure 18 b) rappelle le profil de composition chimique déduit des mesures de diffraction des raies *(00l)*. Nous tenons à souligner que le profil chimique obtenu par diffraction des rayons X a été affiné indépendamment et avant de réaliser les profils EELS. On note un très bon accord entre ces deux mesures avec la présence d'un fond de baryum et l'absence de ce fond en strontium.

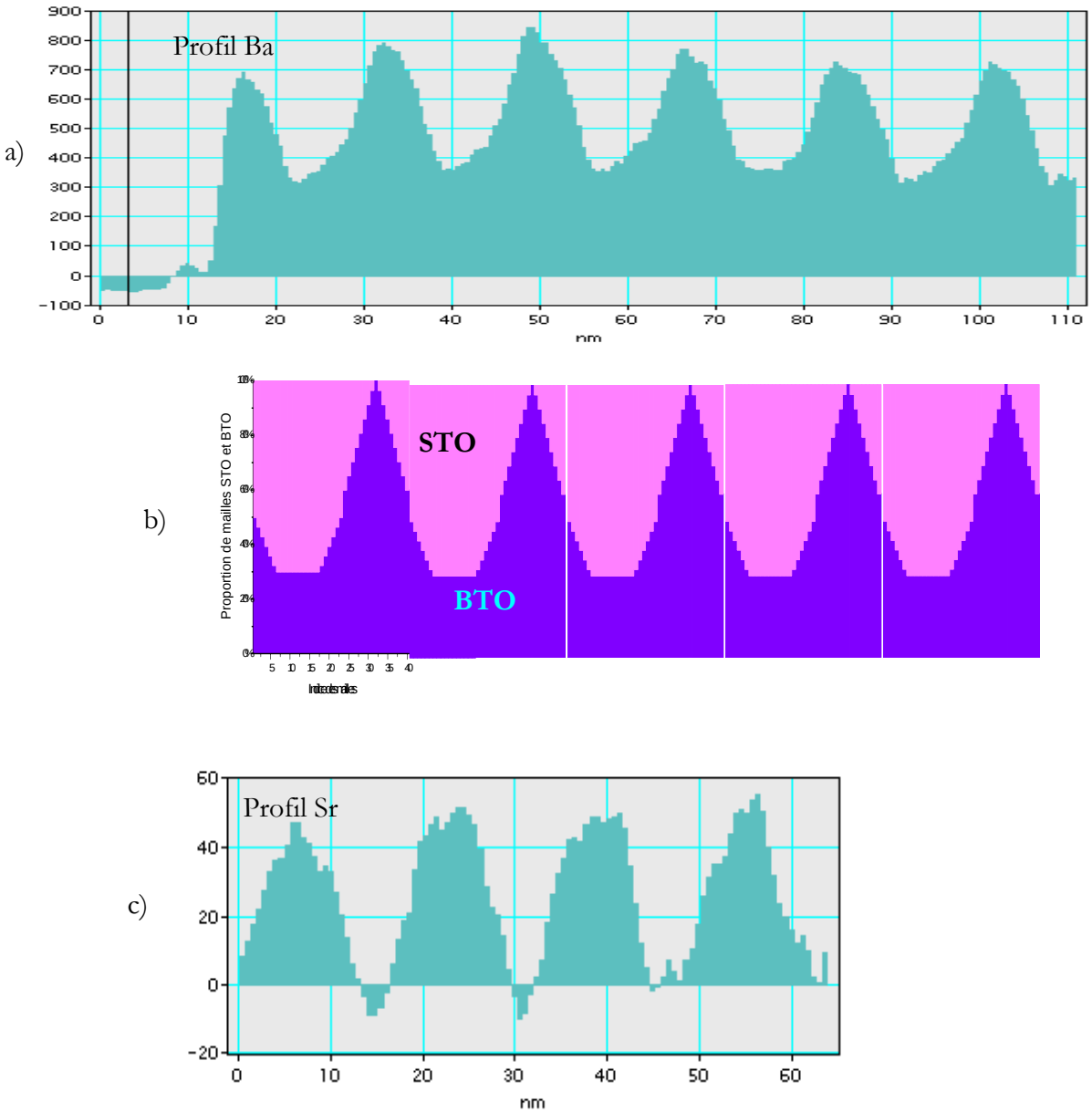


Figure 18: Profils chimiques du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$: a) en atomes de baryum d'après l'analyse EELS, c) en atomes de strontium d'après l'analyse EELS et b) composition chimique déterminée par la diffraction des rayons X (profil de la figure 6 b))

2.1.5 Bilan du superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$

L'analyse par diffraction des rayons X montre *une variation continue et périodique du paramètre de maille selon l'axe de croissance ainsi qu'une variation plus forte de la maille au sein de la couche BTO qu'au sein de la couche STO*. La variation des paramètres de maille du superréseau est plus importante suivant l'axe de croissance que dans le plan de croissance. Cette analyse montre également une *forte interdiffusion aux interfaces* et la présence de titanate de baryum dans l'ensemble du superréseau. Une forte corrélation existe entre les paramètres de maille selon l'axe de croissance et l'interdiffusion. L'analyse par perte d'énergie des électrons confirme l'interdiffusion et montre de plus une *asymétrie chimique des interfaces STO/BTO et BTO/STO*. Les images de microscopie montrent une variation de la qualité structurale du superréseau selon l'axe de croissance avec *une densité de défauts plus forte près de l'interface avec le substrat*.

2.2 Caractérisation du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ sur STO

Ce superréseau est constitué de 15 bicouches STO/BTO dont les épaisseurs nominales sont 80 Å pour les couches STO et 200 Å pour les couches BTO. L'analyse par diffraction des rayons X en géométrie de réflexion symétrique de cet échantillon permet de déterminer les caractéristiques structurales de l'empilement selon l'axe de croissance. Une étude des cartographies *(303)* et *(033)* dans le repère du substrat a été menée afin de déterminer les distributions de paramètres de maille dans le plan de croissance.

2.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

Les diagrammes de diffraction des raies *(00l)* mesurés et modélisés du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ à 16,000 keV pour les ordres 1 à 8 sont présentés sur la figure 19. Les profils de paramètre de maille et de composition selon l'axe de croissance correspondant à cette modélisation sont reportés sur la figure 20. Bien que ces deux profils aient été affinés indépendamment l'un de l'autre, on note une forte similitude entre les courbes 20 a) et 20 b), ce qui était déjà le cas entre les courbes des figures 6 a) et 6 b). Ceci tend à montrer que la contrainte suit la mise en ordre chimique.

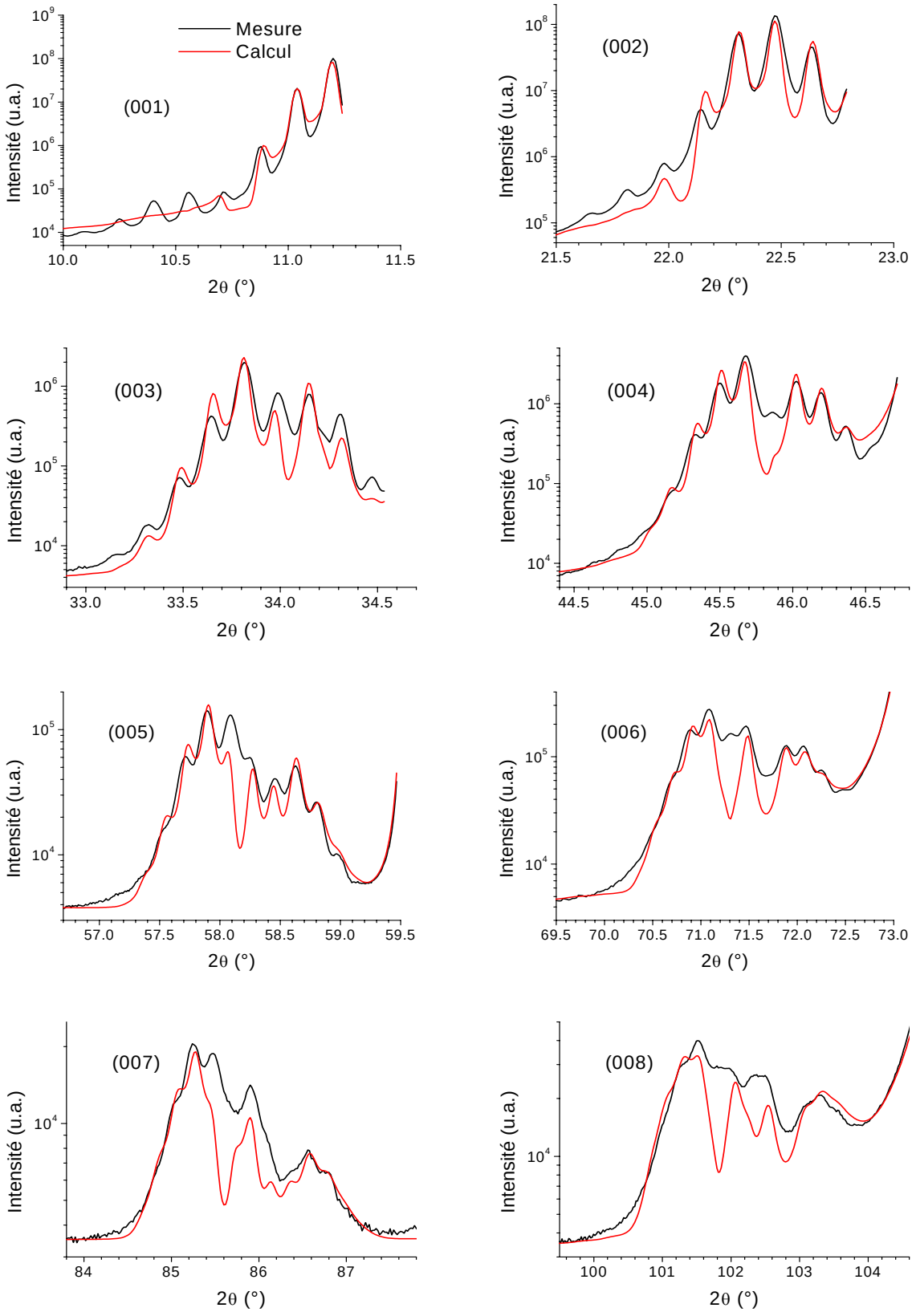


Figure 19 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ à 16,000 keV.

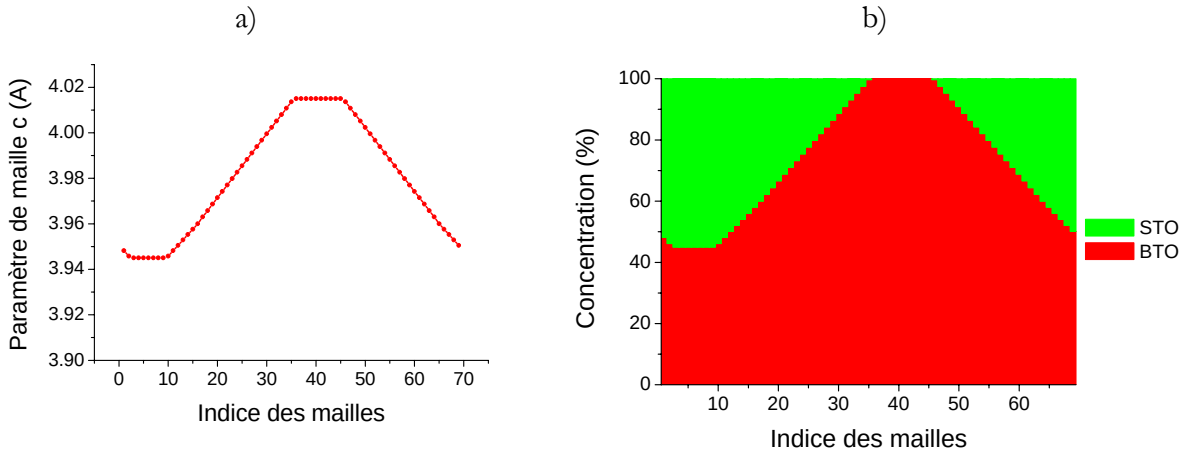


Figure 20 : Profils a) de paramètre de maille et b) de composition selon l'axe de croissance correspondant à la modélisation des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$ pour les ordres 1 à 8.

La période du superréseau déterminée par l'espacement des pics satellites dans les diagrammes de diffraction *(00l)* est (275 ± 1) Å pour une période nominale de 280 Å. La couche STO (resp. BTO) est définie comme l'ensemble des plans atomiques comportant plus de 50 % de maille STO (resp. BTO). Avec cette définition et selon la figure 20 b), les épaisseurs des couches STO et BTO sont respectivement 43 Å et 231 Å. La diffusion des atomes de baryum est donc très forte ; leur proportion dans l'ensemble du superréseau est 74 %, ce qui reste proche de la proportion nominale (71 %). Les rugosités discrètes σ_{na} et σ_{nb} des couches sont importantes : 9 Å pour STO et 12 Å pour BTO. Les paramètres principaux de l'affinement sont rapportés dans la figure 21.

$(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif-fusion
Couche 1 : STO	43±9 Å	1/3 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,945 Å	+ 1,0 %	45 %
			moy	3,946 Å	+ 1,0 %	46 %
			max	3,948 Å	+ 1,1 %	48 %
Couche 2 : BTO	231±12 Å		min	3,951 Å	- 2,1 %	0,0 %
			moy	3,987 Å	- 1,2 %	21 %
			max	4,015 Å	- 0,5 %	50 %

Figure 21 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

2.2.2 Analyse des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*

Les figures 22 a) et b) représentent des cartographies de l'espace réciproque autour des raies *(303)* et *(033)* dans le repère du substrat. La figure 22 a) (resp. b)) montre des pics satellites alignés sur une même valeur de *h* (resp. *k*), et décalés par rapport au pic du substrat. Les coupes de ces cartographies sur le pic satellite principal selon *l* (figure 22 c)) sont très proches, de même que les coupes de ces cartographies sur le pic satellite principal selon *h* et *k*. Le décalage entre les deux courbes selon *h* et *k* (figure 22 d)), n'est pas significatif devant la précision de la mesure, on peut donc considérer que le paramètre de maille moyen du superréseau selon *a* et selon *b* vaut 3,984 Å avec une dispersion similaire selon *a* et *b* (0,033 Å). Le paramètre de maille d'une solution solide de composition équivalente à celle de ce superréseau serait 3,968 Å (valeur plus proche de

BTO massif), ce qui laisse penser que la contrainte dans ce superréseau n'est pas seulement chimique. Le désaccord de maille couche/substrat est 2,0 % selon *a* et *b*.

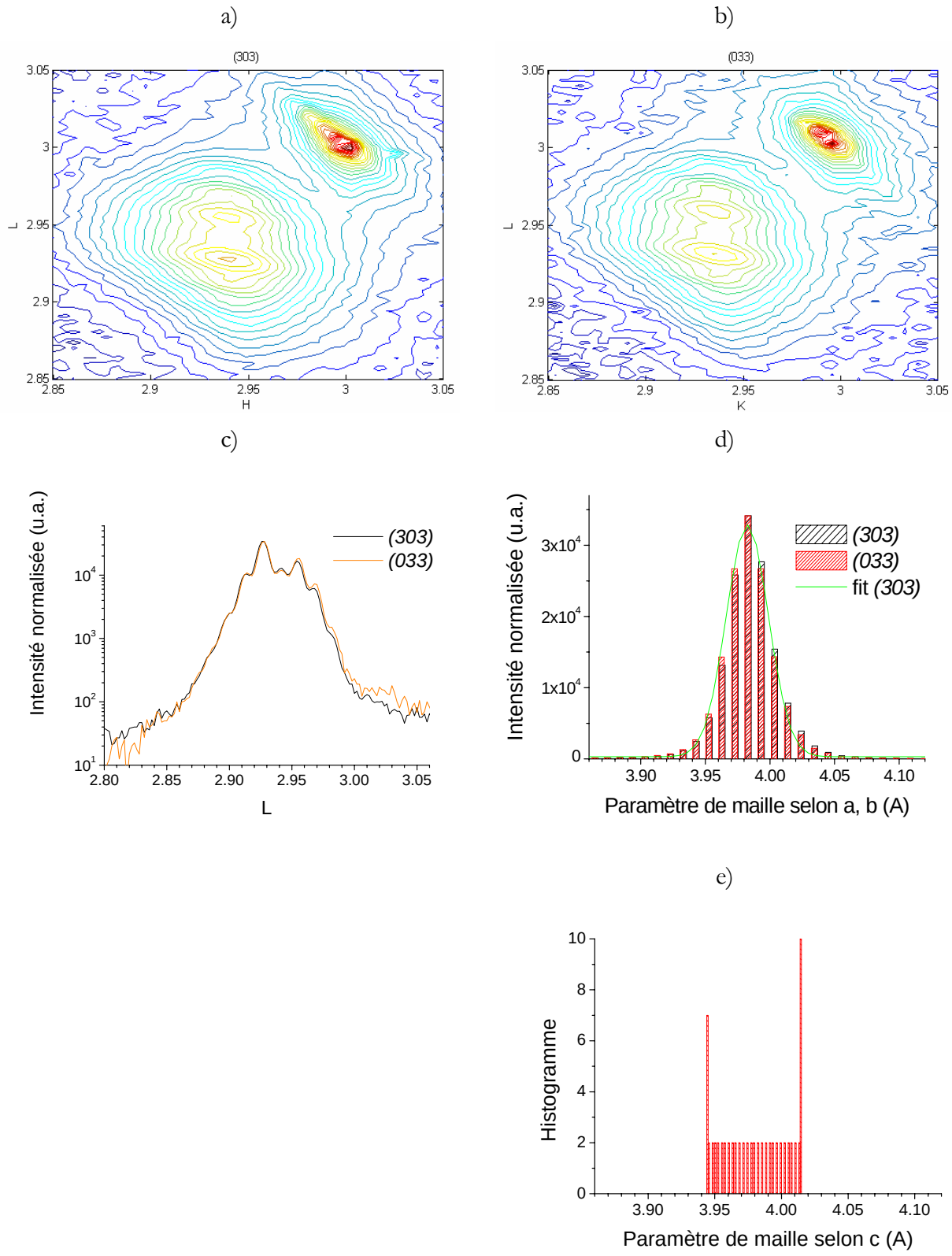


Figure 22 : Superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$: a) cartographie *hl* autour de la raie *(303)*, b) cartographie *kl* autour de la raie *(033)*, c) profils extraits en *l* et d) profils déduits en *a* et *b* sur le pic principal du superréseau et e) histogramme de paramètre de maille selon c d'après la figure 20 a).

La figure 22 e) présente l'histogramme de paramètre de maille selon c d'après le profil de d_{hkl} de la figure 20 a). Le paramètre de maille moyen selon c vaut 3,981 Å et sa dispersion est 0,070 Å. Les valeurs moyennes et dispersion des paramètres de mailles sont reportées dans la figure 23. La différence entre les valeurs de *a* et *b* n'est pas significative et indique que la multicouche a une symétrie apparente quadratique.

$(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
centre	3,983±0,001	3,985±0,001	3,981±0,001
FWHM (a,b) ou variation (c)	0,039±0,001	0,039±0,001	0,070±0,001

Figure 23 : Paramètres de maille du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

2.2.3 Mesures électriques

Sur cet échantillon, des plots ont été évaporés afin d'effectuer des mesures électriques. La figure 24 a) représente la capacité en fonction de la tension appliquée. La figure 24 b) montre la dépendance en fréquence de la permittivité relative de cet échantillon. Pour une fréquence de 10 kHz, la permittivité relative est d'environ 390. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par Tabata et al. [Tabata, 1994] pour un superréseau (STO 100 Å /BTO 100 Å)$_{10}$ ($\varepsilon_r = 450$).

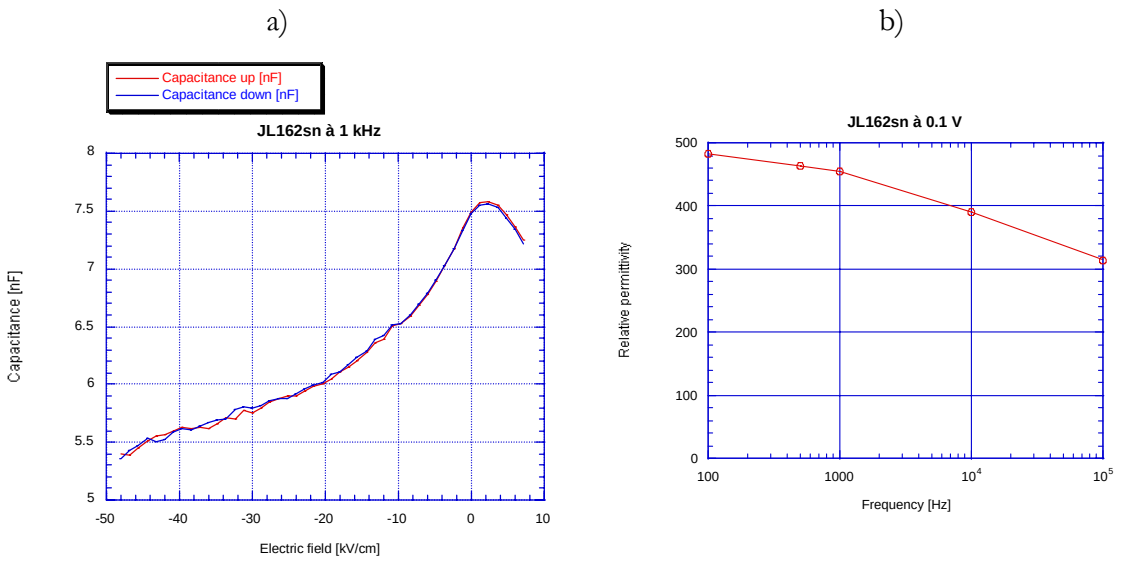


Figure 24 : a) Capacité en fonction du champ électrique appliqué (f = 1 kHz). b) Dépendance en fréquence de la permittivité relative du superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

La figure 25 montre la courbe de polarisation du superréseau en fonction de la tension appliquée. On n'observe pas d'effet ferroélectrique à température ambiante.

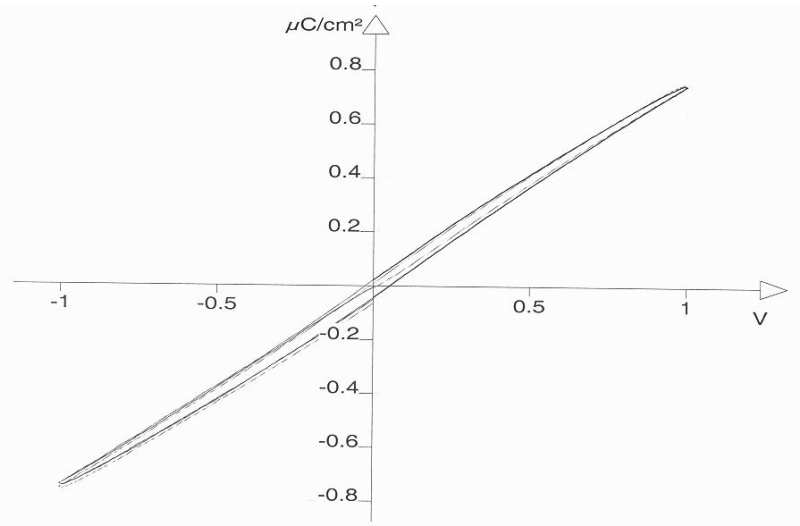


Figure 25 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour le superréseau $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

Des mesures sur les autres échantillons comportant des épaisseurs différentes sont nécessaires pour en tirer des informations sur l'influence des contraintes dans les superréseaux déposés par MOCVD.

2.3 Caractérisation du superréseau $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ sur STO

Les diagrammes de diffraction des raies *(00l)* mesurés et modélisés du superréseau $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ à 16,000 keV pour les ordres 1 à 8 sont présentés sur la figure 26. Les profils de paramètre de maille et de composition selon l'axe de croissance correspondant à cette modélisation sont reportés sur la figure 27.

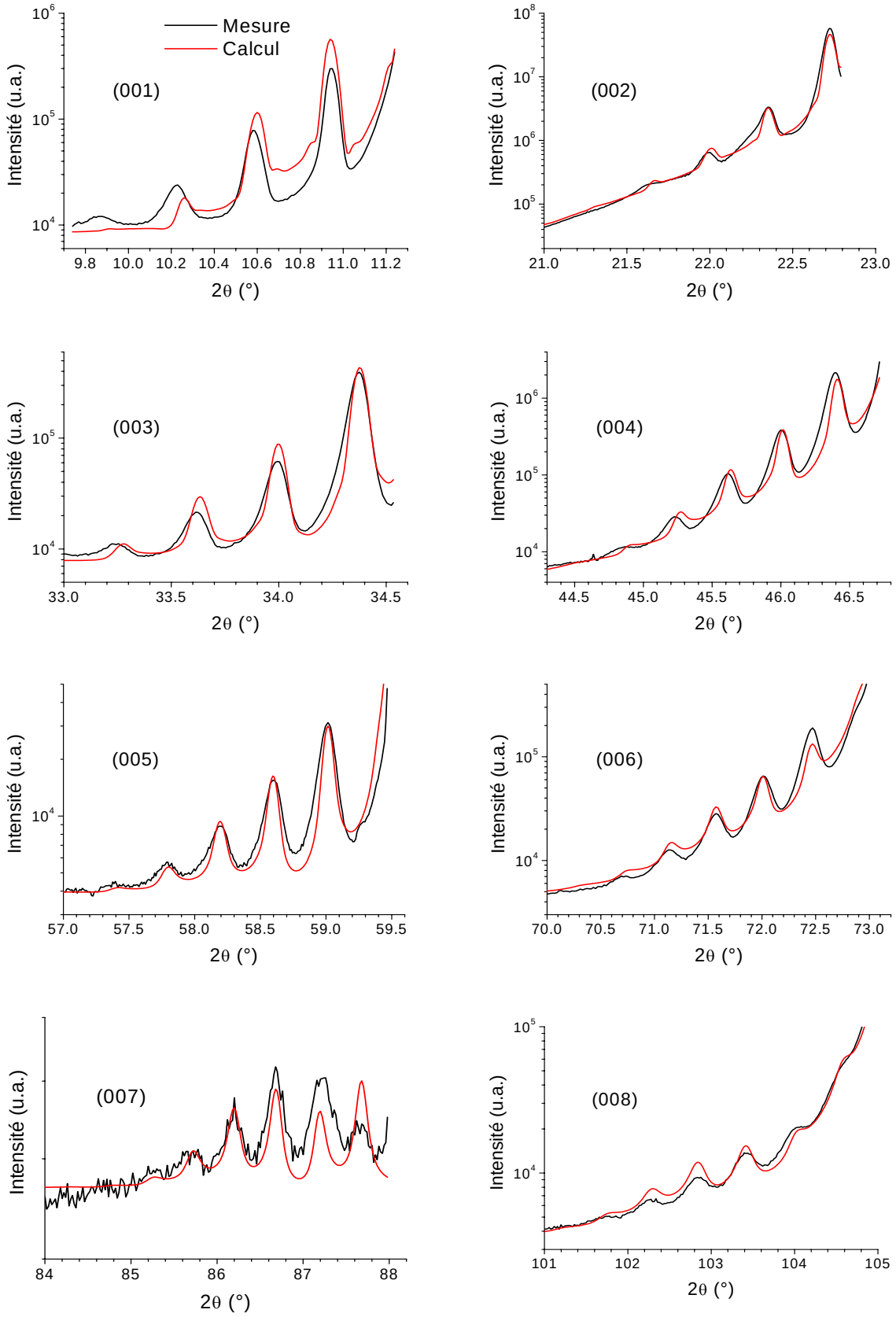


Figure 26 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ à 16,000 keV.

La période du superréseau déterminée par l'espacement des pics satellites dans les diagrammes de diffraction est en bon accord avec la période nominale (respectivement (122 ± 1) Å et 125 Å). Les bicouches diffractent de manière cohérente sur 1/3 de l'épaisseur totale du superréseau. Le paramètre de maille selon l'axe de croissance des couches STO est en moyenne dilaté de 0,4 %, tandis que celui de la couche BTO est en moyenne compressé de - 1,8 % (figure 28). Les rugosités discrètes des couches sont relativement faibles : 4 Å pour la couche STO d'épaisseur 78 Å et 2 Å pour la couche BTO d'épaisseur 44 Å. On note encore une grande interdiffusion des atomes Sr et Ba. Près de 30 % d'atomes Ba sont présents au cœur de la couche STO de 20 mailles et près de 40 % d'atomes Sr sont présents au cœur de la couche BTO de 11 mailles (figure 27 b)).

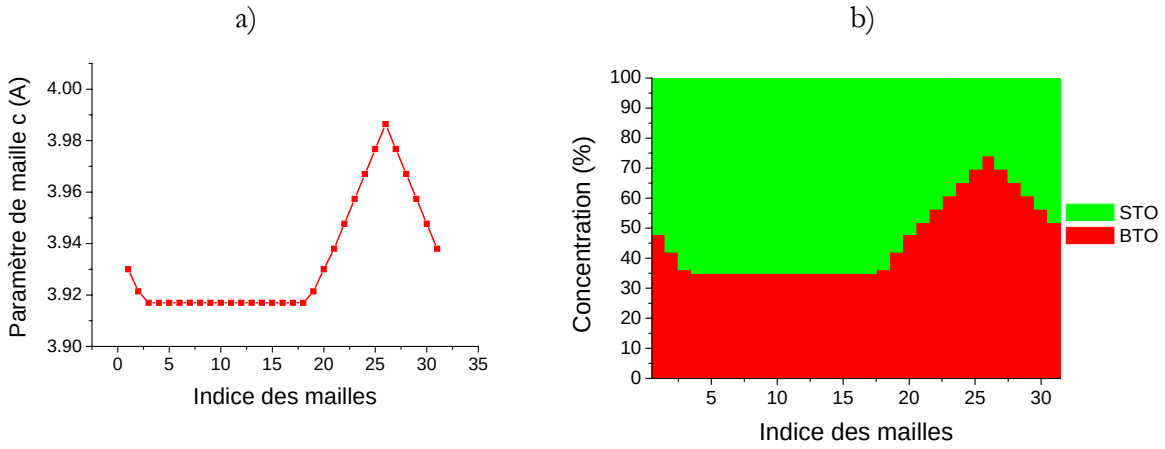


Figure 27 : Profils de a) paramètre de maille et de b) composition selon l'axe de croissance correspondant à la modélisation des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$ pour les ordres 1 à 8.

