



HAL
open science

Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO₃

Jessica Theyry

► **To cite this version:**

Jessica Theyry. Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO₃. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00105575

HAL Id: tel-00105575

<https://theses.hal.science/tel-00105575>

Submitted on 12 Oct 2006

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

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'université de Grenoble

Spécialité : Micro et Nanoélectronique
Ecole doctorale : EEATS

**ELABORATION PAR MOCVD A INJECTION PULSEE
D'OXYDES DE FER ET DE BIFEO₃**

*Thèse soutenue publiquement le 15 mai 2006 par
Jessica THERY*

JURY

Mr Mario Maglione	Rapporteur
Mr Jean Durand	Rapporteur
Mr Ahmad Bsiesy	Président
Mr René-Louis Inglebert	Directeur
Mme Catherine Dubourdieu	Codirectrice
Mr Thierry Baron	Examineur
Mr Olivier Joubert	Invité

- REMERCIEMENTS -

Ce travail a été réalisé au LTM (Laboratoire pour les Technologies de la Microélectronique, unité CNRS implantée au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble). Une partie du travail a été effectuée au LMGP (Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique). Au cours de la thèse, des collaborations avec Spintec et avec le CEA Grenoble ont développées.

J'aimerai d'abord remercier Thierry Baron, chargé de recherche au LTM, pour avoir accepté d'encadrer l'ensemble des travaux réalisés pendant cette thèse. Sa disponibilité, son optimisme et ses conseils ont été très précieux. Merci aussi à René-Louis Inglebert, professeur à Polytech' Grenoble et directeur de cette thèse, pour son soutien tout au long de ce travail. Je remercie aussi Catherine Dubourdieu, chargée de recherche au LMGP et codirectrice de cette thèse, pour l'investissement important et la rigueur dont elle a fait preuve.

Messieurs Mario Maglione et Jean Durand me font l'honneur de juger ce travail. Je les en remercie sincèrement. Merci également à monsieur Ahmad Bsiesy et à monsieur Olivier Joubert pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de thèse. Je remercie particulièrement Olivier Joubert, directeur du LTM, pour son accueil au sein du laboratoire, pour son écoute et l'intérêt constant qu'il sait accorder aux thésards.

J'exprime toute ma gratitude à Céline Ternon ... pour les mesures en microscopie électronique à transmission ... pour l'étude de la croissance de BiFeO_3 par pulvérisation ... et pour toutes les fois où elle a été là pour m'aider. Sa disponibilité et son efficacité ont été très précieuses. Mille mercis aussi à Mike Gordon qui a fait preuve d'une grande gentillesse et de « multi compétences épatantes » ... Sans lui les caractérisations par AFM in situ n'auraient pu être ...

Je remercie très sincèrement Stéphane Coindeau et Hervé Roussel pour toutes les caractérisations par diffraction des rayons X. Leur gentillesse, leur investissement et leur expertise en diffraction des rayons X ont été maintes fois sollicités. Merci aussi à Bernard Pelissier pour son aide et sa participation lors des analyses XPS. Merci à Marielle Clot pour toutes les discussions sur les résultats des expériences... Merci à Jens Kreisel pour sa gentillesse, pour la clarté de ses explications et pour les caractérisations Raman.

Un grand merci à la maintenance du CEA, Denis Locatelli, Daniel Groz et Jean-Pierre Mazzon qui ont grandement aidé pour concevoir, monter et ... réparer l'équipement de dépôt par MOCVD pulsée.

Merci à Frédéric Sanchette et à Cédric Ducros du Laboratoire des Technologies des Surfaces (LTS) pour avoir accepté d'effectuer des dépôts de BiFeO_3 par pulvérisation.

Enfin, merci à toutes les personnes qui se sont investies dans les caractérisations présentées ici, ou dans ce travail en général : François Pierre pour les mesures de composition par RBS, Lucian Prejbeanu pour les mesures magnétiques VSM et MFM, monsieur Ahmed Messaoui pour les mesures de l'anisotropie magnétique par effet Kerr optique, Dominique Lafond et Hugo Dansas pour les conseils en AFM, Anne-Marie Papon pour l'expertise TEM, Guy Rolland et Michel Burdin pour les mesures DRX haute résolution, Jean-Hervé Tortai pour l'aide en ellipsométrie, Jean-Edouard Mendez pour les soucis informatiques au LMGP, Patrick Chaudouet pour le MEB et l'EDX et la chimie et tout le reste...Merci à Pascal Gentile qui m'a aidé en STM au début de la thèse. Et enfin, merci à Titi Luciani pour le soutien informatique, technique et pour sa bonne humeur!!!

Je suis particulièrement reconnaissante à toutes celles et ceux qui ont embellis mes années au LTM :

Dave, merci d'avoir supporté mes questions, mes problèmes de voitures, mes problèmes informatiques, mes problèmes existentiels, de m'avoir fait progresser en rock, de faire de si bons trucs à manger et bref, merci d'avoir été mon collègue de bureau pendant ces trois années... Un grand merci aussi aux collègues de bureau intermittents, Jojo, Masa et le petit dernier Olivier...

Un énoôôrme merci à Malou(loute), Coco(tte), Anne, Amandine... pour tous les bons moments, les discussions, le soutien et tout et tout ... Merci Jamal, ليس حمد العبير بالله العلى (allez j'suis pas vache, j'traduis dans la petite étoile en bas ...). Merci Mike (H), pour les fous rires, les discussions, et surtout les inoubliables BQ dans ton jardin ... Et merci Carole... pour Mike. Merci Florian, notre petit philosophe préféré au LTM (Cf. pour les intellectuels, quelques citations du su nommé au niveau de la deuxième petite étoile en bas*)... Merci Nico, pour toutes nos balades, footing et discussions. Merci Pauline, don't worry t'auras tous les papiers et les conf. que tu veux très prochainement... Merci Fredo (aussi pour les bons cookies de ta maman) et merci Anne-laure, merci Vince, merci Jean-Raoul et Maurice (bonne chance pour la suite), Kevin, Karim, Jérôme, Nico, Sandrine, Manu, Max, re Max, Raphaël, Seb, David, Pat, Gilles, Cécile, Agnès, Sylvaine, Fred, Marceline, Christophe, Tatiana, Martin ... bref merci à tous les membres du LTM... Merci aussi à Christophe Durand pour nos échanges pendant les quelques mois de présence simultanée au LTM. Merci Tanguy, de venir nous voir au LTM de temps en temps et accessoirement de m'avoir appris qu'on peut tricoter des pulls avec autre chose que des aiguilles à tricoter... (Ca y est tu apparaîs comme membre officiel du LTM)...*

Je remercie sincèrement aussi tout le personnel LMGP pour son accueil chaleureux lors de mon séjour au LMGP et tous les « jeun's de la salle du fond » pour les bons moments partagés... Seb, Laura, Luana, Sandrine, José, Sonia, Erwan, Cyril, Abdel, Olivier (tu tiens le bon bout)... Merci à tous.

Et la touche finale !!! Merci à mes proches... Un grand merci à tous mes amis... Merci Pompette et Minou pour votre soutien, votre compréhension et votre amour durant ces 3 années (et durant les précédentes)... Merci Bastien et Laurinette ... Merci Sané, sans toi, la fin aurait été bien moins douce et le futur bien moins tendre ...

* Layssa Baeda al sabrri ilâ aloulaa...

* Ce n'est pas parce que nous ne pouvons expliquer la création du monde qu'il faille en inventer un démiurge. Pourquoi ne pas simplement, humblement, dire que notre raison, notre connaissance sont définitivement limitées ? Ensuite, ce n'est pas parce que l'idée de notre finitude est intolérable qu'il nous faille forcément nous en remettre à l'existence d'un Dieu (ou pire d'un au-delà). Encore, reconnaître la non-nécessité de Dieu n'implique pas le chaos. On peut construire les règles d'une société sans s'en (se) référer à une morale soi-disant divine.

Comme chaque année, la période des fêtes est propice aux épidémies de gastro. C'est pourquoi, il nous faut prendre gare à l'hygiène des tasses. J'ai fait cac dans l'une d'entre elles. A vous de deviner laquelle !

C'est nul, ça marche pas sur mon PC. La vie est mal faite.

[...] Pour les curieux et ceux qui voudraient tenter de répondre à la question de savoir si la vertu s'enseigne, on relira Ménon de Platon, dialogue philosophique qui ne manquera pas de nous proposer quelques pistes d'interrogation. Excusez ma digression. Néanmoins je confesse que j'aime me livrer à l'étalage sophistique d'une pseudo-culture philosophico-littéraire. Indépendamment de tout bon sentiment, la solidarité, contrairement à la générosité et la charité (la langue me brûle d'utiliser ces termes aux connotations religieuso-cléricales tellement prononcées), fait appel à la raison : c'est le bon vieux système de la caisse commune qu'on pratique entre potes, comme lors d'un camping au lac du Salagou. Vous connaissez le lac du Salagou ? C'est dans l'Hérault, pas très loin de Clermont-l'Hérault, à quelque 45 minutes de Montpellier. C'est un lac de retenue de barrage. Très charmant. Il est surplombé par la montagne du Liausson. Et de l'autre côté, il y a le village de Mourèze, avec son cirque dolomitique. Bon, j'ai oublié ce que je voulais dire. De toute façon, j'ai MEB.

SOMMAIRE

Liste des abréviations	8
Introduction.....	9
Chapitre 1 Contexte de l'étude.....	16
1.1 Cadre et objectifs du travail de thèse	15
1.1.1 Stockage de l'information – Etat de l'art.....	19
1.1.1.1 Mémoires RAMs.....	19
1.1.1.2 Les disques durs.....	22
1.2 Notions de ferromagnétisme, de ferroélectricité et de multiferroïsme	24
1.2.1 Comportement ferromagnétique.....	24
1.2.1.1 Origine du moment magnétique	24
1.2.1.2 Ferromagnétisme – interactions d'échange	25
1.2.1.3 Interactions dipolaires – champ démagnétisant	26
1.2.1.4 Notion de domaines magnétiques et d'hystérésis.....	26
1.2.2 Ferroélectricité.....	27
1.2.2.1 Aspects microscopiques de la ferroélectricité.....	28
1.2.2.2 Domaines ferroélectriques	29
1.2.3 Matériaux magnétoélectriques	30
1.2.3.1 Conditions requises pour le multiferroïsme.....	31
1.2.3.2 Etat de l'art	33
1.3 Croissance heteroépitaxiale de couches minces	35
1.3.1 Croissance épitaxiale – modes de croissance.....	35
1.3.2 Intérêt des films minces épitaxiés	36
1.3.2.1 Possibilités technologiques.....	36
1.3.2.2 Propriétés spécifiques aux couches minces	37
1.3.3 Cas particulier de la croissance des oxydes.....	38
1.4 Comportement magnétique et électrique pour des structures de taille réduite	40
1.4.1 Effet de la nanostructuration sur les propriétés ferroélectriques.....	40
1.4.1.1 Films minces ferroélectriques	40
1.4.2 Effet de la nanostructuration sur les propriétés magnétiques	42
1.4.2.1 Films minces.....	42

1.4.2.2	Nanostructures magnétiques.....	42
1.5	BILAN	44
<hr/>		
Chapitre 2 Description des dispositifs expérimentaux		46
<hr/>		
2.1	Moyens expérimentaux pour le dépôt de films minces	47
2.1.1	La technique de dépôt CVD.....	49
2.1.1.1	Mécanismes de la croissance CVD.....	49
2.1.1.2	Les régimes de la croissance CVD.....	51
2.1.2	Description des mécanismes de croissance	52
2.1.3	Intérêts de la MOCVD à injection pulsée.....	53
2.1.4	Le réacteur de dépôt MOCVD à injection pulsée.....	54
2.1.4.1	Source : zone de vaporisation des précurseurs.....	55
2.1.5	Zone de dépôt	59
2.2	Couplage du réacteur MOCVD à un AFM - STM sous ultra vide	60
2.2.1	Microscopie à force atomiques – quelques principes.....	62
2.2.1.1	Principe général.....	62
2.2.1.2	Fonctionnement	62
2.2.1.3	Modes de détections	63
2.2.2	AFM sous ultra-vidé	65
2.3	Moyens expérimentaux pour caractériser la composition des films	67
2.3.1	XPS	67
2.3.1.1	Principe.....	67
2.3.1.2	Analyse des spectres.....	69
2.3.2	Analyses de la composition.....	70
2.3.2.1	RBS	70
2.3.2.2	Spectroscopie Raman.....	71
2.3.2.3	EDX	72
2.3.3	Techniques d'analyse structurales	73
2.3.3.1	Diffraction des rayons X	73
2.3.3.2	Microscopie électronique en transmission.....	75
<hr/>		
Chapitre 3 Croissance des oxydes de fer		77
<hr/>		
3.1	Données sur les oxydes de fer.....	80

3.1.1	Structure cristallographique.....	80
3.1.2	Propriétés des ferrites (Fe_3O_4 et $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)	81
3.2	Les substrats.....	83
3.2.1	Le titanate de strontium - SrTiO_3	84
3.2.2	L'oxyde de magnésium – MgO	85
3.3	Précurseur organométallique du Fer	87
3.4	Influence de la pression partielle d'oxygène	89
3.4.1	Etude de l'impact de l'oxygène sur la structure	89
3.4.2	Etude de la morphologie des films	93
3.4.3	Etude XPS de la composition des films en fonction du taux d'oxygène.....	95
3.4.4	Bilan pour l'étude de l'influence de l'oxygène	101
3.5	Effet de l'épaisseur sur la valence du cation fer.....	102
3.6	Réduction post-dépôts par recuits thermiques.....	105
3.6.1	Etude des recuits de réduction des oxydes fer III	105
3.6.2	Mesures magnétiques	107
3.7	Impact de la température	110
3.7.1	Vitesse de croissance.....	110
3.7.2	Analyses structurales.....	112
3.7.3	Analyses AFM in situ des premiers instants de la croissance.....	117
3.7.4	Bilan.....	124
3.8	Impact de la pression lors du dépôt.....	126
3.8.1	Analyses structurales.....	126
3.8.2	Influence de la pression sur les premiers instants de la croissance.....	130
3.8.3	Bilan.....	135
3.9	Impact de la fréquence d'injection	138
3.9.1	Influence de la fréquence d'injection sur la structure des films	138
3.9.2	Impact de la fréquence d'injection sur le démarrage de croissance	143
3.9.3	Interprétations.....	147
3.10	Bilan pour la croissance des oxydes de fer	151

Chapitre 4	Croissance de BiFeO₃	159
4.1	Le composé BiFeO₃	157
4.1.1	Les composés perovskites	157
4.1.2	BiFeO ₃ massif	159
4.1.2.1	Structure cristallographique	159
4.1.2.2	Comportement ferroélectrique	160
4.1.2.3	Comportement magnétique	161
4.1.3	BiFeO ₃ en couches minces	162
4.1.3.1	Etat de l'art des résultats expérimentaux	162
4.1.3.2	Bilan	164
4.2	Les dépôts de BiFeO₃ par MOCVD	166
4.2.1	Choix des précurseurs	166
4.2.1.1	Dépôts de Bi-Fe-O à partir du précurseur Bi(tmhd) ₃	167
4.2.1.2	Mise en solution des précurseurs	169
4.2.2	Dépôts de Bi-Fe-O	172
4.2.2.1	Détermination de la température de dépôt	172
4.2.2.2	Déterminations des conditions de dépôt de BiFeO ₃ stœchiométrique	172
4.2.2.3	Caractérisation des films de BiFeO ₃	175
4.3	Les dépôts de BiFeO₃ par pulvérisation magnétron	181
4.3.1	Principe du dépôt par pulvérisation magnétron	181
4.3.2	Dépôts à partir d'une cible de BiFeO ₃ et recuits de recristallisation	182
4.3.2.1	Présentation des conditions expérimentales	182
4.3.2.2	Détermination des conditions pour l'obtention de la phase BiFeO ₃	183
4.3.2.3	Effet de la durée et de l'atmosphère du recuit	184
4.3.3	Etude de la composition des films par XPS	187
4.3.4	Spectroscopie RAMAN	187
4.4	BILAN pour le chapitre 4	189
4.4.1	Croissance de BiFeO ₃ par MOCVD pulsée	189
4.4.2	Croissance de BiFeO ₃ par pulvérisation magnétron	190
ANNEXES		195
Bibliographie		215

LISTE DES ABREVIATIONS

- AFM: Atomic Force Microscopy – Microscopie à Force Atomique
- ALD : Atomic Layer Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés
- CMR: Colossal Magneto Resistance
- CVD: Chemical Vapor Deposition – dépôt chimique en phase vapeur
- DRAM: Dynamic Random Access Memories – Mémoire à accès aléatoire
- DRX: Diffraction des rayons X
- EDX : spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie
- FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy – Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier
- FeRAM: Ferroelectric Random Access Memories – Mémoire ferroélectriques à accès aléatoire
- FWHM: Full Width at Half Maximum – Largeur à mi-hauteur
- GMR: Giant Magneto resistance
- ME (effet ME) : Effet Magnétoélectrique
- MBE : Molecular Beam Epitaxy – epitaxie par jet moléculaire
- MEB : Microscope Electronique à Balayage
- MET : Microscope Electronique à Transmission
- MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition – dépôt chimique en phase vapeur à base de précurseurs organométalliques
- PLD : Pulsed Laser Deposition – Dépôt par évaporation laser pulsée
- PVD: Physical Vapor Deposition – Dépôt par voie physique en phase vapeur
- QDOT: Quantum Dot - transistors à grille granulaire / mémoires à grille granulaire
- RBS: Rutherford Backscattered electron Spectroscopy
- RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction
- STM: Scanning Tunneling Microscopy – Microscopie à effet tunnel
- XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

INTRODUCTION

Ces quinze dernières années, l'élaboration d'oxydes sous forme de couches minces a connu un essor important. Cela est plus particulièrement vrai pour les oxydes dits « fonctionnels » : ces oxydes présentent des propriétés spécifiques et multiples et à ce titre, ils ont des applications dans des domaines variés : sans être exhaustif, nous pouvons citer par exemple le cas des oxydes « high k » (forte constante diélectrique), les oxydes ferroélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques, les oxydes supraconducteurs à haute température critique, les oxydes magnétiques, les oxydes à magnéto-résistance colossale etc...

L'intégration de ces oxydes à des dimensions submicroniques dépend de la qualité de la synthèse des films ainsi que de l'état des interfaces. Les méthodes de dépôt de ces oxydes sont nombreuses et chaque technique présente des qualités et des limitations. Parmi les différentes méthodes de synthèse, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a de nombreux avantages : il permet la croissance de dépôts homogènes, sur des surfaces complexes et avec des dimensions importantes, les vitesses des dépôts sont très variables et enfin, c'est une technique qui ne nécessite pas l'emploi des technologies de l'ultravide (qui deviennent très contraignantes lorsque les dimensions des substrats sont importantes). Toutes ces caractéristiques font de la CVD un procédé de dépôt adapté à un environnement industriel.

La majeure partie de ce travail s'appuie sur une technique CVD spécifique : la MOCVD à injection liquide pulsée. C'est une technique de dépôt par CVD thermique, à base de précurseurs organométalliques, qui a été développée par le LMGP (Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique). Elle se distingue des autres techniques CVD par la façon dont les précurseurs sont introduits dans l'enceinte de réaction : la solution liquide de précurseurs est injectée de façon pulsée dans l'enceinte, sous forme de microgouttes qui sont instantanément vaporisées. Ce système d'introduction permet un bon contrôle des flux de précurseurs. Ainsi, avec des vitesses de croissance qui peuvent être bien contrôlées (en fonction des paramètres d'injection), la MOCVD pulsée est particulièrement adaptée à la croissance d'oxydes fonctionnels en hétéroépitaxie.