$(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif-fusion
Couche 1 : STO	78±4 Å	tiers de son épaisseur totale	min	3,917 Å	+ 0,3 %	35 %
			moy	3,919 Å	+ 0,4 %	37 %
			max	3,930 Å	+ 0,6 %	48 %
Couche 2 : BTO	44±2 Å		min	3,938 Å	- 2,4 %	26 %
			moy	3,960 Å	- 1,8 %	38 %
			max	3,986 Å	- 1,2 %	48 %

Figure 28 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, $l = 1$ à 8 du superréseau $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$.

Nous tenons à insister sur le fait que les profils de paramètre de maille et d'interdiffusion sont affinés séparément, et que le fait d'obtenir un plateau pour la couche STO dans les deux cas conforte la pertinence de la corrélation de ces deux paramètres.

2.4 Discussion des profils de paramètre de maille et de composition selon c

Les superréseaux $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$, $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$, et $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$, présentent des signatures de diffraction X très différentes dûes non seulement à la différence des rapports des épaisseurs mais également à des interdiffusions et à des contraintes différentes. La relaxation de ces paramètres mène à une déformation du réseau observée dans tous les cas. Plus la couche BTO est épaisse, plus son paramètre de maille moyen selon *c* tend vers la valeur du paramètre

c_{BTO}^{massif} du massif (4,034 Å) tout en restant inférieur à cette valeur. On peut noter qu'un film mince BTO déposé sur un substrat STO possède un paramètre de maille selon *c* supérieur à la valeur c_{BTO}^{massif} (4,107 Å pour 200 Å [Fujimoto, 2002]). Cette différence est probablement due au fait que la couche mince BTO s'accorde avec le substrat STO dans le plan (compression) et se dilate selon l'axe de croissance. Les superréseaux s'accordent eux moins bien avec le substrat (désaccord de maille allant jusqu'à 2,0 %).

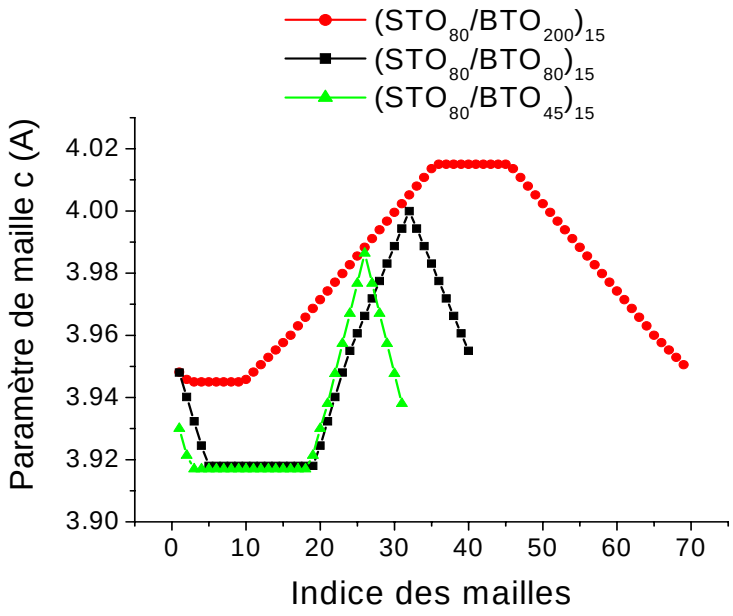


Figure 29 : Comparaison des profils de paramètre de maille des superréseaux $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$, $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$, et $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

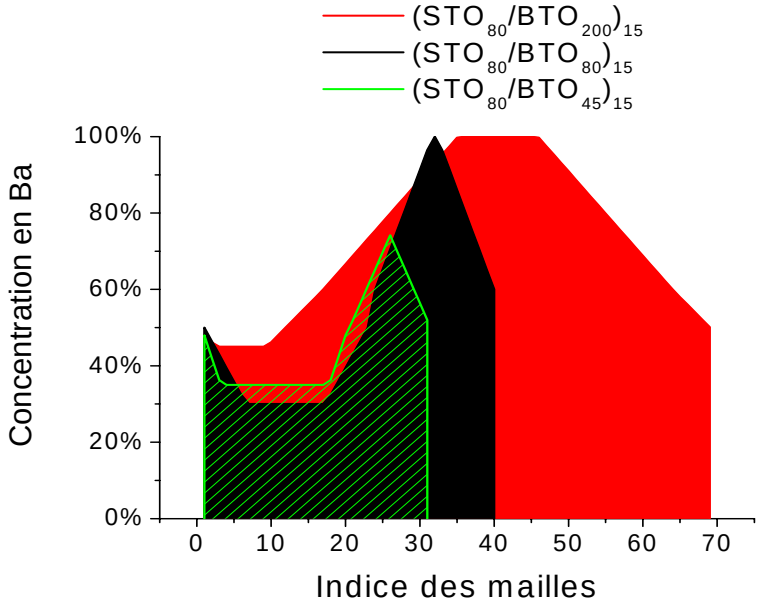


Figure 30 : Comparaison de l'interdiffusion dans les superréseaux $(STO_{80}/BTO_{45})_{15}$, $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$, et $(STO_{80}/BTO_{200})_{15}$.

On remarque dans tous les cas *une forte diffusion des atomes de baryum* qui sont présents dans l'ensemble de la multicouche (figure 30). *Un plateau de paramètre de maille et d'interdiffusion est présent dans la couche STO pour les trois échantillons*. Seul le superréseau ayant une épaisseur BTO nominale de 200 Å possède une couche BTO avec une zone de BTO pure à cœur et un paramètre de maille proche de celui de BTO massif.

3 EFFETS DU SUBSTRAT

Nous comparons maintenant le superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ déposé sur un substrat STO au superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ déposé sur un substrat $LaAlO_3$ (LAO).

3.1 Caractérisation du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO

3.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

Nous avons détaillé l'affinement des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ dans le chapitre III paragraphe 4. Pour cette comparaison nous présentons sur la figure 31 les résultats de cet affinement pour les diagrammes de diffraction des raies *(00l)* mesurés et modélisés à 16,092 keV pour les ordres 1 à 8. Les profils de paramètre de maille et de composition selon l'axe de croissance correspondant à cette modélisation sont reportés sur la figure 32.

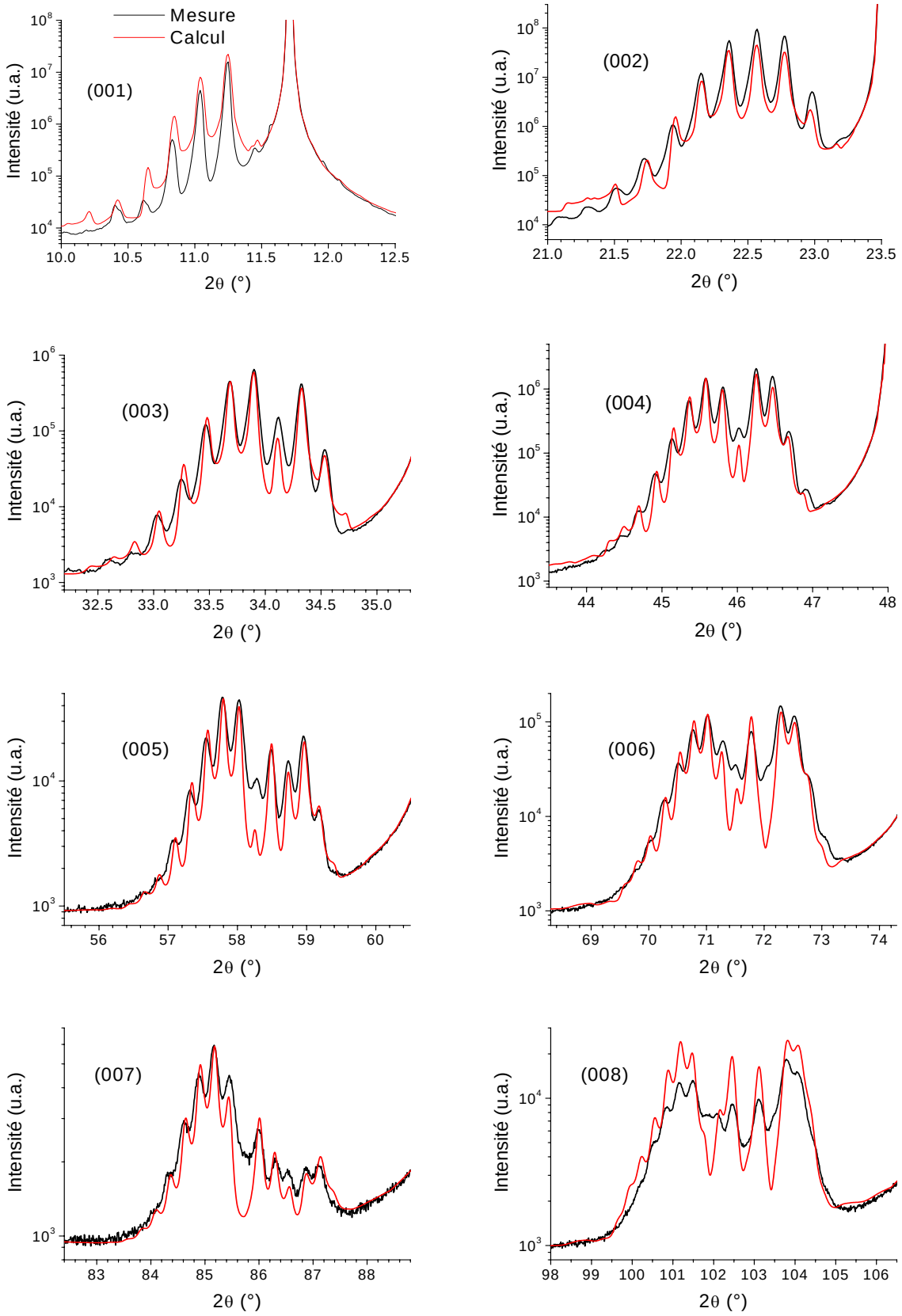


Figure 31 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO à 16,092 keV.

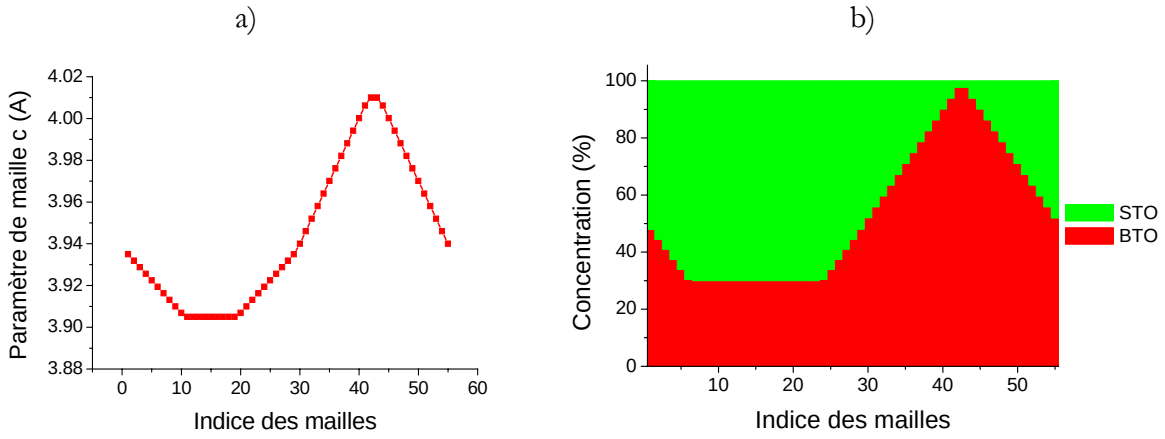


Figure 32 : Profils a) de paramètre de maille et b) de composition selon l'axe de croissance correspondant à la modélisation des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO pour les ordres 1 à 8.

On peut noter que, pour cet échantillon, les affinements des diagrammes mènent à des profils légèrement différents en paramètre de maille et en composition. En effet, dans la couche STO, le plateau de composition est plus étendu que celui de paramètre de maille.

Comme pour les superréseaux déposés sur STO, ce superréseau déposé sur LAO comporte des couches STO moins contraintes que les couches BTO puisqu'en moyenne les couches STO sont dilatées de + 0,3 %, et les couches BTO compressées de - 1,4 % selon l'axe de croissance (figure 33).

$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : STO	114±5 Å	760 Å soit environ1/4 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,905 Å	+ 0,0 %	30 %
			moy	3,916 Å	+ 0,3 %	34 %
			max	3,935 Å	+ 0,8 %	48 %
Couche 2 : BTO	103±4 Å		min	3,940 Å	- 2,3 %	23 %
			moy	3,976 Å	- 1,4 %	25 %
			max	4,010 Å	- 0,6 %	48 %

Figure 33 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, $l = 1$ à 8 du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$.

3.1.2 Analyse par réflectivité

La figure 34 présente les diagrammes de réflectivité mesuré et calculé à 8,870 keV pour l'échantillon $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$. Le diagramme calculé a été décalé en intensité sur la figure 34 a) pour plus de clarté. La figure 34 b) montre l'adéquation entre les diagrammes mesurés et calculés près de l'angle critique. On peut voir sur la figure 34 c) un détail de la position des pics de Bragg ainsi que le nombre de franges de Kiessing (13).

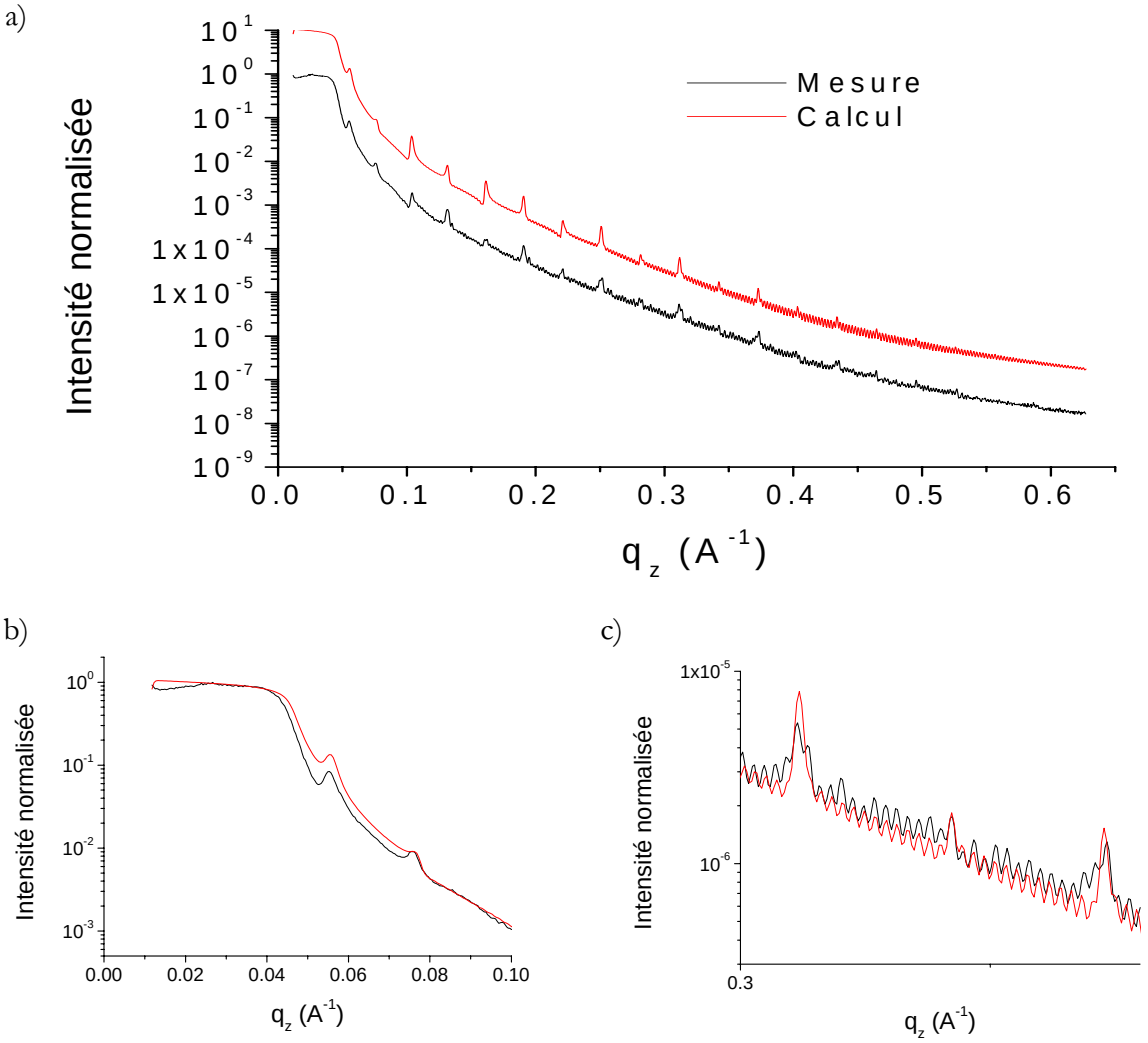


Figure 34 : Diagrammes de réflectivité mesuré (trait noir) et calculé (trait rouge) à 8,870 keV pour le superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$. La courbe calculée a été décalée en intensité pour plus de clarté sur le graphique du haut. Les graphiques en bas montrent des agrandissements : à gauche, l'angle critique, à droite, les pics de Bragg et franges de Kiessig.

L'affinement a été réalisé avec le programme Reflect10 [Vignaud, 2000] et ses paramètres sont présentés dans la figure 35. Nous nous sommes limités à un faible nombre de couches différentes, de l'interface avec le substrat à la surface libre, car pour des modèles plus complexes, l'unicité de la solution n'était pas évidente.

	q_c (Å^{-1})	rugosité (Å)	absorption (10^{-7})	épaisseur (Å)
substrat	0,0493	1,4	14	
couche 1	0,0454	7	7,1	111
couche 2	0,0468	6	10,6	93
caplayer 1	0,0454	6,5	7,1	111
caplayer 2	0,0468	4,5	10,6	93
caplayer 3	0,0280	20	5	20

Figure 35 : Paramètre de l'affinement du diagramme de réflectivité de la figure 34 du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$.

Les normes des vecteurs de diffusion critiques des composés STO, BTO et LAO sont respectivement 0,0446 Å^{-1}, 0,0473 Å^{-1} et 0,0493 Å^{-1}. *Les valeurs de q_c imposées dans cet affinement sont proches de l'interdiffusion mesurée aux grands angles* : la couche 1 comporte 70 % de STO et 30 % de BTO et la couche 2 comporte 80 % de BTO et 20 % de STO. La figure 36 compare cet affinement (en rouge) avec un affinement comportant des couches pures de STO et BTO (en bleu). Le contraste chimique, trop important dans ce dernier cas, génère des pics de Bragg trop intenses dans le diagramme de réflectivité.

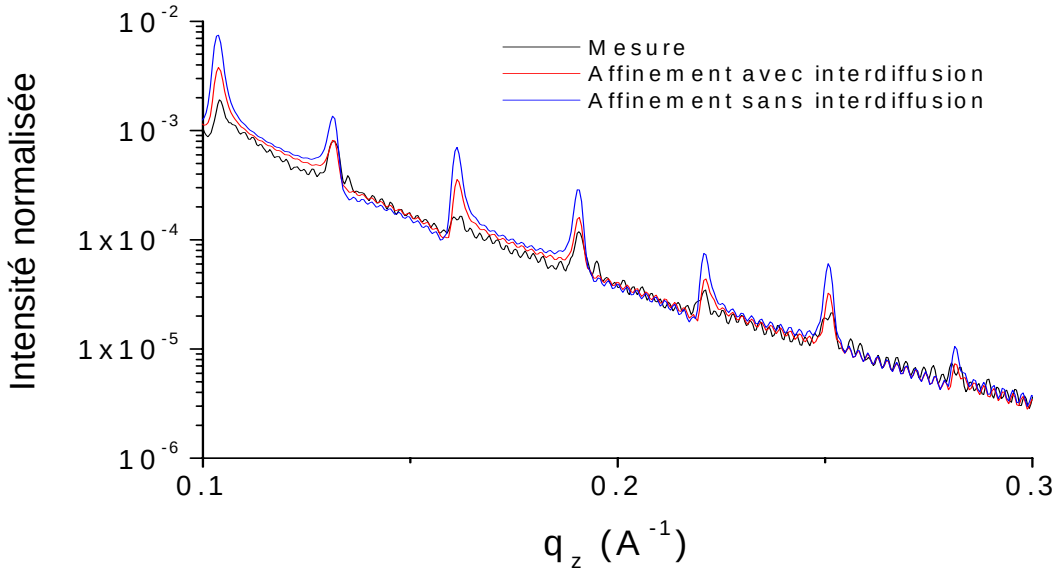


Figure 36 : Comparaison de l'affinement avec interdiffusion (en rouge) à un affinement sans interdiffusion (en bleu) (seules les valeurs des q_c ont été modifiées). Le calcul sans interdiffusion mène a des pics de Bragg trop intenses.

Dans l'affinement final présenté figure 35, les caplayers 1 et 2 représentent la dernière bicouche du superréseau, dont seules les rugosités changent par rapport aux autres bicouches {couche 1+couche 2}. La figure 37 compare l'affinement final ("Affinement 3 caplayers", en rouge) avec un affinement sans les caplayers 1 et 2 ("Affinement 1 caplayer", en bleu) (on a rajouté une bicouche {couche 1+couche 2} pour conserver l'empilement total) et montre *la nécessité d'imposer une rugosité différente pour ces dernières couches* dans l'affinement de ce diagramme.

La figure 37 compare également l'affinement final avec un affinement sans le caplayer 3 ("Affinement 2 caplayers", en vert) et montre l'existence *d'une couche très rugueuse en surface.*

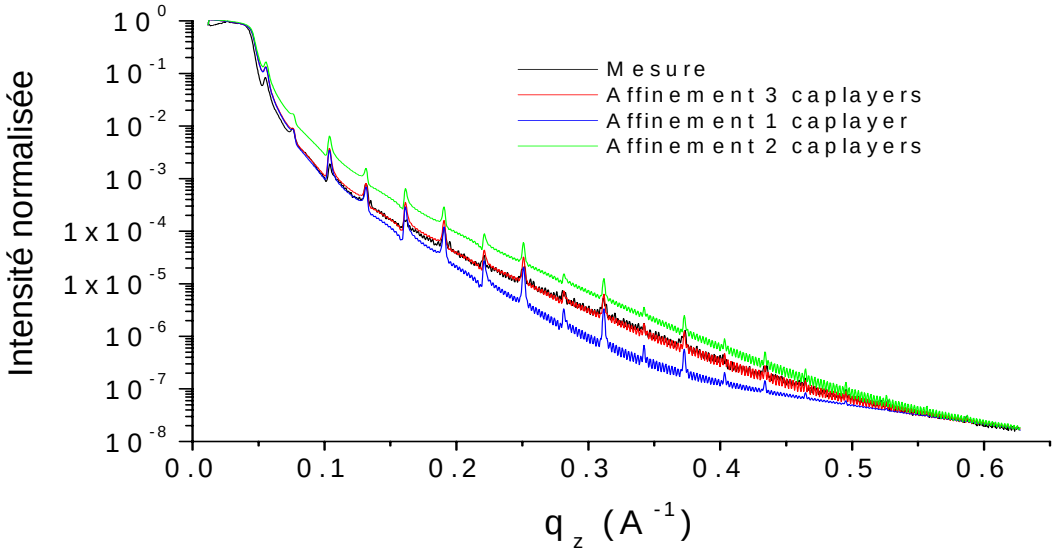


Figure 37 : Diagramme de réflectivité du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$: effets des 3 caplayers.

L'épaisseur des couches est légèrement plus faible que celles trouvées par DRX, ceci peut provenir d'une faible variation de la période dans le plan. En effet les expériences de réflectivité et de diffraction X, faites lors de périodes de mesures différentes, peuvent ne pas sonder exactement la même zone de l'échantillon. La section droite du faisceau a été fortement limitée par des fentes lors des mesures de réflectivité afin de limiter la surface irradiée. La variation de période suivant la zone sondée de la surface de l'échantillon semble corroborée par l'élargissement des raies mesurées en réflectivité.

Le dernier caplayer dont la densité est inférieure de moitié aux autres couches et qui présente une rugosité énorme pourrait signifier *une dernière couche en îlots de 20 Å* à la surface de l'échantillon. La *diminution de la rugosité lorsqu'on s'éloigne du substrat* (représenté sur ces affinement sur la dernière bicouche seulement) est en accord avec les observations faites en MET. L'ajout d'autres couches intermédiaires entre le substrat et la multicouche avec des densités légèrement différentes n'apporte pas d'améliorations significatives.

3.1.3 Analyse des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*

La figure 38 a) montre une cartographie de l'espace réciproque selon *h* et *l* autour de la raie *(303)*. Les pics satellites sont alignés en une même valeur de *h*, et décalés par rapport au pic du substrat. Une coupe selon *h*, resp. *k*, des cartographies (303), resp. (033) montre une parfaite superposition, pour ces raies, des distributions de paramètres de maille selon les axes *a* et *b* (figure 38 b) et e)). Le centre de cette distribution correspond à une symétrie quadratique avec une valeur de paramètre de maille a = (3,957 ±0,001) Å. Par conséquent, le désaccord de maille couche/substrat est 4,4 %. Les contraintes imposées au superréseaux proviennent d'une part du désaccord de maille entre les matériaux STO et BTO à l'état massif de 2,3 % et d'autre part du désaccord de maille avec le substrat qui est de 4,2 % par rapport à la moyenne des paramètres de maille STO et BTO en matériaux massifs ($a = b = 3{,}950$ Å). On remarque que le paramètre de maille adopté par le superréseau dans le plan est très proche de celui de la solution solide correspondante. Le même comportement est observé dans le cas des échantillons déposés sur STO. *La structure dans le plan semble donc peu influencée par la contrainte imposée par le substrat.*

La figure 38 f) rappelle l'histogramme de la variation du paramètre de maille du superréseau selon l'axe *c* déduit du profil de la figure 32, qui apparaît plus large que les variations des paramètres *a* et *b*. Les valeurs de ces variations sont reportées dans la figure 39.

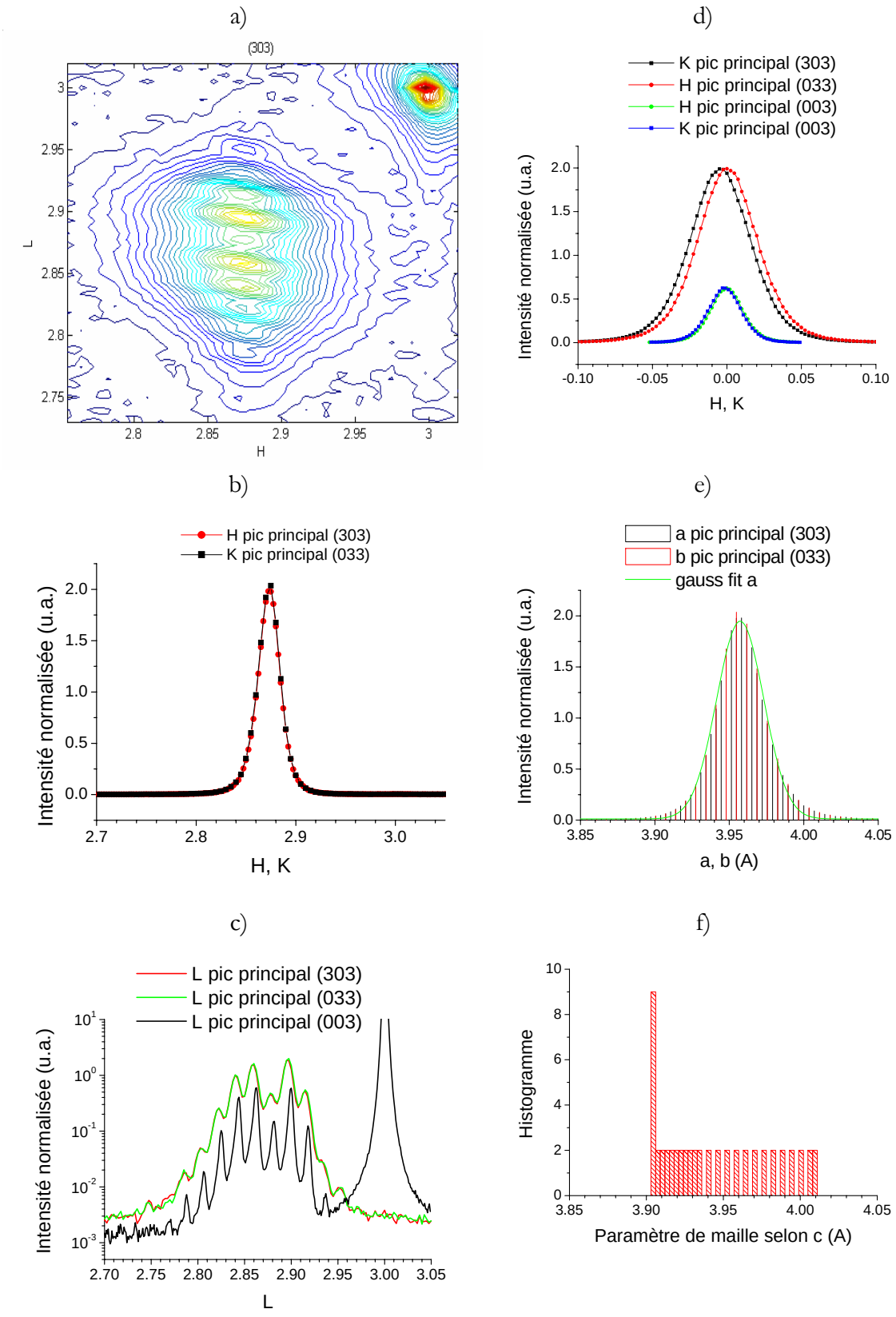


Figure 38: Superréseau ($STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO : a) cartographie *hl* autour de la raie *(303)*, b) profils en *h*, *k* et c) en *l* extraits des cartographies *(303)*, *(033)*, et *(003)* sur le pic principal de la multicouche. d) Profils déduits en *a* et *b* et e) histogramme de paramètre de maille selon c d'après la figure 32 a).