Le travail effectué dans cette thèse se scinde en deux parties :

- au cours d'une première période, nous avons travaillé sur un réacteur, au LMGP, et étudié les dépôts d'oxydes à base de bismuth et de fer. Dans le même temps, nous avons transféré le procédé de dépôt par MOCVD pulsée ainsi qu'une partie des procédures mises en place par le LMGP, en participant à la mise en place d'un réacteur de MOCVD pulsée installé cette fois dans les salles blanches du LTM au CEA Grenoble (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, CNRS). Ce réacteur a une conception très proche du réacteur situé au LMGP mais il est couplé à un AFM / STM sous ultravide. De fait, sa conception a dû être adaptée aux technologies de l'ultravide et aux conditions de fonctionnement d'une salle blanche. Le réacteur du LTM a été fonctionnel en septembre 2004.

- dans un second temps, nous avons étudié les dépôts d'oxydes de fer dans ce nouveau réacteur (au LTM). L'effet de la variation des paramètres de dépôt (température, pression, pression partielle en oxygène, fréquence d'injection) sur la vitesse de dépôt, la microstructure et la composition des films a été étudié. L'originalité de ce travail découle des études in situ

des premiers stades de la croissance des films par AFM (microscope à force atomique) sous ultravide : nous nous appuyons sur ces études pour analyser l'influence des paramètres de dépôt sur les premiers stades de la croissance et sur la morphologie des films.

Le **Chapitre I** permet de situer le cadre de cette étude en présentant des informations générales sur les matériaux étudiés. Les oxydes que nous avons synthétisés dans cette thèse sont magnétiques et/ou ferroélectriques (multiferroïques). A ce titre, ils trouvent des applications dans le domaine du stockage d'informations. Nous présentons donc dans ce chapitre une revue sur les moyens et les limitations actuels dans le domaine du stockage d'informations. De plus, même si ce travail de thèse se concentre sur les mécanismes de croissance, pour une compréhension globale du sujet, nous présentons une revue sur les propriétés magnétiques, ferroélectriques et multiferroïques. Nous donnons ensuite les paramètres clés pour la croissance hétéroépitaxiale. Enfin, nous effectuons un récapitulatif des principaux effets de la nanostructuration sur les systèmes ferroélectriques et magnétiques.

Dans le **Chapitre II**, nous présentons les techniques expérimentales pour la croissance des couches minces et pour leur caractérisation. Le principe général du dépôt chimique en phase vapeur et les caractéristiques plus particulières de la MOCVD à injection pulsée sont décrits ; le fonctionnement du réacteur mis en place au LTM est ensuite détaillé. Ce réacteur est couplé à un AFM / STM sous ultravide et le fonctionnement de l'ensemble est expliqué. Enfin, les principales techniques de caractérisations sont présentées.

Les résultats sur la croissance des oxydes de fer et de fer-bismuth sont présentés respectivement dans les Chapitres 3 et 4.

Le **Chapitre III** est focalisé sur la croissance des oxydes binaires ferrimagnétiques $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 . Afin de déterminer les conditions pour la croissance de chaque phase, nous présentons dans un premier temps une étude concernant l'évolution de la valence du fer dans les films en fonction de la pression partielle en oxygène lors des dépôts, puis nous montrons que la proportion d'ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ varie en fonction de l'épaisseur du dépôt. Nous étudions ensuite comment la température, la pression et la fréquence d'injection peuvent influencer les mécanismes de croissance des films, en reliant des caractérisations AFM effectuées lors des premiers stades de croissance, à la microstructure des films (pour un dépôt épais - $e=30\text{-}50$ nm).

Dans le **Chapitre IV**, nous présentons les résultats obtenus pour la croissance de l'oxyde BiFeO_3 . Dans ce chapitre, deux méthodes de dépôt ont été utilisées :

Les études de la croissance de BiFeO_3 par MOCVD pulsée ont été effectuées au LMGP. Nous présentons les caractéristiques des précurseurs de bismuth puis les résultats obtenus pour des dépôts effectués à partir de $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$ puis à partir de $\text{Bi}(\text{mmp})_3$, un précurseur développé récemment. Nous étudions ensuite les caractéristiques microstructurales et magnétiques des dépôts.

En parallèle, des dépôts de Bi-Fe-O par pulvérisation magnétron, sur substrat non chauffé, ont été effectués par le LTS (Laboratoire des Technologies des Surfaces, CEA Grenoble). La cristallisation des couches amorphes a été étudiée en fonction des paramètres de dépôts, de la température et de l'atmosphère de recuit et nous présentons aussi les résultats obtenus.

Chapitre 1

CONTEXTE DE L'ETUDE

1.1 Cadre et objectifs du travail de thèse

L'économie de l'industrie de la microélectronique est fortement liée aux avancées dans les domaines de la miniaturisation et de l'intégration des dispositifs. Son développement important ces 30 dernières années résulte en grande partie de la réduction des dimensions des dispositifs, elle-même liée à l'évolution des technologies de dépôt, de lithographie ou de gravure. Les longueurs de grille des transistors CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), briques de base des circuits intégrés, sont ainsi passées de 500 nm à 90 nm entre 1994 et 2004 [RAD2004] (actuellement, la longueur des grilles pour les transistors CMOS est de 90 nm en production et de 65 nm en développement).

Cette approche de la miniaturisation est sur le point d'atteindre ses limites. Le problème est le suivant : les techniques de dépôt, de lithographie et de gravure, sont actuellement proches de leurs limites de résolution et dans le même temps, les limites physiques pour un fonctionnement correct des dispositifs sont proches :

- Les transistors CMOS, atteignent une dimension pour laquelle ils ne fonctionnent plus correctement: les charges électriques « fuient » par effet tunnel à travers la grille d'oxyde, et depuis la source vers le drain.
- Pour le stockage magnétique, la limite physique se fait elle aussi sentir : Avec l'augmentation des densités d'information stockées, les dimensions des zones de stockage d'un bit diminuent fortement. Elles atteignent actuellement une dimension de quelques dizaines de nanomètres, pour laquelle il est difficile de maintenir un moment magnétique dans un état stable. C'est l'effet superparamagnétique qui sera détaillé dans le paragraphe 1.1.1.2.

En conséquence, l'approche dite «top down», qui vise à augmenter les densités de composants par la seule miniaturisation des dispositifs, s'essouffle. Pour contourner ses limitations, il est nécessaire de développer des technologies alternatives (c'est l'approche «bottom up»). A titre d'exemple, on peut citer les transistors à grille granulaire ou mémoires QDOT (Quantum Dot), pour lesquelles la charge est stockée dans des nanostructures de silicium sont actuellement en phase de pré-industrialisation chez Atmel, Freescale et Infineon.

Une des solutions envisagées pour augmenter les performances des composants est le développement de plusieurs fonctionnalités, intégrées au sein d'une même puce. Cela implique alors que des composants réalisés dans des matériaux différents soient associés dans des systèmes hautement miniaturisés, ou alors qu'un même matériau puisse accomplir différentes fonctions. Dans ce contexte, le besoin de développer de nouveaux matériaux avec des propriétés variées alimente entre autres, l'étude d'oxydes aux fonctions multiples. Ces oxydes sont la plupart du temps des oxydes de métaux de transition. Ils se distinguent par leurs propriétés électriques ou magnétiques particulières telles que la supraconductivité à haute température critique, la piézoélectricité / ferroélectricité, le ferromagnétisme ou encore la demi-métallicité. Des diverses fonctions que laissent entrevoir un tel spectre de propriétés physiques découle la terminologie dite d'« oxydes fonctionnels ».

Les propriétés des oxydes fonctionnels sont connues et étudiées depuis des années : les bases des théories actuelles du magnétisme ont été développées à partir des comportements des oxydes de fer massif (paramagnétisme de α -Fe₂O₃ en 1846 par Faraday [FAR1846], ferromagnétisme de γ -Fe₂O₃ par Klemm en 1936 [KLE1936], ferrimagnétisme de Fe₃O₄ en 1948, par Néel [NEE1948]) ; la ferroélectricité de BaTiO₃ (et d'autres composés perovskites) a

été mise en évidence dans les années 40 ; le comportement magnétoélectrique de Cr_2O_3 a été souligné par Dzyaloshinskii en 1959).

Cependant, la découverte de la supraconductivité à haute température des cuprates a initié un engouement, toujours d'actualité, pour les oxydes fonctionnels en couche minces (en particulier avec la découverte de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, en 1987 [WU1987]). Cette période a permis des progrès importants en dépôts de films minces et a amené la découverte de propriétés nouvelles, à priori incompatibles avec la physique des composés métalliques. Ainsi, en 1988, la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto Resistance) des multicouches Fe/Cr et Co/Cu a été découverte conjointement par A. Fert et P. Grünberg [BAI1988]. Elle se manifeste par une forte diminution de la résistance (de l'ordre de 25-30 %) lors de l'application d'un champ magnétique externe. Les effets GMR sont liés au fait que les mécanismes de transport des électrons à l'interface entre une couche magnétique et une couche non magnétique dépendent du spin des électrons. L'utilisation de la GMR a permis des progrès importants dans le domaine du stockage et de la détection d'informations, notamment avec l'invention des têtes de lecture magnétorésistives commercialisées dès 1996 par IBM. Dans la même veine, la recherche s'est plus récemment tournée vers les propriétés de magnétorésistance colossale de certains oxydes (CMR pour Colossal Magneto Resistance) comme les manganites des oxydes type $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_3$, et certaines ferrites type (Fe_3O_4 , NiFe_2O_3). Ces composés présentent aussi une modification de la résistance lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, mais les variations de résistance approchent les 100%. Les mécanismes de la CMR sont très différents de ceux de la GMR. La CMR est une propriété intrinsèque, liée à la valence mixte des composés ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pour les manganites, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour les ferrites) *.

L'intérêt pour tous ces composés s'inscrit dans la même tendance générale : comprendre les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes dans lesquels la charge, le moment de spin et le moment orbital sont couplés [TOK2000]. On parle d'un domaine récent : l'électronique de spin. Les applications associées à de tels systèmes sont nombreuses : sans être exhaustif, on peut citer les avancées liées à la découverte de la magnéto-résistance tunnel puis de la magnéto-résistance géante pour le stockage de l'information, avec notamment les mémoires magnétiques à accès aléatoire (*MRAM pour Magnetic ou Magnetoresistive Random Access Memories*).

Dans ce cadre, on assiste maintenant à l'émergence de nouveaux matériaux, et notamment des composés multiferroïques. Ces composés ont la particularité de combiner plusieurs propriétés simultanées telles que des propriétés magnétiques (modification de l'état magnétique sous champ magnétique), ferroélectriques (modification de l'état électrique par un champ électrique) et ferroélastiques (changement de la structure qui accompagne un changement de polarisation électrique). Un des intérêts de ces composés découle directement de la possibilité de combiner plusieurs propriétés. Cela permettrait d'effectuer différentes fonctions avec un seul dispositif. Parmi ces composés, les multiferroïques ferromagnétiques

* La valence mixte de ces composés est à l'origine du mécanisme de double échange électronique entre les deux types de cations. Ce mécanisme est responsable de la conductivité de type métallique des composés observée le plus souvent à basse température. C'est à la transition entre un état isolant (para ou antiferromagnétique) vers un état ferromagnétique métallique, observée sous l'effet d'un champ magnétique appliqué que les propriétés CMR sont observées

ferroélectriques** sont particulièrement intéressants. D'une part, ils présentent simultanément un intérêt pour le stockage d'information par polarisation électrique et magnétique, et d'autre part, si la polarisation magnétique influence la polarisation électrique ou vice versa (on parle alors de couplage magnétoélectrique - ME), des applications nouvelles telles qu'un stockage magnétique contrôlé par un champ électrique, sont envisageables.

Nous avons vu que les oxydes fonctionnels ont des propriétés nombreuses, qui sont intéressantes pour une multitude d'applications. Cependant, ces propriétés sont complexes : elles dépendent fortement de la structure cristallographique, de la composition, ainsi que des dimensions du matériau. Pour y avoir accès, la croissance en films minces semble bien adaptée. Elle permet de synthétiser des matériaux avec une composition homogène, de contrôler une structure cristalline (par hétéroépitaxie par exemple), de réaliser de façon simple des substitutions chimiques (dopage, solutions solides) et donc quasiment de « façonner » les propriétés recherchées. On peut par exemple citer les propriétés de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ qui sont différentes selon l'état de contrainte du film [RAN2002] ou encore le cas de BiFeO_3 qui présente une structure cristalline et des propriétés variables selon la contrainte dans le film [WAN2003]. En outre, lorsqu'une des dimensions caractéristiques du matériau est inférieure à une dimension critique, il peut y avoir modification des propriétés. Ainsi, pour des films minces avec une dimension inférieure au libre parcours moyen électronique (soit inférieure à quelques dizaines de nanomètres), il y a confinement des électrons. On observe alors expérimentalement une variation des propriétés des films minces, comme par exemple de la densité d'état électronique, des phénomènes de couplage spin-phonon, de la stabilité thermique, de l'énergie de surface [WEI2002, VAL2000, LUH2002, PFE2002, ORR1984]. De même, les phénomènes spintroniques, qui mettent en jeu les corrélations entre spin et électrons ne peuvent apparaître qu'au-dessous d'une épaisseur critique, qui est de l'ordre du libre parcours moyen électronique [PRI1998].

Nous nous sommes attachés au cours de cette thèse à étudier la croissance par MOCVD pulsée d'oxydes binaires Fe-O et plus particulièrement des phases, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 . L'oxyde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un composé ferrimagnétique, avec une température de Curie suffisamment élevée pour la stabilisation d'un ordre magnétique à température ambiante. L'oxyde Fe_3O_4 est lui aussi ferrimagnétique avec une température de Curie élevée ; il présente de plus une forte polarisation en spin des porteurs, ce qui laisse présager des valeurs importantes de magnétorésistance géante (GMR). Nous détaillons les propriétés de ces oxydes de fer, ainsi que les résultats obtenus pour la croissance par MOCVD pulsée dans le chapitre III. Nous avons en outre étudié les dépôts d'oxydes ternaires à base de Bi-Fe-O, et plus particulièrement du composé BiFeO_3 . C'est un matériau ferroélectrique et antiferromagnétique à température ambiante qui présente un intérêt pour les études des interactions entre ordres magnétiques et électriques.

Ces trois composés sont intéressants pour le stockage d'informations, par polarisation électriques, magnétique ou par couplage magnétoélectriques. Pour préciser le contexte de

** Dans ce travail, les composés multiferroïques étudiés sont magnétiques et ferroélectriques. Lorsque nous emploierons les termes multiferroïques ou composés ME (Magnétoélectrique), cela désignera les composés multiferroïques magnétiques et ferroélectriques.

cette étude, nous effectuons dans ce chapitre, une revue des moyens pour le stockage d'informations, et nous donnons quelques précisions concernant les principales avancées et perspectives dans ce domaine. Nous faisons ensuite un récapitulatif théorique sur les propriétés ferromagnétiques, ferroélectriques et le couplage magnétoélectrique. Enfin, nous effectuons un récapitulatif sur la croissance en épitaxie, son intérêt et un état de l'art sur l'épitaxie des composés oxydes.

1.1.1 Stockage de l'information - Etat de l'art

Les enjeux économiques du stockage de l'information sont considérables. Le marché des mémoires électroniques est estimé actuellement à plus de 40 milliards d'euros. Les besoins des consommateurs sont passés de simples calculs mathématiques et applications bureautiques, qui font appel à des kilobits de mémoire, à des téléchargements de films et de musiques qui nécessitent maintenant des gigabits de mémoire.

Actuellement, on considère que les mémoires se divisent en deux grandes catégories : les mémoires volatiles et les mémoires non-volatiles. Les mémoires volatiles ne conservent l'information que si cette dernière est périodiquement rafraîchie (c'est la mémoire « vive » d'un ordinateur) et l'information doit donc être stockée de manière permanente sur le disque dur (non volatil). Les mémoires non volatiles conservent l'information de façon permanente, mais les temps d'accès sont plus élevés.

Nous présentons dans ce paragraphe les différentes mémoires industrialisées et les limites auxquelles elles sont confrontées, puis nous exposons les solutions envisagées pour contourner les difficultés liées à la miniaturisation.

1.1.1.1 Mémoires RAMs

Les principales caractéristiques des mémoires qui sont présentées dans ce paragraphe sont récapitulées dans le Tableau 1, page 21.

Mémoires volatiles

Les mémoires les plus utilisées sont les DRAMs (pour Dynamic Random Access Memories). Elles sont volatiles et sont constituées de transistors reliés à un condensateur dans lequel la charge est stockée. Chaque transistor représente un bit de la mémoire. Sans maintenir de tension aux bornes du condensateur, celui-ci se décharge. Il faut donc le recharger (rafraîchir) périodiquement pour conserver l'information (pour les DRAMs, la vitesse de rafraîchissement est d'environ 1-10ms/Mbit). De fait, avec l'augmentation continue des densités de mémoires par puce, il y a simultanément une augmentation de leur consommation énergétique. Malgré cela, elles restent les mémoires les plus utilisées, car elles sont relativement rapides et peu coûteuses.

Mémoires non volatiles

Récemment, une autre catégorie de mémoires, les mémoires flash, a fait une percée commerciale notable. Leur fonctionnement est basé sur la modification de la tension seuil d'un transistor par la présence de charges stockées dans une grille flottante. Cependant, comme le transfert de charges depuis et vers la grille flottante nécessite des champs électriques importants, les temps d'écriture sont plus longs que pour les DRAMs, et l'endurance des mémoires flash est inférieure. Ce type de mémoires est donc resté confiné à des applications de type téléphonie mobile.

Les FeRAMs (pour Ferroelectric RAM) utilisent quant à elles la polarisation électrique rémanente d'un film ferroélectrique pour stocker l'information. L'architecture traditionnelle est constituée de l'association d'un transistor et d'un condensateur : l'information est stockée dans le condensateur ferroélectrique et les opérations de lecture/écriture sont basées sur l'aptitude du condensateur à renverser son état de polarisation sous l'application d'un champ électrique.

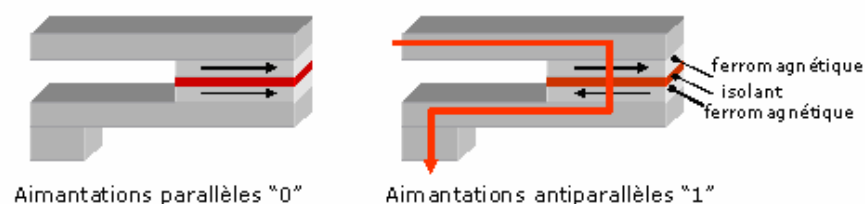
Les FeRAMs sont commercialisées depuis 1996 [RESET2003], mais leur développement implique une amélioration des propriétés ferroélectriques des films, et notamment de leur résistance à la fatigue après plusieurs cycles d'effacement/écriture [MEN2004]. Actuellement, une autre architecture de mémoires est développée : les Fe-FETs (Ferroelectric Field Effect Transistor) ont l'architecture d'un transistor à effet de champ, mais la grille diélectrique est constituée d'un film ferroélectrique ou d'un empilement de couches diélectrique avec une couche ferroélectrique. Par rapport à la FeRAM, pour les FeFETs, la lecture de l'information est non destructrice. En outre, leur miniaturisation est facilitée et elles consomment moins d'énergie [ISH2000].

Les technologies mémoires actuellement en développement, s'orientent vers une combinaison des caractéristiques suivantes :

- temps d'accès rapides
- faible consommation d'énergie
- robustesse de l'information stockée.

Bien qu'il soit difficile de prévoir quelles technologies vont perdurer, les mémoires MRAMs répondent à ces critères et apparaissent en conséquence comme une révolution dans le domaine du stockage de l'information. Leur fonctionnement est basé sur la magnétorésistance tunnel observée dans les jonctions tunnel métal-isolant-métal. Deux films de métaux ferromagnétiques sont séparés par un film d'oxyde. Selon l'état magnétique des films ferromagnétiques (parallèles entre eux ou anti-parallèles), la résistance de l'oxyde tunnel varie considérablement. C'est l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR). Le courant à travers la structure est utilisé pour lire les états (voir Figure 1.1.1). Ainsi, l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. La commercialisation des MRAMs est attendue prochainement, même si les coûts de fabrication semblent limiter le processus (Motorola, IBM, Toshiba, STMicroelectronics ou encore Philips travaillent sur la commercialisation des MRAMs).

Figure 1.1.1: Schéma de principe du fonctionnement d'une mémoire MRAM.



Mémoires « exotiques »

En outre, il existe de nombreuses mémoires alternatives qui sont encore en cours de développement. Par exemple les mémoires QDOTs, qui sont non volatiles, les mémoires ORAMs (organic RAM) non volatiles et qui présentent des temps d'écriture élevés, les

mémoires à changement de phase (OUMs - ovonic unified memories™), non volatiles, ou encore les mémoires ZRAMs (molecular RAM).

Tableau 1: récapitulatif des différentes technologies mémoires [GOR2004].

NOM	TECHNOLOGIE	FONCTIONNEMENT	CARACTERISTIQUES
DRAM	Mémoire dynamique à accès aléatoire - Dynamic Random Access Memory	Les charges sont stockées dans une capacité. L'état de charge est lu et écrit par l'intermédiaire d'un transistor relié à la capacité.	La capacité se décharge et le circuit doit être périodiquement rafraîchi. L'augmentation de la densité surfacique entraîne un accroissement de la
FeRAM (ou FRAM)	Mémoire ferroélectrique à accès aléatoire - Ferroelectric Random Access Memory	Deux directions de polarisation rémanente d'un film ferroélectrique codent « 1 » ou « 0 »	La lecture est effectuée par détection du courant de renversement de la polarisation d'une capacité, ou par détection du courant drain d'un transistor
Mémoire Flash	Mémoire à grille flottante	Transistor avec une grille flottante (GF) - l'état de charge dans la GF modifie la tension seuil du transistor	Des champs électriques importants sont nécessaires pour le transfert de charges : les temps d'écriture et l'endurance sont limités
MRAM	Mémoire magnétorésistive à accès aléatoire - Magneto resistive / Magnetic tunnel junctions Random Access Memory	Deux couches de matériau ferromagnétique (FM) entourent un film d'oxyde. Selon les aimantations (// ou anti//) des couches FM, la résistivité à travers l'oxyde	Les états magnétiques « 0 » ou « 1 » sont détectés grâce au courant qui passe à travers la structure.
ORAM	Mémoire organique à accès aléatoire - Organic Random Access Memory	Les charges sont piégées dans des nanoparticules encapsulées dans une matrice organique	L'écriture se fait par application d'une tension. Selon la charge des particules, le film organique change de conductance
OUM	Mémoire à changement de phase - Ovonic Unified Memory	Deux phases solides avec des résistivités différentes sont utilisées pour coder un bit	Les performances reposent sur la reproductibilité des mouvements atomiques entre les deux phases
QDOT	Mémoire à dots quantiques (Quantum dots memory)	Type de mémoire à grille flottante mais la charge est discrétisée dans des nanostructures	Il y a un faible nombre d'électrons dans chaque dot, mais l'ensemble peut produire un décalage de la tension seuil du transistor - l'information est conservée
ZRAM	Mémoire moléculaire - Molecular Random Access Memory	C'est l'état d'oxydation d'une molécule de porphyrine, présente des états de charge très différents et est utilisé pour coder un bit.	Elles présentent de fortes densités de charge et sont de dimensions nanométriques

1.1.1.2 Les disques durs

Le stockage permanent d'informations s'effectue actuellement sur des disques durs magnétiques. Ils représentent près de deux tiers de l'ensemble du marché des périphériques de stockage. Sur un disque dur, les données sont enregistrées de façon binaire, en alignant dans un sens ou un autre les moments d'un domaine magnétique. Les premiers disques durs de production, développés par IBM en 1956, affichaient des densités surfaciques de 250 octets par pouce carré. En comparaison, actuellement Hitachi atteint des densité de stockage de 230 giga octets par pouce carré, grâce à un stockage magnétique dit perpendiculaire*. Les technologies plus classiques, dites de magnétisation longitudinale (aimantation dans le plan de la couche) permettent d'atteindre des densités de 115 giga octets par pouce carré.

L'accroissement de la densité surfacique du stockage magnétique se heurte actuellement à des limitations physiques :

- les couplages d'échanges entre domaines magnétiques augmentent quand la distance entre ces domaines diminue. Ces interactions d'échanges perturbent la stabilité des moments magnétiques et leurs fluctuations donnent alors lieu à un bruit magnétique important.

- quand les dimensions des domaines magnétiques sont réduites de façon importante, il y a perte de l'ordre magnétique à des températures inférieures à la température de Curie (voir § 1.2.1). Cet effet est appelé superparamagnétisme : le maintien du moment magnétique dans une direction est relié à l'anisotropie magnétique (Cf. § 1.2.1.4) ; lorsque les dimensions d'une zone magnétique atteignent la dizaine de nanomètres, l'énergie thermique devient alors comparable à l'énergie d'anisotropie, les fluctuations thermiques induisent des retournements aléatoires des moments magnétiques sans maintien d'un ordre magnétique stable.

Il est difficile de prévoir de façon fiable dans quelles mesures ces comportements physiques limitent les densités de stockage car régulièrement, des solutions qui permettent de provisoirement contourner ces problèmes, sont inventées. Ainsi, alors que la limite superparamagnétique était reliée à une densité de stockage de 40 Gigabits.in⁻², Skumryev et al. [SKU2003] ont montré qu'il était possible de stabiliser un moment magnétique pour des particules censées être superparamagnétiques, par couplage avec une matrice antiferromagnétique. Leurs résultats ont permis de repousser cette limite superparamagnétique et d'envisager des densités de stockage magnétique de l'ordre du Terabit.in⁻².

Malgré cela, on pressent que les limites physiques ne pourront pas être continuellement repoussées, le développement de technologies innovantes est donc primordial.

En conclusion, même si des solutions permettent de continuer à améliorer les performances et à diminuer la taille des dispositifs de stockage, on pressent que la limite physique pour le fonctionnement des dispositifs est proche. Il est donc nécessaire de développer des nouvelles architectures, ainsi que des matériaux innovants.

A court terme, un des axes pour l'amélioration des moyens de stockage réside dans l'utilisation du transport électronique polarisé en spin. C'est un domaine en pleine expansion, qui a conduit

* On parle d'aimantation magnétique perpendiculaire quand l'orientation du moment magnétique est perpendiculaire au plan du film.

à la réalisation des mémoires MRAMs. Il est cependant nécessaire d'améliorer les performances des matériaux et en particulier, de développer des composés avec une très forte polarisation en spin des porteurs [FIE2005]. En effet, pour les matériaux actuels les plus performants (Fe, Co, Ni et leurs alliages), la polarisation en spin reste partielle (de l'ordre de 45%). Ainsi, pour les multicouches GMR Fe/Cr par exemple, le rapport $\Delta R/R$, caractéristique de la variation de résistivité, atteint au mieux 150% [FUL1993]. Ces valeurs ne peuvent actuellement pas rivaliser avec les rapports de résistance on/off classiques pour les dispositifs mémoires semi-conducteurs, qui sont de l'ordre de 10^6 . Ce n'est qu'en développant des matériaux avec 100% des électrons au niveau de Fermi polarisé en spin (appelés demi-métaux), que l'on pourra espérer remplacer les principales applications électroniques par des éléments spintronique [FIE2005]. Or, il apparaît particulièrement difficile d'obtenir de fortes valeurs de polarisation en spin à température ambiante : pour des composés tels que Fe_3O_4 , EuO , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, des prédictions de polarisation en spin de 100% ont été avancées, basées sur des calculs de la structure électronique [ZHA1991, BOE1997, PIC1996, KOB1998]. Cependant, les mesures expérimentales ne coïncident pas tout à fait avec ces valeurs : à basse température, les manganites à valence mixte présentent bien une forte polarisation en spin, avec valeurs de 95% pour $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ à 40K [BOW2003]. On relève aussi des valeurs élevées pour CrO_2 de 90% à 4K [SOU1998, JI2001].

Un autre domaine de recherche pour l'amélioration des dispositifs mémoires est lié à l'effet magnéto-électrique, soit le couplage entre champ magnétique et champ électrique dans la matière. En particulier, la possibilité d'induire des transitions magnétiques par application d'un champ électrique et vice versa offre un nouveau degré de liberté pour le design des dispositifs mémoires. Le cas des matériaux magnétoélectriques est traité en détail dans le § 1.2.3.

1.2 Notions de ferromagnétisme, de ferroélectricité et de multiferroïsme

Les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques présentent des similarités de comportement (l'application d'un champ électrique entraîne la réorganisation de domaines électriques et l'apparition d'une polarisation électrique globale pour les ferroélectriques, l'application d'un champ magnétique va entraîner la réorganisation de domaines magnétiques et donc l'apparition d'un moment magnétique global pour les ferromagnétiques) mais les origines de l'ordre électrique et de l'ordre magnétique sont bien distinctes. L'existence d'un moment électrique est liée à la structure cristalline du matériau. La plupart du temps, une distorsion de la maille cristalline entraîne l'apparition d'un moment dipolaire entre ions de signe opposés. Pour les matériaux ferromagnétiques, le schéma est clairement différent car la structure cristalline n'est pas directement en cause. C'est le moment de spin et le moment orbital des atomes (la plupart du temps des terres rares ou des métaux de transition) qui confèrent un caractère magnétique.

Nous avons travaillé avec Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et BiFeO_3 . Les deux oxydes de fer présentent des propriétés ferrimagnétiques, c'est à dire que dans une certaine gamme de températures, l'application d'un champ magnétique externe permet de stabiliser un ordre magnétique macroscopique. Le composé BiFeO_3 est quant à lui un matériau multiferroïque, c'est à dire que dans un certain domaine de température, il présente simultanément un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique. Dans le cadre de la thèse, nous nous sommes focalisé sur la croissance et la caractérisation microstructurale des films minces. Nous n'avons pas centré notre travail sur les propriétés physiques de ces films, néanmoins, pour une compréhension globale du sujet, il apparaît important de définir les concepts de ferromagnétisme, de ferroélectricité et de multiferroïsme.

1.2.1 Comportement ferromagnétique

Un matériau ferromagnétique subit une transition de phase depuis une phase « haute température » qui ne présente pas de moment magnétique macroscopique vers une phase « basse température » qui présente une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique. Pour le fer, la température de transition magnétique est de l'ordre de 1040 K, pour le nickel elle est de l'ordre de 630 K [PUR1965].

Dans la phase ferromagnétique, l'aimantation macroscopique spontanée résulte de l'alignement des moments magnétiques des atomes, dû aux interactions d'échange entre moments magnétiques atomiques. Dans la phase paramagnétique haute température, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie magnétique et les moments sont désalignés. Contrairement à beaucoup de matériaux ferroélectriques, cette transition magnétique ne s'accompagne pas nécessairement d'une transition cristallographique.

1.2.1.1 Origine du moment magnétique

Le magnétisme des atomes résulte du mouvement des électrons qui induisent un moment magnétique dit orbital, associé à leur révolution autour du noyau, ainsi qu'un moment

magnétique dit de spin, associé à leur « rotation » sur eux-mêmes. Le moment magnétique total est la combinaison vectorielle des moments orbitaux et de spin.

Pour un atome isolé, la combinaison des moments orbitaux et des moments de spin des différents électrons obéit aux règles de Hund : maximisation du moment de spin, puis du moment orbital. Dans un cristal, les moments magnétiques sont en général désordonnés par l'agitation thermique et l'aimantation macroscopique est nulle si l'échelle de temps de la mesure est supérieure à celle de la fluctuation des moments. Seules des mesures dynamiques comme la résonance ferromagnétique ou la résonance magnétique nucléaire permettent d'accéder au moment magnétique atomique. Un champ magnétique extérieur peut cependant induire un moment magnétique macroscopique non nul en orientant progressivement les moments atomiques. Le matériau présente alors un comportement paramagnétique.

1.2.1.2 Ferromagnétisme - interactions d'échange

L'émergence d'un moment magnétique macroscopique stable au sein d'un matériau résulte d'interactions électrostatiques entre les électrons, appelées interactions d'échange d'Heisenberg. Les interactions d'échange ont une influence à courte portée, généralement seuls les atomes premiers voisins y participent.

Différents types d'ordres magnétiques sont observés. Lorsque l'interaction d'échange tend à aligner les moments parallèlement entre eux, on parle d'ordre ferromagnétique. Lorsque les moments premiers voisins s'alignent antiparallèlement selon deux sous-réseaux (modèle de deux sous-réseaux de Néel) de signes opposés, on parle d'antiferromagnétisme. Si les deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement, il y a un moment magnétique résultant et on parle d'ordre ferrimagnétique. Enfin, des structures plus complexes (structures en hélices, structures avec des spins inclinés) peuvent être observées lorsque les interactions avec les voisins d'ordre supérieur sont à considérer. Le terme « faible ferromagnétisme » est employé pour décrire des antiferroaimants qui présentent une légère inclinaison des spins par rapport à l'alignement antiparallèle. Ce phénomène donne lieu à une faible aimantation spontanée, normalement à basse température [HIL2000].

Deux théories permettent de décrire le ferromagnétisme : la théorie Curie-Weiss [WEI1907] et la théorie de Stoner [STO1934].

Weiss a avancé en 1907 l'hypothèse de l'existence d'un champ interne, ou champ moléculaire. Il a supposé que chaque atome ressentait, de la part des atomes environnants, une action équivalente à celle d'un champ uniforme H_M proportionnel et de même direction que l'aimantation moyenne de la matière :

$$H_m = n \langle M \rangle$$

avec n le coefficient de champ moléculaire.

Le champ effectif H_{eff} agissant sur un aimant élémentaire, dans un milieu ferromagnétique soumis à H_{app} , correspond donc à : $H_{\text{eff}} = H_{\text{app}} + n \langle M \rangle$

Cette notion de « champ moléculaire » ne correspond pas réellement à un champ magnétique, mais donne plutôt une représentation approximative de l'interaction d'échange mécanique quantique. La distribution de charges d'un système de deux spins varie suivant qu'ils sont parallèles ou antiparallèles. Par conséquent l'énergie électrostatique d'un système dépend de l'orientation relative des spins : la différence d'énergie définit l'énergie d'échange. Pour deux électrons, l'énergie d'échange peut être écrite sous la forme $-2JS_1 \cdot S_2$, où J est l'intégrale

d'échange, S_1 et S_2 les spins respectifs, exactement comme s'il y avait un couplage entre les directions des deux spins [KIT1983].

La théorie de Curie-Weiss n'est cependant pas compatible avec les valeurs du moment magnétique par atome pour certains ferromagnétiques, et en particulier pour les métaux. Stoner a développé une théorie, dans laquelle le comportement des électrons est considéré de manière collective.

Si on considère le cas des métaux ferromagnétiques élémentaires (Fe, Ni, Co), les électrons de valence sont faiblement liés au noyau. Les niveaux énergétiques possibles des électrons de la couche de conduction 4s sont étalés dans une bande de conduction large de plusieurs eV. De même, les niveaux énergétiques des électrons 3d sont étalés dans une bande continue d'énergie moins large que la précédente. L'interaction d'échange entre ces électrons 3d entraîne un décalage en énergie des électrons 3d de spins up par rapport aux électrons 3d de spins down (voir sur la Figure 1.2.1-a) ce qui conduit à une dissymétrie de la densité d'états des électrons 3d selon leur spin.

Les énergies des demi-bandes 4s et 3d se chevauchent et les électrons les remplissent donc simultanément, en commençant par les plus basses énergies. Si le niveau de Fermi est dans la bande 3d, comme dans le cas du fer et du nickel par exemple, il n'y a pas le même nombre d'électrons de direction de spin up et down, et il y a donc un moment magnétique dans l'état natif. Certains métaux de transition comme Cu et Zn ne sont pas ferromagnétiques. En effet, pour Cu, le niveau de Fermi est au-dessus des bandes 3d. Puisque les deux bandes 3d sont remplies, et qu'il n'y a pas de décalage d'énergie pour la bande 4s, il y a autant de spin up que de spin down. Pour Zn, les bandes 4s et 3d sont remplies, et ne contribuent donc pas au moment magnétique.

1.2.1.3 Interactions dipolaires - champ démagnétisant

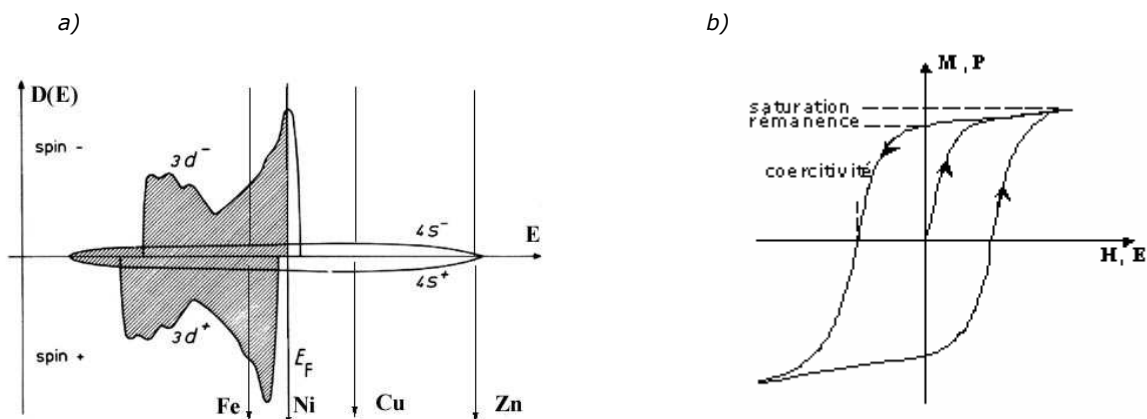
Deux moments magnétiques distants de r sont couplés par des interactions dipolaires. Les interactions dipolaires n'ont aucun rôle sur l'ordre magnétique à l'échelle atomique. Par contre, comme elles décroissent beaucoup moins vite que les interactions d'échange, elles vont influencer l'ordre magnétique à longue distance. Pour estimer les interactions dipolaires, il est pratique de considérer par analogie avec les dipôles électriques l'existence de pôles magnétiques de surface (fictifs). Ces pôles de surface induisent un champ démagnétisant de signe opposé à l'aimantation: un échantillon aimanté tend donc toujours à se désaimanter spontanément sous l'action de son propre champ démagnétisant (voir le paragraphe 1.4.2.1 pour l'effet des champs démagnétisants sur les films minces).