$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
centre	3,957±0,001	3,957±0,001	3,944±0,001
FWHM (a, b) variation (c)	0,037±0,001	0,037±0,001	0,105±0,001

Figure 39 : Paramètres de maille du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$.

3.1.4 Bilan du superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$

L'analyse de diffraction des rayons X par les plans *(00l)* montre la continuité du réseau selon l'axe de croissance ainsi qu'une contrainte deux fois plus importante au sein de la couche BTO que de la couche STO. *Un seul réseau quadratique est observé dans le plan de croissance*. Cette analyse montre également *une forte interdiffusion aux interfaces* et la présence de 20 % de titanate de strontium et de 30 % de titanate de baryum dans l'ensemble du superréseau. La mesure de réflectivité indique une plus forte rugosité près du substrat et confirme l'interdiffusion.

3.2 Discussion des profils de paramètre de maille et de composition selon c

Les écarts entre les valeurs des paramètres de maille moyens a et c des deux superréseaux (S1 et S2) sont très faibles ($a_{S1} - a_{S2} = c_{S1} - c_{S2} = 0{,}002$ Å). On remarque une variation légèrement plus importante des paramètres de maille pour le superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO : la couche BTO de ce superréseau relaxe jusqu'à une valeur de c plus grande que pour le superréseau $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO. Ceci peut être relié au fait que les couches de cet échantillon sont plus épaisses. La couche de STO semble par contre atteindre une valeur plateau selon l'axe c.

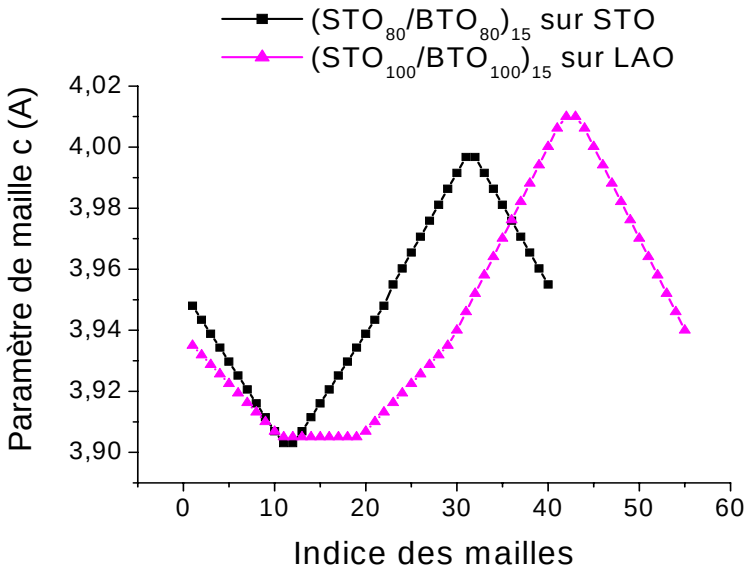


Figure 40 : Comparaison des profils de paramètre de maille des superréseaux $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO et $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)
$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO	centre	3,955±0,001	non mesuré	3,946±0,001
	variation	0,023±0,001	non mesuré	0,082±0,001
$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO	centre	3,957±0,001	3,957±0,001	3,944±0,001
	variation	0,032±0,001	0,032±0,001	0,105±0,001

Figure 41 : Comparaison des paramètres de maille des superréseaux $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ et $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$.

Les profils de composition chimique (figure 40) sont très similaires dans les deux cas : les couches STO présentent un plateau d'interdiffusion d'environ 30 % à cœur et les gradients des couches STO et BTO sont très proches pour les deux superréseaux.

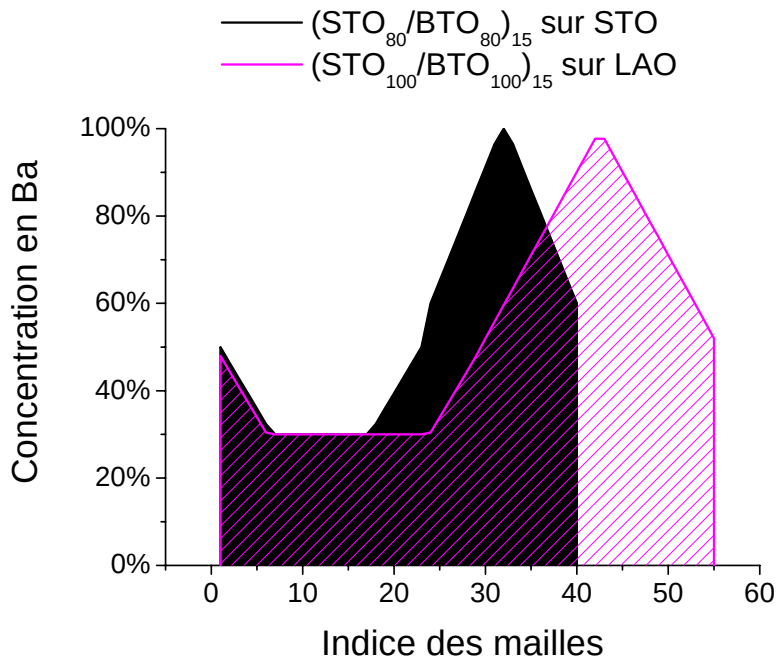


Figure 42 : Comparaison des profils de concentration des superréseaux $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO et $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO.

Quant aux autres défauts pris en compte, ils sont proches également : les rugosités d'interfaces sont similaires et la longueur de cohérence est inférieure de 6 % seulement pour le superréseau déposé sur LAO.

On peut donc en conclure que *malgré un désaccord de maille plus grand et la présence de macles, LAO est un aussi bon substrat que STO pour la qualité structurale des dépôts STO/BTO élaborés par CVD.*

4 EFFETS DE L'ORDRE D'EMPILEMENT

Nous comparons maintenant le superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ déposé sur un substrat LAO au superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ également déposé sur LAO pour lequel l'ordre d'empilement des couches a été inversé.

4.1 Caractérisation du superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO

4.1.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

Pour cet échantillon, deux démarches nous ont mené à des affinements légèrement différents entre lesquels le choix du profil le plus exact n'est pas évident. En partant d'un profil de paramètre de maille abrupt, nous avons obtenu le profil d3 de la figure 43, comportant de forts gradients au cœur des couches et une zone sans variation à l'interface. En supprimant cette zone d'interface on obtient le profil d2. En partant d'une variation de paramètre d nulle nous obtenons le profil d1, comportant de faibles gradients.

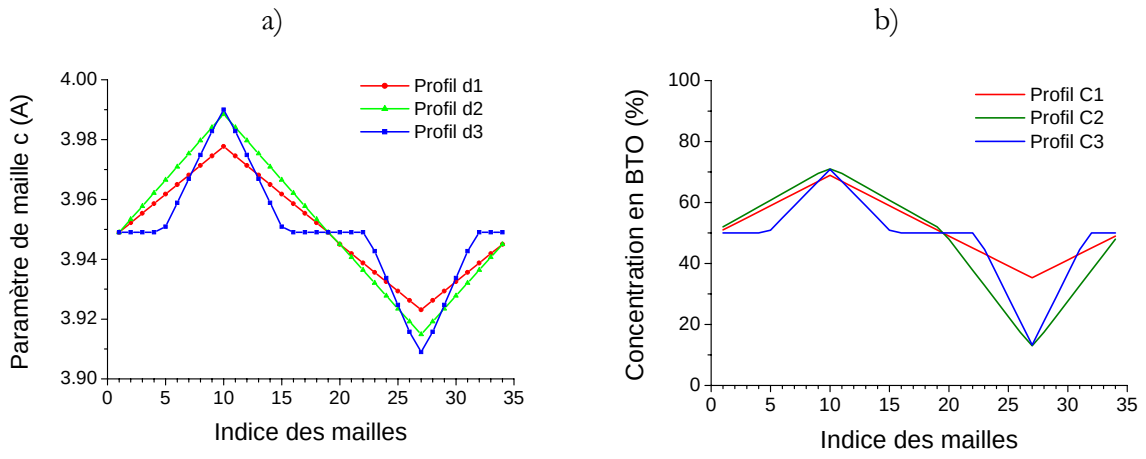


Figure 43 : Hypothèses de profils a) de paramètre de maille et b) de composition selon l'axe de croissance pour le superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$.

La figure 43 présente les différents profils envisagés a) de paramètre de maille (dn) et b) d'interdiffusion (Cn) n= 1 à 3 :

- profils d1 et C1 : faible modulation continue,
- profils d2 et C2 : modulation continue plus forte que d1 ou C1,
- profils d3 et C3 : modulation continue plus forte que d1 ou C1 avec un plateau à l'interface.

Des combinaisons de ces profils mènent à 4 hypothèses :

- {d1,C1} → hypothèse 1,
- {d3,C3} → hypothèse 2,
- {d3,C2} → hypothèse 3,
- {d2,C3} → hypothèse 4.

Les affinements correspondant à ces différentes hypothèses sont présentés sur la figure 44. Nous montrons les raies *(005)* et *(006)* puisque, parmi les raies que nous avons mesurées, elles sont respectivement les plus sensibles à une variation de concentration et à une variation de paramètre de maille selon l'axe de croissance.

On remarque que les diagrammes de diffractions a) et b) correspondant à hypothèse 1 et les diagrammes c) et d) correspondant à l'hypothèse 2 sont différents mais qu'aucun des deux n'est clairement meilleur que l'autre. Le chi (des valeurs en log) de l'hypothèse 2 (0,128) est néanmoins plus faible que celui de l'hypothèse 1 (0,137) mais l'écart entre les deux valeurs n'est pas significatif.

Les figures e) et f) correspondant à l'hypothèse 3 montrent le peu de sensibilité des diagrammes de diffraction *(00l)* de cet échantillon au profil de concentration.

Les figures g) et h) correspondant à l'hypothèse 4 montrent tout de même la sensibilité des diagrammes de diffraction *(00l)* de cet échantillon au profil de paramètre de maille.

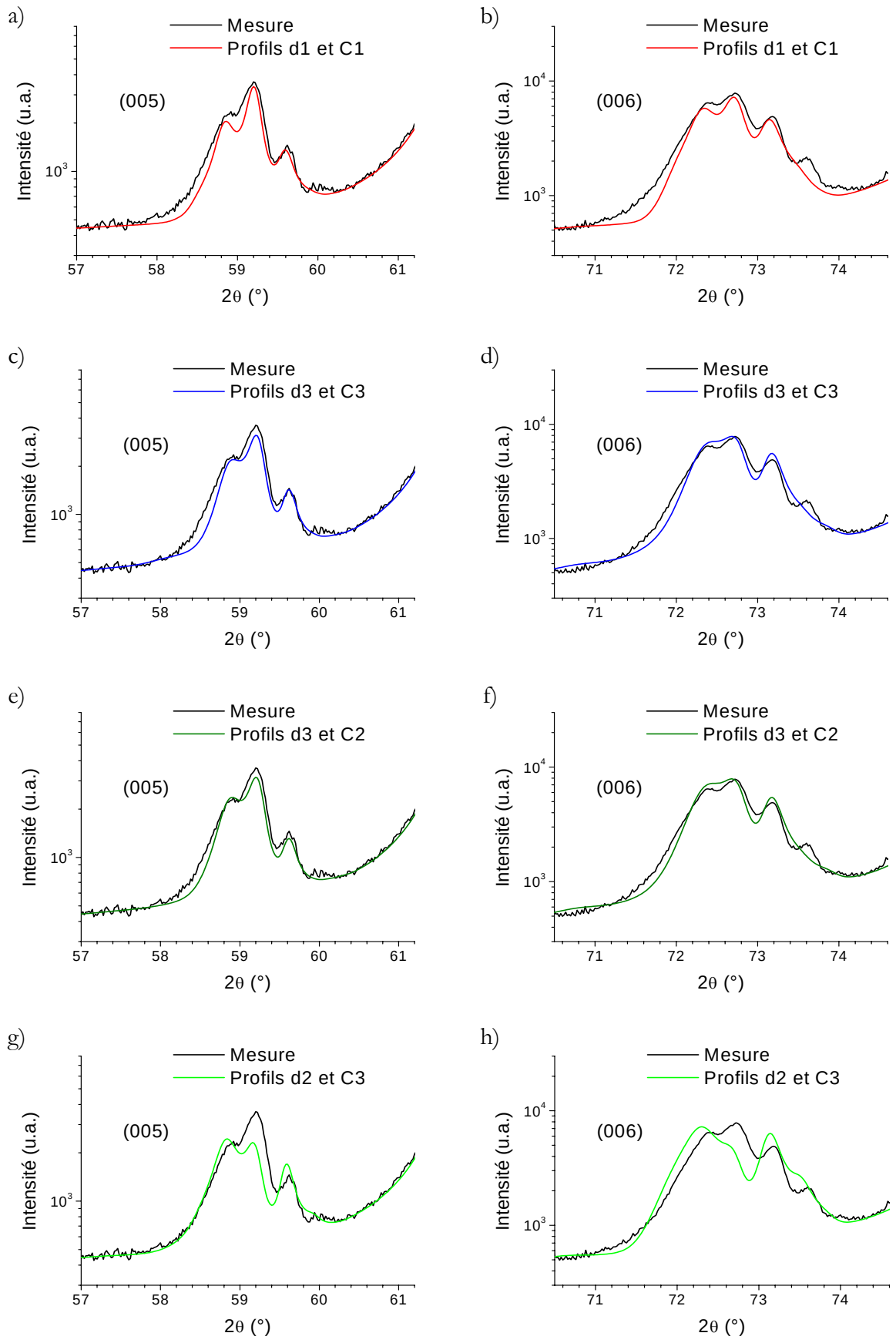


Figure 44 : Effets de différents profils de paramètre de maille et de composition (figure 43).

Les principaux paramètres de l'affinement sont reportés figure 45 pour l'hypothèse 1 et figure 46 pour l'hypothèse 2. Les déformations moyennes selon c des deux sous-réseaux sont les mêmes, en première approximation, pour ces deux hypothèses. Néanmoins un profil de d créneau avec ces déformations est sensiblement moins bon.

$(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : BTO	75±16 Å	à 390 Å soit environ1/5 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,949 Å	- 2,1 %	31 %
			moy	3,963 Å	**- 1,8 %**	40 %
			max	3,978 Å	- 1,4 %	49 %
Couche 2 : STO	59±12 Å		min	3,923 Å	+ 0,5 %	35 %
			moy	3,935 Å	**+ 0,8 %**	43 %
			max	3,945 Å	+ 1,0 %	49 %

Figure 45 : Résultats de l'affinement selon l'**hypothèse 1** des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$.

$(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : BTO	75±16 Å	à 390 Å soit environ1/5 de l'épaisseur totale du superréseau	min	3,949 Å	- 2,1 %	30 %
			moy	3,961 Å	**- 1,8 %**	44 %
			max	3,990 Å	- 1,1 %	50 %
Couche 2 : STO	59±12 Å		min	3,909 Å	+ 0,1 %	13 %
			moy	3,936 Å	**+ 0,8 %**	38 %
			max	3,949 Å	+ 1,1 %	50 %

Figure 46 : Résultats de l'affinement selon l'**hypothèse 2** des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$.

Les variations structurales et chimiques ne peuvent donc pas être déterminées précisément pour cet échantillon. *La faible sensibilité de ces diagrammes de diffraction peut être attribuée à une forte interdiffusion et des rugosités élevées* qui mélangent les informations dans le diagramme mesuré.

On retiendra l'hypothèse 1 pour comparer cet échantillon au superréseau $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO. Les diagrammes de diffraction calculés correspondant à cette hypothèse ainsi que les diagrammes mesurés des raies *(00l)* du superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ à 15,861 keV pour les ordres 1 à 6 sont reportés sur la figure 47 (les ordres 7 et 8 n'ont pas été mesurés faute de temps de faisceau synchrotron).

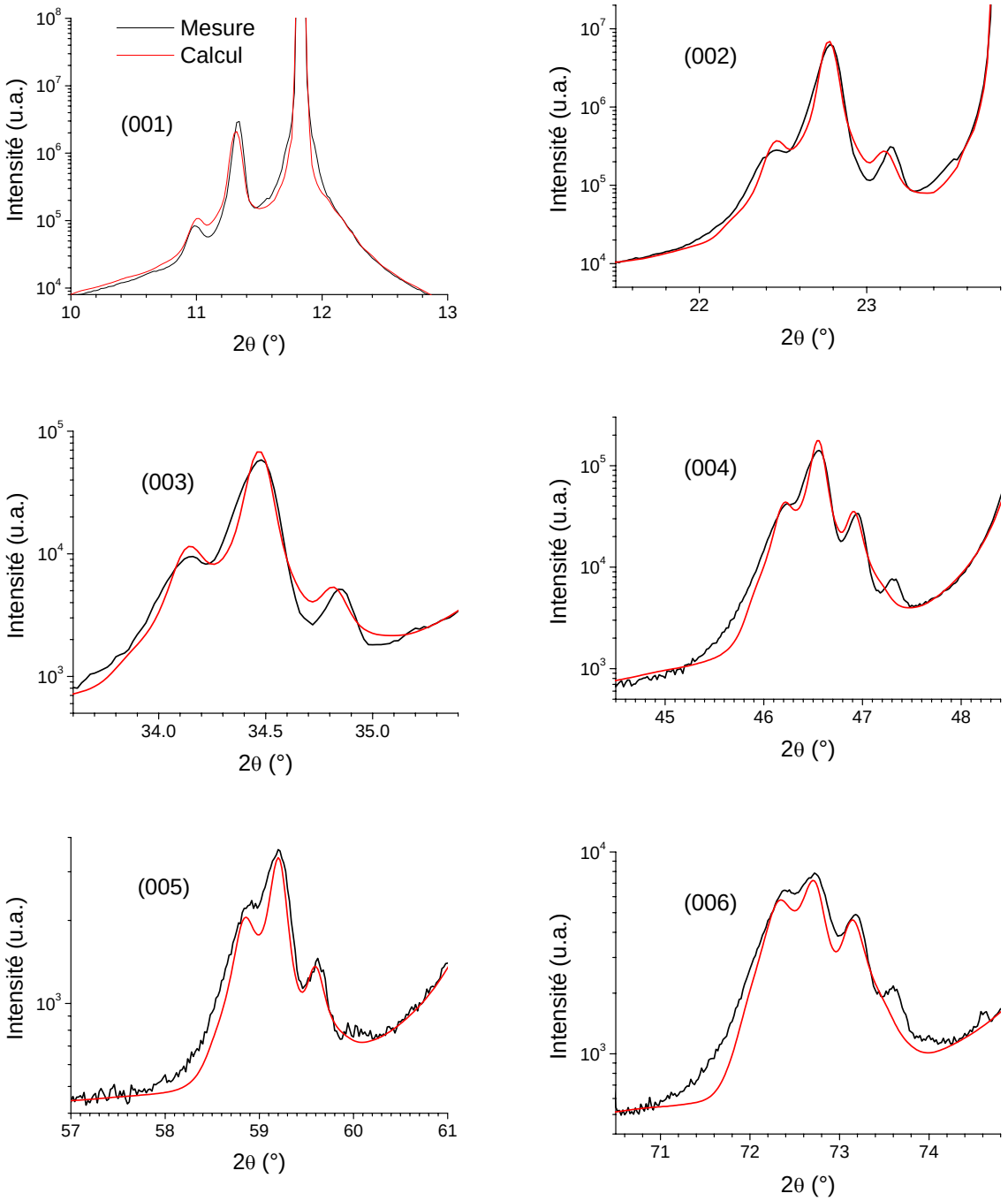


Figure 47 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 6, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO à 15,861 keV correspondant à l'hypothèse 1 de profils de paramètre de maille et de concentration.

4.1.2 Analyse par réflectométrie

La réflectométrie de cet échantillon est présentée sur la figure 48 (en noir). L'absence de pics de Bragg témoigne d'une très faible modulation chimique comme le montrent les courbes calculées avec (en vert) et sans interdiffusion (en rouge). La simulation d'une couche supplémentaire très rugueuse à l'interface avec le substrat (en bleu) est nécessaire pour obtenir la

décroissance de la courbe mesurée. La quasi absence d'oscillation semble indiquer que les dernières couches en surface sont très irrégulières.

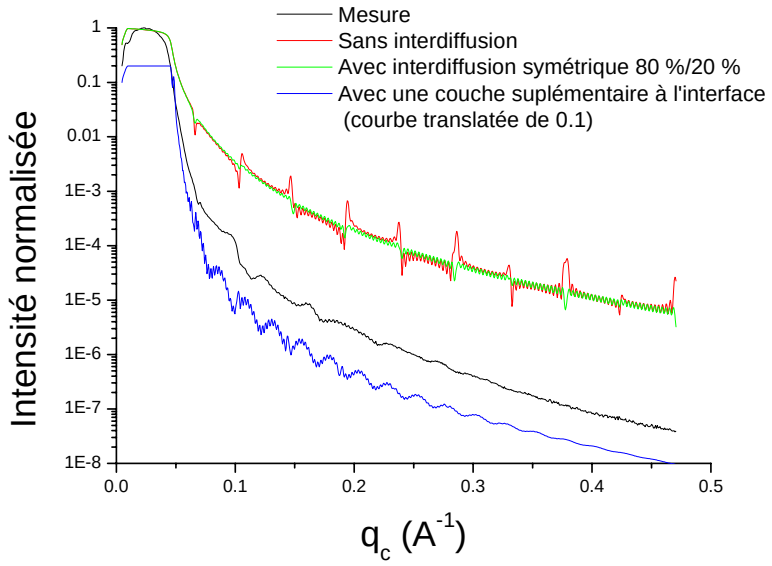


Figure 48 : Réflectivité des rayons X pour le superréseau $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$.

4.2 Discussion des profils de paramètre de maille et de composition selon c

Le premier résultat de cette étude est que le dépôt BTO/STO est moins bien cristallisé que le dépôt STO/BTO. La deuxième information concerne la limite de la méthode pour des échantillons mal cristallisés ou fortement interdiffusés : tant par les mesures de diffraction que par réflectométrie, la mesure d'un diagramme pauvre nous limite dans la précision de nos simulations.

Les figures 49 et 50 montrent respectivement les profils de paramètre de maille et de composition chimique des superréseaux $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO, $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO et $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO. La différence de valeur maximum de c de la couche BTO du superréseau commençant par une couche de BTO n'est pas seulement un effet de contrainte, mais est probablement liée à la faible modulation chimique de ce superréseau.

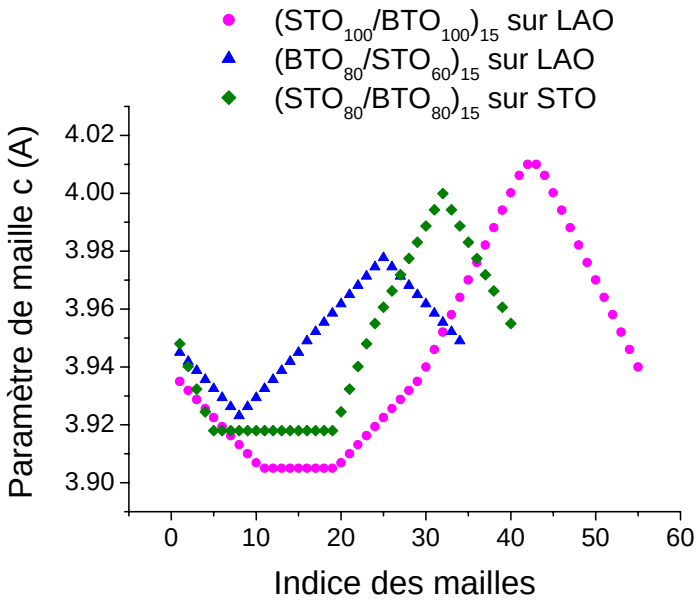


Figure 49 : Comparaison des profils de paramètre de maille des superréseaux $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO, $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO et $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO.

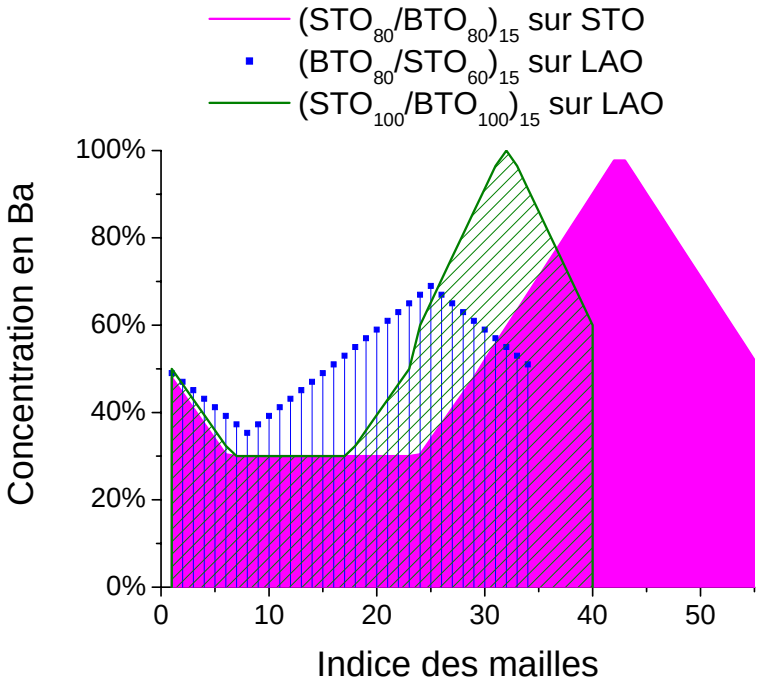


Figure 50 : Comparaison des profils de composition chimique des superréseaux $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO, $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO et $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO.

		Epaisseur	Longueur de cohérence
$(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO	Couche 1 : STO	92±**4** Å	**810** Å soit 1/3 t_{totale}
	Couche 2 : BTO	71±**4** Å	
$(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO	Couche 1 : STO	114±**5** Å	**760** Å soit environ ¼ t_{totale}
	Couche 2 : BTO	103±**4** Å	
$(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO	Couche 1 : BTO	75±**16** Å	**390** Å soit environ 1/5 t_{totale}
	Couche 2 : STO	59±**12** Å	

Figure 51 : Comparaison des rugosités et longueur de cohérence des superréseaux $(BTO_{80}/STO_{60})_{15}$ sur LAO, $(STO_{100}/BTO_{100})_{15}$ sur LAO et $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ sur STO (t_{totale} est 'épaisseur totale du superréseau).

La figure 51 montre que le superréseau dont l'empilement commence par une couche BTO se différencie par des rugosités trois fois plus grandes que pour les deux autres superréseaux, dont l'empilement commence par une couche STO. Sa longueur de cohérence est également nettement plus faible. Nous pouvons en conclure que ce superréseau présente une densité de défauts plus élevée et une qualité structurale plus faible que les superréseaux dont l'empilement commence par une couche STO. Le dépôt d'une première couche de STO au départ de la synthèse de la multicouche semble donc important pour la qualité des dépôts CVD de superréseaux de titanate de baryum et de strontium.

5 ECHANTILLONS ELABORES PAR ABLATION LASER

5.1 Caractéristiques nominales

Les échantillons que nous avons caractérisés ici, ont été élaborés par Gert Köbernik à l'IFW (Dresde/Allemagne). Tous les échantillons commencent et finissent par une couche BTO, avec un nombre égal de mailles BTO et STO visé par bicouche. Lors de l'analyse des mesures DRX que nous avons réalisées sur ces composés, nous avons négligé la couche de BTO finale vu le grand nombre d'empilements (≥ 40). Nous présentons dans ce paragraphe deux échantillons dont les caractéristiques nominales sont montrées dans la figure 52.

Effet discuté	Nom du superréseau	Couche 1		Couche 2		N	Substrat	Méthode de dépôt
Méthode d'élaboration	$(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$	BTO	12 Å	STO	16 Å	100	STO	PLD
	$(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$	BTO	28 Å	STO	28 Å	40	STO	PLD

Figure 52 : Caractéristiques nominales des superréseaux étudiés.

5.2 Caractérisation du superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$

L'analyse par diffraction des rayons X des raies *(00l)* de cet échantillon a été réalisée pour déterminer le gradient de composition et de paramètre de maille selon c. Ces valeurs sont complétées par celles des paramètres dans le plan tirés de la cartographie *(303)*. Ces résultats sont à comparer avec les images de microscopie électronique en transmission qui montrent les défauts locaux et la qualité structurale du superréseau.

5.2.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

L'écart entre les pics satellites donne une période de 28 Å. Sachant que ces superréseaux ont été élaborés tels que $n_{BTO} = n_{STO}$ et avec la relation $n_{BTO}\, d_{BTO} + n_{STO}\, d_{STO} = \Lambda$, on peut déterminer le nombre de mailles unitaires de chaque couche, soit : $n_{BTO} = n_{STO} \cong 3{,}5$.

Cette hypothèse de couches très incomplètes mène à une distribution d'intensité des pics de Bragg, qui ne correspond pas aux diagrammes mesurés. Les couples $\{n_{BTO} = 4; n_{STO} = 3\}$ et $\{n_{BTO} = 3; n_{STO} = 4\}$ ont ensuite été testés. Le couple $\{n_{BTO} = 3; n_{STO} = 4\}$ génère des pics satellites dont les intensités relatives sont en bien meilleure adéquation avec ceux des diagrammes mesurés que le couple $\{n_{BTO} = 4; n_{STO} = 3\}$.

Un profil de paramètre de maille abrupt a été déterminé ($d_{BTO} = 4{,}053$ Å; $d_{STO} = 3{,}920$ Å) (figure 54 a)). Ce profil abrupt est l'hypothèse de départ, et il n'a pas été nécessaire ici d'introduire un profil de paramètre d_{hkl}. Les diagrammes calculés ne sont pas améliorés par l'introduction d'un profil de diffusion.

Les rugosités discrètes sont faibles ($\sigma_{BTO} = \sigma_{STO} = 0{,}2$) de même pour la rugosité continue ($\sigma_r = 0{,}03$). σ_{BTO}, σ_{STO}, et σ_r élargissent tous les trois les pics de Bragg. Pour cet échantillon, il est important d'utiliser σ_r pour élargir les pics satellites, sans tuer les franges d'épaisseur, puis σ_{BTO}, σ_{STO} pour atténuer ces franges loin du pic satellite central (très grande sensibilité car n_{BTO} et n_{STO} sont petits).

N_{coh} (25 bicouches) est ici déterminé par la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg et non par le nombre de franges d'épaisseur (irrégulières, peu nombreuses et fortement élargies), la précision sur ce paramètre en est fortement réduite (±5 bicouches).

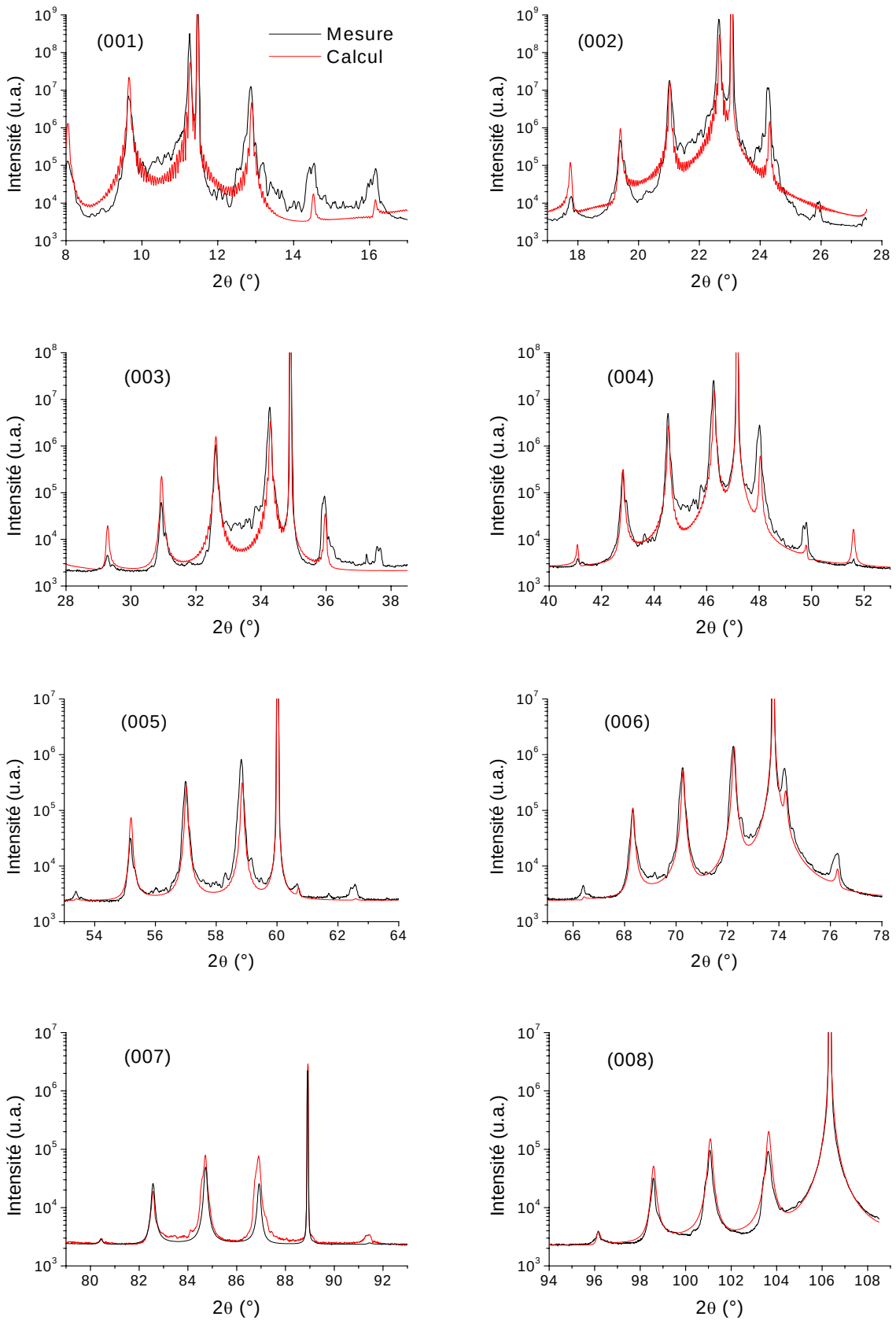


Figure 53 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ sur STO à 15,861 keV.

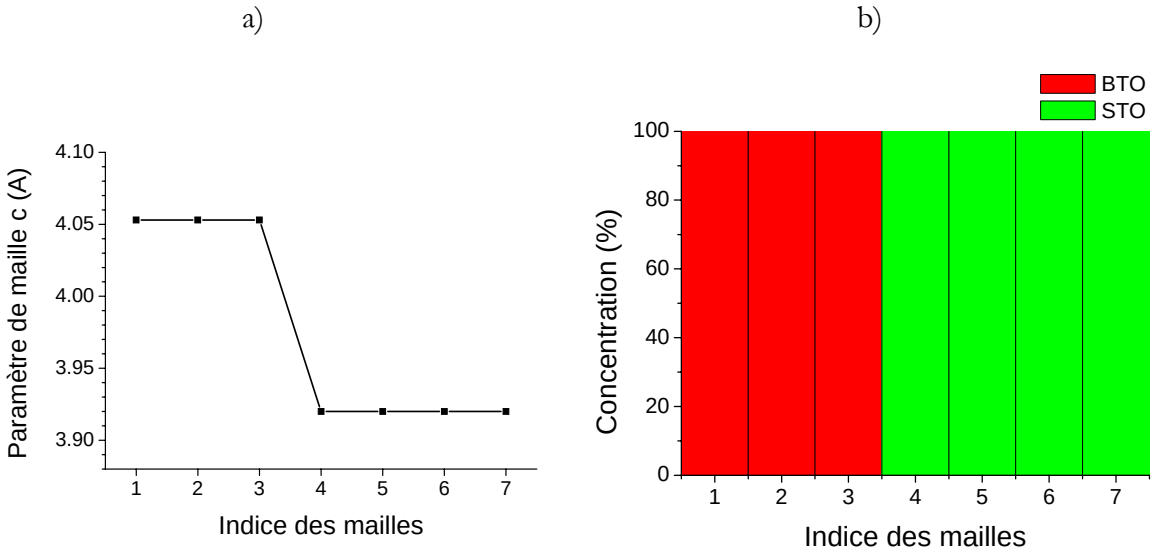


Figure 54 : Profils a) de paramètre de maille et b) de composition selon l'axe de croissance correspondants à la modélisation des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ pour les ordres 1 à 8.

$(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ sur STO par PLD	Epaisseur	Longueur de cohérence		Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : BTO	12±1 Å	environ 700 Å avec une précision de seulement 150 Å	min	4,053 Å	+ 0,5 %	0,0 %
			moy			
			max			
Couche 2 : STO	16±1 Å		min	3,920 Å	+ 0,4 %	0,0 %
			moy			
			max			

Figure 55 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$.

Cette couche déposée par PLD semble quasi parfaite : *profil de paramètre de maille abrupt, pas d'interdiffusion*. Ces paramètres permettent de simuler de façon très satisfaisante les raies d'ordre supérieur à 5 mais pour les premiers ordres des structures complexes ne sont pas prises en compte. Comme, pour ces dernières raies, l'incidence est beaucoup plus rasante, il est fort probable que ces couches aient une période irrégulière dans le plan *(ab)* lié au fait que le dépôt PLD est moins homogène que le dépôt CVD.

5.2.2 Analyse des cartographies *(h0l)*

La figure 56 a) montre une cartographie de l'espace réciproque *(hl)* autour de la raie *(303)*. Les pics satellites du superréseaux sont alignés en une même valeur de *h*, et décalés par rapport au pic du substrat. La figure 56 b) montre le profil en *a* déduit de la cartographie *(303)*, cette distribution est centrée en 3,957 Å et a pour largeur à mi-hauteur 0,019 Å. La figure 56 c) présentent les coupes selon *l* des cartographies *(303)* et *(003)* sur le pic satellite principal du superréseau. La figure 56 d) rappelle les paramètres de maille selon *c* obtenus d'après la figure 54 a). La distribution de paramètre de maille selon *a* est faible par rapport au désaccord de paramètres de mailles des couches BTO et STO selon *c*.

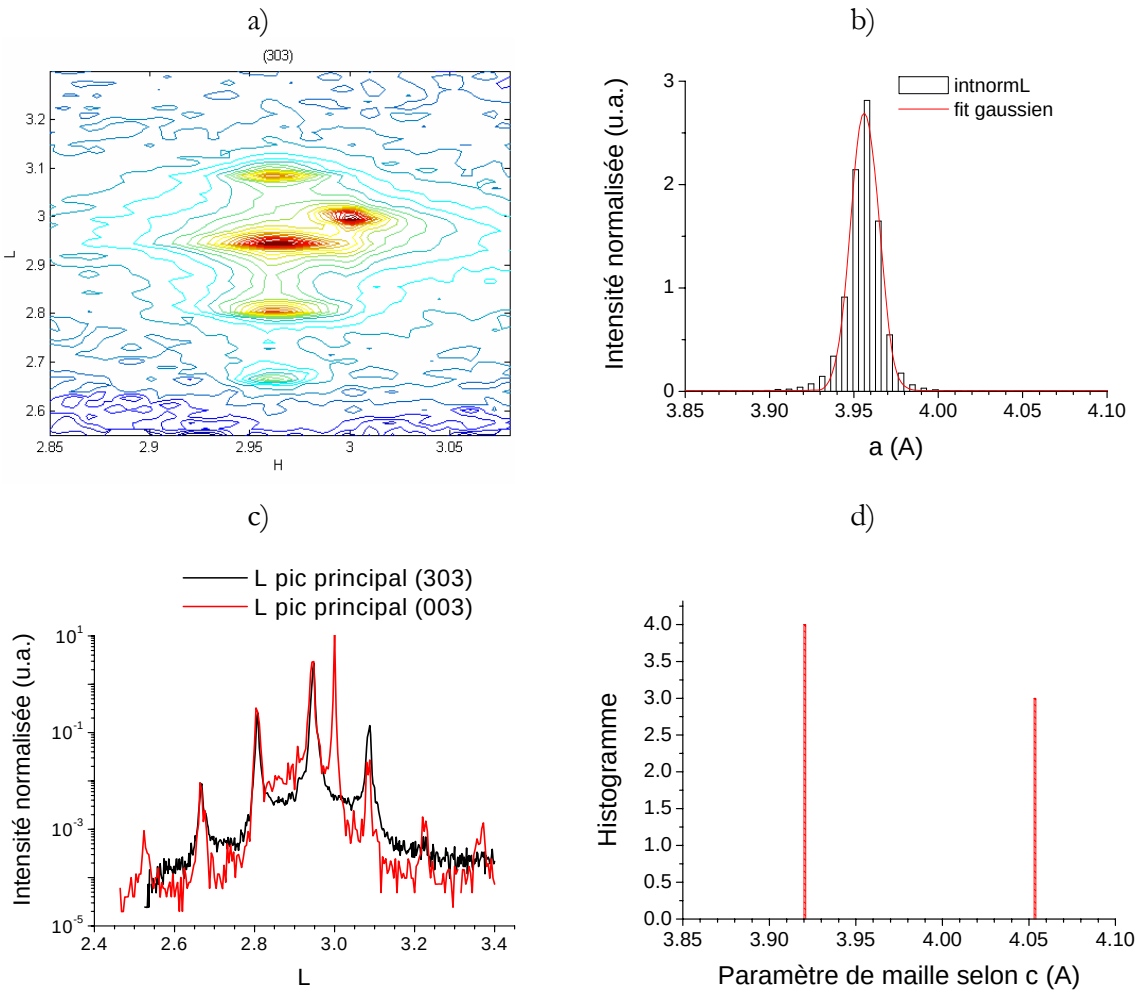


Figure 56 : Superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$: a) cartographie *hl* autour de la raie *(303)*, b) profil en *a* déduit de la cartographie *(303)*, c) coupes selon *l* des cartographies *(303)* et *(003)* sur le pic satellite principal du superréseau. d) Histogramme de paramètre de maille selon c d'après la figure 54 a).

5.2.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission

La figure 57 présente une image de microscopie électronique en transmission en haute résolution du superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$. On observe une densité de défauts plus élevée prés de l'interface avec le substrat comme pour l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ déposé par CVD. Nous pouvons noter que la densité de défaut est nettement moins importante sur cet échantillon "fin" déposé par PLD que pour l'échantillon $(STO_{80}/BTO_{80})_{15}$ déposé par CVD. Toutefois des défauts partant de l'interface avec le substrat se propagent sur toute l'épaisseur de la couche suivant des colonnes parallèles à la direction de croissance. L'insert montre la présence de dislocations. Une étude systématique des profils de diffraction selon q_x et q_y pour des ordres de diffraction successifs permettrait de caractériser le type de dislocation, leurs densités respectives et les champs de déformations associés [Mittemeijer, 2004].

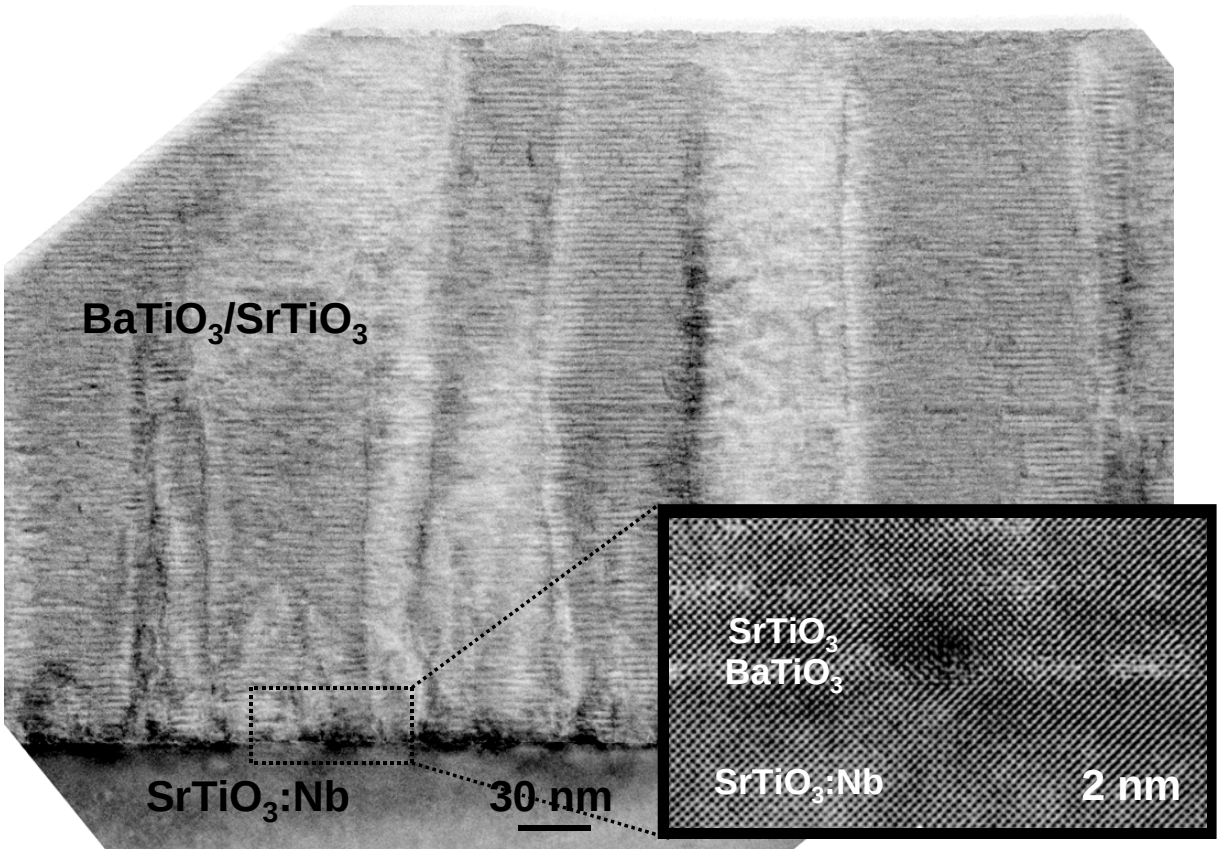


Figure 57 : Image de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$. L'interface avec le substrat est en bas de l'image.

La figure 58 montre la continuité de l'empilement des couches STO et BTO. Néanmoins le contraste d'image est faible. La transformée de Fourier de cette image génère les satellites du superréseau.

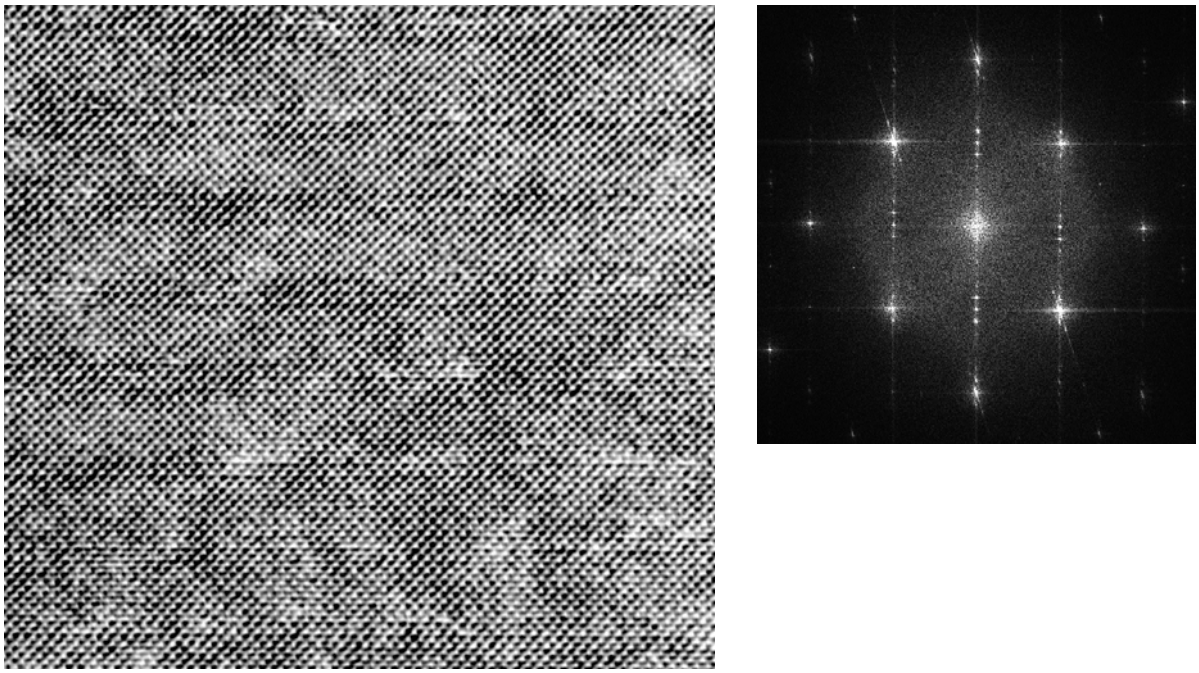


Figure 58 : Superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$: agrandissement d'une zone du cristal et transformée de Fourier de cette image.

Cette analyse locale par microscopie confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la meilleure qualité des dépôts PLD par rapport aux dépôts CVD. Certes, les périodes des superréseaux sont très différentes mais l'interdiffusion forte dans les dépôts CVD interdit de fait des dépôts de faible épaisseur des couches STO et BTO.

5.3 Caractérisation du superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$

5.3.1 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

L'écart entre les pics satellites donne une période de 56 Å. Sachant que ces superréseaux ont été élaborés tels que $n_{BTO} = n_{STO}$ et avec la relation $n_{BTO}\, d_{BTO} + n_{STO}\, d_{STO} = \Lambda$, on peut en déduire : $n_{BTO} = n_{STO} \cong 7$. Les couples $\{n_{BTO} = 8; n_{STO} = 6\}$ et $\{n_{BTO} = 6; n_{STO} = 8\}$ génèrent des pics satellites dont les intensités relatives sont en moins bonne adéquation avec ceux des diagrammes mesurés que le couple $\{n_{BTO} = 7; n_{STO} = 7\}$.

Nous avons déterminé un profil de paramètre de maille abrupt $\{d_{BTO} = 4{,}042$ Å; $d_{STO} = 3{,}908$ Å$\}$. Ce profil abrupt a été l'hypothèse de départ, il n'a pas été nécessaire ici d'introduire un profil de paramètre de maille. L'introduction à l'interface d'un d continu sur quelques mailles dégrade l'intensité relatives des pics, et un profil de d totalement linéaire donne un résultat aberrant. Nous n'avons pas observé d'interdiffusion notable pour cet échantillon.

Les valeurs de rugosités discrètes et continue ($\sigma_{BTO} = \sigma_{STO} = 0{,}8$ et $\sigma_r = 0{,}06$) sont plus élevées que pour le superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$. La taille des blocs cohérents a été estimée à 8,3 bicouches.

Le profil perturbé des raies à bas angles est probablement là aussi lié à une inhomogénéité des valeurs de c dans la surface de tout l'échantillon.

Les mesures de diffraction ont été réalisées après le dépôt de plots de platine sur la surface de l'échantillon pour la réalisation de condensateurs. La contribution du substrat est calculée (Lorentzienne) pour chaque ordre, les pics de platine ont été rajoutés "à la main" pour permettre les affinements.

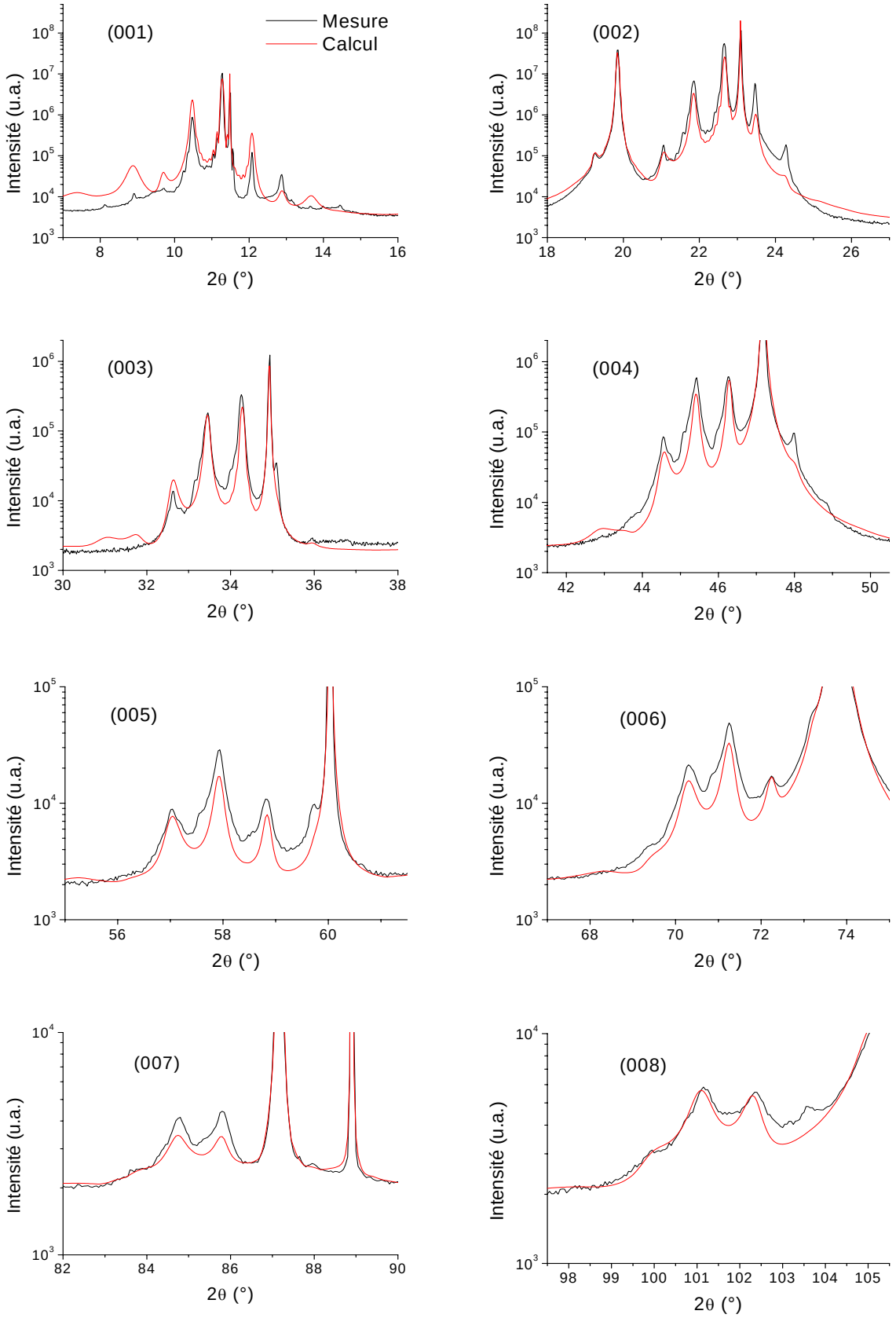


Figure 59 : Diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8, mesurés (traits noirs) et modélisés (traits rouges) du superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ sur STO à 15,861 keV.

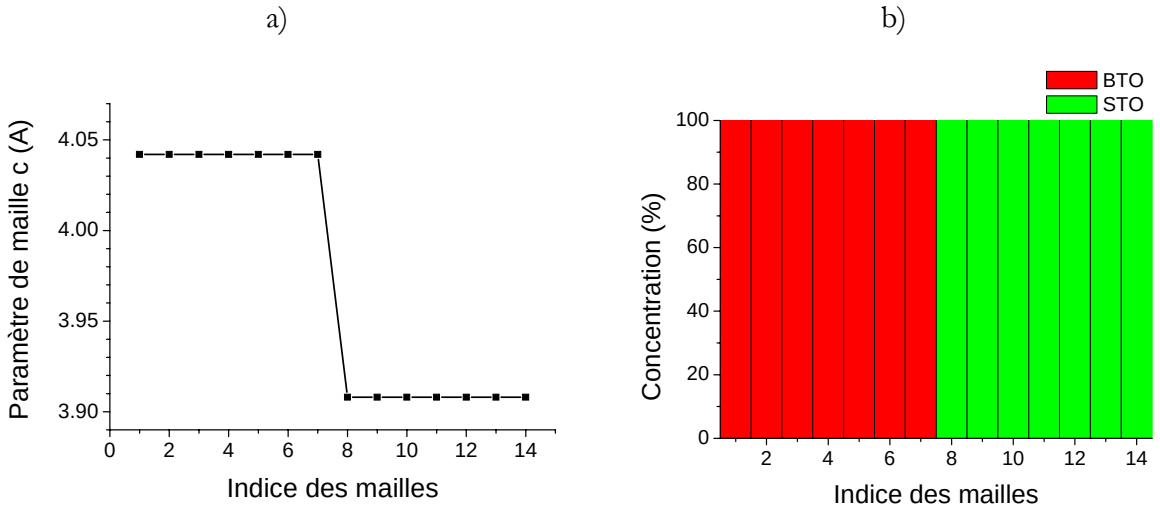


Figure 60 : Profils a) de paramètre de maille et b) de composition selon l'axe de croissance correspondants à la modélisation des diagrammes de diffraction des raies *(00l)* du superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ pour les ordres 1 à 8.

$(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ sur STO par PLD	Epaisseur	Longueur de cohérence	Paramètre de maille selon c	Déformation selon c	Interdif -fusion
Couche 1 : BTO	28±3 Å	460 Å soit environ 1/5 de l'épaisseur totale	4,042±0,001 Å	+ 0,2 %	0,0 %
Couche 2 : STO	27±3 Å		3,908±0,001 Å	+ 0,1 %	0,0 %

Figure 61 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$.