1.2.1.4 Notion de domaines magnétiques et d'hystérésis

La compétition entre interactions d'échanges qui tendent à favoriser une aimantation parallèle des moments magnétiques et interactions dipolaires qui tendent à minimiser les pôles de surface (en alignant l'aimantation parallèlement aux surfaces) peut a priori sembler contradictoire. Cependant, compte tenu de la différence de portée de ces interactions, un équilibre est possible en stabilisant des structures dans lesquelles le moment macroscopique est nul bien que les moments magnétiques atomiques soient quasiment parallèles. En l'absence d'anisotropie magnétocristalline (pas d'influence de la structure cristalline sur les orientations des moments), l'énergie totale est minimisée par une rotation très progressive de l'aimantation sur tout le volume de l'échantillon. En présence d'anisotropie magnétocristalline,

une rotation progressive de l'aimantation coûte trop d'énergie et la configuration la plus favorable consiste en une subdivision en régions d'aimantations opposées appelées domaines magnétiques (domaines de Weiss). Cette géométrie permet de minimiser l'énergie dipolaire, sans nuire ni à l'énergie d'anisotropie ni à l'énergie d'échange, les moments magnétiques atomiques étant toujours parallèles et alignés selon la direction facile dans chacun des domaines. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch [HIL2000]. Chaque grain du matériau ferromagnétique est donc divisé en domaines magnétiques aimantés à saturation quelle que soit l'aimantation macroscopique. En l'absence de champ magnétique extérieur, ces domaines s'organisent selon les directions de facile aimantation, qui correspondent à une famille d'orientations cristallographiques.

Figure 1.2.1: a) représentation schématique de la variation de la densité d'états $D(E)$ en fonction de l'énergie E pour les électrons 3d et 4s. Remplissage jusqu'au niveau de Fermi pour le cas du nickel [PAU1983] ; b) Hystérésis caractéristique du comportement ferromagnétique (aimantation M en fonction du champ magnétique H) et du comportement ferroélectrique (polarisation P en fonction du champ électrique E).



Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les domaines dont les orientations sont les plus proches du champ appliqué se développent au détriment de ceux dont l'orientation est plus éloignée. Cet alignement et cette réorganisation des domaines lors de l'application d'un champ magnétique H conduit à l'hystérésis de l'aimantation (Figure 1.2.1-b). Le matériau ferromagnétique est à la base dans un état non magnétique et, alors que le champ magnétique appliqué est augmenté, l'aimantation augmente jusqu'à M_s , l'aimantation à saturation. Quand le champ appliqué redevient nul, l'aimantation décroît de B_s jusqu'à B_r , l'aimantation rémanente. Le champ inversé nécessaire pour réduire l'aimantation à zéro est appelé champ coercitif, H_c . Les performances des matériaux magnétiques sont déterminées principalement à partir des caractéristiques de leur hystérésis.

1.2.2 Ferroélectricité

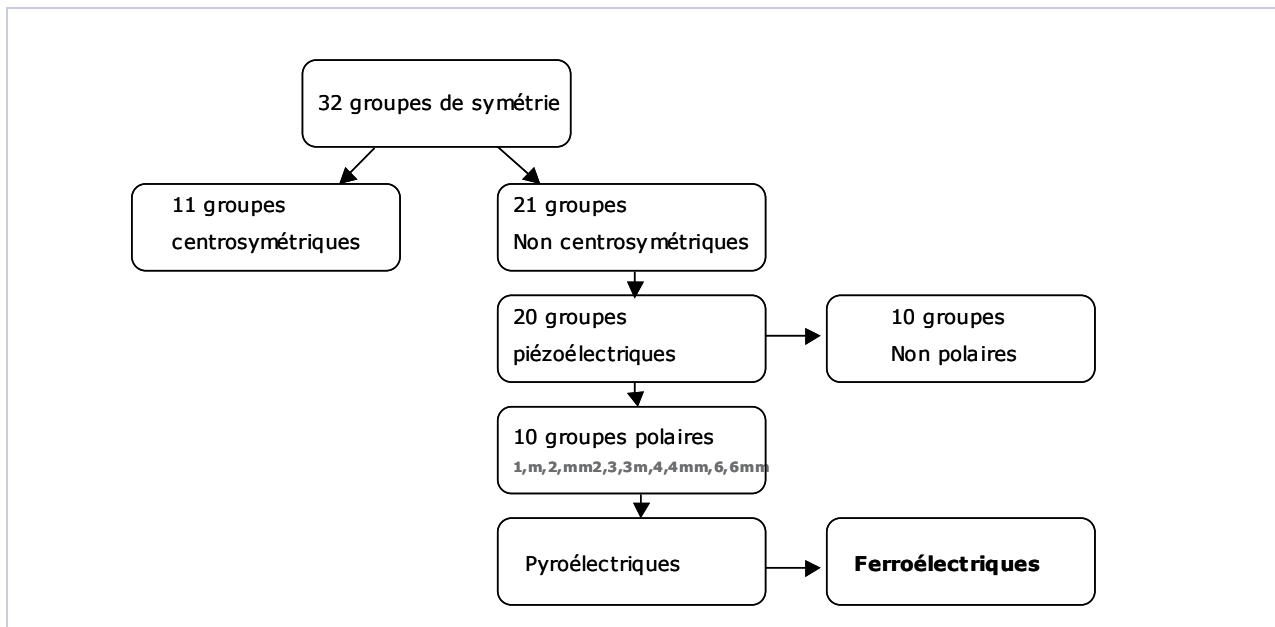
Un diélectrique dit linéaire se polarise sous l'application d'un champ électrique. Les matériaux ferroélectriques sont eux des diélectriques non linéaires : ils conservent une polarisation rémanente lors de la suppression du champ électrique. En outre, le sens de cette polarisation peut être inversé par un champ électrique de valeur supérieure à un seuil: le champ coercitif

E_c . Le graphe représentatif de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est un cycle d'hystérésis qui ressemble à celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les ferromagnétiques (Voir la Figure 1.2.1-b).

Les propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques sont liées à la symétrie des cristaux. La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centrosymétriques : les cristaux appartenant à ces groupes ne peuvent présenter aucune polarisation (voir Figure 1.2.2).

Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique : c'est à dire qu'un champ électrique induit une déformation ou qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation. Parmi les 20 groupes qui permettent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux possèdent un axe polaire unique. De tels cristaux sont dits polaires; ils peuvent être décrits, dans un certain domaine de température, par un ensemble d'anions et de cations dont les positions d'équilibre sont telles que leurs barycentres respectifs sont différents, donnant naissance à un moment dipolaire. Toutefois, bien qu'un cristal possédant des axes polaires soit piézoélectrique, il peut ne pas être le siège d'une polarisation spontanée si la somme des moments dipolaires le long de l'ensemble de ces axes est nulle. Aussi seuls les cristaux à axe polaire unique présenteront une polarisation spontanée P_s le long de cet axe. Comme cette polarisation spontanée varie avec la température, ils sont pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques certains sont caractérisés par la possibilité d'une réorientation ou d'un renversement de la direction de polarisation spontanée sous l'action d'un champ électrique externe : ils sont alors ferroélectriques.

Figure 1.2.2: Propriétés des différents groupes ponctuels de symétrie.



1.2.2.1 Aspects microscopiques de la ferroélectricité

Les matériaux ioniques sont stables de part les répulsions courte-distance entre des nuages électroniques adjacents. L'existence ou l'absence de ferroélectricité est déterminée par une

compétition entre ces répulsions courte-distance, qui favorisent une symétrie cristalline non ferroélectrique et des considérations supplémentaires de liaisons (hybridation), qui ont tendance à stabiliser la phase cristalline ferroélectrique. A haute température les répulsions courte-distance dominant. Lorsque la température décroît, les forces associées à la polarisation des ions (phénomènes d'hybridation entre des atomes par exemple) deviennent supérieures aux interactions répulsives ioniques. L'état polarisé devient stable, même sans appliquer de champ.

Deux modèles complémentaires décrivent la transition ferroélectrique. La transition peut être brutale (transition dite displacive) ou de second ordre (transition dite de type ordre-désordre).

La transition displacive est typique des perovskites. Il n'y a pas de dipôles dans la phase paraélectrique, et la transition est associée à la formation de dipôles par déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. C'est le cas des cristaux perovskites ferroélectriques comme BaTiO_3 et PbTiO_3 . En dessous des températures de Curie respectives de $\sim 120^\circ\text{C}$ et $\sim 470^\circ\text{C}$, les orbitales des états $\text{O}2p$ sont fortement hybridées avec le cation Ti^{4+} . Les interactions répulsives courte-distance sont alors dominées par les interactions liées à l'hybridation, et il y a une distorsion non centro-symétrique de la maille qui conduit à l'apparition d'un moment dipolaire [COH2000].

Pour les ferroélectriques ordre-désordre, il existe des dipôles dans la phase paraélectrique, mais ils sont désordonnés : chaque maille possède un moment dipolaire changeant de sens suivant la position occupée par l'ion positif par rapport à l'ion négatif. Ces deux positions sont équiprobables dans la phase paraélectrique de telle sorte, qu'en moyenne, la polarisation est nulle. Dans la phase ferroélectrique, la polarisation macroscopique du matériau résulte de la mise en ordre des ions. Les ferroélectriques à transition type ordre-désordre comprennent des cristaux à liaison hydrogène, pour lesquels le mouvement des protons est relié aux propriétés ferroélectriques. Les études de la diffraction des neutrons montrent qu'au dessus de la température de Curie, la distribution protonique le long d'une liaison hydrogène est allongée symétriquement. En dessous de la température de Curie, une extrémité de la liaison hydrogène est préférée à l'autre par le proton [KIT1983].

Ce modèle de la ferroélectricité pourrait laisser croire que tout composé ionique ou ionocovalent peut être ferroélectrique, mais en réalité, peu d'oxydes binaires sont ferroélectriques. Les deux ions doivent avoir des dimensions très différentes, pour que les ions de petite taille aient deux positions d'équilibre différentes au sein de l'empilement des ions de grande taille. Ce phénomène est facilité dès qu'il existe trois sortes d'ions différents, comme dans les pérovskites telles que BaTiO_3 ou PbTiO_3 . Mais là encore, des rapports de taille d'ions fixent les limites des déplacements permettant la distorsion ferroélectrique : les gros ions Ba^{2+} ou Pb^{2+} laissent assez de place aux octaèdres d'oxygène contenant l'ion Ti^{4+} pour permettre leur mouvement. Par contre des ions trop petits tels que Ca^{2+} ou Sr^{2+} , n'offrent pas cette possibilité. De façon générale, toute substitution qui diminue la symétrie locale et déforme les groupements ioniques favorise la ferroélectricité.

1.2.2.2 Domaines ferroélectriques

De façon similaire aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferroélectriques sont divisés en différents domaines de polarisation uniforme. La direction de polarisation change de façon continue entre deux domaines, sur une distance qui définit l'épaisseur de paroi des domaines. A la différence des domaines magnétiques, les directions de polarisation des domaines

ferroélectriques sont déterminées par la symétrie cristalline. Pour un ferroélectrique, il y a simultanément nucléation et croissance de domaines de polarisations différentes lors de l'application d'un champ électrique extérieur alors que pour un composé ferromagnétique, lors de l'application d'un champ magnétique, il y a déplacement des parois des domaines pour augmenter le volume des domaines déjà existants qui sont alignés favorablement par rapport à la direction du champ appliqué.

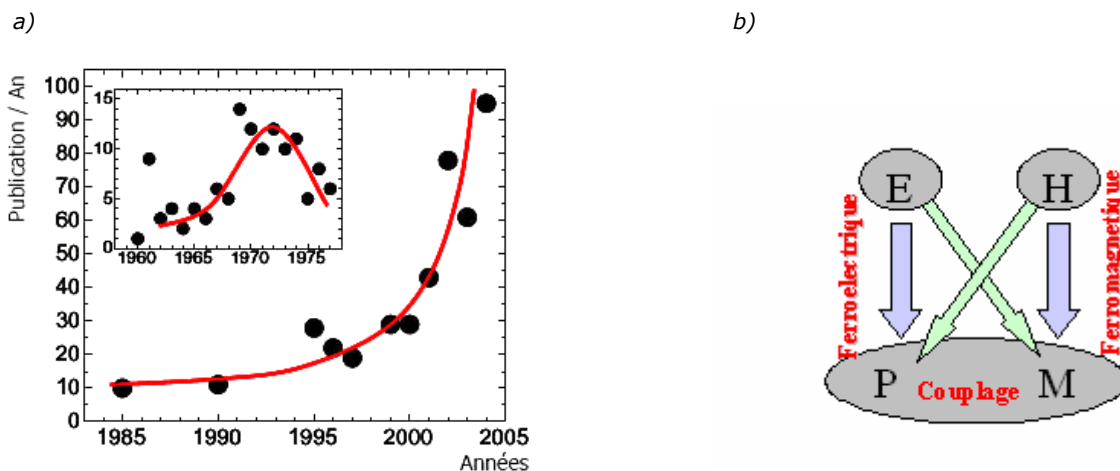
1.2.3 Matériaux magnétoélectriques

Les matériaux magnétoélectriques sont des composés qui présentent simultanément un ordre électrique et un ordre magnétique. Dans sa définition la plus générale, l'effet magnétoélectrique (ME) désigne les phénomènes de couplage entre un champ magnétique et un champ électrique dans la matière. Lorsqu'il y a induction d'une polarisation par un champ magnétique, ou d'une aimantation par un champ électrique, on parle d'effet ME linéaire [RYU2006].

La découverte de l'effet ME remonte à 1888, avec l'observation suivante faite par Röntgen : un diélectrique en mouvement placé dans un champ électrique devient aimanté [RON1888]. L'effet inverse, soit la polarisation d'un diélectrique en mouvement dans un champ magnétique, a été observé 17 ans plus tard [WIL1905]. Les études autour des composés ME ont été très intenses au cours des années 1970. Cependant, la faiblesse des effets ME observés, associée au petit nombre de composés ME et aux difficultés pour comprendre les mécanismes mis en jeu ont conduit au déclin des activités de recherche autour de ces composés.

Récemment, l'intérêt pour les composés ME et les mécanismes du couplage s'est accru de manière importante (Cf. Figure 1.2.3-a). Ce regain d'intérêt est lié à la découverte de composés qui présentent des effet ME « géant » : on parle de composés multiferroïques magnétoélectriques.

Figure 1.2.3: a) Nombre de publication par an avec le terme « magnetoelectric », issu de FIE2005, b) pour les multiferroïques ME, si le couplage magnétoélectrique est suffisant, on peut espérer induire une transition de phase magnétique par l'application d'un champ électrique E, et une transition de phase ferroélectrique lors de l'application d'un champ magnétique H



On distingue deux catégories différentes de ces composés : les composites ME et les multiferroïques ME.

- Les composites ME sont constitués d'au moins deux constituants, qui sont respectivement magnétostrictifs et piézoélectriques. Le principe est simple : un champ magnétique induit une contrainte dans le matériau magnétostrictif, cette dernière est transmise au constituant piézoélectrique ce qui induit sa polarisation électrique. De la même façon, l'application d'un champ électrique conduit à l'aimantation du constituant magnétostrictif.
- Les composés multiferroïques sont des composés monophasés, qui sont simultanément ferroélectriques, ferromagnétiques, ferroélastiques et/ou ferrotoroïdiques. Les multiferroïques magnétoélectriques sont donc simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques [SCH1994]. Par extension, il est souvent considéré que les composés ferroélectriques qui présentent aussi une forme d'ordre magnétique (ferro-, antiferro- ou ferrimagnétisme), sont des multiferroïques magnétoélectriques [HIL2000]. Ces composés multiferroïques sont particulièrement intéressants car en combinant les propriétés ferroélectriques et magnétiques, on peut envisager les applications classiques aux matériaux ferroélectriques et simultanément aux composés ferromagnétiques. Les interactions entre les polarisations électriques et magnétiques apportent en outre des fonctionnalités additionnelles. On peut ainsi envisager d'induire une aimantation par un champ électrique, ou d'induire une polarisation par un champ magnétique (Cf. Figure 1.2.3-b). Ce point est particulièrement intéressant dans l'optique de nouveaux dispositifs, comme par exemple des éléments de stockage magnétique contrôlés par un champ électrique. On pourrait ainsi combiner la robustesse d'un stockage magnétique, moins sensible que le stockage électrique aux perturbations extérieures (telles que des champs électromagnétiques, des flux de particules ou encore des variations de température), et la précision d'une écriture par champ électrique. D'autres applications spécifiques qui ont été suggérées pour de tels matériaux incluent les mémoires à états multiples, les dispositifs à résonance ferromagnétique contrôlée par champ électrique ainsi que les transducteurs à piézoélectricité modulée par champ magnétique [FIE2005].

Jusqu'à présent, seuls les composés composites présentent des effets ME suffisants pour être intégrés dans des dispositifs. Il y a en effet très peu de composés multiferroïques et les multiferroïques connus à l'heure actuelle ne présentent pas de coefficients ME importants. Nous donnons dans ce paragraphe les conditions pour la multiferroïcité, puis nous présentons un état de l'art sur les matériaux magnétoélectriques composites et multiferroïques.

1.2.3.1 Conditions requises pour le multiferroïsme.

Par définition, un matériau multiferroïque présente simultanément un ordre magnétique et un ordre électrique. Il doit donc présenter les propriétés structurales et électroniques propres à chaque ordre ferroïque.

L'existence du multiferroïsme répond dans un premier temps à des critères de symétrie cristalline. En effet, nous avons vu au § 1.2.2 que l'apparition d'une polarisation électrique pour les composés ferroélectriques implique la possibilité d'une distorsion structurale réversible, qui est donc aussi nécessaire à la multiferroïcité. Seuls 10 groupes de symétrie présentent cette possibilité. Parmi ces 10 groupes de symétrie, il faut que les composés présentent la possibilité d'une polarisation magnétique spontanée. Ceci réduit donc de façon significative les possibilités pour un matériau multiferroïque. En réalité, la majorité des

matériaux qui présentent une de ces 10 symétries n'est pas multiferroïque ; la symétrie est donc une condition nécessaire mais pas suffisante pour le multiferroïsme.

On peut ajouter à ces considérations qu'un matériau ferroélectrique doit être un isolant (autrement, l'application d'un champ électrique induirait un courant électrique plutôt qu'une polarisation électrique). Les possibilités d'existence du multiferroïsme sont donc considérablement réduites car la plupart des ferroaimants sont des métaux. Néanmoins, la définition de multiferroïsme s'étend aux matériaux ferrimagnétiques ou faiblement magnétiques (antiferromagnétiques), et beaucoup de ces derniers sont des isolants.

La présence d'électrons d est nécessaire pour créer localement des moments magnétiques et en leur absence, il ne peut pas y avoir d'ordre magnétique. Cependant, on remarque que si le niveau d du cation du métal de transition est partiellement rempli, il n'y a pas de distorsion structurale et donc pas de ferroélectricité. Le Tableau 2 relie les tailles du cation B (de métaux de transition), pour des composés de type perovskite ABO_3 , à la présence ou non de ferroélectricité, selon le remplissage du niveau d. Il est clair que l'existence d'électrons d pour le site cationique B réduit la tendance à la ferroélectricité, mais le facteur dominant pour cet effet n'est pas clairement défini. Hill [HIL2000] postule que c'est directement l'occupation de l'orbital d qui est le facteur dominant pour l'annulation de la ferroélectricité et non pas l'influence d'une polarisation magnétique de spin.

Tableau 2: Liens entre la taille des cations B, l'occupation du niveau d de ces cations et le caractère ferroélectrique pour une structure perovskite type ABO_3

Ions	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Zr^{4+}	Mn^{3+}	Ti^{3+}	V^{4+}
rayon ionique	0,745 Å	0,78 Å	0,86 Å	0,785 Å	0,81 Å	0,72 Å
niveau d	vide	vide	vide	partiel	partiel	partiel
type	Ferro-électrique	Ferro-électrique	Ferro-électrique	non ferroélectrique	non ferroélectrique	non ferroélectrique

En conclusion, les propriétés multiferroïques requièrent un grand nombre de paramètres, dont certains sont en compétition. Un paramètre critique que l'on peut vraisemblablement dégager est l'occupation des niveaux électroniques d du métal de transition. L'existence d'électrons d pour le métal de transition est essentielle pour le magnétisme à température ambiante. Par contre, pour la plupart des ferroélectriques perovskites (ABO_3), les niveaux électroniques d du cation B sont vides. En effet, si le niveau d du cation B est partiellement rempli, les composés perovskites présentent une distorsion Jahn-Teller. Les structures distordues par effet Jahn-Teller présentent une force motrice insuffisante pour le déplacement du cation B et ne sont en conséquence classiquement pas ferroélectriques. Une force motrice additionnelle, structurale ou électronique, est nécessaire pour la combinaison des propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques. Par exemple, pour le cas de $BiMnO_3$ (configuration électronique d^4), qui est prédit ferromagnétique [ATO1999, TRO1994, SUG1968] et ferroélectrique [HIL1999], le cation B est bien soumis à une distorsion de type Jahn Teller. La ferroélectricité vient apparemment plutôt du déplacement du cation A (Bi^{3+}). Ce cation Bi^{3+} contient une paire d'électrons 6s non appariés, qui ont tendance à s'associer aux ions O^{2-} par liaison covalente [MOR2004].