5.3.2 Analyse des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*

La figure 62 a) montre une cartographie de l'espace réciproque *(hl)* autour de la raie *(303)*. Les pics satellites du superréseaux sont alignés en une même valeur de *h*, et décalés par rapport au pic du substrat. La figure 62 b) montre les distributions en *a* et *b* déduites des cartographies *(303)* et *(033)*, ces distributions sont centrées respectivement en (3,982±0,008) Å et (3,983±0,008) Å et ont pour largeur à mi-hauteur (0,047±0,016) Å (les incertitudes prennent en compte celles du substrat (0,005 en *h* ou *k*)). Les intensités sont normalisées par rapport au faisceau incident ; la variation d'intensité entre les raies *(303)* et *(033)* peut être due à l'absorption du faisceau par les plots de platine à la surface, coupés différemment suivant la raie collectée. La figure 62 c) présentent les coupes selon *l* des cartographies *(303)* et *(033)* sur le pic satellite principal du superréseau. La figure 62 d) rappelle les paramètres de maille selon *c* obtenus d'après la figure 60 a). La distribution de paramètre de maille selon *a* est plus faible que le désaccord de paramètres de mailles des couches BTO et STO selon *c*.

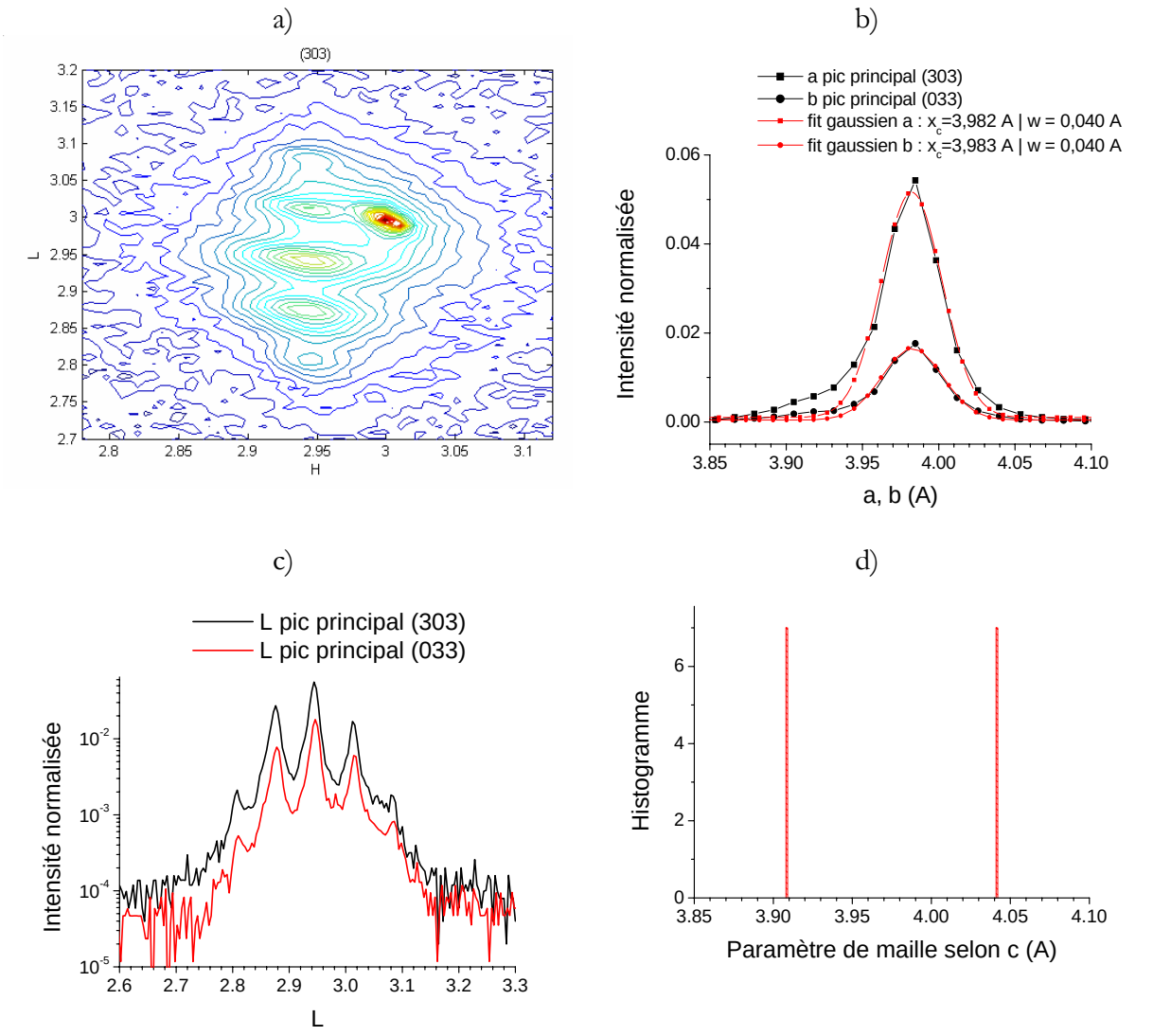


Figure 62 : Superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$: a) cartographie *hl* autour de la raie *(303)*, b) distribution en *a* et *b* déduites des cartographies *(303)* et *(033)*, c) coupes selon *l* des cartographies *(303)* et *(003)* sur le pic satellite principal du superréseau. d) Histogramme de paramètre de maille selon c d'après la figure 60 a).

5.3.3 Analyse d'images de microscopie électronique en transmission

Des clichés de microscopies ont également été pris sur l'échantillon $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$. La figure 63 montre un film très perturbé à l'interface avec le substrat mais aussi dans toute l'épaisseur du film. Un agrandissement d'une zone montre des variations de contraste irrégulières beaucoup plus importantes que pour l'échantillon fin précédent. Il est surprenant que la diffraction des rayons X donne des diagrammes relativement ordonnées, même si nous avons trouvé que les rugosités σ_{na} et σ_{nb} sont plus élevées pour cet échantillon que pour le superréseau $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$.

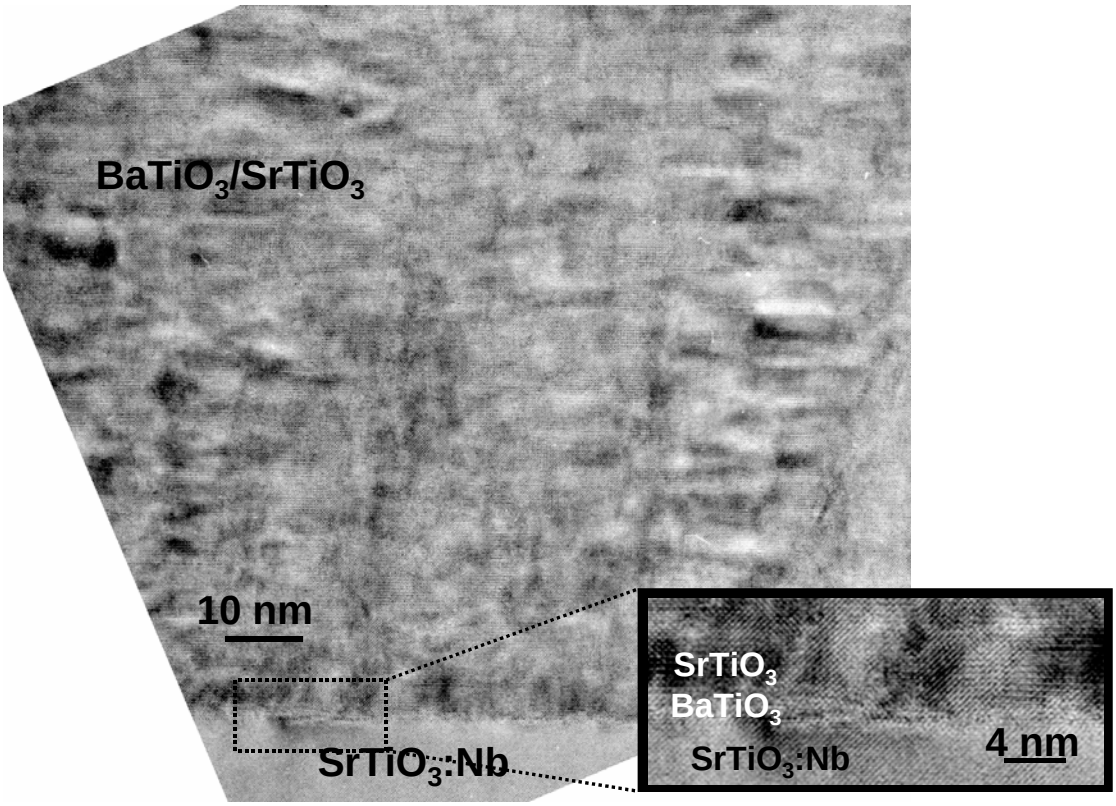


Figure 63 : Image de microscopie électronique en transmission du superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$.

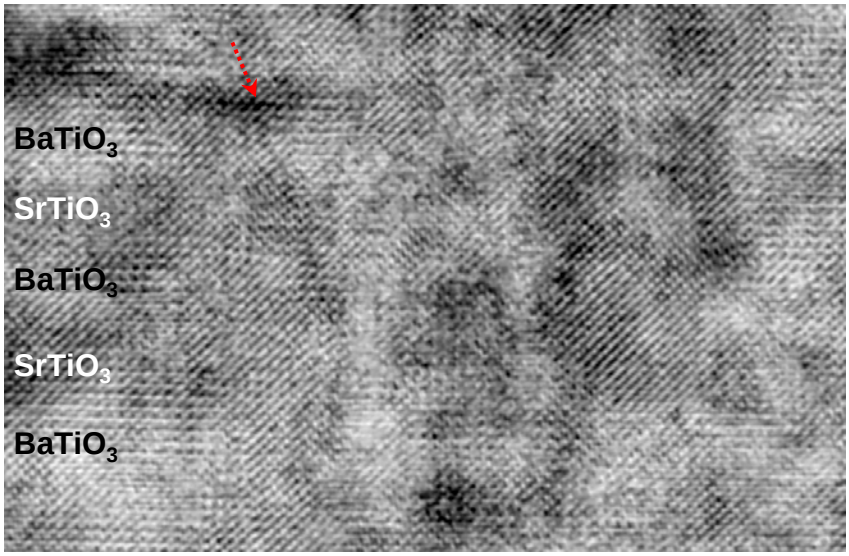


Figure 64 : Superréseau $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$: défaut de croissance (flèche).

5.3.4 Mesures électriques

Afin de comparer cette couche déposée par PLD avec une couche déposée par MOCVD, nous avons effectué sa caractérisation électrique.

La figure 65 a) représente la capacité en fonction de la tension appliquée. La figure 65 b) montre la dépendance en fréquence de la permittivité relative de cet échantillon. Pour une fréquence de 10 kHz, la permittivité relative est d'environ 350. Cette valeur est plus faible que celle attendue d'après [Tabata, 1994] (entre 600 et 800) pour de telles épaisseurs de couches STO et BTO.

La figure 66 montre la polarisation du superréseau en fonction de la tension appliquée. On n'observe pas d'effet ferroélectrique à température ambiante. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus sur le système déposé par MOCVD

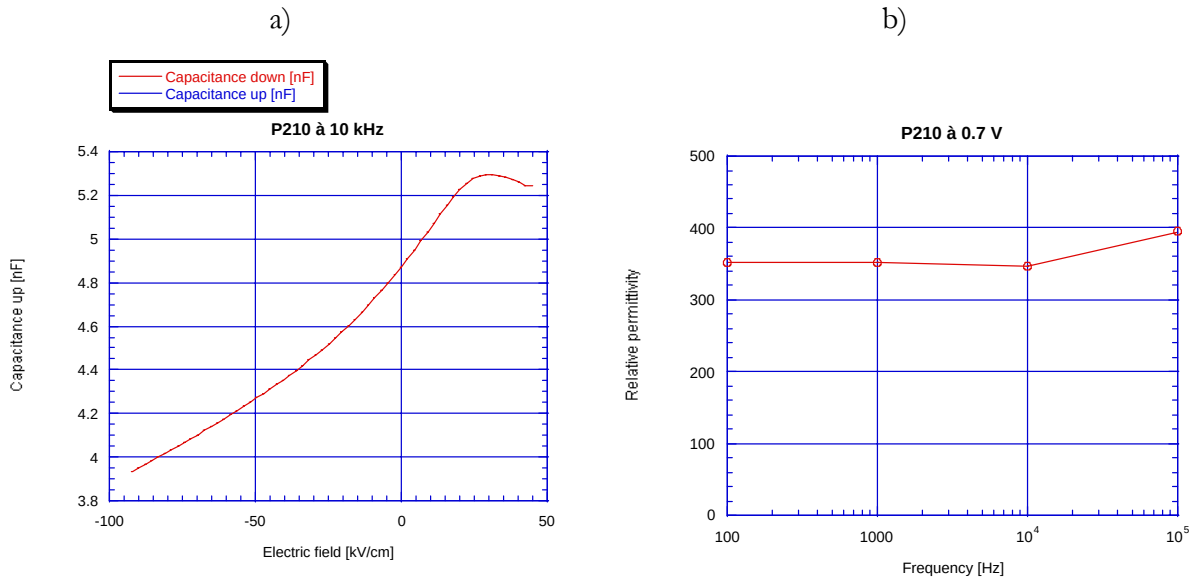


Figure 65 : a) Capacité en fonction de la tension appliquée. b) Dépendance en fréquence de permittivité relative.

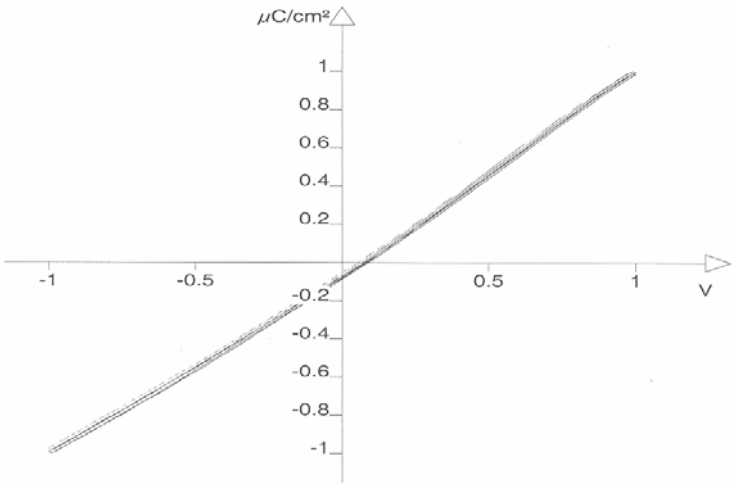


Figure 66 : Polarisation du superréseau en fonction de la tension appliquée.

5.4 Discussion

Les analyses par diffraction X de ces deux superréseaux $(BTO_{12}/STO_{16})_{100}$ et $(BTO_{28}/STO_{28})_{40}$ déposés sur des substrats de STO dopés niobium par ablation laser ont montré une excellente qualité structurale qui est confirmée par les images de MET. La qualité des interfaces des dépôts effectués par PLD est nettement meilleure que celle des dépôts fait par MOCVD. Néanmoins, les couches PLD semblent peu homogène dans le plan de croissance. D'autre part, il ne semble pas évident que l'absence d'interdiffusion dans les dépôts PLD ait une influence définitive sur les propriétés électriques et des mesures complémentaires seront nécessaires pour confirmer ce point.

6 CONCLUSION

Nous avons appliqué notre programme MULATRE à la détermination des défauts des superréseaux BTO/STO selon l'axe de croissance. Pour confirmer les informations obtenues par nos simulations, nous avons réalisé des mesures par réflectométrie, des images de microscopie électronique en transmission ainsi qu'une analyse par perte d'énergie des électrons. Nous avons également réalisé des cartographies de l'espace réciproque autour de raies *(h0l)* et *(0kl)* pour connaître la variation de la structure dans le plan de croissance.

Nous avons montré que les superréseaux STO/BTO élaborés sur des substrats STO ou LAO présentent des qualités structurales proches quelque soit le substrat. Par contre, l'ordre d'empilement des couches influe notablement sur la qualité structurale du superréseau. Il est préférable de commencer le dépôt CVD par une couche de STO qui constitue de fait une couche tampon entre le substrat et la première couche de BTO.

Les superréseaux élaborés par PLD présentent moins de défauts que les dépôts faits par MOCVD. Bien que les deux dépôts soient réalisés à la même température du substrat, le dépôt PLD est moins favorable à l'interdiffusion dans les empilements STO/BTO. Cela peut être du à la présence de lacunes en cations A dans les structures pérovskites ABO_3 lors du dépôt CVD.

CHAPITRE V

Modélisation d'autres superréseaux

1 MODELISATION DE SUPERRESEAUX $PBTIO_3/BATIO_3$ 151

1.1 INTRODUCTION 151
1.2 SYNTHESE DES MULTICOUCHES ET MESURES DE DIFFRACTION 151
1.3 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION Θ/2Θ 151
1.4 ANALYSE DES CARTOGRAPHIES *(H0L)* ET *(0KL)* 154
1.5 DISCUSSION 157
1.5.1 Profils de contrainte et de composition selon l'axe de croissance 157
1.5.2 Distribution des domaines dans les multicouches PTO/BTO 157

2 MODELISATION DE SUPERRESEAUX LSMO/STO 159

2.1 INTRODUCTION 159
2.2 ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION Θ/2Θ 160
2.3 ANALYSE DES CARTOGRAPHIES (00L) ET (H0L) 162
2.4 DISCUSSION 163

3 CONCLUSION 163

Nous avons dans le chapitre précédent décrit la nano-morphologie de l'empilement STO/BTO, en fonction de différents paramètres : procédé du dépôt, type de substrat, épaisseurs des couches, ordre de l'empilement. Dans la même classe de superréseaux, nous avons noté des profils de diffraction (00l) très différents. Dans ce chapitre V, nous proposons d'élargir notre examen par la méthode de diffraction à d'autres composés pérovskites, afin de développer notre protocole de mesure et d'analyse sur d'autres exemples, et essentiellement pour toujours répondre à la question : quelles nano-structures, en fonction de quel procédé d'élaboration ?

Le premier exemple est un superréseau $PbTiO_3/BaTiO_3$ *déposé par PVD par Le Marrec et coll. au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Amiens.*

Le deuxième exemple est un superréseau $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$ *déposé par MOCVD par Rosina et coll. au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble.*

1 MODELISATION DE SUPERRESEAUX $PBTIO_3/BATIO_3$

1.1 Introduction

La motivation de cette étude est l'optimisation du procédé de dépôt par ablation laser (PLD) pour la préparation de films de superréseaux de $PbTiO_3/BaTiO_3$ (PTO/BTO) épitaxiés, susceptibles de présenter des propriétés physiques meilleures que celles des films minces correspondants. Les travaux antérieurs de LeMarrec et al. [Le Marrec, 2000] [Le Marrec, 2002] ont montré la bonne qualité épitaxiale de telles multicouches PTO/BTO déposées par PVD. Nous allons montrer que le procédé physique de synthèse et la nature des couches sont tels que la nano-structure est sensiblement différente de celle de BTO/STO, décrite dans le chapitre précédent.

1.2 Synthèse des multicouches et mesures de diffraction

Les superréseaux présentés dans ce chapitre ont été élaborés par ablation laser au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Picardie Jules Verne par Françoise Le Marrec [LeMarrec, 2000]. Ces superréseaux ont été déposés sur des substrats de MgO (200) « tamponnés » avec une fine couche de 50 Å de $SrTiO_3$. Ils présentent le même nombre de mailles PTO et BTO par bicouche et un nombre de bicouches tel que l'épaisseur totale est d'environ 3700 Å. Tous les superréseaux ont été élaborés en commençant l'empilement par PTO.

Dans le présent chapitre, nous décrivons seulement le superréseau $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$, de période nominale 135 Å.

Nous avons réalisé les mesures de diffraction X utilisant le rayonnement synchrotron sur la ligne BM2 de l'ESRF [Ferrer, 1998]. Cet échantillon a été étudié en combinant différent moyens d'analyse en mode réflexion : balayages longitudinaux ω et axiaux χ, diffraction en mode symétrique θ-2θ (XRD : X-Ray Diffraction), cartographie de l'espace réciproque (RSM : Reciprocal Space Mapping) et réflectivité des rayons X (XRR : X-Ray Reflectivity).

La simulation de la distribution de l'intensité le long des rangées *<00l>* (XRD) nous informe sur la structure selon l'axe de croissance du film, en particulier sur les profils de contrainte et de composition selon cet axe. Les cartes 2D de l'espace réciproque (RSM) mesurées en mode de réflexion asymétrique, nous donnent accès à la structure dans le plan de l'empilement épitaxial.

1.3 Analyse des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$

Comme pour les multicouches $BaTiO_3/SrTiO_3$, nous avons mesuré un nombre important de réflexions *(00l)* afin de mieux contraindre le modèle lors de la simulation. Pour cette étude la longueur d'onde du faisceau incident a été choisie loin d'un seuil d'absorption dans le but de réduire la diffusion liée à la fluorescence. Les balayages en l ont été collectés à λ = 0,7817 Å afin de pouvoir explorer une grande zone en l.

La figure 1 montre les diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ des raies *(00l)*, l=1 à 8 mesurés et calculés pour le superréseau $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$.

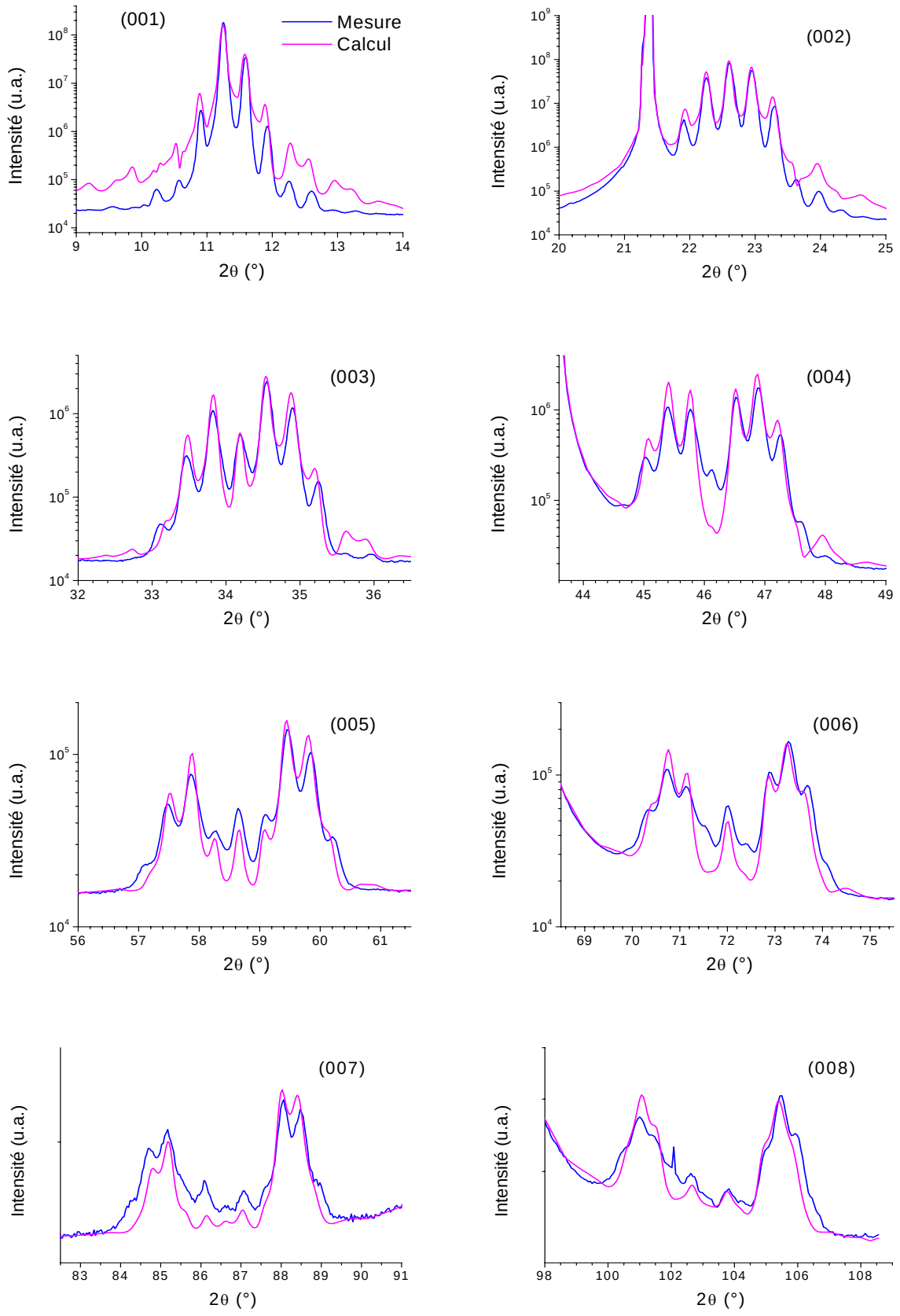


Figure 1 : Diagrammes de diffraction θ/2θ des raies *(00l)*, *l* =1 à 8 mesurés (en bleu) et calculés (en rose) pour le superréseau $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$.

Nous avons affiné les diagrammes selon *(00l)* en utilisant notre programme MULATRE. La figure 2 montre les profils moyens de paramètre de maille et de composition chimique selon l'axe de croissance dans une bicouche, donnant le meilleur accord pour l'ensemble des huit courbes *(00l)* de la figure 1.

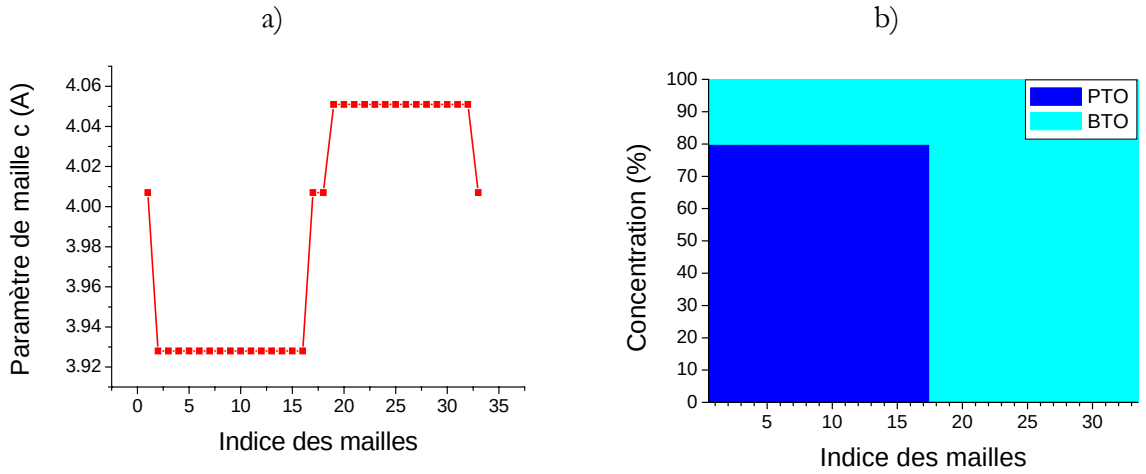


Figure 2 : Profils moyens a) de paramètre de maille et b) de composition chimique selon l'axe de croissance pour le superréseau $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$, donnant le meilleur accord avec les courbes *(00l)* de la figure 1.

Sur les diagrammes de la figure 1, aucun pic ne peut être clairement assigné à l'ordre 0 des réflexions de chaque bloc PTO ou BTO. Cela est particulièrement visible à faible *l* où les deux contributions se confondent. Ces courbes *(00l)* présentent des pics satellites principaux, dont les positions sont liées à l'empilement périodique des bicouches (PTO/BTO) et non aux distances inter-atomiques existant à l'intérieur de chaque bicouche. L'alternance régulière des couches A et B et la répétition des interfaces créent une séquence complexe de profils de composition et de distances inter-atomiques. Ceci génère une distribution de l'intensité sur tous les satellites. Pour cette raison, un affinement global de l'ensemble des diagrammes est là aussi nécessaire [Boulle, 2003].

La période du superréseau, déterminée à partir de l'écart en *q* entre les pics satellites des raies *(00l),* est Λ = 134 Å (valeur nominale : 135 Å).

Comme la séparation angulaire 2θ de chaque bloc augmente avec *l*, les pics satellites apparaissent clairement contenus dans deux enveloppes. Ces enveloppes de diffraction se fondent finalement en deux pics de Bragg distincts pour $l \geq 7$. Cette modification importante des profils de diffraction avec *l* croissant montre l'importance d'une mesure des diagrammes sur une grande gamme de *l*. C'est également une indication claire que la cohérence entre les deux matériaux de chaque sous-couche est faible du point de vue de la diffraction; la relation de phase entre elles est rapidement perdue et chaque sous-couche tend à se comporter comme un diffuseur indépendant.

Les amplitudes relatives des enveloppes de diffraction et leur affinement nous permettent d'attribuer l'enveloppe à haut angle au plus grand diffuseur : PTO. De ce fait, nous avons extrait facilement les paramètres moyens selon l'axe de croissance de chaque sous-couche à partir des réflexions séparées observées pour les ordres $l = 7$ et $l = 8$:

- $\langle d_{BTO} \rangle$ = 4,051 Å,
- $\langle d_{PTO} \rangle$ = 3,928 Å.

En première approximation, tous les satellites sont reproduits correctement, en position et en intensité relative, en utilisant simplement une fonction créneau pour les paramètres de réseau et pour la composition.

Le paramètre selon l'axe de croissance de la sous couche BTO est légèrement supérieur à la valeur du BTO massif (c_{massif}^{BTO} = 4,034 Å). Le paramètre selon l'axe de croissance de la sous-couche PTO est notablement différent de *c* de PTO massif (c_{massif}^{PTO} = 4,153 Å) mais très proche de a_{massif}^{PTO} = 3,899 Å (figure 3). Un profil plat *d*(z) pour chaque sous-couche donne un bon résultat. Une variation de *d*(z) entre l'interface et le cœur des sous-couches n'améliore pas significativement la figure de mérite de l'affinement. Les plans parallèles à la surface sont donc sujets à une contrainte très homogène selon la direction de croissance (peu ou pas de gradient de contrainte).

Le profil d'interdiffusion parait peu physique. Néanmoins nous avons choisi de présenter le résultat de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)* avec des facteurs de Debye-Waller égaux pour les cations Ba et Pb, car ces facteurs sont fortement corrélés avec l'interdiffusion dans ce matériau.

$(PTO_{68Å}\ BTO_{68Å})_{27}$ sur MgO par PLD	Epaisseur	Longueur de Cohérence	Paramètre de maille selon <001>	Déformation selon <001>	Interdif-fusion
Couche 1 : PTO	67±4Å	1/5 de l'épaisseur totale du superréseau soit environ 750 Å	3,928 Å	- 5,4 % (c_{massif}^{PTO})	20 %
				+ 0,7 % (a_{massif}^{PTO})	
Couche 2 : BTO	65±4Å		4,051 Å	+ 0,4 % (c_{massif}^{BTO})	0,0 %

Figure 3 : Résultats de l'affinement des diagrammes de diffraction *(00l)*, *l* = 1 à 8 du superréseau $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$.

1.4 Analyse des cartographies *(h0l)* et *(0kl)*

Le principe des explorations bi-dimensionnelles autour d'un nœud du réseau réciproque pour des systèmes épitaxiés de type pérovskite a été présenté dans le chapitre précédent et dans la référence [Lee, 1999]. Les figures 4, 5 et 6 montrent les cartes RSM de l'échantillon $(PTO_{68Å}/BTO_{68Å})_{27}$ autour des réflexions (002), (204) et (303) respectivement. L'élargissement et le profil des raies le long de $Q_{\perp}$ (L) sont dominés par l'épaisseur (et la cohérence) et la périodicité du film dans la direction perpendiculaire à la surface. L'élargissement selon $Q_{//}$ (*h* et *k*) est attribuable à la distribution mosaïque et à la taille latérale finie des domaines.

Sur ces échantillons déposés sur un substrat <001> MgO, plusieurs séries de réflexions ont été mesurées dans différentes zones de l'espace réciproque (notons que les réflexions *l* = 2n+1 de MgO sont interdites). Les angles (ω,χ,ϕ) d'orientation de chaque noeud sont convertis en unités (*h,k,l*) avec pour référence les réflexions du substrat MgO. Ainsi tous les balayages sont directement exprimés dans des unités fractionnaires du réseau réciproque du substrat. Un balayage symétrique θ-2θ correspond à un balayage en *l* et une série de balayages asymétriques RSM autour de la raie *(h0l)* correspond à un maillage dans le plan réciproque *(hl)*.

Pour ces cartographies, la longueur d'onde du faisceau incident a été choisie loin d'un seuil d'absorption dans le but de réduire la diffusion liée à la fluorescence. Les plans *(hl)* et *(kl)* de l'espace réciproque autour des noeuds (024), (204), (303) et (033) ne sont pas accessibles en mode réflexion pour les longueurs d'ondes trop grandes ou trop courtes. Dans notre cas, nous avons utilisé une longueur d'onde λ = 1,5326 Å afin d'accéder à toutes les valeurs des angles (ω,χ,ϕ) nécessaires pour les cartes RSM.

Les profils selon *h* (ou *k*) ont été extraits des cartes RSM à leur maximum d'intensité diffractée pour les différents satellites (c.a.d. pour différentes valeurs de *l*). Les paramètres de réseau *dans le plan* ont été obtenus en affinant ces profils 1D extraits à différentes valeurs de *l* avec une fonction Gaussienne selon *h* (ou *k*).

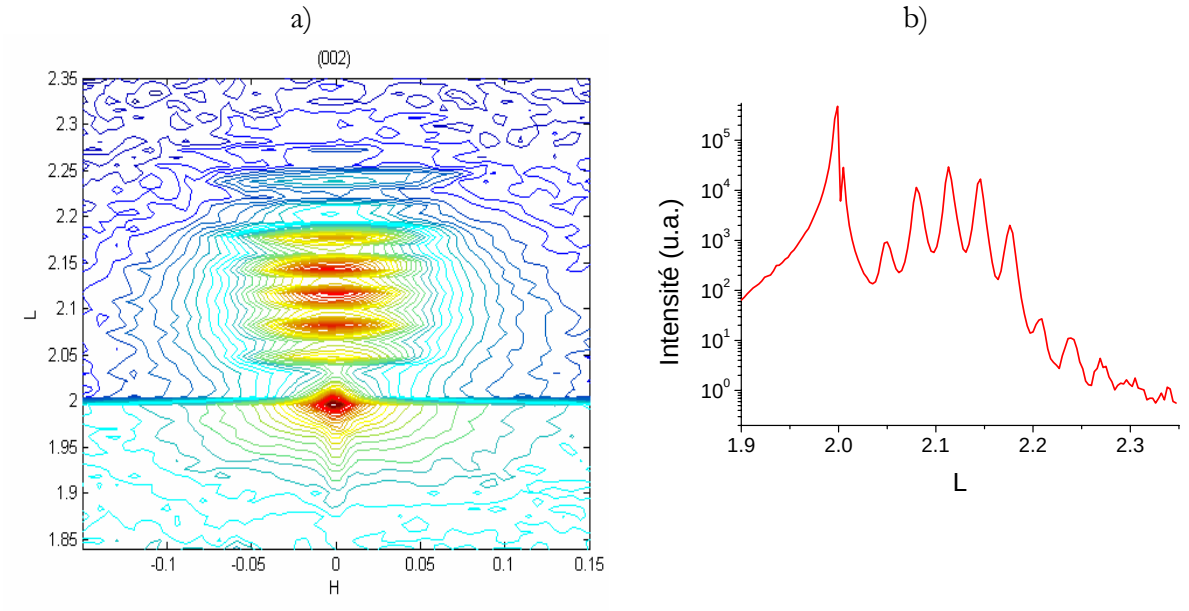


Figure 4 : Superréseau ($PTO_{68Å}$ /$BTO_{68Å})_{27}$: a) Cartographie *(hl)* de l'espace réciproque autour de la raie *(002)* et b) coupe de cette cartographie en h = 0.

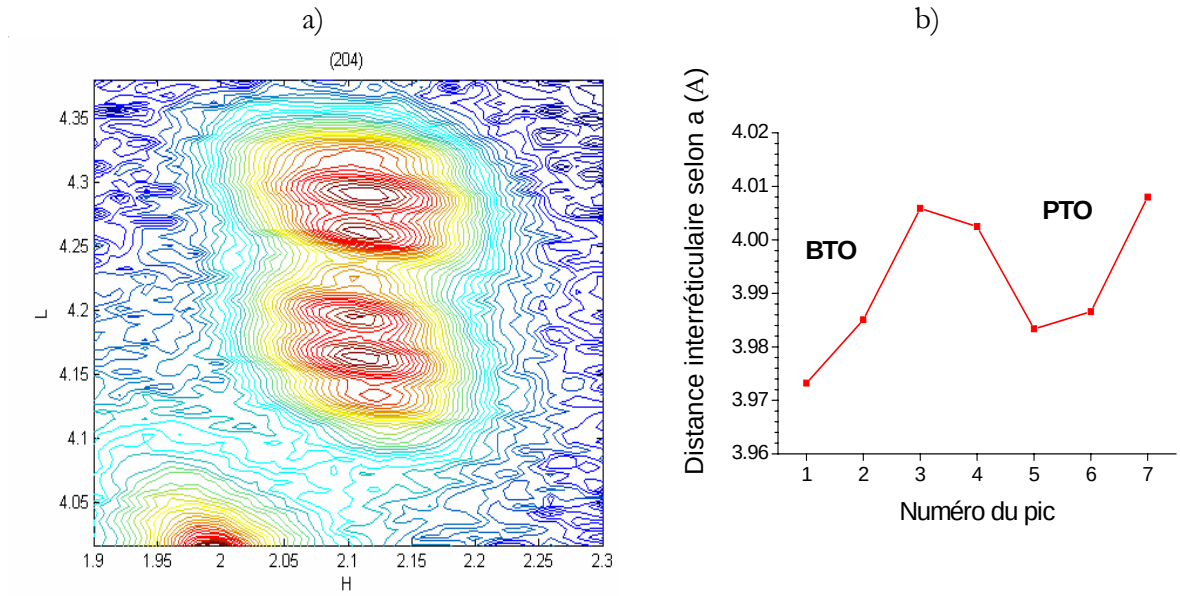


Figure 5 : Superréseau ($PTO_{68Å}$ /$BTO_{68Å})_{27}$: a) Cartographie *(hl)* de l'espace réciproque autour de la raie *(204)* et b) distance interréticulaire selon l'axe *a* correspondant au maximum des 7 pics satellites de cette cartographie.

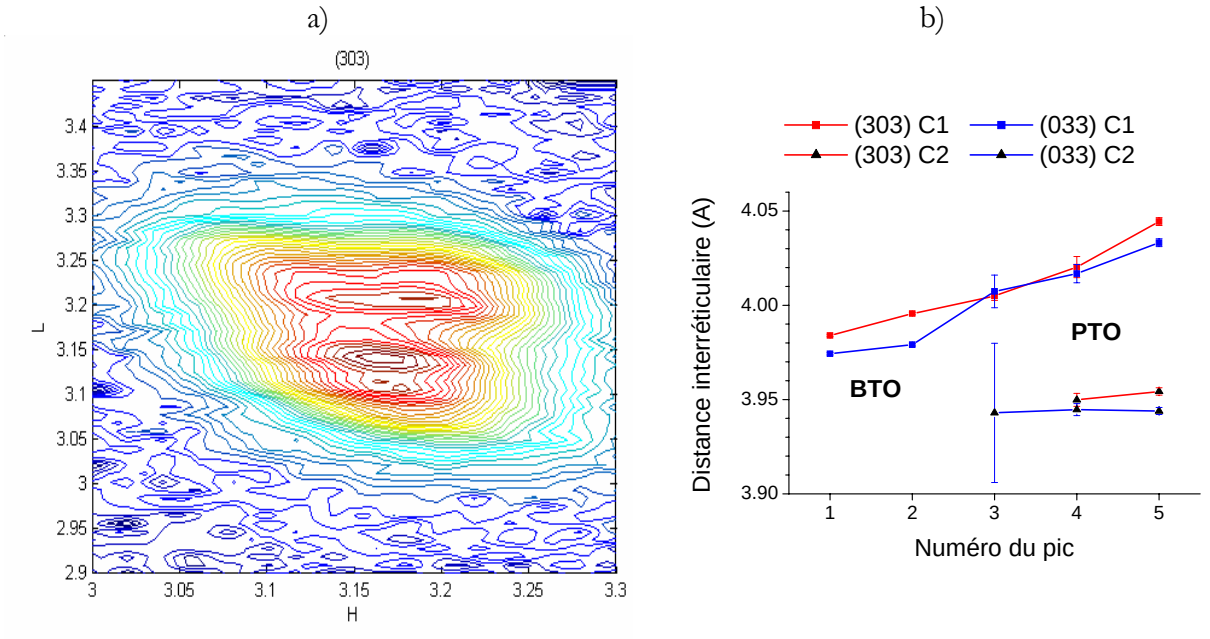


Figure 6 : Superréseau ($PTO_{68Å}$ /$BTO_{68Å})_{27}$: a) Cartographie *(hl)* de l'espace réciproque autour de la raie *(303)*. b) Distance interréticulaire selon les axes *a* (en rouge)et *b* (en bleu) correspondant aux affinements gaussiens des 5 pics satellites des cartographies *(303)* et *(033)*.

Les cartes réciproques *(0kl)* et *(h0l)* RSM sont reliées entre elles par une exacte rotation azimutale de 90°. Le réseau *dans-le-plan* des sous-couches est donc soit quadratique soit pseudo-quadratique. Les 3 satellites à bas-*l* des rangées selon *(00l)* de la raie (204) sont attribuées aux sous-couches BTO (figure 5). La position *h* des maxima d'intensité s'étend de *h* = 2,120(3) à 2,100(3). Ceci correspond à une légère, mais mesurable, augmentation du paramètre *dans-le-plan* dans BTO : de 3,975(6)Å à 4,006(6)Å selon *l* croissant. Un comportement similaire de *h* ou *k* selon *l* croissant est mesurable sur les autres cartes (024), (303) et (033). Cette variation de la maille *dans-le-plan* de la sous-couche BTO est petite et centrée sur la valeur de la maille relaxée de $BaTiO_3$ massif : a_{massif}^{BTO} = 3.995Å.

Les satellites à haut-*l* sont dominés par la contribution de PTO. Ces positions indiquent également une légère variation de paramètre pour toutes les cartes (204), (024), (033) et (303). Sur les cartes RSM (303) et (033), nous observons de plus un dédoublement selon *h*. La dépendance en *h* ou *k* des différents satellites s'affine par une ou deux fonctions Gaussiennes, suivant le dédoublement. La séparation du doublet n'existe que pour la sous-couche PTO et s'accroît avec *l*. Les paramètres *dans-le-plan* de PTO présentent donc deux contributions (figure 6) :

- une contribution (C1) qui augmente avec le numéro du satellite entre 4,01(1) Å et 4,04(1) Å ;
- une contribution (C2) quasi-constante : 3,95(1) Å.

Comme les intensités des pics de chaque composante du doublet sont équivalentes, ces deux contributions doivent avoir le même volume dans les sous-couches PTO alors que les sous-couches BTO ne présentent qu'une seule contribution. Il est à noter que la contribution (C2) constante dans PTO a le même paramètre de maille quasiment que les 50 Å de pré-couche *tampon* de STO : 3,93 Å [Le Marrec, 2002], loin des paramètres de PTO massif. La variation selon *l* de la contribution (C1) est analogue à la variation de la contribution monotone de la sous-couche BTO.

Ce dédoublement est absent sur les cartes RSM (002) et (004). Sur ces cartes *(00l)*, les pics satellites des réflexions (002) et (004) sont strictement alignés sur la valeur *h* = 0. Ceci signifie une orientation parfaitement parallèle des interfaces et des plans de base *(ab)* des mailles de chaque sous-couche.

1.5 Discussion

1.5.1 Profils de contrainte et de composition selon l'axe de croissance

La figure 2 montre que la zone d'interface entre les deux sous-couches est étroite et qu'il n'y pas de gradient significatif dans chaque sous-couche.

Dans la modélisation des diagrammes selon *l*, toutes les bicouches sont considérées identiques c.a.d. leurs profils moyens de composition et de paramètres sont reproductibles. En particulier, on néglige toute variation progressive de ces profils entre la première bicouche (proche du substrat) et la dernière bicouche (proche de la surface libre). Sur cette base, la largeur des raies nous suggère des blocs cohérents d'environ 750 Å. Sachant que l'épaisseur de chaque bicouche est 117 Å, chaque bloc contient plusieurs bicouches qui interfèrent entre elles.

Si dans nos calculs nous introduisons un gradient de paramètre de maille entre l'interface des bicouches et le coeur des bicouches selon <001>, aucune amélioration significative de l'affinement n'est obtenue. On peut donc considérer que le paramètre de réseau de chaque bicouche est quasi constant, avec très peu de contraintes induites. On observe juste une substitution de Pb par Ba. Pour limiter le nombre de variables, ces simulations on été réalisées avec un facteur de Debye-Waller (DW) identique pour tous les atomes. La différence entre les enveloppes PTO et BTO calculées et observées pour les ordres (007) et (008) indique que ces facteurs DW sont certainement différents pour Pb et pour Ba. Toutefois nous ne sommes pas allés plus loin dans l'utilisation de tels facteurs car ils présentent une forte corrélation avec les rapports de composition PTO/BTO et des données supplémentaires sont nécessaires

1.5.2 Distribution des domaines dans les multicouches PTO/BTO

Les films minces de symétrie quadratique, épitaxiés sur des substrats cubiques orientés <001> (STO, MgO), présentent souvent différents domaines d'orientation [Speck, 1994] (figure 7). Soit l'axe de polarisation *c* de la couche est parallèle à la surface du substrat (001), c.a.d. :

soit {a1}: <010> || <010>substrat et <001> || <100>substrat,

soit {a2}: <100> || <100>substrat et <001> || <010>substrat,

soit l'axe *c* du film peut être perpendiculaire au plan (001) du substrat :

{c}: <100> || <100>substrat et <010> || <010>substrat.

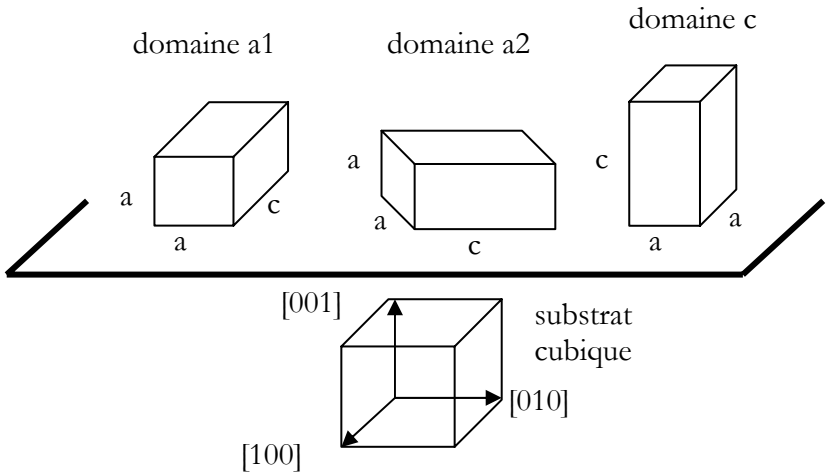


Figure 7 : Les différentes orientations possibles d'une maille quadratique déposée sur un substrat cubique.

Pour minimiser l'énergie de contrainte, les domaines {a} et {c} sont souvent alternés dans les films épitaxiés quadratiques [Roytburd, 1993], avec la présence de parois de domaines orientées à 45° par rapport à la surface (001) [Foster, 1995][Stemmer, 1995]. Les domaines {a1} et {a2} sont tournés d'une valeur proche de 90° l'un par rapport à l'autre dans le plan du substrat. L'angle théorique entre ces deux domaines {a1} et {a2} (et le dédoublement associé des taches) peut se déduire de la distorsion quadratique : $\Delta\omega = 90 - 2\tan^{-1}(c/a)$, c.à.d. $\Delta\omega = 3{,}6$ ° dans $PbTiO_3$ massif [Kittel, 1972]. L'orientation relative de ces domaines est le résultat du désaccord de maille entre le film et le substrat.

a) Domaines des sous-couches $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ est connu pour s'épitaxier facilement sur le substrat MgO. Par la méthode d'ablation laser pulsée, les films BTO de 3000 Å déposés sur <001> MgO, présentent des domaines quadratiques orientés *a* [El Marssi, 2003]. Pour les mêmes conditions de dépôt, les films BTO sont orientés *c* sur les substrats $SrTiO_3$.

Nos simulations des profils *(00l)* et les cartes RSM montrent que les sous-couches BTO sont orientées *c*. Le volume de la maille unitaire de $BaTiO_3$ est $a^2.\langle c\rangle$ et varie entre $3{,}975^2 \times 4{,}051 = 64{,}01$ Å^3 et $4{,}006^2 \times 4{,}051 = 64{,}49$ Å^3 (avec $\langle c\rangle = 4{,}051$ Å) ; ces valeurs sont à comparer au volume 64,44 Å^3 du matériau massif. Les sous-couches $BaTiO_3$ ne sont donc pas significativement contraintes : le long de l'empilement, la tétragonalité de $BaTiO_3$ varie peu, entre $c/a = 1{,}018$ et $c/a = 1{,}011$ ($c/a_{massif} = 1{,}011$).

De fait, la distorsion quadratique n'est pas imposée par la relation d'épitaxie avec le substrat MgO ($a_{massif} = 4{,}213$ Å). La présence du film mince (*tampon*) de 50 Å de STO et l'inter-croissance des bicouches PTO réduisent le désaccord de maille des paramètres *dans-le-plan* entre les couches BTO et le substrat, et favorisent l'orientation *c* des domaines BTO.

b) Domaines des sous-couches $PbTiO_3$

La présence de plusieurs domaines dans les couches $PbTiO_3$ déposées sur MgO(001) a déjà été rapportée [Lee, 2000][Lee, 1999]. Comme l'ont montré la diffraction et la microscopie électronique à transmission [Foster, 1995][Kvak, 1994], les trois orientations co-existent dans tous les films PTO déposés sur MgO ou dans les films épais (supérieurs à 1500 Å) déposés sur STO. Les orientations {c} dominent dans les films minces PTO déposés sur STO (épaisseur inférieure à 1500 Å). Les films de 2000 Å de $PbTiO_3$ déposés par ablation laser pulsée sur MgO (001) présentent majoritairement des domaines {c} [Lee, 2001]. La grande contraction thermique de MgO, par rapport à celle de PTO, induit une contrainte compressive du film lors du refroidissement post-dépôt et est favorable à l'orientation {c} [Ogawa, 1991]. La coexistence de toutes les orientations de domaines PTO est aussi liée à la compétition entre les contraintes élastiques et les effets électrostatiques. Pour des couches très fines, les charges de surface augmentent et l'axe polaire de PTO s'oriente dans le plan pour diminuer l'énergie électrostatique [Pertsev, 1998]. Dans les mono-films PTO, la proportion de domaines {a} est réduite par la croissance d'une fine *couche tampon* de STO sur MgO [Le Marrec, 2002]. Dans ce cas, il y a un excellent accord entre le réseau STO ($a = 3{,}905$ Å) et le paramètre *a* de la couche PTO ($a = 3{,}899$ Å) qui favorise les domaines {c} [de Keijser, 1991]. La présence de domaines {a} a déjà été rapportée dans les superréseaux ($PTO_{\Lambda/2}/BTO_{\Lambda/2}$) ($\Lambda$ = 90, 180 and 270 Å) déposés sur MgO [Le Marrec, 2000c][Le Marrec, 2002].

Nos mesures de diffraction *(00l)* de la figure 1 ont d'abord été simulées avec deux modèles utilisant les valeurs de PTO et BTO massifs relaxés (nous utilisons les indices OP pour les paramètres de maille hors du plan et IP pour les paramètres de maille dans le plan) :

(i) avec PTO orienté {a} ($a_{OP} = 3{,}899$ Å) et BTO orienté {c} ($c_{OP} = 4{,}038$ Å);

(ii) avec PTO orienté {c} ($c_{OP} = 4{,}153$ Å) et BTO orienté {c} ($c_{OP} = 4{,}038$ Å).

L'hypothèse {a}-PTO/{c}-BTO donne des profils XRD qui sont beaucoup plus proches des courbes expérimentales. Avec ce choix (i), les affinements sont améliorés si une contrainte élastique est prise en compte, en prenant pour paramètres : a_{OP} = 3,928 Å pour PTO et c_{OP} = 4,051 Å pour BTO. Ceci est en accord avec les propositions faites à partir des diagrammes XRD de laboratoire [Le Marrec, 2000b].

Dans le modèle {a}-PTO/{c}-BTO, la petite arête des domaines PTO est *hors-du-plan* (OP), le long de la direction Z ($d_{OP<001>}$≈3,928 Å). Les paramètres *dans-le-plan* (IP) de PTO tendent à s'accorder à ceux de BTO : a_{IP}≈b_{IP}≈3,975-4,006 Å. Les paramètres de maille de PTO (a = 3,90 Å x c = 4,15 Å si totalement relaxé) sont :

soit {a1} $c_{IP<100>}$≈4,00-4,04 Å, $b_{IP<010>}$≈3,95 Å, $a_{OP<001>}$≈3,928 Å,

soit {a2} $c_{IP<010>}$≈4,00-4,04 Å, $a_{IP<100>}$≈3,95 Å, $b_{OP<001>}$≈3,928 Å.

Les paramètres *dans-le-plan* de PTO sont compris dans l'intervalle : 4,006-4,040 Å, valeurs à comparer aux valeurs *dans-le-plan* correspondantes de BTO : 3,975-4,006 Å. Ces variations sont corrélées et traduisent les interactions entre les deux bicouches.

Les deux configurations {a1} and {a2} sont équiprobables et sont reliées entre elles par une rotation de π/2 autour de Z. La déformation orthorhombique liée aux domaines {a}, associée aux contraintes des sous-couches BTO, entraîne la formation de macles dans le plan (001) avec des paramètres contraints. L'arête c_{IP} *dans-le-plan* de PTO est comprimée de 3 %. Les arêtes a (ou b) *dans-le-plan* de PTO sont dilatées de 1,3 % et les arêtes b (ou a) *hors-du-plan* de PTO sont dilatées de 0,7 %. Le volume unitaire de $PbTiO_3$ $a.b.<c>$ varie entre 3,95x4,00x3,928 = 62,06 Å^3 et 3,95x4,04x3,928 = 62,68 Å^3 (pour $<c>$ = 3,928 Å), ces valeurs sont à comparer aux valeurs du matériau massif : 3,899^{2}x4,15 = 63,09 Å^3. Cette compression de volume globale (environ 2 %) de $PbTiO_3$ est acceptable.

En conclusion, l'interdiffusion chimique Pb/Ba est très inférieure à celle obtenue dans le système Sr/Ba. La sous-couche PTO montre une orientation préférentielle des domaines, avec l'axe polaire "couché" dans le plan de croissance.

2 MODELISATION DE SUPERRESEAUX LSMO/STO

2.1 Introduction

Les manganites ferromagnétiques (R,A)MnO_3, où R est un ion de terre rare et A un ion alcalino-terreux, présentent un grand intérêt de par leur propriétés magnétiques et magnéto-résistives. Parmi eux, les films minces $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSMO) et STO sont particulièrement étudiés pour la réalisation de jonctions tunnels magnéto-résistives [Rosina, 2001], [Tanaka, 2002], [Lebedev, 2003]. La synthèse de superréseaux $(LSMO/STO)_n$ permet d'étudier l'influence de l'épaisseur de chaque couche sur le transport électrique et les propriétés magnétiques [Dörr, 2001]. Comme ces propriétés sont liées à la morphologie du système (épaisseur, période, concentration des couches) et à la qualité structurale du dépôt (épitaxie, rugosité d'interface, profil de contrainte), nous avons étudié un tel matériau en prélude à une analyse plus systématique.

Les superréseaux étudiés ont été synthétisés par MOCVD au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble par M. Rosina [Rosina, 2002], [Dubourdieu, 2001]. Nous présentons ici l'analyse que nous avons faite sur l'échantillon RML140 comportant 15 bicouches de 5 mailles de LSMO et 8 mailles de STO déposées sur un substrat de STO.

2.2 Analyse des diagrammes de diffraction θ/2θ

Les épaisseurs attendues sont respectivement 19 Å pour LSMO et 31 Å pour STO. La position du pic satellite principal sur chaque ordre de diffraction permet de déterminer le paramètre de maille moyen du superréseau (c_{moy} = 3,902 Å). A l'état massif, le composé LSMO est pseudo-cubique de paramètre a_{LSMO} (massif) = 3,875 Å. L'écart entre deux pics satellites détermine une période de 44,06 Å, valeur plus faible que celle attendue (50,62 Å). Les épaisseurs des couches LSMO et STO sont respectivement de 16 Å et 28 Å. Le nombre de franges d'épaisseur entre deux pics satellites (figure 8 c)) implique une cohérence de diffraction de l'ensemble de la couche (quinze bicouches sur quinze), ce qui montre une excellente épitaxie. La faible largeur des pics ainsi que la présence de franges d'épaisseur pour des ordres de diffraction élevés indiquent une très faible fluctuation d'épaisseur des couches (< 0,5 Å). Cet affinement est peu sensible à l'interdiffusion.

La figure 8 a) montre les diagrammes mesurés pour les ordres 3 et 6 ainsi que les diagrammes calculés pour des paramètres de maille égaux dans les couches LSMO et STO : $c_{STO} = c_{LSMO}$ = 3,902 Å. Cela revient à ne conserver qu'un contraste chimique entre les deux couches, en supprimant le contraste structural (profil de paramètre de maille plat). On observe alors des satellites avec des intensités diffractées très faibles pour les ordres élevés. Ce qui ne correspond pas au diagramme mesuré à l'ordre 6. On peut donc en déduire que les couches LSMO et STO ont des paramètres de maille légèrement différents selon l'axe de croissance.

La figure 8 b) montre les diagrammes mesurés pour les ordres 3 et 6 ainsi que les diagrammes calculés correspondant à l'hypothèse que la couche LSMO conserve, selon l'axe de croissance, la valeur du paramètre de maille de LSMO massif (c_{LSMO} = 3,875 Å). La position du pic satellite principal sur les diagrammes mesurés impose la valeur du paramètre de maille moyen du superréseau et donc fixe le paramètre de la couche de STO, dans cette hypothèse, à c_{STO} = 3,917 Å. Les intensités relatives des pics satellites pour les ordres 3 et 6 correspondent mieux aux mesures que le cas proposé précédemment. Ce couple de valeurs de c n'est probablement pas unique, néanmoins l'affinement présenté figure 8 b) est nettement meilleur que celui obtenu en partant de la valeur de STO massif (c_{STO} = 3,905 Å et c_{LSMO} = 3,896 Å). Les diagrammes de diffraction des raies *(00l)*, *l* = 1 à 8 (la raie *(007)*, trop faible, n'a pas été mesurée) mesurés et calculés sont présentés dans l'annexe 3.