1.2.3.2 Etat de l'art

Multiferroïques ME

Les premiers effets ME intrinsèques ont été observés pour Cr₂O₃ [AST1961, RAD1961, FOL1961], néanmoins les polarisations et aimantations induites étaient tellement faibles, que des applications technologiques étaient exclues. La recherche de matériaux alternatifs a révélé un comportement ME pour Ti₂O₃ [ALS1963], pour GaFeO₃ [RAD1964], pour la famille des composés boracites [ASC1966], pour les phosphates [SAN1966], pour des solutions solides telles que PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ [WAT1989] et pour les films de grenat d'yttrium [KRI1989]. Les coefficients ME les plus importants ont été observés pour LiCoPO₄, les films de YIG et TbPO₄. De façon générale, pour ces matériaux, si l'existence d'un couplage ME est mise en évidence, ce couplage reste très faible. Il a été montré dans [DEL1963] que le coefficient ME (α) est limité par la relation suivante:

$$\alpha^2 < \chi^e \cdot \chi^m$$

où χ^e et χ^m sont les susceptibilités électriques et magnétiques.

En conséquence, les matériaux multiferroïques ferroélectriques et ferromagnétiques sont ceux qui ont le plus de chance de présenter des effets ME suffisamment importants (par rapport aux composés antiferro- ou ferri-) car ils présentent les plus larges susceptibilités diélectriques et magnétique. On classe les multiferroïques ferroélectriques ferromagnétiques selon 4 familles cristallographiques [FIE2005] :

- Les composés de structure perovskite, de formule chimique ABO₃ ou perovskites doubles A₂B'B''O₆ sont les plus étudiés.

- Les terres rares hexagonales, telles que les manganites ferroélectriques antiferromagnétiques type RMnO₃ avec R=Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

- Les boracites, de formule générale M₃B₇O₁₃X sont des composés ferroélectriques ferroélastiques et antiferromagnétiques, accompagnés parfois d'un faible ferromagnétisme. M correspond à Cr, Mn, Fe, Co, Cu ou Ni comme ion bivalent. X représente Cl, Br ou I. Si la température de Curie (température en dessous de laquelle le matériau présente un comportement ferroélectrique) est supérieure à la température ambiante, l'ordre magnétique, lui, n'est jamais possible au dessus de -170°C.

- Enfin, les composés type BaMF₄, avec M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, de structure orthorhombiques. Ils présentent un ordre ferroélectriques, ferroélastique et antiferromagnétique (ou faiblement magnétique) mais à des basses températures (-200 ; -250°C)

Tous les multiferroïques ferroélectriques ferromagnétiques ne présentent pas forcément un couplage ME macroscopique. Cependant, des interactions ME peuvent être actives localement, à l'échelle microscopique. Asher et al. [ASC1966] ont mis en évidence un des premiers exemples de couplage entre un ordre électrique et magnétique pour du Ni₃B₇O₁₃I. Ils ont observé que le renversement de la polarisation P_s entraîne la rotation de 90° du moment magnétique. Récemment, Kimura et al. [KIM2003a] ont observé un couplage macroscopique entre polarisation électrique et champ magnétique, à basse température, pour un monocristal de TbMnO₃ : ils observent une variation de la constante diélectrique et de la polarisation électrique du composé en fonction du champ magnétique appliqué. Ils attribuent leurs observations à un retournement de la polarisation induite par le champ magnétique. Hur et al. [HUR2004] ont montré par la suite qu'il était possible de contrôler la polarisation électrique par

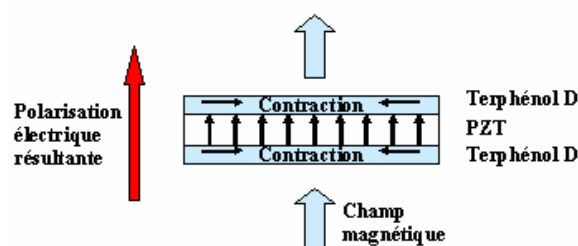
un champ magnétique pour un monocristal de $TbMn_2O_5$. Cependant, les polarisations ferroélectriques pour ces composés ne sont pas suffisantes pour envisager leur intégration dans des dispositifs (ils présentent des polarisations électriques inférieures à $0,1 \mu C.cm^{-2}$ alors que des polarisations de 1 à $100 \mu C.cm^{-2}$ sont courantes pour les ferroélectriques classiques). Récemment, une corrélation ME entre des polarisations ferroélectrique et magnétiques relativement importantes (respectivement $5,6 \mu C.cm^{-2}$ et $\sim 3\mu B$) pour $HoMnO_3$ a été observée [LON2004]. Les auteurs parlent cependant d'effet antimagnétoélectrique car il y a compensation des effets ME microscopiques si bien qu'il n'est pas possible d'observer un effet ME macroscopique.

Afin d'améliorer les performances des matériaux multiferroïques ME, il semble nécessaire d'étudier de nouveaux composés, avec en particulier des ordres magnétiques plus robustes que ceux observés dans les perovskites ferroélectriques [BAE2005]. Une autre possibilité séduisante pour améliorer les propriétés ferroélectriques découle de l'utilisation des contraintes hétéroépitaxiales, pour les composés en couches suffisamment minces : en 2003, Wang et al. [WAN2003] ont mesuré un moment électrique supérieur à celui du composé massif, pour du $BiFeO_3$ en couche mince. Ils attribuent alors cette forte polarisation à la stabilisation par hétéroépitaxie d'une symétrie cristalline différente. Leurs résultats sont actuellement discutés (voir § 4.1.3.2 du chapitre 4) mais ils ont en tous les cas été suivis par un accroissement des études sur les composés multiferroïques en couches minces, tels que $BiFeO_3$ ou $YMnO_3$ [PRE2005].

Composites ME

Les recherches se tournent donc vers des composés multiferroïques composites. Ils sont constitués d'un matériau ferroélectrique et d'un matériau ferromagnétique. Un champ électrique induit une contrainte dans le composé ferroélectrique, la contrainte transmise au matériau ferromagnétique induit alors une polarisation magnétique par effet de magnétostriction. Il s'agit donc d'un couplage ME indirect. A la température ambiante, des coefficients de couplage ME nettement supérieurs à ceux des matériaux ME monophasés ont été mesurés. On peut aussi citer les travaux de Zheng et al. [ZHE2003] qui ont observé un fort couplage entre les propriétés ferroélectriques et magnétiques pour un nanocomposite de $CoFe_2O_4 - BaTiO_3$ ou les travaux de Ryu et al. sur les nano lamelles de PZT et de terphenol D (Voir sur la Figure 1.2.4) [RYU2002]. Actuellement, les composites multiferroïques sont sur le point d'être introduits dans des applications technologiques, comme par exemple des transducteurs champ magnétique - champ électrique, des mémoires basées sur le contrôle par champ électrique d'une polarisation magnétique et vice-versa [RYU2002, SPA2005].

Figure 1.2.4: Schéma d'un élément magnétoélectrique composite à base de terphenol D, magnétostrictif, et de PZT, ferroélectrique. Lorsque l'on applique un champ magnétique, il y a contraction de la maille du terphenol D qui comprime donc la couche de PZT. Il y a apparition d'une polarisation électrique lors de la déformation du PZT.



1.3 Croissance heteroépitaxiale de couches minces

L'importance des techniques de dépôts en couches minces est croissante. Ainsi, par exemple, dans le cadre du développement de l'électronique de spin et des études des matériaux magnétoélectriques, il est souhaitable d'élaborer les composés sous forme de couches minces. Ce paragraphe propose tout d'abord une revue sur les mécanismes de la croissance épitaxiale. Nous présentons ensuite les possibilités offertes par les matériaux en couches minces. Nous effectuons enfin une revue sur les mécanismes de croissance des oxydes.

1.3.1 Croissance épitaxiale - modes de croissance

L'épitaxie correspond à la continuité d'un réseau cristallin, et la croissance en épitaxie est donc la croissance d'un monocristal sur un substrat monocristallin avec continuité à l'interface. Si il s'agit des mêmes composés, on parle d'homoépitaxie ; si le substrat et le film sont des composés différents, on parle alors d'hétéroépitaxie.

Les affinités entre le substrat et le matériau que l'on dépose ont un rôle important pour la croissance. Elles sont définies en terme d'énergies de surface des deux matériaux, ainsi que par l'énergie d'interface, qui dépend directement des liaisons formées à l'interface.

Young a montré il y a 2 siècles, qu'une goutte de liquide en équilibre sur un substrat plan forme avec le dit solide un angle θ , déterminé par les énergies de surface de la goutte, du substrat et l'énergie d'interface [VIL1995]. L'angle θ est donné par l'équation suivante:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_D}$$

où γ_D , γ_s , γ_i les énergies de surface ($J.m^{-2}$) du dépôt, substrat, et interface. La même relation est valable pour les tensions de surface en $N.m^{-1}$.

Quand on s'intéresse à la croissance d'un adsorbat solide, on constate, que comme pour la goutte de liquide sur un substrat solide, il y a formation d'îlots, qui forment un angle avec la surface θ , variable selon les interactions gaz / adsorbat / substrat. Ainsi, si on considère la différence d'énergie libre entre une croissance de type bidimensionnelle (angle θ faible) et une croissance de type tridimensionnelle (fort angle θ), $\Delta G_{2D/3D}$, on obtient la relation suivante (A_s correspond à la surface du substrat et à A_d celle du dépôt):

$$\begin{aligned} \Delta G_{2D/3D} &= \Delta G_{2D} - \Delta G_{3D} \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s \cdot \gamma_d + A_s \cdot \gamma_i - A_s \cdot \gamma_s) - (A_d \cdot \gamma_d + A_d \cdot \gamma_i - A_d \cdot \gamma_s) \\ \Delta G_{2D/3D} &= (A_s - A_d) \cdot (\gamma_d + \gamma_i - \gamma_s) \end{aligned}$$

Comme le terme $(A_s - A_d)$ est toujours positif, deux cas extrêmes se dégagent : si les interactions entre le substrat et le matériau déposé sont importantes, soit $\gamma_s > \gamma_d + \gamma_i$, la croissance se fera selon le mode de *Frank-Van der Merwe* (2D) qui est une croissance couche par couche. Par contre dans le cas de peu d'interactions entre le substrat et le matériau

déposé, soit $\gamma_s < \gamma_0 + \gamma_i$, il y aura une croissance directe d'îlots, croissance dite de *Volmer - Weber* (Voir la Figure 1.3.1).

Pour le cas particulier de la croissance de films minces en épitaxie, si les caractéristiques énergétiques et chimiques des surfaces influencent le mode de croissance, leurs caractéristiques élastiques et structurales interviennent également. Pour une croissance en hétéroépitaxie, c'est à dire s'il existe une différence de paramètre de maille entre le substrat et le matériau déposé, les deux réseaux cristallins vont avoir tendance à se déformer de façon élastique pour coïncider au niveau de l'interface. On définit f le coefficient représentatif de la différence de paramètres de maille entre le substrat et la couche :

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s}$$

avec a_d et a_s les paramètres de maille du dépôt et du substrat.

Il est souvent énergétiquement favorable de relaxer une partie de cette énergie de déformation élastique, ce qui mène à un nouveau mode de croissance dit de *Stransky Krastanov* (voir la Figure 1.3.1) ou mode mixte. La croissance est bidimensionnelle jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle il y a relaxation de l'énergie élastique par passage à une croissance tridimensionnelle.

Figure 1.3.1: Schéma représentant les différents modes de croissances.



1.3.2 Intérêt des films minces épitaxiés

Ce paragraphe récapitule brièvement quelles sont les possibilités technologiques permises par les dépôts de couches minces. De plus, lorsque la matière est sous forme de films de faible épaisseur, les propriétés sont modifiées. Nous donnons ici quelques exemples.

1.3.2.1 Possibilités technologiques

L'importance du marché des matériaux sous forme de couches minces est directement liée à la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques. Cette miniaturisation a conduit au développement de circuits basés sur des films minces, qui ne représentent qu'une faible fraction de volume en comparaison des volumes des dispositifs à base de céramiques massives ou de matériaux monocristallins.

En outre, si les techniques d'obtention des films le permettent, comme les films représentent de faibles volumes de matière, ils peuvent être moins onéreux que les monocristaux. On peut citer notamment l'intérêt des couches minces de silicium utilisées pour le photovoltaïque. La qualité cristalline du silicium est essentielle pour un rendement de conversion de l'énergie optimal, et même si les polycristaux de silicium restent toujours plus utilisés, les films minces de silicium épitaxiés sont très étudiés. Ils permettent des rendements équivalents aux rendements obtenus avec du silicium massif monocristallin.

Pour le cas des composés ferroélectriques en particulier, l'intérêt des couches minces est directement lié aux volumes des composés : la polarisation du massif nécessite des tensions électriques trop élevées. Pour BaTiO_3 par exemple, la tension de polarisation du massif est équivalente à 1000 V, alors qu'elle est de l'ordre de quelques dizaines de volts pour BaTiO_3 en couches minces.

1.3.2.2 Propriétés spécifiques aux couches minces

Les propriétés de la matière en couches minces peuvent être intrinsèquement différentes. Cela peut être lié à la microstructure du matériau, à des effets de surface ou d'interface ou à la géométrie elle-même du composé (effets de taille) :

- Effets des contraintes : pour les couches en hétéroépitaxie, si l'épaisseur est suffisamment fine, le film est contraint (de part la différence de paramètre de maille entre le film et le substrat). Il est possible alors d'observer une modification des propriétés liées à la structure cristallographique. Cet effet est d'autant plus vrai pour les oxydes, car le couplage entre la structure et les propriétés physiques est important. Par exemple, Wang et al. [WAN2003] ont montré que BiFeO_3 présente une structure cristalline et des propriétés différentes du massif lorsqu'il est déposé en épitaxie sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$. Selon le substrat sur lequel il est déposé (SrTiO_3 , LaAlO_3 ou NdGaO_3), l'oxyde $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ est soumis à différents états de contraintes et les propriétés mesurées diffèrent [RAN2002, CAS2002].
- effets de taille : par le terme « effets de taille », on entend les effets physiques liés à la géométrie du matériau. Dans des structures avec au moins une dimension inférieure à une longueur caractéristique (comme le libre parcours moyen des électrons, la distance tunnel ou les longueurs de corrélation magnétique), on observe des effets originaux. Par exemple, les effets de confinement électroniques, observés lorsqu'une (ou plusieurs) des dimensions caractéristiques d'un matériau est inférieure au libre parcours moyen électronique, modifient radicalement les niveaux d'énergie et les propriétés radiatives du matériau. On peut aussi citer le cas des phénomènes de transport dépendant du spin. Ils ne sont observables que lorsqu'une des dimensions de la structure concernée est inférieure au libre parcours moyen électronique. Schématiquement, cela revient à dire qu'un électron de spin donné conserve ce spin pendant la traversée d'une couche non magnétique.
- effets d'interface ou de surface : au niveau d'une interface, la structure est souvent différente de la structure dans le massif. La modification de la coordination des atomes, la présence de liaisons pendantes, ainsi que les interactions électrostatiques entre le substrat et le dépôt peuvent influencer la façon dont la matière s'organise. Ainsi, au niveau de l'interface, les propriétés d'un film peuvent être perturbées. Borges et al. [BOR2001] font état d'une couche électriquement morte de 4 nm et magnétiquement morte de 10 nm pour des films de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ sur substrat MgO (d'une épaisseur comprise entre 4 et 60 nm). Ils attribuent la perte des propriétés électriques à un désordre microstructural à l'interface avec MgO .

1.3.3 Cas particulier de la croissance des oxydes

De part l'importance croissante des couches minces épitaxiées, de nombreuses études sont consacrées à la compréhension des mécanismes de croissance, néanmoins, la grande majorité de ce type d'études concerne la croissance des métaux et celle des semi-conducteurs.

Pour la croissance des systèmes semi-conducteurs en hétéroépitaxie, la croissance peut suivre un mode Stranski-Krastanov, c'est à dire qu'il y a croissance 2D jusqu'à une épaisseur critique, à partir de laquelle les contraintes sont relaxées par déformation plastique du réseau cristallin [GOL1985].

Pour les oxydes, les études des mécanismes de croissance sont beaucoup plus rares et plus récentes. Les structures cristallines et les conditions d'élaboration des oxydes sont complexes, et cela rend la compréhension et l'étude des mécanismes moins aisée.

Les considérations précédemment évoquées pour la croissance de matériaux sont générales et il convient d'y ajouter certaines observations pour le cas particulier des oxydes.

De façon générale, pour les oxydes, indépendamment des énergies de surface, on observe la plupart du temps que c'est le désaccord de maille qui détermine le mode de croissance. Plus précisément, c'est le désaccord de maille entre les sous-réseaux d'ions oxygène qui détermine le mode de croissance. Pour les faibles désaccords de maille, on observe donc souvent une croissance 2D [VOO1995, WEI1999]. Pour les forts désaccords de maille ($f > 4\%$), il y a souvent croissance 3D d'îlots [FUJ1989, GAO1997, WEI1999]. Les oxydes sont des composés ionocovalents, avec des liaisons fortement ioniques (en comparaison, les semiconducteurs (IV-IV) sont des solides covalents, et les semi-conducteurs (III-V) ou (II-VI) sont ionocovalents faiblement ioniques). Ainsi, les interactions coulombiennes longue distance jouent un rôle plus important pour les mécanismes de croissance des oxydes [MAT1996] et à la différence de la croissance des métaux ou des semi-conducteurs, c'est l'énergie électrostatique, et non plus les énergies interfaciales et de contraintes, qui dominent le bilan énergétique : les effets de polarité de surfaces deviennent prépondérants. Les travaux de McKee et al. [MCK1994] confirment le rôle crucial des interactions électrostatiques à l'interface (interactions ions-ions proches voisins). Ils ont étudié la croissance de BaTiO_3 sur MgO et mis en évidence deux initiations de croissance radicalement différentes selon que la croissance débute par un plan TiO_2 ou par un plan BaO . En déposant dans un premier temps (par MBE) une monocouche de BaO , ils observent la croissance d'îlots 3D, alors qu'en débutant la croissance par une monocouche de TiO_2 , il y a formation d'une couche atomiquement plane de TiO_2 . Ils expliquent que la grande différence de taille entre les ions Mg^{2+} et Ba^{2+} interdit leur substitution l'un par l'autre alors que la configuration $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ est favorable selon les considérations électrostatiques. Pour Cu_2O sur SrTiO_3 , les auteurs rapportent aussi une croissance 3D directe, avec une taille critique des îlots. On assiste lors des premiers stades de la croissance à une augmentation de la densité d'îlots plutôt qu'à une augmentation de leur taille. Ce n'est qu'à partir d'une densité critique (de 10^{13} cm^{-2}) qu'il y a formation de structures de dimensions plus importantes, vraisemblablement par coalescence des îlots [LYU2004]. Gota et al. [GOT1999], dans des conditions de croissance MBE de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sur une surface (0001) de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), relèvent la croissance d'une couche d'une phase métastable non répertoriée d'oxyde de fer au niveau de l'interface. En se plaçant dans des conditions de croissance pour la phase Fe_3O_4 , il y a toujours présence de cette couche intermédiaire, qui ne semble donc pas dépendante des conditions de croissance. Les auteurs supposent qu'elle est stabilisée pour une minimisation de l'énergie électrostatique de surface.

De plus, pour les oxydes, les réactions chimiques d'oxydoréduction en surface, qui ont lieu pendant la croissance, doivent être prises en compte. Pour la croissance en homoépitaxie de MgO, Geneste et al. [GEN2002, GEN2003] montrent ainsi que les réactions d'oxydo-réduction aboutissent à la formation d'un état intermédiaire métastable, constitué de deux atomes de Mg et d'un atome d'oxygène. Les espèces déposées acquièrent leur état d'oxydation final (Mg^{2+} , O^{2-}), après être passées par des états de charges intermédiaires (notamment pour l'oxygène : ion peroxyde O_2^{2-} , ion superoxyde O_2^-).

1.4 Comportement magnétique et électrique pour des structures de taille réduite

Lorsque les volumes des matériaux deviennent faibles, on observe généralement une modification des propriétés. Cette modification peut être directement liée à des effets de taille ou à des effets de surface (non stœchiométrie, modification des angles des liaisons) qui sont prépondérants dans ces conditions. Pour les films en hétéroépitaxie, les effets des contraintes sont également importants. Nous faisons dans ce paragraphe une revue des observations effectuées pour le cas des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques.

1.4.1 Effet de la nanostructuration sur les propriétés ferroélectriques

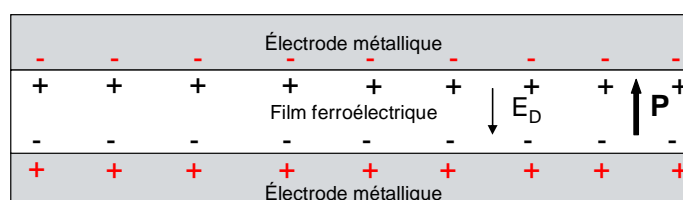
La ferroélectricité est un phénomène collectif, qui résulte de l'équilibre entre les interactions à courte distance et les interactions coulombiennes à longue distance. Pour les structures confinées, chacune de ces interactions est modifiée par rapport au massif et il est couramment considéré que la ferroélectricité est altérée voir supprimée lorsque le système atteint une taille critique (on parle de volume de corrélation ferroélectrique) [LIN1977, SHA2000].

Les études théoriques ont mis en évidence que la stabilité d'un état ferroélectrique est en effet altérée lorsque les dimensions sont réduites, mais elles suggèrent aussi qu'il y a quand même conservation du caractère ferroélectrique pour des films très fins (2-5 nm d'épaisseur) [GHO2000, MEY2001, JUN2003, LIC2005]. Des résultats expérimentaux récents confirment ces résultats [TYB1999, AHN2004, FON2004, KIM2005]. Ces résultats récents confirment l'importance des composés ferroélectriques en couches minces pour les technologies futures.

1.4.1.1 Films minces ferroélectriques

La compréhension de l'évolution des propriétés ferroélectriques en fonction de l'épaisseur des films est particulièrement difficile. Comme les volumes mis en jeu sont faibles, les effets de surface (modification chimique, polarité) et les défauts de microstructure deviennent prépondérants. Les mesures expérimentales ne peuvent pas être décorrélées de ces effets, et les études théoriques ne prennent pas toujours en compte la structure globale électrode / film ferroélectrique.

Figure 1.4.1: Apparition d'un champ électrique dépolarisant dans un film ferroélectrique entre deux électrodes métalliques

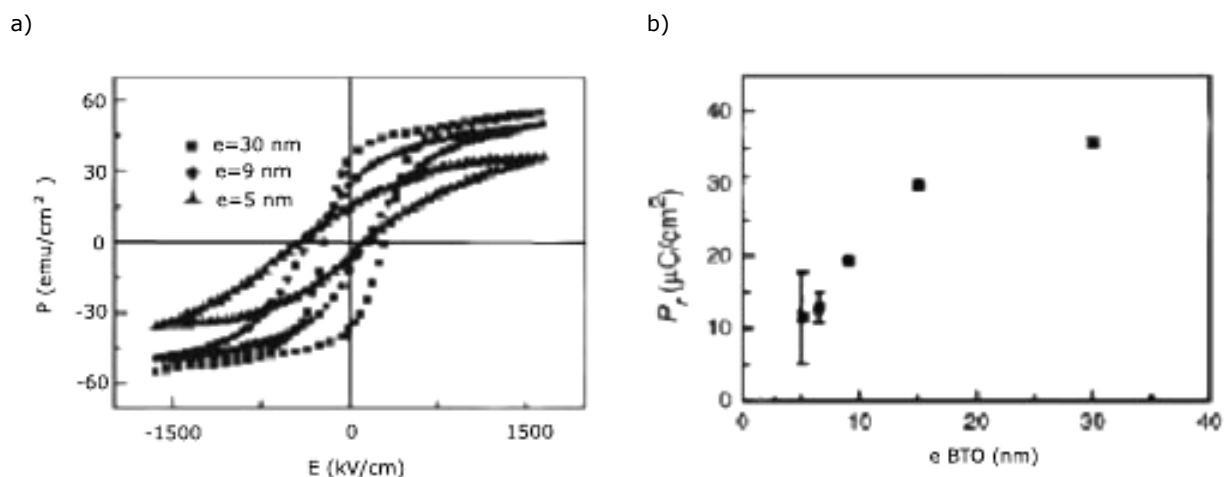


On distingue différents mécanismes à l'origine de l'évolution de la ferroélectricité en couches minces :

- effets des surfaces et interfaces - champ dépolarisant: La polarisation P générée dans un film ferroélectrique mène à l'apparition de charges surfaciques de signe opposé au niveau des surfaces. Cela produit un champ électrique dit « champ dépolarisant ». Pour le cas d'une structure électrode métallique / film / électrode métallique, si le film est suffisamment épais, le champ dépolarisant peut être écranté. Cependant, pour une épaisseur critique, l'écrantage devient insuffisant et l'énergie électrostatique associée avec le champ dépolarisant résiduel est supérieure à l'énergie liée à l'ordre ferroélectrique. L'état ferroélectrique est alors instable (Voir la Figure 1.4.1). En tenant compte des effets d'un champ dépolarisant, et en considérant un film fin de BaTiO_3 , sans défaut et parfaitement isolant, Junquera et al. [JUN2003] ont calculé qu'un film de 2,4 nm de BaTiO_3 (6 mailles) présente encore un comportement ferroélectrique. Ces résultats théoriques coïncident avec les récentes mesures expérimentales de Kim et al. [KIM2005], présentées sur la Figure 1.4.2. En outre, Fong et al. ont eux observé que pour un film de PbTiO_3 , un état ferroélectrique persiste jusqu'à 1,2 nm.

- effets des contraintes : comme la ferroélectricité est très fortement liée à la structure cristalline, toute modification de la structure cristalline entraîne une modification des propriétés ferroélectriques. C'est ce qui est avancé dans le cas de la croissance de films minces de BiFeO_3 , en hétéroépitaxie sur SrRuO_3 [WAN2003]. Pour une épaisseur inférieure à 200 nm, le film est contraint et il y a alors stabilisation d'une phase perovskite distordue tétraogonalement au lieu de la distorsion rhomboédrique observée pour le matériau massif. Les propriétés ferroélectriques de cette phase sont supérieures à celles du matériau massif. On relève des polarisations spontanées supérieures à $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que pour le matériaux massif, $P_s \sim 6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Figure 1.4.2 : a) Cycles d'hystérésis pour des hétérostructures $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ déposées sur substrat SrTiO_3 , avec des épaisseurs respectives de BaTiO_3 de 30 nm, 9 nm et 5 nm ; b) évolution de la polarisation rémanente des films en fonction de l'épaisseur de BaTiO_3 (comprise entre 5 et 30 nm) issu de KIM2005



1.4.2 Effet de la nanostructuration sur les propriétés magnétiques

1.4.2.1 Films minces

En général, pour les matériaux magnétiques en couches minces, l'aimantation reste dans le plan du film. En effet, lorsqu'un corps ferro- ou ferrimagnétique est placé dans un champ magnétique H , un champ démagnétisant H_D est induit à l'intérieur du matériau pour s'opposer à la formation de pôles (ou charges) magnétiques apparaissant en surface et pour favoriser la création de domaines de fermeture (Voir la Figure 1.4.3).

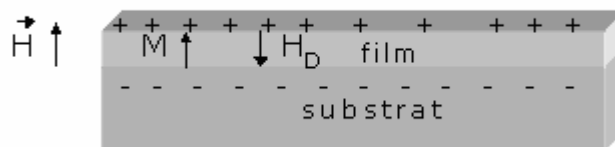
Ce champ démagnétisant prend une direction opposée à l'aimantation et s'exprime de manière générale selon l'équation suivante :

$$\vec{H}_D = N_D \cdot \vec{M}$$

où le facteur démagnétisant N_D est un tenseur (3*3) qui dépend de la forme du matériau étudié.

Dans le cas particulier des couches minces, où l'épaisseur est négligeable devant les autres dimensions, le champ démagnétisant dans le plan normal à la couche est très prépondérant. L'aimantation tend donc à s'aligner suivant les dimensions les plus grandes de l'échantillon. Il faut noter toutefois que lorsque la couche est suffisamment mince, le champ démagnétisant dans le plan de la couche devient très faible. Si l'anisotropie magnétocristalline est suffisante, avec un axe de facile aimantation perpendiculaire au plan de la couche, la couche peut alors être aimantée perpendiculairement. C'est ce qui est observé pour un film de cobalt sur une surface d'or (111) [ALL1990]. L'aimantation redevient parallèle pour une épaisseur de 7 couches atomiques de Cobalt.

Figure 1.4.3: Aimantation et champ démagnétisant d'une couche mince aimantée dans la direction normale au plan. Le champ démagnétisant très important dans la direction perpendiculaire tend à aligner l'aimantation dans le plan de la couche



1.4.2.2 Nanostructures magnétiques

Il est particulièrement intéressant pour les applications mémoires magnétiques de pouvoir obtenir une zone magnétique ponctuelle de dimension contrôlée. On trouve ainsi dans la littérature de nombreuses études de nanoparticules magnétiques. Les propriétés de matériaux

composés de nanoparticules magnétiques résultent des propriétés intrinsèques des particules, et des interactions entre particules. En général, les nanostructures ne sont pas monodomaine et leur comportement est fortement influencé par des effets de taille et des détails microstructuraux.

La majorité des études concernent des oxydes car il est difficile d'empêcher l'oxydation de nanoparticules métalliques pour des conditions classiques d'expérimentation. Une distinction claire doit être faite entre les composés métalliques et les composés ioniques. Pour les métaux ferromagnétiques et particulièrement ceux de la série 3d, le moment magnétique est influencé par la structure de bande (Voir le § 1.2.1.2). La diminution de la coordination des atomes à la surface de la nanostructure mène à un rétrécissement de la largeur de bande. Pour les nanostructures de Fe, Ni et Co, on observe alors une augmentation des moments magnétiques par rapport au matériau massif. Par contre, les composés ioniques sont caractérisés par une localisation des électrons de valence. La distribution de ces électrons au sein des atomes comme des orbitales entraîne la formation d'un moment localisé pour chaque ion magnétique. Ainsi, le moment de chaque ion est moins sensible à la proximité de la surface. Par contre l'orientation de chaque moment peut être modifiée, de part des interactions d'échange en compétition les unes avec les autres. Ce phénomène aboutit plutôt à une configuration de spin désordonnée vers la surface, et donc à un moment net d'aimantation réduit par rapport au massif [BIL1994]

Pour une taille critique de quelques dizaines de nanomètres, on assiste à l'effet de superparamagnétisme. Lorsque l'énergie thermique devient supérieure à l'énergie magnétique, les fluctuations des moments magnétiques empêchent la stabilisation d'un moment magnétique. Pour des particules de NiO, on observe un comportement superparamagnétique à partir de 100 nm [BIL1997]. Pour des nanoparticules de grenat d'yttrium, le comportement superparamagnétique est observé à partir de 15 nm [KOD1999]. La limite superparamagnétique définit la limite physique pour l'augmentation de la densité d'enregistrement, mais des solutions alternatives sont étudiées pour repousser cette limite. Ainsi, Skumryev et al. [SKU2003] ont montré que les couplages d'échange à l'interface entre des matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques permettent de stabiliser un moment magnétique pour des nanoparticules de Cobalt dans une matrice antiferromagnétique d' Al_2O_3 . D'autre part, la possibilité de stabiliser une aimantation perpendiculaire au plan de la couche est une autre alternative aussi largement étudiée.

1.5 BILAN

Nous avons vu dans ce chapitre que les moyens pour le stockage de l'information doivent se renouveler, d'une part car les techniques de fabrication des dispositifs atteignent leurs limites de résolution et d'autre part à cause de mécanismes physiques associés aux matériaux de taille nanométrique.

Un des axes envisagés pour innover et découvrir de nouveaux dispositifs de stockage d'informations est d'utiliser les interactions entre la charge et le spin magnétique des électrons pour coder une information. C'est le domaine de l'électronique de spin. De tels dispositifs ont déjà été développés, comme par exemple les MRAMs, dont le fonctionnement est basé sur une forte modification de la résistivité électrique d'une jonction tunnel, contrôlée par polarisation magnétique. D'autres perspectives intéressantes sont envisagées, notamment avec des matériaux qui présentent des effets de magnétorésistance colossale, ou des matériaux dont les propriétés électriques sont fortement liées aux propriétés magnétiques. Ces matériaux sont la plupart du temps des oxydes métalliques dits oxydes fonctionnels. Comme ces propriétés découlent d'interactions physiques complexes et mal connues, elles sont difficiles à maîtriser.

Un point important est qu'il est essentiel, afin de comprendre ces propriétés, de contrôler de façon précise la composition et la structure des matériaux qui nous intéressent. Les techniques de croissance par épitaxie semblent les mieux adaptées à cela et on assiste donc à un intérêt nouveau pour la croissance en couches minces d'oxydes fonctionnels. Les techniques de croissance en épitaxie offrent la possibilité de croître des matériaux de dimensions nanométriques, avec une bonne qualité cristalline, une composition exempte d'impuretés.

Chapitre 2

DESCRIPTION DES DISPOSITIFS

EXPERIMENTAUX

Une partie importante du travail de thèse a consisté en la mise en place d'un réacteur de dépôt en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques, injectés de façon pulsée (MOCVD pulsée). La conception et la mise en place de ce réacteur a été menée par le LTM et le LMGP durant cette thèse, et résulte de collaborations avec AMETIS et AET technologies, Jipelec, Air Liquide, 40-30 et la maintenance du CEA. Le réacteur a été prêt à fonctionner en septembre 2004. Nous expliquons dans ce chapitre quelles sont les caractéristiques de ce réacteur, et quels ont été les choix technologiques.

Ce réacteur est couplé à un microscope AFM / STM sous ultravide (AFM = Atomic Force Microscopy et STM = Scanning Tunneling Microscopy), de sorte qu'il est possible d'effectuer des études de la morphologie des films sans remise à l'air des échantillons. Ce microscope de type OMICRON AFM / STM sous UHV (Ultra High Vacuum) a été installé dans la salle blanche 41.02 au cours de l'année 2002. La mise en place des modes d'imagerie STM et AFM contact a été effectuée, lors des premiers mois de la thèse. Nous donnons dans ce chapitre les informations nécessaires pour comprendre comment fonctionne un microscope à force atomique et nous expliquons quelques particularités de ce microscope sous ultravide.

Enfin, dans une dernière partie, nous donnons les caractéristiques des diverses techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces. Nous expliquons en particulier les techniques utilisées pour l'analyse de la structure des films (diffraction des rayons X (DRX)), pour l'étude de la composition des films minces (spectroscopie des photoélectrons X (XPS)) et les analyses de la morphologie des films (microscopie à force atomique (AFM)). D'autres techniques, seront présentées de façon moins détaillée, soit car elles ont été utilisées de façon moins systématique (EDX, MEB), soit parce que les responsables de ces équipements ont effectué les analyses (FTIR, RBS), soit enfin car nous avons eu un rôle secondaire de traitement et interprétation des données (MET).

2.1 Moyens expérimentaux pour le dépôt de films minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de films minces. On distingue deux grandes catégories :

- les techniques de dépôts par voie physique, basées sur la condensation d'un jet de molécules neutres ou ionisées sur un substrat ;
- les dépôts par voie chimique, qui impliquent un processus de réactions chimiques pour la formation du dépôt.

Le tableau 1 récapitule de manière non exhaustive les principales techniques de dépôt en couches minces, ainsi que leurs caractéristiques. Le choix d'une technique plutôt qu'une autre dépend des besoins visés. Pour des dépôts avec des interfaces contrôlées (et éventuellement épitaxiés), trois techniques se distinguent pour leur potentiel industriel :

- la MBE (Molecular Beam Epitaxy, ou épitaxie par jets moléculaires): c'est une méthode de dépôts par voie physique. La croissance se fait par condensation des atomes sur un substrat, dans une enceinte sous ultravide (10^{-8} mBar). Les vitesses de croissance sont très basses et la MBE est la technique de référence pour les dépôts en épitaxie. Elle permet l'obtention de films quasiment exempts d'impuretés, avec des interfaces peu perturbées [ZHA2000] et une très bonne qualité structurale. Cette technique s'est donc pour le moment imposée pour le dépôt

de matériaux III-V pour les applications HEMT (High Electron Mobility Transistors) type GaAs, AlInAs, GaAlAs, GaInNAs [GAR1998], car il est essentiel d'avoir un film très pur pour une conductivité élevée. Par contre les contraintes technologiques de la MBE sont très importantes. En effet, avec l'augmentation des tailles des substrats utilisés en industrie, les dimensions des réacteurs deviennent très importantes. Pour les techniques MBE, il est nécessaire de maintenir des vides très poussés, et les coûts augmentent exponentiellement avec la taille des réacteurs.

- la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) : en CVD, la croissance résulte de réactions chimiques en phase hétérogène à partir d'un précurseur en phase gazeuse. Les techniques CVD permettent des dépôts conformes, sur de grandes surfaces. Actuellement, la MOCVD est la technique la plus utilisée pour la croissance de semi-conducteurs III-V pour l'optoélectronique. En effet, même si les couches MOCVD peuvent être moins pures que les couches obtenues par MBE (notamment pollution H et C), et si les interfaces sont de moins bonne qualité, selon les propriétés recherchées, cette « pollution » peut n'avoir qu'un impact modéré.

- l'ALD (Atomic Layer Deposition ou épitaxie par couches atomiques): deux types de précurseurs sont injectés alternativement dans l'enceinte de réaction. Entre chaque jet de précurseur, le réacteur est purgé avec un gaz inerte [YLI1995]. C'est une technique de dépôt à des températures relativement basses (200-400°C). La caractéristique principale de l'ALD est que la vitesse de dépôt peut être particulièrement bien contrôlée (à une monocouche près en théorie). En effet, une fois que la surface est saturée par un précurseur, les molécules incidentes en excès ne peuvent plus être adsorbées – le mécanisme est dit auto-limitant. Les limites de l'ALD sont liées aux précurseurs : ils doivent pouvoir être adsorbés suffisamment rapidement sur les liaisons pendantes du substrat, à basse température.