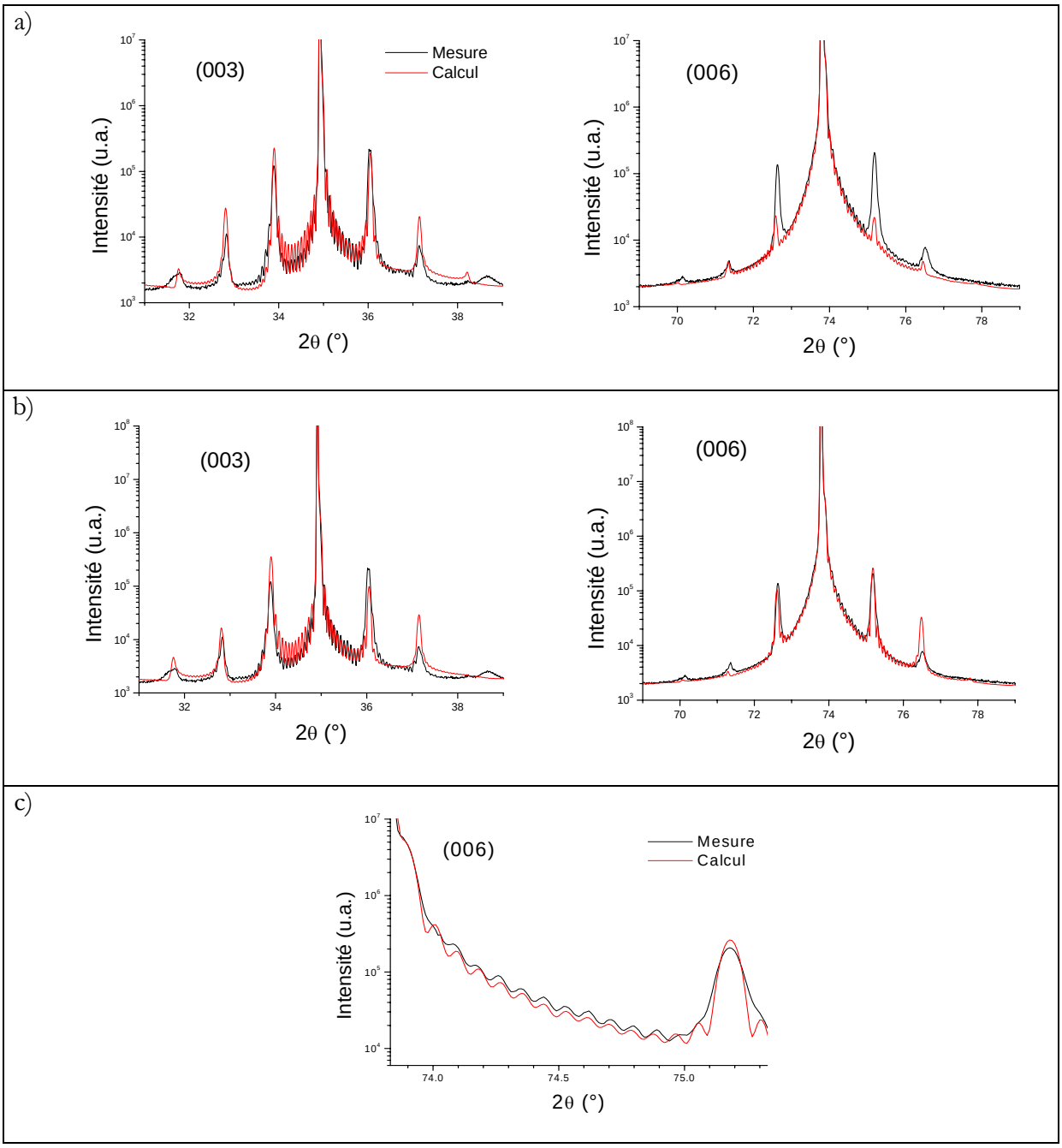


Figure 8 : Diagrammes de diffraction (00L) mesurés (trait noir) et calculés (trait rouge) pour une multicouche composée de 15 bicouches de (16 Å LSMO/ 28 Å STO) à λ = 0,78164 Å pour l = 3 et 6. a) Calcul pour $c_{LSMO} = c_{STO}$ = 3,902 Å. b) Calcul pour c_{LSMO} = 3,875 Å et c_{STO} = 3,917 Å. c) Agrandissement des franges d'épaisseur (ordre 6, cas b).

2.3 Analyse des cartographies (00l) et (h0l)

Les figures 9 a) et 9 b) représentent des cartographies *hl* de l'espace réciproque respectivement autour des raies (*303*) et *(003)* mesurées pour le même échantillon $(LSMO/STO)_{15}$ que précédemment. Les pics satellites sont alignés entre eux en une même valeur de *h*. Les figures c) et d) représentent des coupes selon *h* sur le pic satellite principal du superréseau respectivement pour les raies *(303)* et *(003)*. La figure c) montre un très faible décalage (< 1,3 ‰) entre le pic du substrat ($a_{substrat}$ = 3,905 Å) et les pics satellites de la couche (a_{couche} = 3,899 Å) selon *h* semblant indiquer un très faible désaccord de maille dans le plan. A la précision près de cette mesure, tous les pics satellites ont leur maximum pour la même valeur de *h*. Les figures e) et f) représentent des coupes selon *l* sur le pic satellite principal du superréseau respectivement pour les raies *(303)* et *(003)*. On retrouve l'allure des raies (*00l*) selon la direction de l'empilement c.

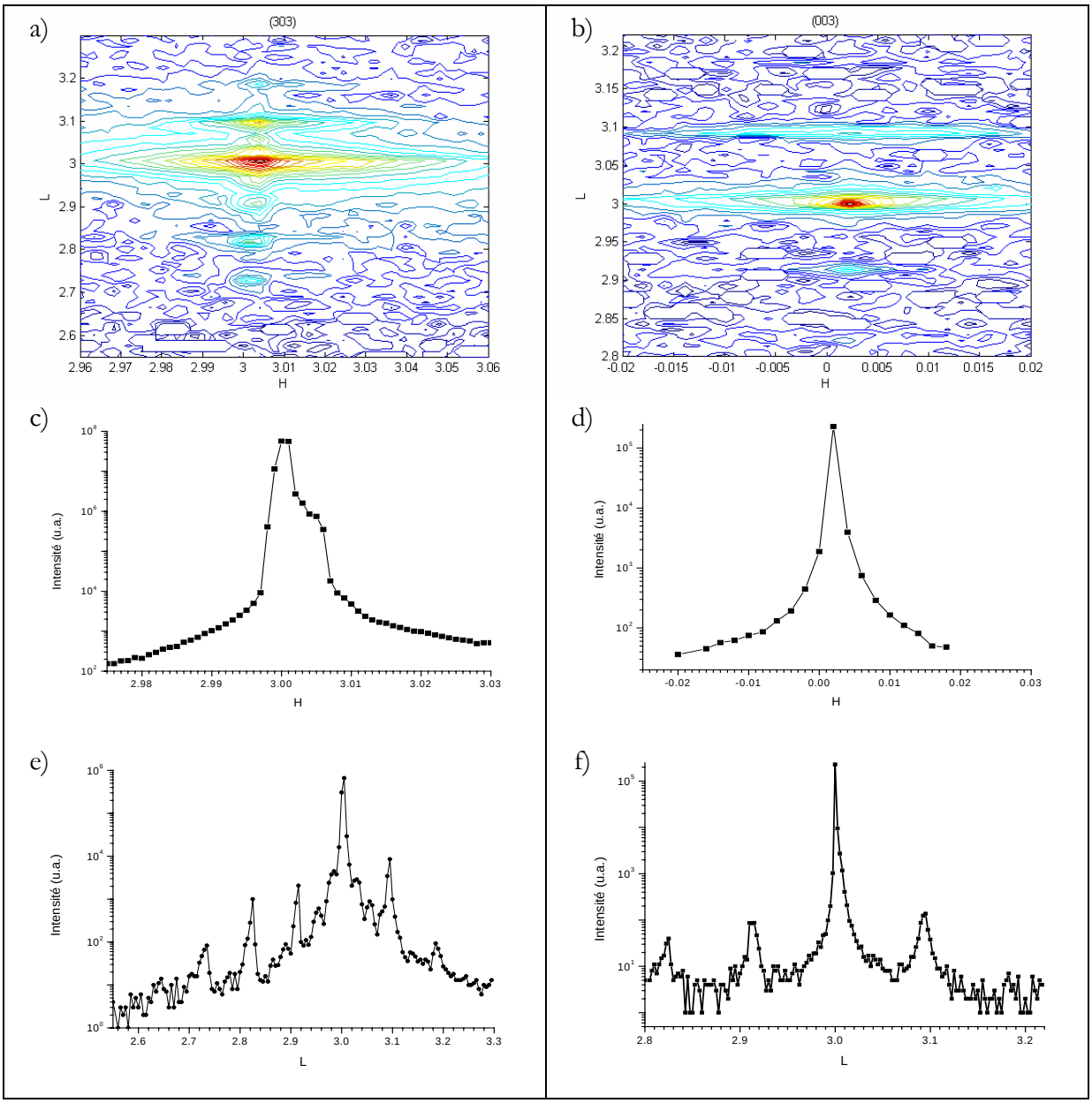


Figure 9 : a) (resp. b)) Cartographie de l'espace réciproque autour de la raie *(303)* (resp. *(003)*), c) (resp. d)) coupe de la cartographie *(303)* (resp. *(003)*) en *l* = 3, et e) (resp. f)) coupe de la cartographie *(303)* en *h* = 3 (resp. *(003) en h* = 0).

2.4 Discussion

Les diagrammes de diffraction des raies *(00l)* de superréseaux LSMO/STO élaborés par MOCVD montrent la cohérence de ces empilements sur toute leur épaisseur (780 Å). Les cartographies *(h0l)* montrent un très faible désaccord de maille dans le plan entre le superréseau et son substrat qui est certainement lié au faible désaccord initial entre les paramètres de maille des matériaux massifs LSMO et STO (0,8 %). Cet exemple de superréseau de très bonne qualité structurale est un cas limite de la méthode. Les intensités relatives des pics satellites sont moins bien simulées que pour les superréseaux STO/BTO. Cette difficulté peut être liée à la qualité des couches qui nécessitent probablement une meilleure prise en compte des effets dynamiques de la diffraction des rayons X.

Cette étude montre que la technique d'élaboration MOCVD, qui mène à des superréseaux BTO/STO comportant une interdiffusion importante, permet, pour d'autres matériaux de même structure, de réaliser des superréseaux d'excellente qualité structurale. Une différence notable existe entre les superréseaux STO/BTO et BTO/PTO d'une part et les superréseaux LSMO/STO d'autre part. Cette différence est plus importante que les différences observées lors du changement de substrat, elle est probablement liée au fait que dans les superréseaux LSMO/STO, le cation B de la pérovskite ABO_3 est différent pour les deux matériaux constitutifs, et semble être un frein puissant aux possibilités d'interdiffusion.

3 CONCLUSION

Ces études montrent l'importance des mesures de diffraction à haute résolution faites sur un nombre élevé d'harmoniques *(00l)*. Un affinement de tous ces profils de diffraction *(00l)* avec un seul jeu de paramètres nous permet d'obtenir une description détaillée et fiable des contraintes de réseau et des compositions chimiques le long de la direction de croissance *<001>*. L'analyse du réseau réciproque selon les directions *<100>* et *<010>* est aussi importante pour déterminer la distribution et les orientations des différents domaines et déterminer leurs paramètres respectifs par rapport au plan de croissance. Les mesures de diffraction des rayons X peuvent être avantageusement combinées et conduire à une description fine de la microstructure de ces multicouches épitaxiées et montrent ici que les superréseaux PTO/BTO et LSMO/STO ont une microstructure complètement différente. Ces deux exemples montrent que notre méthode d'analyse utilisant l'outil MULATRE peut être utilisée sur différents systèmes d'oxydes ayant des qualités/défauts très variables.

Les résultats obtenus montrent que les multicouches d'oxydes pérovskites peuvent être réalisées avantageusement par la méthode de dépôt MOCVD mais aussi que la qualité de dépôt dépend beaucoup de la nature chimique du matériau.

Conclusion

CONCLUSION

Les objectifs de mon travail de thèse consistaient à approfondir la description nano-structurale des films ferroélectriques et de leurs interfaces. Pour cela nous avons appliqué les techniques de rayonnement synchrotron pour l'étude non-destructive de nano-structures et pour la caractérisation très fine des interfaces dans les multicouches d'oxydes.

Les propriétés physiques de tels films dépendent de leur qualité cristalline, de la qualité de leur épitaxie, de leur composition et de la perfection micro-structurale des couches en terme de contraintes et rugosité. A l'échelle du nanomètre, la proximité des surfaces et interfaces et les variations de composition et de contraintes à chaque surface et interface sont responsables de fortes inhomogénéités. Aussi une description structurale adéquate de la nano-morphologie des superréseaux est-elle de la plus grande importance.

Notre analyse structurale porte sur la détermination des gradients de composition et de paramètres de maille proches des interfaces. Pour ce faire, nous avons combiné les mesures haute résolution, utilisant le rayonnement synchrotron, et les affinements structuraux des profils de diffraction développés dans l'approximation cinématique.

Cette étude s'est placée dans le cadre général d'une collaboration, dont ma thèse était un élément coordonnant, articulée autour de 3 axes :

- **Réalisation des couches d'oxydes par MOCVD à injection liquide**
  Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), Grenoble.

- **Etudes nanostructurales fines par diffraction X synchrotron** (cristallinité, texture, épitaxie, rugosité, contraintes, épaisseur) au Laboratoire de Cristallographie (LdC).
  Etudes par microscopies MET/EELS
  Laboratoire de Cristallographie,
  Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle/Saale, Allemagne,
  CEA-Grenoble, DRFMC/SP2M/LEMMA, Grenoble.

- **Mesures physiques et caractérisations diélectriques** (mécanismes de conduction, comportement capacitif et tenseur de permittivité) au laboratoire des Matériaux et de Microélectronique de Provence (L2MP).

Après avoir synthétisé des superréseaux $(BaTiO_3/SrTiO_3)_n$ par MOCVD, nous les avons caractérisés par réflectivité et diffraction X au laboratoire (au LMGP et au LdC). Une sélection de réseaux a ensuite été étudiée en haute résolution par rayonnement synchrotron sur la ligne D2AM-BM2 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF-Grenoble). Ce travail fut rendu possible grâce à la très bonne qualité épitaxiale des couches déposées. Les diagrammes de diffraction aux grands angles $\theta/2\theta$, les courbes de réflectivité aux petits angles et les cartographies dans l'espace réciproque autour des nœuds du type *k0l* et *0kl* ont permis de décrire la nanostructure des superréseaux $(BaTiO_3/SrTiO_3)_n$, à la fois selon l'axe de croissance <001> et dans le plan d'épitaxie (001).

Afin de mieux interpréter et simuler les diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ mesurés, une part importante de ma tâche a consisté à adapter un programme de simulation, à partir du formalisme que Fullerton et coll. ont développé pour les superréseaux métalliques et semi-conducteurs. *Notre code de calcul prend en compte les structures complexes des oxydes et l'effet de la diffusion anomale.* Ceci nous a

permis de simuler, pour plusieurs systèmes, les profils de tous les satellites des raies d'ordre *001* à *008* avec une seule fonction ayant *un jeu unique de paramètres*. Les paramètres de morphologie (nombre de bicouches, nombre de mailles par couche, longueur de cohérence du réseau) sont introduits avec une distribution gaussienne de probabilité autour d'une valeur moyenne. Chaque distribution peut être interprétée en termes physiques : rugosité ou fluctuation d'épaisseur des couches, fluctuations des tailles de domaines cohérents. Les variations du paramètre de maille et de la composition atomique de chaque interface jusqu'au cœur de chaque sous-couche jouent un rôle essentiel. Le programme permet de tester un grand nombre de profils de contrainte et de diffusion, symétriques ou asymétriques entre deux interfaces adjacentes. D'autres effets sont introduits dans l'approximation cinématique, tels que la cohérence entre le substrat et le dépôt épitaxié, la cohérence entre domaines de croissance distincts, les écarts aux positions atomiques individuelles (distorsion de la maille, polarisabilité) et les termes de Debye-Waller pour décrire le désordre de position sur les sites atomiques de la maille pérovskite et le désordre d'interface.

Les expériences de texture mettent en évidence la très bonne épitaxie des matériaux $(BaTiO_3/SrTiO_3)_n$. Le long de l'axe de croissance, nous observons une modulation du réseau à grande distance (avec la génération de raies satellites y compris sur des raies d'ordre important. Cependant, en général, la couche reste cohérente (au sens de la diffraction X) sur seulement 30% de son épaisseur. De surcroît, Sr et Ba diffusent de façon significative aux interfaces. Cette interdiffusion, montrée par diffraction des rayons X, a été confirmée par deux autres méthodes (EELS et réflectivité). Nous ne pouvons toutefois affirmer si a) l'interdiffusion a lieu après le dépôt pour relaxer les contraintes ou si b) l'interdiffusion se produit pendant le dépôt et est la cause du profil de contrainte observé. Les cartographies en diffraction asymétrique montrent que dans le plan du substrat, il y a un désaccord de maille couche/substrat, alors que les paramètres de maille dans le plan de chaque sous-couche STO et BTO sont quasiment égaux. La microscopie électronique en transmission a montré la nécessité de prendre en compte l'asymétrie des profils structuraux/chimiques dans chaque couche. Ces images montrent aussi l'évolution de la qualité structurale de ces empilements, de l'interface avec le substrat à la surface libre du superréseau.

Pour comparaison, notre étude structurale s'est aussi étendue à d'autres systèmes pérovskites et à d'autres procédés de dépôt, en particulier les super-réseaux $PbTiO_3/BaTiO_3$ déposés par ablation laser pulsée et les couches magnétiques/diélectriques $(La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/SrTiO_3)_{15}$. Dans le système PTO/BTO, on montre que la contrainte est partiellement relaxée pour les films épais. L'inter-diffusion chimique Pb/Ba est très inférieure à celle obtenue dans le système Sr/Ba. La sous-couche PTO montre une orientation préférentielle des domaines, avec l'axe polaire "couché" dans le plan de croissance. Dans le système LSMO/STO, nos mesures de réflectivité à bas angles (faites sur BM2) ont montré la faible inter-diffusion et la faible rugosité chimique des interfaces. La diffraction à grand angles montre la haute qualité des interfaces structurales (avec notamment la présence d'oscillations de diffraction de Laue, en plus des satellites principaux). La modélisation indique une excellente cohérence de l'empilement et des interfaces abruptes (faible diffusion atomique), mais ce résultat ne prend pas en compte les défauts locaux qui toutefois ne doivent pas détruire la cohérence de l'empilement.

Une des perspectives de ce travail est l'étude de l'évolution sous recuit des profils structuraux afin de mieux comprendre l'origine de l'interdiffusion observée. Une deuxième perspective est l'étude des zones locales très désordonnées que nous avons observées par microscopie. Il serait important de confirmer ou non la présence de joints de grains et/ou de parois de domaines, lesquels auraient un effet direct sur les propriétés électriques de ces multicouches. La troisième perspective concerne la mesure systématique des propriétés électriques de composés caractérisés finement et présentant un seul élément structural distinctif afin de mieux corréler ces propriétés avec chaque paramètre structural.

En conclusion, les empilements structuraux des oxydes sont complexes et nécessitent un effort important sur les moyens d'analyses afin de tendre vers une description fine de ces systèmes, en relation avec leurs conditions de préparation. Le développement conjoint des conditions de synthèse, des caractérisations structurales et du code de simulation apparaissent être le bénéfice principal de ce travail.

Références bibliographiques

[Auciello, 1998] O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh,
The Physics of Ferroelectric Memories,
Physics Today, 1998, p. 22.

[Barbara, 1997] A. Barbara,
Caractérisation structurale et magnétique de superréseaux métaux de transition/Ir par diffraction des rayons X,
Thèse de l'Université Joseph Fourier, 1997.

[Bede] Programme d'analyse de diagrammes de diffraction RADS 3.6
http://www.bede.co.uk

[Boulle, 2002] A. Boulle,
Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale,
Thèse de l'Université de Limoges, 2002.

[Boulle, 2003] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dauger,
A new method for the determination of strainprofiles in epitaxic thin films using X-ray diffraction.
J. Appl. Cryst., 2003, Vol. 36, p. 1424.

[Bueble, 1998] S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht and W. W. Schmahl,
Influence of the ferroelastic twin domain structure on the {100} surface morphology of $LaAlO_3$ HTSC substrates,
Surface Science, 1998, Vol. 400, p. 345.

[Bunting, 1947] E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer,
J. Am. Ceram. Soc., 1947, Vol. 30, p. 114.

[Chang, 1985] L. L. Chang and B. C. Giessen,
Synthetic Modulated Structures,
edited by I. Academic Press, 1985.

[Chantler, 1995] C. T. Chantler,
Theoretical Form Factor, Attenuation and Scattering Tabulation for Z = 1-92 from E = 1-10 eV to E = 0.4-1.0 MeV,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1995, Vol. 24, p. 71.

[Cohen, 1992] R. E. Cohen,
Origin of ferroelectricity in perovskite oxides,
Nature, 1992, Vol. 358, p. 136-138.

[Cromer, 1970] D. T. Cromer and D. A. Liberman,
Relativistic Calculations of Anomalous Scattering Factors for X-Rays,
The Journal of Chemical Physics, 1970, Vol. 53, p. 1891.

[Cromer, 1981] D. T. Cromer and D. A. Liberman,
Anomalous Dispersion Calculations Near to and on the Long-Wavelength Side of an Absorption Edge,

Acta Crystallographica, 1981, Vol. A37, p. 267.

[Das, 2004] R. R. Das, Y. I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta and R. S. Katiyar,
Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in BaTiO3/SrTiO3 superlattices,
Physical Review B, 2004, Vol. 69.

[de Keijser, 1991] M. de Keijser, G.J.M. Dormans, J.F. Cillessen, D.M. de Leeuw, H.W. Zandbergen.
Appl. Phys. Lett., 1991, Vol. 58, p. 2636.

[Dinklage, 1967] J. B. Dinklage,
Journal of Applied Physics, 1967, Vol. 38, p. 3781.

[Dooryhee, 2001] E. Dooryhee, J. L. Hodeau, M. Nemoz, J. A. Rodriguez, C. Dubourdieu, R. Pantou, M. Rosina, F. Weiss, J. P. Sénateur, M. Audier, H. Roussel and J. Lindner,
Modeling the diffraction profiles of CVD-grown perovskite oxide superlattices,
Journal de Physique IV, 2001, Vol. 11, p. 267-272.

[Dörr, 2001] K. Dörr, T. Walter, M. Sahana, K.-H. Müller, K. Nenkov, K. Brand and L. Schultz,
Magnetotransport of La0.7Sr0.3MnO3/SrTiO3 multilayers with ultrathin manganite layers,
Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 89, p. 6973-6975.

[Dubourdieu, 2000] C. Dubourdieu, J. Lindner, M. Audier, M. Rosina, F. Weiss, J. P. Sénateur, J. L. Hodeau, E. Dooryhee and J. F. Bérar,
Structural characterization using synchrotron radiation of oxide films and multilayers grown by MOCVD,
Materials Research Society, 2000, Vol. 590, p. 219-224.

[Dubourdieu, 2001] C. Dubourdieu, M. Rosina, H. Roussel, F. Weiss, J. P. Sénateur and J. L. Hodeau,
Pulsed liquid-injection metalorganic chemical vapor deposition of $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_{15}$ superlattices,
Applied Physics Letters, 2001, Vol. 79, p. 1246-1248.

[Dubourdieu, 2002] C. Dubourdieu, R. Pantou, F. Weiss, J. P. Sénateur, E. Dooryhee, J. L. Hodeau, M. Nemoz, G. Köbernik and W. Haessler,
Structural and dielectric properties of $(BaTiO_3/SrTiO_3)_{15}$ superlattices grown by MOCVD,
Ferroelectrics, 2002, Vol. 268, p. 137-142.

[DuMond, 1940] D. W. M. DuMond and J. P. Youtz,
Journal of Applied Physics, 1940, Vol. 11, p. 357.

[El Marssi, 2003] M. El Marssi, F. Le Marrec, I.A. Lukyanchuk, M.G. Karkut,
Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study
J. of Appl. Phys., 2003, Vol. 94, p. 3307.

[Esaki, 1970] L. Esaki and R. Tsu,
IBM J. Res. Develop., 1970, Vol. 14, p. 61.

[Felten, 1995] F. Felten, J. P. Sénateur, F. Weiss and R. Madar,
Journal de Physique IV, 1995, Vol. C5, p. 1079.

[Ferrer, 1998] Ferrer J.L., Simon J.P., Berar J.F., Caillot B., Fanchon E., Kaikati O., Arnaud S., Guidotti M., Pirocchi M., Roth M.
D2AM, a beamline with a high-intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments.
Journal of Synchrotron Radiation, 1998, Vol. **5**, pp. 1346-1356.

[Fleming, 1980] R. M. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Wiegmann and R. A. Logan,
X-ray diffraction study of interdiffusion and growth in $(GaAs)_n(AlAs)_m$ multilayers,
Journal of Applied Physics, 1980, Vol. 51, p. 357-363.

[Fleury, 1968] P. A. Fleury, J. F. Scott and J. M. Worlock,
Soft Phonon Modes and the 110 K phase transition in $SrTiO_3$,
Physical Review Letter, 1968, Vol. 21, p. 16.

[Foster, 1995] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle.
J. Appl. Phys., 1995, Vol. **78**, p. 2607.

[Fujimoto, 2002] M. Fujimoto,
Defects in epitaxially grown perovskite thin films,
Journal of Crystal Growth, 2002, Vol. 237, p. 430-437.

[Fullerton, 1992] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede,
Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction,
Physical Review B, 1992, Vol. 45, p. 9292-9310.

[Ge, 2002] S. Ge, Z. Ning, Z. Dong and M. Shen,
Investigation on dielectric properties of polycrystalline BT/ST multilayer thin films,
Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, Vol. 35, p. 906-909.

[Geller, 1956] S. Geller and V. B. Bala,
Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. II. Rare Earth Aluminates,
Acta Crystallographica, 1956, Vol. 9, p. 1019-1025.

[Gibaud, 1999] A. Gibaud,
X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications,
edited by J. Daillant et A. Gibaud, Springer, 1999.

[Gregg, 2003] J. M. Gregg,
The many surprises of ferroelectric superlattices,
Journal of Physics : Condensed Matter, 2003, Vol. 15, p. V11.

[Harada, 1985] J. Harada, Y. Kashihara, M. Sakata, M. Mashita and Y. Ashizawa,
Determination of Atomic Displacement Modulation in Multi-Layer Structure by X-Ray Diffraction,

Japanese Journal of Applied Physics, 1985, Vol. 24, p. L62.

[Harigai, 2003] T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi,
Dielectric properties of $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices measured with interdigital electrodes and electromagnetic field analysis,
Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 94, p. 7923.

[Hayashi, 1995] T. Hayashi and T. Tanaka,
Preparation and Dielectric Properties of $SrTiO_3/BaTiO_3$ Multilayer Thin Films by Sol-Gel Method,
Japanese Journal of Applied Physics, 1995, Vol. 34, p. 5100-5104.

[Henke, 1993] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis,
X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection at E = 50-30000 eV, Z = 1-92,
Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1993, Vol. 54, p. 181.

[Holzapfel, 1992] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer and G. Saemann-Ischenko,
Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films,
Applied Physics Letters, 1992, Vol. 61, p. 2180.

[Houssa, 2003] M. Houssa,
High k Gate Dielectrics,
Materials Science and Engineering, 2003.

[Iijima, 1992] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki and H. Terauchi,
Atomic layer growth of oxide thin films with perovskite-type structure by reactive evaporation,
Journal of Applied Physics, 1992, Vol. 72, p. 2840-2845.

[Ishibashi, 2000] Y. Ishibashi, N. Ohashi and T. Tsurumi,
Structural Refinement of X-Ray Diffraction Profile for Artificial Superlattices,
Japanese Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 39, p. 186-191.

[Jaffe, 1971] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe,
Piezoelectric Ceramics,
Academic Press London and New York, 1971.

[Jiang, 2003] A. Q. Jiang, J. F. Scott, H. Lu and Z. Chen,
Phase transitions and polarizations in epitaxial $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices studies by second-harmonic generation,
Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 93, p. 1180-1185.

[Jona, 1962] F. Jona and G. Shirane,
Ferroelectric Crystals,
edited by P. P. Inc, 1962.

[Kim, 2002] J. Kim, L. Kim, D. Jung, Y. Kim, Y. Kim and J. Lee,
Growth of oxide BTO/STO artificial superlattice by pulsed laser deposition,
Ferroelectrics, 2002, Vol. 272, p. 369-374.

[Kim, 2002] J. Kim, Y. Kim, Y. S. Kim, J. Lee, L. Kim and D. Jung,
Large nonlinear dielectric properties of artificial BaTiO3/SrTiO3 superlattices,
Applied Physics Letters, 2002, Vol. 80, p. 3581-3583.

[Kim, 2003] L. Kim, D. Jung, J. Kim, Y. S. Kim and J. Lee,
Strain manipulation in BaTiO3/SrTiO3 artificial lattice toward high dielectric constant and its nonlinearity,
Applied Physics Letters, 2003, Vol. 82, p. 2118.

[Kittel, 1972] B. Kittel.
Solid State Comm., 1972, Vol. **10**, p.119.

[Köbernik, 2004] G. Köbernik,
Präparation und Charakterisierung ferroelektrischer perowskitischer Multilagen,
Thèse du Technischen Universität Dresden, 2004.

[Koebernik, 2001] G. Koebernik, W. Haessler, H.-D. Bauer, F. Weiss, K. Kundzins and A. Sternberg,
Structural and dielectric properties of BaTiO3/SrTiO3 multilayers deposited by PLD,
Integrated Ferroelectrics, 2001, Vol. 33, p. 373-378.

[Koebernik, 2004] G. Koebernik, W. Haessler, R. Pantou and F. Weiss,
Thickness dependence on the dielectric properties of BaTiO3/SrTiO3 multilayers,
Thin solid films, 2004, Vol. 449, p. 80-85.