Il faut noter aussi que pour des dépôts en épitaxie, la technique de croissance par ablation laser pulsée est la plus utilisée, par les laboratoires de recherche. C'est en effet une technique facile de mise en œuvre et peu coûteuse, néanmoins son extension industrielle est peu probable car les dépôts sur des grandes surfaces sont difficiles à mettre en œuvre.

Pour des dépôts homogènes sur des substrats de grandes dimensions (300 mm), qui conservent une conformité* de l'épaisseur sur des surfaces de géométries complexes, les techniques CVD sont préférées. Pour le cas des dépôts d'oxydes fonctionnels, il est difficile de prédire quelle technique de dépôt va l'emporter. A priori, les techniques de dépôts par MOCVD permettent d'obtenir des films de pureté et de qualité cristalline suffisante pour les applications mémoires, et elles semblent donc plus compétitives pour les dépôts d'oxydes fonctionnels [LIN2001]. Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur les dépôts d'oxydes fonctionnels par MOCVD pulsée. Un réacteur de dépôt a été mis en place au début de la thèse. L'intérêt principal de ce réacteur est qu'il est couplé à un AFM/STM sous ultravide. Il est ainsi possible d'étudier quasi in situ les mécanismes de croissance par MOCVD pulsée. Ce dispositif est innovant car la majorité des études des démarrages de croissance portent sur les dépôts par MBE de semi-conducteurs. Les raisons sont simplement liées aux enjeux financiers du marché des semi-conducteurs. Actuellement, les perspectives apportées par les oxydes complexes dans le domaine du stockage d'informations sont importantes et il apparaît nécessaire de comprendre les mécanismes de croissance par CVD. De plus, les études des démarrages de croissance par CVD sont rares car elles sont technologiquement difficiles à mettre en œuvre

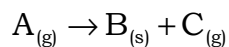
* La conformité d'un dépôt est définie comme étant le rapport de l'épaisseur la plus faible du dépôt au fond d'un trou de contact, à l'épaisseur en haut de la marche. Idéalement ce rapport vaut 1.

(on parle d'ailleurs dans notre cas d'études quasi in situ): les dépôts CVD se font à quelques mBar alors que la majorité des techniques utilisées pour étudier les démarrages de croissance nécessitent des pressions très faibles (spectroscopie Auger, la spectroscopie XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy), mesures RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)).

Nous présentons dans ce paragraphe la technique de dépôt CVD. Nous indiquons les caractéristiques des dépôts MOCVD pulsés et nous présentons le réacteur installé au LTM, le réacteur du LMGP, ainsi que les choix technologiques effectués.

2.1.1 La technique de dépôt CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, couramment appelé CVD par abréviation du terme anglais Chemical Vapor Deposition, est un procédé au cours duquel le film solide est formé sur un substrat via une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse. Ainsi, des composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer (appelés précurseurs) sont transportés sous forme de vapeur par un gaz vecteur neutre (Ar ou N₂) vers un substrat chauffé. Dans le cas où les précurseurs ne sont pas gazeux, un système d'évaporation par chauffage est nécessaire. Les réactions chimiques qui ont lieu en phase hétérogène produisent la décomposition des précurseurs gazeux à la surface du substrat, où la phase solide est formée (d'éventuels gaz réactifs participant à la réaction peuvent être introduits dans la chambre de dépôt). Les résidus de la décomposition, qui doivent être obligatoirement gazeux, sont évacués. La formule suivante permet de schématiser le principe du procédé :



Les réactions chimiques mises en jeu sont généralement initiées et entretenues par apport d'énergie thermique (CVD thermique). Néanmoins, il est possible de diminuer la température de dépôt en activant la réaction chimique par d'autres moyens. Lorsqu'on utilise pour cela un plasma, on parle de PECVD (Plasma Enhanced CVD).

2.1.1.1 Mécanismes de la croissance CVD

Les phénomènes mis en jeu dans le procédé CVD relèvent de trois domaines : l'hydrodynamique des fluides, la thermodynamique chimique et la cinétique chimique :

- La compréhension du comportement dynamique des fluides est nécessaire pour décrire le transport des espèces chimiques gazeuses vers la surface à recouvrir ainsi que l'évacuation des produits de la réaction. Le substrat est immergé dans un flux de gaz. La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage de la surface du substrat conduit à l'introduction du concept de « couche limite ». La couche limite est une zone de transition dans laquelle la vitesse du gaz passe de sa valeur moyenne à la valeur nulle sur la surface. Au sein de cette couche limite, il existe également un gradient de température et de concentration des espèces réactives. En cours de dépôt, les gaz réactifs et les gaz produits diffusent en sens inverse à travers la couche limite. L'apport de matière à la surface dépend donc des coefficients de diffusion des espèces et des caractéristiques de la couche limite telle que son épaisseur.

Tableau 1 : Caractéristiques des principales techniques de dépôt.

	Technique	Avantages	Limitations
Dépôts physiques	Pulvérisation cathodique sputtering Ejection des atomes d'une cible par bombardement ionique et condensation sur un substrat convenablement positionné	Technique souple, vitesse de dépôt élevée, qualité correcte des films, versatilité des matériaux inorganiques que l'on peut déposer	Nécessité d'une cible de composition et microstructure homogène. Dérives de la cible durant le procédé. Pour des surfaces de géométries complexes, l'homogénéité est mauvaise
	PLD Pulsed Laser deposition ou ablation laser Technique proche de la pulvérisation, mais c'est un faisceau laser qui est utilisé pour éjecter les atomes de la cible	Technique simple à mettre en œuvre et souple; les films sont de bonne qualité ; les vitesses de dépôt sont élevées	La stœchiométrie du film est contrôlée par celle de la cible et il y a les mêmes problèmes de dérive qu'en sputtering. Les dépôts sur de grande surface sont difficilement envisageables
	MBE Molecular Beam Epitaxy ou épitaxie par jets moléculaire. Evaporation assistée par faisceau d'électrons sous ultravide des éléments réactifs contenus à l'état solide dans des creusets	Les films sont de très bonne qualité, les interfaces sont contrôlées	Faible conformité sur des géométries complexes, les vitesses de dépôt sont lentes, l'emploi des technologies de l'ultravide est contraignant
Dépôts chimiques	solgel La solution de précurseurs est sous forme monomérique, oligomérique, ou colloïdale. La conversion en oxyde est généralement obtenue après apport d'eau (hydrolyse) et chauffage (condensation).	simplicité de mise en œuvre, dépôts couvrants	Difficulté pour contrôler la porosité, limitation pour les fortes épaisseurs car la couche peut se fissurer
	ALD Atomique Layer Deposition Injection successive des réactifs (gazeux) contenant chaque élément du matériau à déposer.	Bon contrôle de la vitesse de dépôt et de l'uniformité. Basse températures de réactions (T=200°C-400°C)	Les précurseurs doivent pouvoir être chemisorbés ou réagir rapidement avec les liaisons en surface, pour des vitesses de dépôt correctes
	CBE ou MOMBE Chemical Beam Epitaxy ou Metal Organic Molecular Beam Epitaxy Technique hybride entre la MBE et la MOCVD, sources gazeuses OM, ultravide	Les films sont de bonne qualité, et on contrôle mieux les flux qu'en MBE	Comme pour la MBE, les dépôts sont effectués en ultravide (technologiquement complexe)
	Chemical Vapor Deposition Dépôt par décomposition thermique d'un précurseur. T= 600-1400°C	Conformité des dépôts, les vitesses de dépôts peuvent être importantes, des éléments de grandes dimensions peuvent être traités	Les hautes températures de dépôts peuvent être un point bloquant pour certaines applications. Il peut y avoir des difficultés de manipulation liées à l'agressivité ou la réactivité des précurseurs
	CVD Metal Organic CVD Pyrolyse de précurseurs organométalliques qui peuvent être solides, liquides ou gazeux T=300-800°C	Souplesse de la chimie des précurseurs MO, abaissement de la température de réaction car les composés MO, plus réactifs, se décomposent à T=300-800°C	La chimie complexe des précurseurs MO apporte aussi certaines contraintes : La molécule MO doit être de bonne qualité, présenter une stabilité thermique et chimique pour une décomposition adéquate
	Plasma Enhanced CVD L'activation de la pyrolyse du précurseur est assistée par plasma.	La température de réaction est abaissée, ce qui peut être essentiel pour certaines applications.	L'utilisation d'un plasma fait intervenir des réactions chimiques complexes.

- Lorsque les espèces réactives sont parvenues jusqu'à la surface, les lois de la thermodynamique chimique renseignent sur les réactions chimiques possibles. L'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique. La thermodynamique détermine la vitesse maximale de croissance, la composition du solide et éventuellement la phase cristalline. La vitesse « thermodynamique » de croissance est proportionnelle à la sursaturation $\Delta\mu$, soit à la différence entre le potentiel chimique du cristal en croissance μ^C et de la phase ambiante μ^P . Si la phase ambiante est un gaz parfait, et si l'écart à l'équilibre se fait par variation de pression à température constante, la sursaturation est définie comme étant égale à :

$$\Delta\mu = \mu^G - \mu_0^G = k_B T \ln \frac{P}{P_0}$$

Où μ_0^G est le potentiel chimique du gaz à P_0 . *Pour de faibles variations de la pression, le potentiel chimique du cristal ne varie pas, et le transfert d'une molécule de gaz vers le cristal est énergétiquement favorisé.* Le travail gagné lors d'un transfert d'une molécule de gaz vers le cristal est :

$$W = \mu^C - \mu^G \approx \mu_0^G - \mu^G = -\Delta\mu$$

C'est donc l'écart à l'équilibre thermodynamique qui est utilisé pour produire le solide désiré. La plupart du temps, on considère néanmoins qu'un équilibre thermodynamique local s'établit à la surface de la couche en croissance [VIL1995].

- Si la thermodynamique est la force motrice de la croissance, la vitesse globale est déterminée par l'étape cinétiquement limitante [STR1982]. La cinétique des réactions détermine le déroulement de la croissance. Les différentes séquences du dépôt, résumées sur le schéma de la Figure 2.1.1-a, sont les suivantes :

- a. Transport des différentes espèces gazeuses vers la surface
- b. Diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche limite
- c. Adsorption de ces espèces sur la surface
- d. Décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, incorporation dans le réseau
- e. Désorption des sous-produits gazeux de la réaction
- f. Diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite
- g. Elimination des sous-produits de la réaction loin du substrat

2.1.1.2 Les régimes de la croissance CVD

En fonction de la température, les vitesses de dépôts ne sont pas contrôlées par les même processus : on distingue trois régimes de dépôt différents, représentés sur la Figure 2.1.1-b.

- Dépôt contrôlé par la surface (régime cinétique, noté I sur la Figure 2.1.1-b) : si l'apport de matière réactive est supérieur à sa consommation par la réaction à la surface du substrat, c'est la vitesse de réaction chimique qui limite la croissance. La vitesse de croissance dépend alors fortement de la température du dépôt, selon l'équation :

$$R_C = K_S C_R V_M = k_0 C_R \exp(-E_A/RT)$$

où R_C est la vitesse de croissance, K_S est la constante de réaction de surface en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, T est la température de surface du substrat en K, C_R est la concentration d'espèce réactive en

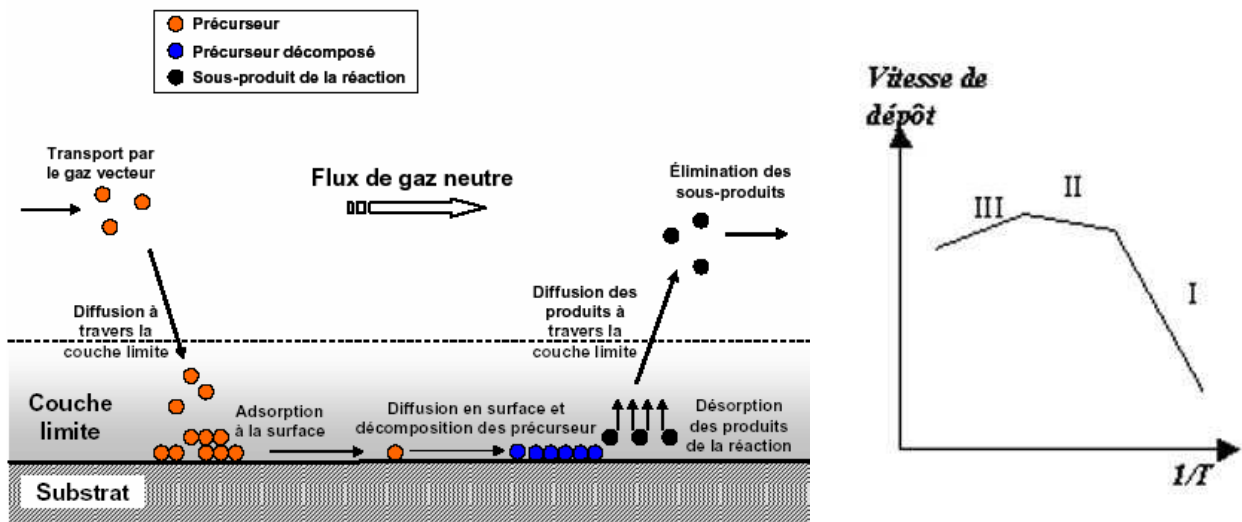
molécules.cm⁻³, V_M est le volume d'espèces déposées, en cm³, k₀ est la constante de réaction, R la constante des gaz en J.K⁻¹ mol⁻¹, E_A l'énergie d'activation de la réaction de surface des précurseurs en Joules.

– Dépôt contrôlé par la diffusion (noté II sur la Figure 2.1.1-b) : si la réaction à la surface consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est le transport des réactifs qui limite la vitesse de croissance. La température influe peu sur la diffusion à travers la couche limite et donc sur la vitesse de dépôt (la vitesse de réaction est plus rapide que la vitesse d'apport de matière). C'est le transport des réactif à travers la couche limite qui limite le processus de croissance. En CVD, on considère le gaz comme un milieu continu, c'est à dire que le libre parcours moyen des molécules λ est très petit devant les dimensions caractéristiques du réacteur (diamètre). La théorie cinétique des gaz indique alors que la diffusion des espèces est proportionnelle à la température et à la pression, selon l'équation suivante:

$$D = \alpha \cdot \bar{v} \cdot \lambda = \frac{\alpha}{d^2} \sqrt{\frac{4 \cdot k^3}{m \cdot \pi^3}} \frac{T^{3/2}}{P}$$

– Dépôt en phase homogène (noté III sur la Figure 2.1.1-b) : lorsque la température au voisinage du substrat est trop élevée, des réactions en phase gazeuse se produisent avant même que le gaz n'atteigne le substrat, en conséquence, le taux de croissance du film diminue.

Figure 2.1.1: a) Mécanismes impliqués pour la croissance CVD ; b) Régimes de croissance en CVD



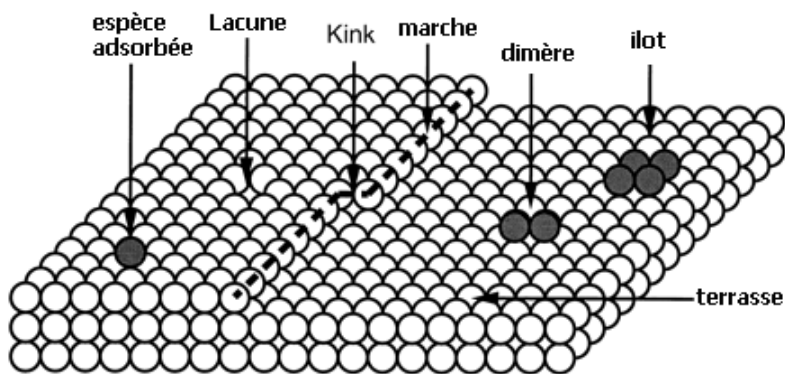
2.1.2 Description des mécanismes de croissance

La description des mécanismes de croissance est basée sur le modèle de surface dit TSK (Terrace –Step-Kink) [KOS1927, GRU1967]. Sur une surface atomiquement plane, on peut définir différents sites qui sont représentés sur la Figure 2.1.2. Lorsqu'un îlot stable (pas ou peu de phénomènes de dissociation) est formé, il est stabilisé par l'énergie de cohésion entre

les atomes. Lorsque l'îlot est constitué d'un faible nombre d'atomes, son énergie libre de surface (qui dépend des atomes au bord de l'îlot qui forment donc moins de liaisons insaturées que les atomes centraux) s'oppose à l'énergie de cohésion de l'îlot. On considère que la taille critique de nucléation est la taille à partir de laquelle l'ajout d'un seul atome stabilise l'îlot [ZHA1997].

Les marches et les kinks constituent des sites de nucléation préférentielle pour la croissance cristalline. La réactivité chimique est plus importante au niveau de ces imperfections de la surface cristalline, car les atomes ont une coordination plus faible. Leur présence influence aussi le transport de matière en surface du substrat, car elles peuvent agir comme des barrières à la diffusion, ou bien au contraire comme des canaux de diffusion.

Figure 2.1.2: a) modèle de croissance TSK. Les cercles blancs représentent les atomes du substrat, les tirets indiquent un bord de marche séparant une terrasse haute et une terrasse basse



2.1.3 Intérêts de la MOCVD à injection pulsée

Le procédé MOCVD à injection pulsée a été développé et breveté en 1993 par Jean-Pierre Sénateur [SEN1993] au LMGP (Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique). Un réacteur MOCVD est constitué de trois zones : une source (évaporateur), une enceinte de réaction et une zone d'évacuation des vapeurs issues de la réaction. Le principe général de la MOCVD pulsée est semblable à celui des autres réacteurs MOCVD, mais la MOCVD à injection pulsée s'en distingue par la façon dont les précurseurs sont introduits dans l'enceinte de dépôt : un injecteur (type injecteur de voiture) permet l'envoi pulsé de gouttelettes de précurseurs dans une source où elles sont vaporisées. Ce procédé apporte plusieurs avantages, par rapport aux procédés CVD classiques [DUB2002]:

- Pour les systèmes d'injection à source solide, la vapeur de réactifs est générée par chauffage des précurseurs en poudre, disposée dans un creuset réfractaire. Si les précurseurs sont thermiquement instable, comme c'est le cas pour les β -dicétones d'alcalino-terreux ($M(\text{tmhd})_3$ par exemple), leur tension de vapeur évolue au cours du temps. Cette évolution des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs est un obstacle majeur à la reproductibilité des dépôts. En MOCVD à injection pulsée, les précurseurs sont dissous dans un solvant

adéquat, et maintenu à la température ambiante. La vapeur est générée par évaporation flash des gouttelettes injectées. L'évaporation flash permet d'éviter une dégradation de la molécule de précurseur.

- Il est possible d'utiliser un mélange de précurseurs pour le dépôt de films à plusieurs éléments : la température d'évaporation est choisie en fonction du précurseur qui se volatilise à la température la plus élevée et il n'y a pas de risque de surchauffer les autres précurseurs car l'évaporation flash est très rapide.

- La vitesse de croissance peut être contrôlée précisément, en fonction du temps d'ouverture de l'injecteur, de la fréquence d'injection, de la concentration de la solution de précurseur. L'absence de volume mort permet de contrôler l'arrêt du dépôt de façon instantanée.

- En utilisant plusieurs injecteurs, il est possible de déposer des oxydes complexes et des hétérostructures (multicouches).