[Kvak, 1994] B.S. Kwak, A. Erbil, J.D. Budai, M.F. Chisholm, L.A. Boatner, B. Wilkens.
J. Phys. Rev., 1994, Vol. B49, p. 65.

[Lebedev, 2003] O. I. Lebedev, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, C. Dubourdieu, M. Rosina and P. Chaudouët,
Structure and properties of artificial [(La0.7Sr0.3MnO3)m(SrTiO3)n]15 superlattices on (001) SrTiO3,
Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 94, p. 7646-7656.

[Lee, 1999] K.S. Lee, S. Baik.
Reciprocal space mapping of phase transformation in epitaxial $PbTiO_3$ thin films using synchrotron X-ray diffraction.
J. Appl. Phys., 1999, Vol. **85**, p. 1995.

[Lee, 2000] K.S. Lee, S. Baik.
J. Appl. Phys., 2000, Vol. **87**, p. 8035.

[Lee, 2001] K.S. Lee, J.H. Choi, J.Y. Lee, S. Baik.
Domain formation in epitaxail $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films.
J. Appl. Phys., 2001, Vol. **90**, p. 4095.

[Le Marrec, 2000] F. Le Marrec,
Croissance, étude structurale et spectroscopie Raman de films minces et super-réseaux d'oxydes ferroélectriques basés sur PbTiO3 et BaTiO3,
Thèse de l'Université de Picardie Jules Verne, 2000.

[Le Marrec, 2000] F. Le Marrec, R. Fahri, D. Ariosa, M. El Marssi, J-L. Dellis, M.G. Karkut. *Mixed orientation PbTiO3/BaTiO3 superlattices : X-ray diffraction and Raman spectroscopy,*
Ferroelectrics, 2000, Vol. 241, p. 125.

[Le Marrec, 2000] F. Le Marrec, R. Farhi, M. El Marss, J.L. Dellis, M.G. Karkut, D. Ariosa.
Ferroelectric $PbTiO_3/BaTiO_3$ superlattices : Growth anomalies and confined modes
Phys. Rev. , 2000, Vol. B61, p. R6447.

[Le Marrec, 2002] F. Le Marrec, M.G. Karkut.
Recent development in $PbTiO_3$-based ferroelectric oxide superlattices,
in Crystal growth in thin solid films, 2002.
Edited by M. Guilloux-Viry A. Perrin.

[Lindner, 1999] J. Lindner, F. Weiss, J.-P. Sénateur, W. Haessler, G. Koebernik, A. Figueras and J. Santiso,
Injection MOCVD of BaTiO3/SrTiO3 artificial superlattices,
Journal de Physique IV, 1999, Vol. 9, p. 411-418.

[Lindner, 1999] J. Lindner,
Synthèse par MOCVD de couches minces, d'hétérostructures et de superréseaux d'oxydes ferroélectriques et supraconducteurs,
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

[Lines, 1977] M. E. Lines and A. M. Glass,
Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials,
edited by O. U. Press, 1977.

[Locquet, 1988] J.-P. Locquet, D. Neerinck, L. Stockman, Y. Bruynseraede and I. K. Schuller,
Long-range order and lattice mismatch in metallic superlattices,
Physical Review B, 1988, Vol. 38, p. 3572-3575.

[McWhan, 1983] D. B. McWhan, M. Gurvitch, J. M. Rowell and L. R. Walker,
Structure and coherence of NbAl multilayer films,
Journal of Applied Physics, 1983, Vol. 54, p. 3886-3891.

[Mittemeijer, 2004] E. J. Mittemeijer et P. Scardi,
Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials,
Springer Series in Materials Science, Vol. 68 (Springer-Verlag, Berlin, 2004).

[Nakagawara, 2002] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai,
Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO3/SrTiO3 superlattices,
Vacuum, 2002, Vol. 66, p. 397-401.

[Neaton, 2003] J. B. Neaton and K. M. Rabe,
Theory of polarization enhancement in epitaxial BaTiO3/SrTiO3 superlattices,
Applied Physics Letters, 2003, Vol. 82, p. 1586.

[Ogawa, 1991] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami.

Jpn. J. Appl. Phys., 1991, Vol. 30, p. 2145.

[Pan, 1999] Z. Pan, Y. T. Wang, Y. Zhuang, Y. W. Lin, Z. Q. Zhou, L. H. Li, R. H. Wu and Q. M. Wang,
Investigation of periodicity fluctuations in strained $(GaNAs)_1(GaAs)_m$ superlattices by the kinematical simulation of x-ray diffraction,
Applied Physics Letters, 1999, Vol. 75, p. 223.

[Pertsev, 1998] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev.
Phys. Rev. Lett., 1998, Vol. 80, p. 1998.

[Pontes, 2001] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. J. H. Lee, E. Longo and J. A. Varela,
Dielectric properties and microstructure of $SrTiO_3/BaTiO_3$ multilayer thin films prepared by a chemical route,
Thin Solid Films, 2001, Vol. 385, p. 260-265.

[Qu, 1998] B. D. Qu, M. Evstigneev, D. J. Johnson and R. H. Prince,
Dielectric properties of $BaTiO_3/SrTiO_3$ multilayered thin films prepared by pulsed laser deposition,
Applied Physics Letters, 1998, Vol. 72, p. 1394-1396.

[Rios, 2003] S. Rios, A. Ruediger, A. Q. Jiang, J. F. Scott, H. Lu and Z. Chen,
Orthorhombic strontium titanate in $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ superlattices,
Journal of Physics : Condensed Matter, 2003, Vol. 15, p. L305.

[Roll, 1982] K. Roll and W. Reill,
Thin Solid Films, 1982, Vol. 89, p. 221.

[Rosina, 2001] M. Rosina, C. Dubourdieu, M. Audier, E. Dooryhee, J. L. Hodeau, F. Weiss and K. Fröhlich,
Fine-structural characterisation of magnetic superlattices,
Journal de Physique IV, 2001, Vol. 11, p. 23-27.

[Rosina, 2002] M. Rosina,
Elaboration par MOCVD à injection et caractérisation structurale et physique de superréseaux $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3)_n$,
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.

[Roytburd, 1993] A.L. Roytburd and Y. Yu.
Ferroelectrics, 1993, Vol. **144**, p. 137.

[RSINC] http://www.rsinc.com/idl/

[Sasaki, 1984] S. Sasaki,
Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users,
National Lab. For High Energy Physics, Japan, 1984.

[Schuegraf, 1988] K. K. Schuegraf,
Handbook of thin-film deposition processes and techniques,
Noyes Publications, 1988.

[Schuller, 1980] I. K. Schuller,
New Class of Layered Materials,
Physical Review Letters, 1980, Vol. 44, p. 1597-1600.

[Schuller, 1990] I. K. Schuller, M. Grimsditch, F. Chambers, G. Devane, H. Vanderstraeten, D. Neerinck, J.-P. Locquet and Y. Bruynseraede,
Coherency of Interfacial Roughness in GaAs/AlAs Superlattices,
Physical Review Letters, 1990, Vol. 65, p. 1235-1238.

[Schuller, 1992] I. K. Schuller and Y. Bruynseraede,
Quantitative x-ray diffraction from thin films,
Nanostructured Materials, 1992, Vol. 1, p. 387-395.

[Segmüller, 1973] A. Segmüller and A. E. Blakeslee,
X-ray Diffraction from One-Dimensional Superlattices in $GaAs_{1-x}P_x$ *Crystals*,
Journal of Applied Crystallography, 1973, Vol. 6, p. 19-25.

[Shaw, 1994] T. M. Shaw, A. Gupta, M. Y. Chern, P. E. Batson, R. B. Laibowitz and B. A. Scott,
Atomic scale oxide superlattices grown by RHEED controlled pulsed laser deposition,
Journal of Materials Research, 1994, Vol. 9, p. 2566-2573.

[Shimoyama, 2002] K. Shimoyama, M. Kiyohara, K. Kubo, A. Uedono and K. Yamabe,
Epitaxial growth of $BaTiO_3/SrTiO_3$ *structures on* $SrTiO_3$ *substrate with automatic feeding of oxygen from the substrate*,
Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 92, p. 4652-4629.

[Shimuta, 2002] T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino and S. Arai,
Enhancement of remanent polarization in epitaxial $BaTiO_3/SrTiO_3$ *superlattices with "asymmetric" structure*,
Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 91, p. 2290-2294.

[Speck, 1994] J.S. Speck, W. Pompe.
J. Appl. Phys., 1994, Vol. **76**, p. 466.

[ST, 2004] ST-Microelectronics
http://www.st.com/mems/

[Stemmer, 1995] S. Stemmer, S.K. Streiffer, F. Ernst, M. Rühle, W.-Y. Hsu, R. Raj.
Solid State Ionics, 1995, Vol. **75**, p.43.

[Tabata, 1997] H. Tabata and T. Kawai,
Dielectric properties of strained $(Sr,Ca)TiO_3/(Ba,Sr)TiO_3$ *artificial lattices*,
Applied Physics Letters, 1997, Vol. 70, p. 321-323.

[Tabata, 1994] H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai,
Formation of artificial $BaTiO_3/SrTiO_3$ *superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties*,
Applied Physics Letters, 1994, Vol. 65, p. 1970-1972.

[Tabata, 1995] H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai and M. Okuyama,
Strained $SrTiO_3/BaTiO_3$ Superlattices Formed by Laser Ablation Technique and Their High Dielectric Properties,
Japanese Journal of Applied Physics, 1995, Vol. 34, p. 544-547.

[Tanaka, 2002] H. Tanaka, K. Betsuyaku, H. Katayama-Yoshida and T. Kawai,
Perovskite alloying in $SrTiO_3$-(La,Sr)MnO_3 solid solution films and their electrical transport properties,
Solid State Communications, 2002, Vol. 122, p. 677-680.

[Thomas, 2004] O. Thomas, S. Labat, T. Bigault, P. Gergaud, F. Bocquet.
Stresses and interfacial structure in metal films and multilayers of nanometre thicvkness,
J. of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2004, Vol. 19, pp. 129-152.

[Tsurumi, 2002] T. Tsurumi, T. Ichikawa, T. Harigai, H. Kakemoto and S. Wada,
Dielectric and optical properties of $BaTiO_3/SrTiO_3$ and $BaTiO_3/BaZrO_3$ superlattices,
Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 91, p. 2284-2289.

[Tsurumi, 1994] T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane and M. Daimon,
Fabrication of Barium Titanate / Strontium Titanate Artificial Superlattice by Atomic Layer Epitaxy,
Japanese Journal of Applied Physics, 1994, Vol. 33, p. 5192-5195.

[Valasek, 1920] J. Valasek,
Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt,
The American Physical Society, 1920, Vol. 15, p. 537.

[Vandenberg, 1988] J. M. Vandenberg, J. C. Bean, R. A. Hamm and R. Hull,
Kinematical simulation of high-resolution x-ray diffraction curves of Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer superlattices: A structural assessment,
Applied Physics Letter, 1988, Vol. 52, p. 1152.

[Vandenberg, 1989] J. M. Vandenberg, D. Gershoni, R. A. Hamm, M. B. Panish and H. Temkin,
Structural perfection of InGaAs/InP strained-layer superlattices grown by gas source molecular-beam epitaxy: A high-resolution x-ray diffraction study,
Journal of Applied Physics, 1989, Vol. 66, p. 3635-3638.

[Vere, 1987] A. W. Vere,
Crystal Growth Principles and Progress,
Applied Physics and Electrical Technology, edited by P. J. DobsonPlenum Press, 1987.

[Vignaud, 2000] G. Vignaud and A. Gibaud,
Reflectivite 2000,
Programme de réflectivité, 2000.

[Visinoiu, 2002] A. Visinoiu, R. Scholz, S. Chattopadhyay, M. Alexe and D. Hesse,
Formation of epitaxial $BaTiO_3/SrTiO_3$ multilayers grown on Nb-doped $SrTiO_3$ (001) substrates,

Japanese Journal of Applied Physics, 2002, Vol. 41, p. 6633-6638.

[Visinoiu, 2003] A. Visinoiu,
Growth mechanism and structure of epitaxial perovskite thin films and superlattices,
Thèse de l'Université Martin Luther, Halle, Allemagne, 2003.

[Wang, 1999] N. Wang, H. B. Lu, W. Z. Chen, T. Zhao, F. Chen, H. Y. Peng, S. T. Lee and G. Z. Yang,
Morphology and microstructure of $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices grown on $SrTiO_3$ by laser molecular-beam epitaxy,
Applied Physics Letters, 1999, Vol. 75, p. 3464-3466.

[Wang, 1999] Z. Wang, T. Yasuda, S. Hatatani and S. Oda,
Enhanced Dielectric Properties in $SrTiO_3/BaTiO_3$ Strained Superlattice Structures Prepared by Atomic-Layer Metalorganic Chemical Vapor Deposition,
Japanese Journal of Applied Physics, 1999, Vol. 38, p. 6817-6820.

[Wang, 2000] Z. Wang and S. Oda,
Electrical Properties of $SrTiO_3/BaTiO_3$ Strained Superlattice Films Prepared by Atomic Layer Metallorganic Chemical Vapor Deposition,
Journal of The Electrochemical Society, 2000, Vol. 147, p. 4615-4617.

[Wang, 2000] Z. Wang, S. Oda, M. Karlsteen, U. Södervall and M. Willander,
Structure Analysis of $SrTiO_3/BaTiO_3$ Strained Superlattice Films Prepared by Atomic-Layer Metalorganic Chemical Vapor Deposition,
Japanese Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 39, p. 4164-4167.

[Weiss, 2000] F. Weiss, J. Lindner, J. P. Senateur, C. Dubourdieu, V. Galindo, M. Audier, A. Abrutis, M. Rosina, K. Fröhlich, W. Haessler, S. Oswald, A. Figueras and J. Santiso,
Injection MOCVD: ferroelectric thin films and functional oxide superlattices,
Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 133-134, p. 191-197.

[Wiener-Avnear, 1994] E. Wiener-Avnear,
Artificially engineered pyroelectric $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ superstructure films,
Applied Physics Letters, 1994, Vol. 65, p. 1784-1786.

[Wilk, 2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony,
High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations,
Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 89, p. 5243.

[Williams, 1996] D. B. Williams and C. Barry Carter,
Transmission Electron Microscopy : I Basics, II Diffraction, III Imaging, IV Spectrometry,
Plenum Press, 1996.

[Xu, 2002] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan and W. Cao,
Dielectric enhancement of sol-gel derived $BaTiO_3/SrTiO_3$ multilayered thin films,
Thin Solid Films, 2002, Vol. 406, p. 113-117.

[Yang, 2000] G. Z. Yang, H. B. Lu, T. Zhao, F. Chen and Z. H. Chen,
Epitaxial growth and characterization of oxide thin films,
The International Society for Optical Engineering, 2000, Vol. 4086, p. 382-386.

[Yoneda, 2001] Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi,
Dielectric Investigation of $[(SrTiO_3)_6(BaTiO_3)_6]_2$ Multilayer Capacitor,
Japanese Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 40, p. 6888-6892.

[Zhao, 1999] T. Zhao, Z. H. Chen, F. Chen, W. S. Shi, H. B. Lu and G. Z. Yang,
Enhancement of second-harmonic generation in $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices,
Physical Review B, 1999, Vol. 60, p. 1697-1700.

[Zhao, 2000] T. Zhao, H. Lu, F. Chen, G. Yang and Z. Chen,
Stress-induced enhancement of second-order nonlinear optical susceptibilities of barium titanate films,
Journal of Applied Physics, 2000, Vol. 87, p. 7448-7451.

[Zhu, 1997] A. Zhu, C. Li, K. Zou, Y. Zeng, H. Lu, H. Wang, D. Cui, Z. Chen and Z. Mai,
Effects of $SrTiO_3$ substrates on the roughness of $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices,
Journal of Materials Science Letters, 1997, Vol. 16, p. 1898-1901.

Annexes

ANNEXE 1 : Multicouches réalisées par MOCVD

Nom échantillon	Nombre de bicouches	Nombre de gouttes BTO	Nombre de gouttes STO	Substrat	Recuit
RP027-a	10	271.0	225.0	STO:Nb	800°C 15'
RP029-a	15	181.0	150.0	STO:Nb	800°C 15'
MN01	20	135.0	112.0	STO:Nb	800°C 15'
Calibration					
MN05	15	200.0	50.0	LAO	800°C 15'
MN06	15	200.0	100.0	LAO	800°C 15'
MN07	15	200.0	150.0	LAO	800°C 15'
MN08	15	200.0	200.0	LAO	800°C 15'
MN09	15	200.0	250.0	LAO	800°C 15'
Recuits					
MN11	15	200.0	200.0	LAO	sans
MN12	15	200.0	200.0	LAO	900°C 1h
MN08R	15	200.0	200.0	LAO	2 fois 800°C 15'
MN14a	15	200.0	200.0	LAO	sans
MN14d					800°C 15'
MN15	1	200.0	100.0		800°C 15'
MN17	1	200.0	100.0		800°C 15'
MN16a	15	200.0	200.0	LAO	sans
MN16b					800°C 1h
MN16c					900°C 1h
MN16d					800°C 15'
MN18a	15	200.0	200.0	STO:Nb	sans
MN18b					800°C 1h
MN18c					900°C 1h
MN18d					800°C 15'

ANNEXE 2 : Intensité diffractée par un superréseau

Le facteur de structure du superréseau peut s'écrire :

$$F_{SR} = \sum_{j=1}^{N} e^{iqx_j}\left(F_{Aj} + e^{iqt_{Aj}} F_{Bj}\right), \qquad \text{où } x_j = \sum_{s=1}^{j-1}\left(t_{As} + t_{Bs}\right).$$

On peut écrire l'intensité diffractée du superréseau sous la forme :

$I(q) = \left\langle F_{SR}(q).F_{SR}^{*}(q)\right\rangle$, la moyenne étant réalisée sur l'ensemble des F_{Aj}, F_{Bj}, t_{Aj}, t_{Bj} possibles.

Cette expression peut être développée à partir d'une bicouche ayant des paramètres moyens et des variations de ces paramètres autour de leur valeur moyenne :

$$I(q) = N\left\langle\left(F_A + F_B.e^{iqt_A}\right)\left(F_A^{*} + F_B^{*}.e^{-iqt_A}\right)\right\rangle$$

$$I(q) = N\left\langle F_A F_A^{*} + F_A F_B^{*}.e^{-iqt_A} + F_B.e^{iqt_A} F_A^{*} + F_B F_B^{*}\right\rangle$$

Si l'on considère N bicouches diffractant de manière indépendante, on obtient :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + \left\langle F_A F_B^{*}.e^{-iqt_A}\right\rangle + \left\langle F_A^{*} F_B.e^{iqt_A}\right\rangle + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right\}$$

On pose :

$$\overline{F}_A = \left\langle F_A\right\rangle,\ \overline{F}_B = \left\langle F_B\right\rangle,$$

$$\Phi_A = \left\langle e^{iqt_A} F_A^{*}\right\rangle,\ \Phi_B = \left\langle e^{iqt_B} F_B^{*}\right\rangle, \text{ avec } t_A = (N_{Aj} - 1)d_A,\ t_B = (N_{Bj} - 1)d_B,$$

$$T_A = \left\langle e^{iqt_A}\right\rangle,\ T_B = \left\langle e^{iqt_B}\right\rangle.$$

L'expression précédente peut alors s'écrire :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + \left\langle F_A.e^{-iqt_A}\right\rangle\left\langle F_B^{*}\right\rangle + \left\langle F_A^{*}.e^{iqt_A}\right\rangle\left\langle F_B\right\rangle + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right\}$$

On considère une fluctuation gaussienne de la position de l'interface, qui peut s'écrire à partir de l'épaisseur de la couche A pour la j^{ième} bicouche (t_{Aj}) :

$P\left(t_{Aj}\right) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r}\exp\left[-\dfrac{\left(t_{Aj} - t_A\right)^2}{2\sigma_r^2}\right]$, on considère une variation identique de la couche B.

On pose alors : $\xi = -\dfrac{q^2\sigma_r^2}{2}$, où σ_r est l'écart type de la variation gaussienne de l'interface.

L'intensité diffractée peut alors s'écrire :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + \Phi_A^{*}.e^{-\xi}.\overline{F}_B^{*} + \Phi_A.e^{\xi}.\overline{F}_B + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right\}$$

En considérant que l'intensité diffractée est une expression réelle, on obtient :

$$I(q) = N\left\{\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + 2Re\left[\Phi_A.e^{\xi}.\overline{F}_B\right] + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right\} \qquad \text{éq. 1}$$

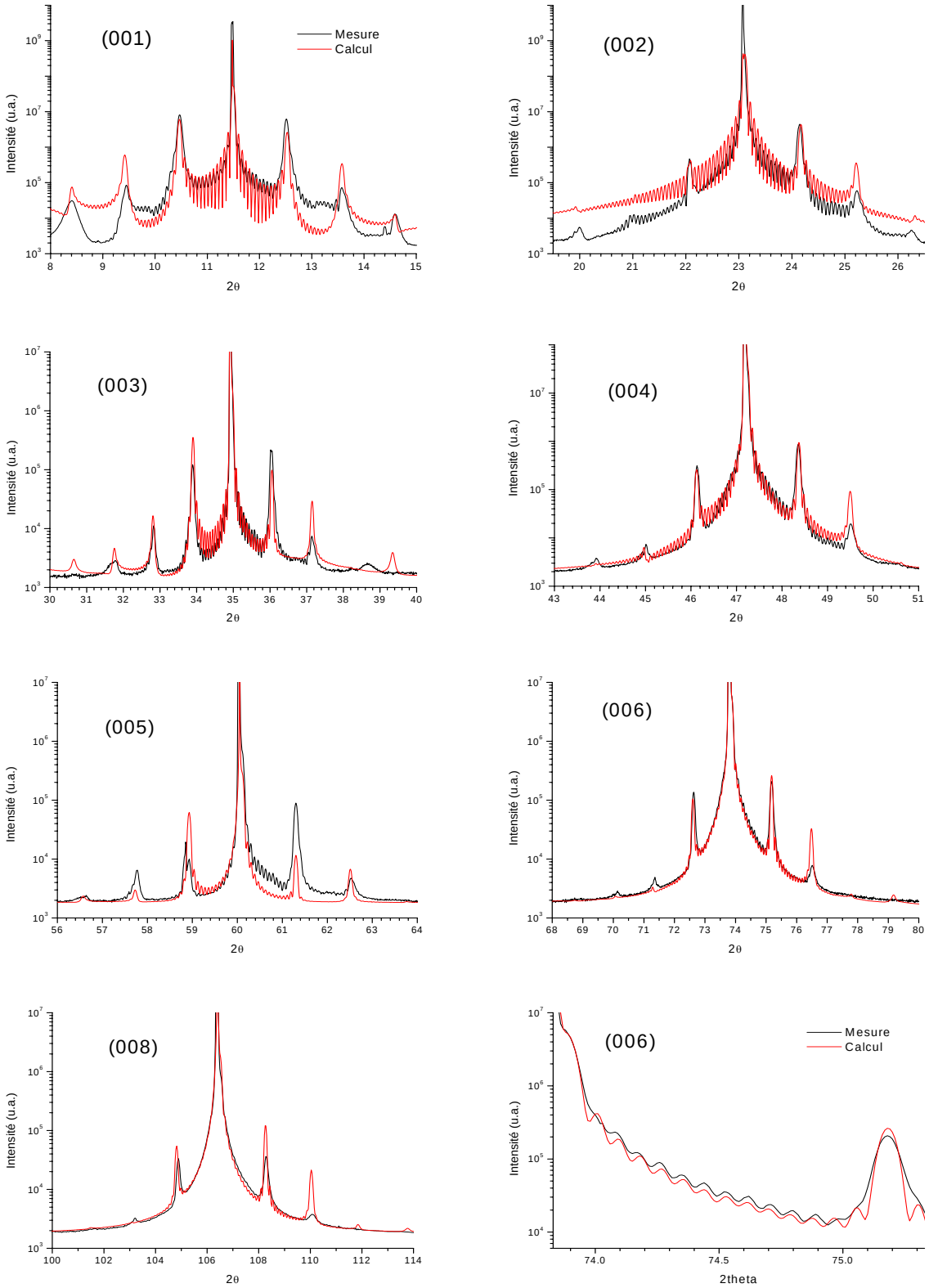
L'équation 1 représente l'intensité diffractée par N bicouches indépendantes. Si l'on tient compte des interférences entre bicouches, l'intensité diffractée par le superréseau peut s'écrire [Fullerton, 1992] :

$$I(q) = N\left[\left\langle F_A F_A^{*}\right\rangle + 2\,\mathrm{Re}\left(e^{\zeta}\Phi_A\overline{F}_B\right) + \left\langle F_B F_B^{*}\right\rangle\right]$$
$$+ 2\,\mathrm{Re}\left[\begin{array}{l}\left(e^{-\zeta}\Phi_B\overline{F}_A T_A^{-1}T_B^{-1} + \Phi_A\overline{F}_A T_A^{-1} + \Phi_B\overline{F}_B T_B^{-1} + e^{\zeta}\Phi_A\overline{F}_B\right) \\ * \left[\dfrac{N - (N+1)e^{2\zeta}T_A T_B + \left(e^{2\zeta}T_A T_B\right)^{N+1}}{\left(1 - e^{2\zeta}T_A T_B\right)^2} - N\right]\end{array}\right] \qquad \text{éq. 2}$$

Les couches sont supposées statistiquement indépendantes. Le premier terme de l'équation 2 correspond à l'intensité diffractée par N bicouches incohérentes. Le second terme est lié à la cohérence des bicouches entre elles (terme d'interférences). Les valeurs moyennes prennent en compte une structure moyenne d'une bicouche et les variations statistiques autour de cette structure moyenne.

ANNEXE 3 : Exemple d'affinement de diagrammes de diffraction des rayons X d'un superréseau LSMO/STO

Echantillon RML140 composé de 15 bicouches de 4 mailles de LSMO et 7 mailles de STO déposé sur un substrat de STO.



Le jeu de paramètres imposés est :
d_{STO} = 3,917 Å, n_{STO} = 7,1., σ_{nSTO} = 0
d_{LSMO} = 3,875 Å, n_{LSMO} = 4,1., σ_{nLSMO} = 0
N = 15, σ_N = 0, σ_r = 0.
Pas d'interdiffusion

Résumé :

Les objectifs de mon travail de thèse consistaient à approfondir la description nano-structurale des films ferroélectriques et de leurs interfaces. Pour cela nous avons appliqué les techniques de rayonnement synchrotron pour l'étude non-destructive de nano-structures et pour la caractérisation très fine des interfaces dans les multicouches d'oxydes.

Les expériences de texture mettent en évidence la très bonne épitaxie des matériaux $(BaTiO_3/SrTiO_3)_n$. Le long de l'axe de croissance, nous observons une modulation du réseau à grande distance. Cependant, en général, la couche reste cohérente (au sens de la diffraction X) sur seulement 30% de son épaisseur. De surcroît, Sr et Ba diffusent de façon significative aux interfaces. Les cartographies en diffraction asymétrique montrent que dans le plan du substrat, il y a un désaccord de maille couche/substrat, alors que les paramètres de maille dans le plan de chaque sous-couches $SrTiO_3$ et $BaTiO_3$ sont quasiment égaux. La microscopie électronique en transmission a montré la nécessité de prendre en compte l'asymétrie des profils structuraux/chimiques dans chaque couche. Ces images montre aussi l'évolution de la qualité structurale de ces empilements, de l'interface avec le substrat à la surface libre du superréseau.

Dans le système $(PbTiO_3/BaTiO_3)_n$, on montre que la contrainte est partiellement relaxée pour les films épais. L'inter-diffusion chimique Pb/Ba est très inférieure à celle obtenue dans le système Sr/Ba. La sous-couche $PbTiO_3$ montre une orientation préférentielle des domaines, avec l'axe polaire "couché" dans le plan de croissance. Dans le système $(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3)_n$, nos mesures de réflectivité à bas angles ont montré la faible inter-diffusion et la faible rugosité chimique des interfaces. La diffraction à grand angles montre la haute qualité des interfaces structurales (avec notamment la présence d'oscillations de diffraction de Laue, en plus des satellites principaux). La modélisation indique une excellente cohérence de l'empilement et des interfaces abruptes.

Abstract :

The aim of this work was to go deeply into the nanostructural description of ferroelectric thin films and interfaces. For this purpose we used synchrotron radiation based techniques to study various superlattices.

Texture studies show the very good epitaxy of superlattices $(BaTiO_3/SrTiO_3)_n$. Along the growth axis, we observe a modulation of the lattice on a large scale. However, generally, the film is coherent (from X-ray diffraction point of view) on only 30 % of its thickness. Moreover, Sr and Ba diffuse significantly at the interfaces. The maps in asymmetric diffraction mode show the in-plane difference between the lattice parameters of the multilayer and the substrate, whereas the in-plane lattice parameters of the layers $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ are almost equal. The Transmission Electron Microscopy shows the need to take into account the asymmetry of both the structural and the chemical profiles in each layer. These images show the evolution of the structural quality of these superlattices, from the interface with the substrate to the free surface of the superlattice.

For the $(PbTiO_3/BaTiO_3)_n$ superlattices, we report that the strain is partially relaxed for thick films. The chemical interdiffusion of lead and barium is very lower compared to the one of the Sr/Ba system. The $PbTiO_3$ sublayer exhibits a preferential orientation of the domains, with a polar axis contained in the growth plane. For the $(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3)_n$ superlattices, the reflectivity shows not much chemical diffusion and roughness at the interfaces. X-ray diffraction shows the high structural quality of the interfaces (with fringes between Bragg peaks). The simulation points out an excellent coherence of the superlattice and abrupt interfaces.

Mots clefs : Diffraction des rayons X, Rayonnement synchrotron, Oxydes ferroélectriques, Superréseau, MOCVD.