2.1.4 Le réacteur de dépôt MOCVD à injection pulsée

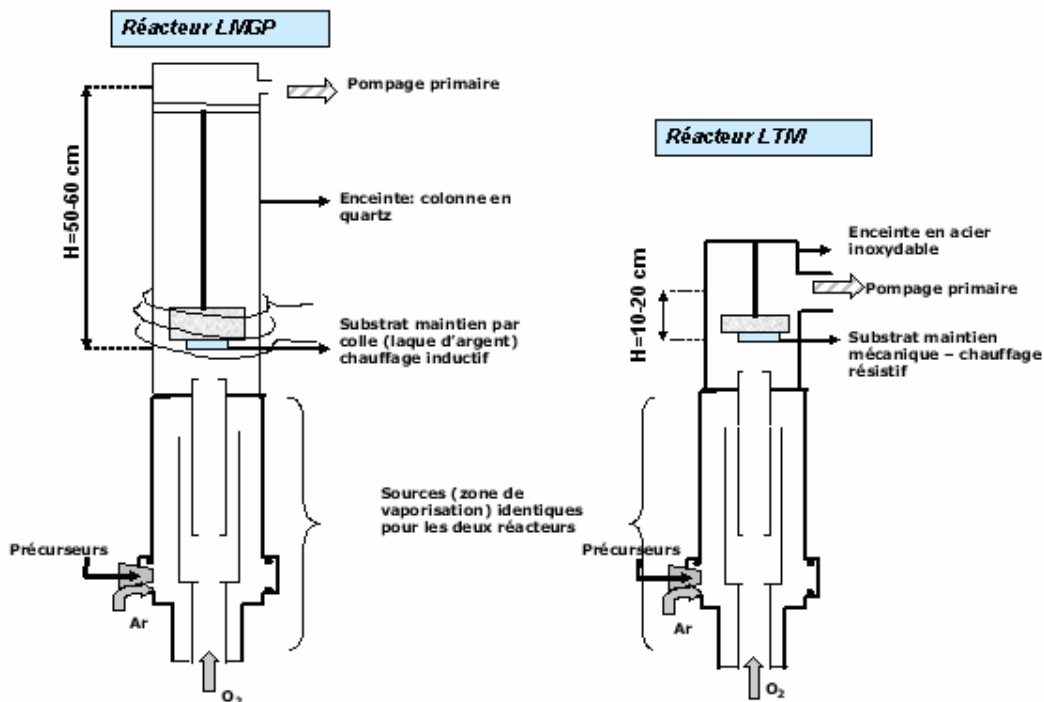
Les dépôts ont été réalisés sur deux réacteurs différents. Les travaux sur les oxydes de fer-bismuth ont été effectués sur un réacteur à MOCVD pulsée déjà existant et implanté au LMGP. Les dépôts d'oxyde de fer ont été effectués sur un réacteur de conception très proche que nous avons mis en place au LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) à partir des connaissances du LMGP.

La mise en place de ce réacteur a été effectuée entre Janvier 2003 et Septembre 2004, et résulte d'un travail commun entre le LTM et le LMGP, avec le support technique de la société d'éléments du vide MECA2000, AMETIS Technologies, AET Technologies, JEPELEC, Air Liquide, ainsi que la maintenance du CEA.

Les sources et le système d'injection des deux réacteurs sont identiques. Par contre, les enceintes de réaction sont différentes. L'enceinte du réacteur LMGP est constituée d'un tube en quartz, ce qui autorise un chauffage du substrat par induction. Puisque le réacteur du LTM est couplé à un AFM/STM sous vide poussé, il a été nécessaire de faire appel aux techniques de l'ultravide pour sa conception ; son enceinte a donc été réalisée dans un alliage en acier inox, ce qui oblige alors un chauffage du substrat de type résistif. La Figure 2.1.3 présente schématiquement les deux réacteurs utilisés.

On considère que le réacteur est constitué de trois zones. Les injecteurs + la source (vaporisation des précurseurs) forment la première zone. Les injecteurs peuvent être démontés lors de la préparation des solutions de précurseurs. La seconde zone est la zone de dépôt. Les produits de la réaction chimique et les gaz sont éliminés dans une troisième zone, de pompage. Les caractéristiques de ces zones sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Figure 2.1.3: schémas des réacteurs du LMGP et du LTM



2.1.4.1 Source : zone de vaporisation des précurseurs

La photo de la Figure 2.1.4 montre la source avec trois zones d'injection indépendantes. La source est protégée par un cache métallique pour des raisons de sécurité, elle est en effet maintenue en permanence à 250°C (excepté pendant des périodes d'inactivité).

ZONE D'INJECTION : Les précurseurs organométalliques sont classiquement sous forme de poudre. Avant d'être injectés, ils sont dissous dans un solvant adéquat et introduits dans un réservoir relié aux injecteurs (Bosch, « à un trou ») (voir Figure 2.1.5-b). La source (évaporateur) comprend trois zones d'injections indépendantes, qui peuvent fonctionner simultanément ou séparément. Les injecteurs sont pilotés électroniquement grâce à un boîtier de commande Jipelec. On peut ainsi choisir une fréquence, un temps d'injection, un nombre de gouttes à injecter et paramétrer ainsi le flux d'espèces gazeuses.

Afin de permettre l'introduction du liquide dans la zone source, la solution de précurseurs est pressurisée (voir le schéma de la Figure 2.1.5-a); le volume des gouttes injectées dépend de cette pressurisation du liquide ; la pression a été fixée à 1,2 Bar pour tous les dépôts effectués.

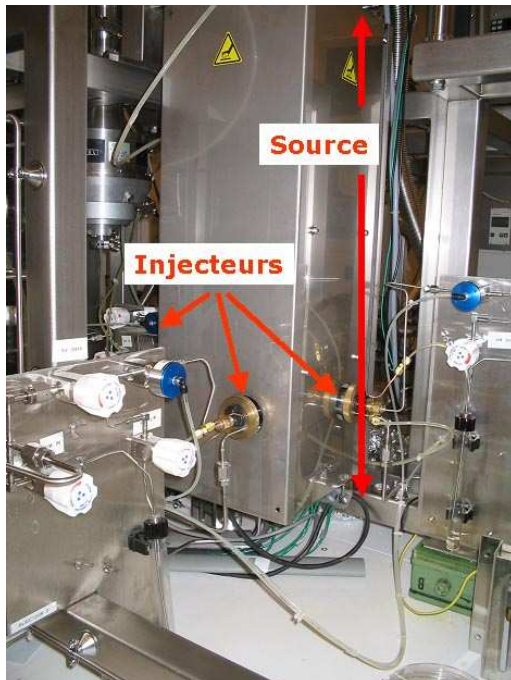
Les injecteurs sont extérieurs à la source, et seule leur extrémité y pénètre. Pour l'évaporation des précurseurs, la source est chauffée ($T=250^{\circ}\text{C}$ dans notre cas), les injecteurs sont ainsi chauffés par conduction. Afin d'éviter la dégradation par la température de la solution de précurseurs dans les injecteurs, ces derniers sont entourés d'un système de refroidissement par circulation d'eau. Ainsi, la température passe brusquement de 20°C dans l'injecteur, à 250°C au bout de l'aiguille de l'injecteur. Ce fort gradient thermique est essentiel pour le bon

déroulement de l'évaporation dite « flash » typique du procédé MOCVD à injection pulsée [DUB2002].

Pour assurer des dépôts reproductibles, il est essentiel de préparer l'injection avant le dépôt, et de nettoyer le circuit d'injection après un dépôt. Des programmes de purges du système d'injection ont été mis en place pour une bonne reproductibilité de ces différentes étapes de préparation. Le circuit d'injection est équipé de vannes pneumatiques et le contrôle de ces étapes peut donc être effectué de façon semi-automatique.

Figure 2.1.4: a) photo de l'évaporateur et des zones d'injection, partie basse du réacteur de dépôt ; b) photo d'une zone d'injection

a) source + zones d'injection



b) zone d'injection

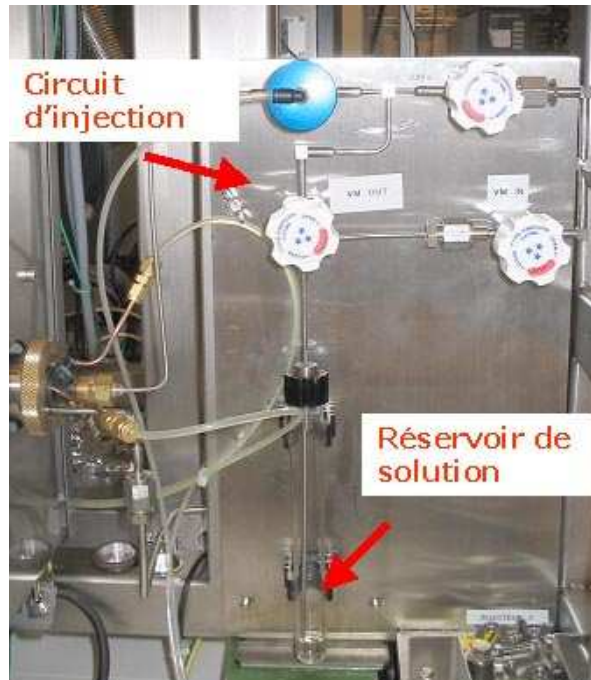
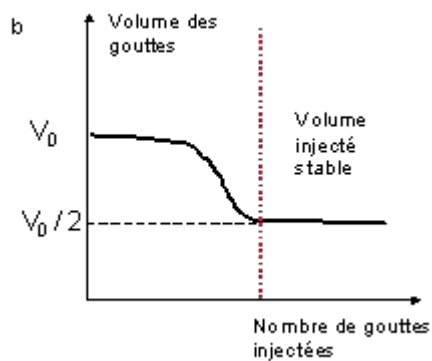
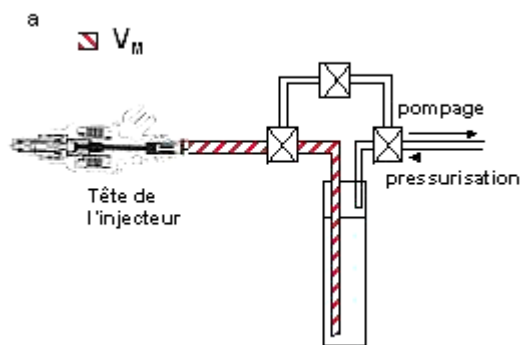


Figure 2.1.5: a) Schéma du dispositif d'injection ; b) Evolution du volume des gouttes en fonction du nombre de gouttes injectées



Ainsi, lorsque l'on introduit une nouvelle solution de précurseur dans les injecteurs, il est nécessaire d'effectuer une « purge de remontage ». Cette purge permet de vérifier que le circuit était préalablement correctement nettoyé, et d'éliminer des gouttelettes de gaz présentes au niveau du nez de l'injecteur. La présence de ces gouttelettes modifie la taille des gouttes injectées, lors des premières injections. La courbe de la Figure 2.1.5-b présente l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction du nombre d'injections. Cette purge permet ainsi de se positionner en un point de fonctionnement stable de l'injecteur, et d'injecter des gouttelettes de taille reproductible. La procédure est la suivante :

- ✦ On évalue dans un premier temps le volume mort en notant la diminution de la hauteur de solution dans le flacon (V_M sur le schéma de la Figure 2.1.5-a). Ceci permet de vérifier qu'il ne reste pas du solvant de nettoyage dans les lignes.
- ✦ On effectue ensuite une purge automatique de remontage (élimination des gouttes d'air). Elle consiste en 15 cycles de pompage / pressurisation de la solution par l'arrière de l'injecteur. Cette étape permet d'éliminer des bulles de gaz présentes au niveau de l'aiguille d'injection.
- ✦ Enfin, on injecte 200 gouttes de solution dans le réacteur (sans chauffer le porte-substrat ou sans échantillon), pour s'assurer que l'injection durant les premiers instants du dépôt sera stable.

Après une journée de dépôt, le nettoyage des lignes de la zone d'injection est effectué par une purge de « démontage ». La procédure est la suivante :

- ✦ On vide le reste de la solution de précurseurs dans l'enceinte de réaction (le porte-substrat n'est pas chauffé et est en position haute pour éviter de le polluer)
- ✦ On remplit l'ampoule de solvant (pour le cas de précurseurs sensibles à l'air, cette étape peut être effectuée sans ouvrir le circuit d'injection, qui est directement connecté à une réserve de solvant)
- ✦ On vide l'ampoule de solvant dans le réacteur (2 cycles)
- ✦ On peut aussi effectuer de façon automatique une purge de démontage. Il y a alors alternativement injection de solvant dans les lignes, pompage du solvant (10 cycles)

Lorsque l'on utilise des précurseurs organométalliques instables (comme c'est le cas par exemple pour $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ et $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$), le nez de l'injecteur peut se boucher au fur et à mesure que l'on effectue des dépôts. En conséquence, il est important de pouvoir caractériser le comportement d'un injecteur, c'est à dire de mesurer quelle est la masse, ou le volume de gouttes injectées, pour un temps d'ouverture et une pressurisation constants. Deux solutions sont possibles sur le réacteur décrit ici :

- une solution directe consiste à déconnecter le circuit d'injection du réacteur, et à mesurer la masse de solvant injecté par gouttes (en pesant la masse correspondant à 200 gouttes par exemple), pour une valeur constante de la pressurisation du liquide. Les étalonnages initiaux des injecteurs sont fournis en Annexe 1.

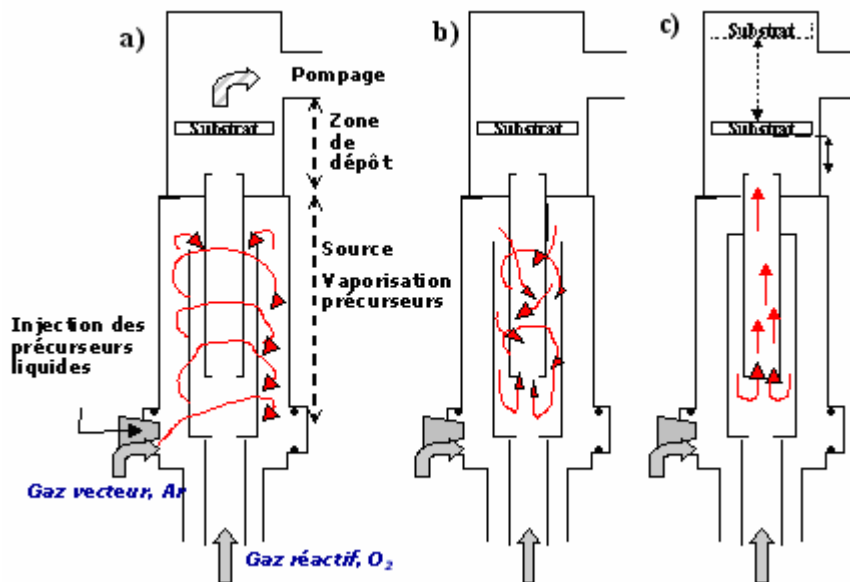
- la seconde solution consiste à injecter du solvant avec une fréquence et un temps d'ouverture toujours constants. Les variations de pressions dans le réacteur sont caractéristiques du volume de gouttes injectées. Si l'injecteur est partiellement bouché, le volume de gouttes est inférieur, et la pression se stabilise à une valeur plus basse. Les étalonnages réalisés pour l'injecteur du réacteur du LTM sont fournis en Annexe 1.

ZONE DE VAPORISATION : La source (zone de vaporisation sur le schéma de la Figure 2.1.6) a été réalisée par la société AMETIS. Sa conception a été optimisée par J. C. Helleboid de AMETIS et J.P. Sénateur du LMGP, afin d'assurer une meilleure homogénéisation en composition et en température des vapeurs réactives. La Figure 2.1.6 récapitule les différentes étapes du transport des espèces gazeuses au sein de cette source :

- a) Les gouttelettes de précurseur sont vaporisées dans une première enceinte, leur transport est alors assuré par un gaz neutre, de l'argon dans notre cas.
- b) Les gouttelettes sont mélangées à un flux d'oxygène, dans une seconde enceinte, dont la conception permet l'écoulement turbulent propice à un mélange correct des différents flux.
- c) Les vapeurs sont ensuite transportées sous flux laminaire dans un cylindre central avant d'arriver sur le substrat.

Pour une évaporation correcte des précurseurs, la source est maintenue à une température de 250°C, grâce à 5 éléments chauffants de type résistif. L'homogénéité en température est assurée le long de la source à +/- 10°C par une régulation 5 zones (fournie par AET technologies). Deux thermocouples de sécurité assurent un arrêt du système de chauffe pour une température supérieure à 280°C. En effet, le chauffage de la source est limité à 280°C car il y a un joint organique (Angst & Pfister de type Kalrez 6375) entre la source AMETIS et la zone de réaction (MECA 2000).

Figure 2.1.6: Schéma de principe des flux de gaz dans l'évaporateur, les flux d'argon et d'oxygène sont constants.



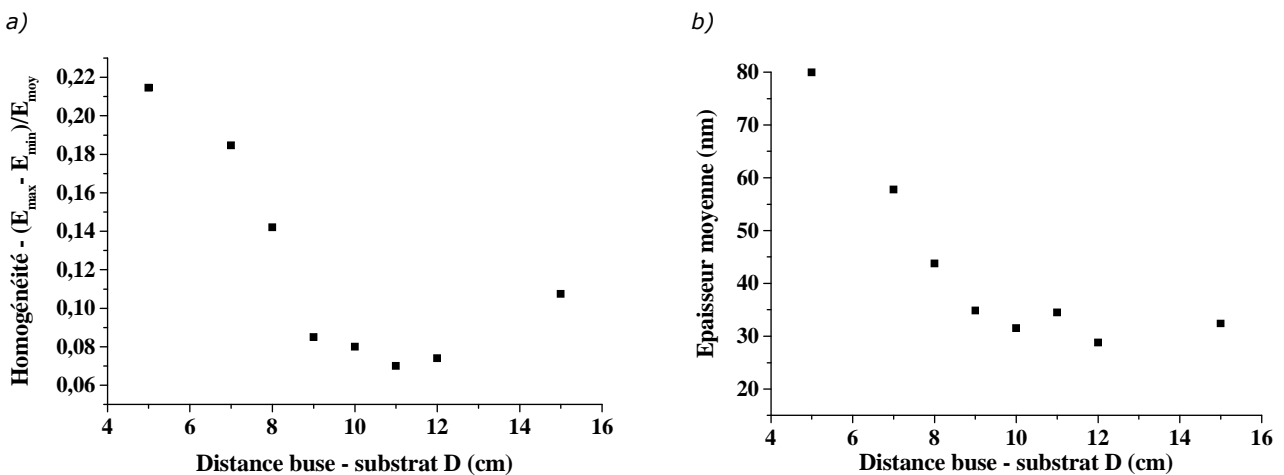
2.1.5 Zone de dépôt

La zone de dépôt a été réalisée par MECA 2000. Les parois du réacteur ne sont pas chauffées ; on parle d'un réacteur à murs froids : les précurseurs ne réagissent que sur le substrat qui est chauffé à une température adéquate. Le porte-substrat chauffant a été réalisé par la société Caburn. C'est un chauffage de type résistif qui permet d'atteindre une température maximale de 600°C sur le substrat. Il peut être utilisé en atmosphère oxydante (100% O₂), jusqu'à des pressions de 6,5 mBar et des températures de 900°C (la température des éléments chauffants du four est différente de la température du substrat).

Deux types de porte-substrats peuvent être adaptés. L'un est destiné aux dépôts sur des plaquettes carrées de dimension maximale 50 * 50 mm², l'autre est utilisé dans le cas de dépôts sur des échantillons de 5 * 5 mm² à 10 * 10 mm² qui peuvent être transférés vers l'AFM sous ultravide. Les étalonnages entre la température consigne (relevée au centre du four) et la température réelle au niveau d'un échantillon, pour les deux types de porte échantillons, sont fournis en Annexe 2.

La distance entre le substrat et l'arrivée des vapeurs (D) peut varier de 0 à 20 cm. Lorsque le porte-substrat est en position haute (D = 20 cm), les vapeurs n'atteignent pas la surface et sont directement évacuées dans le système de pompage (voir le schéma de la Figure 2.1.6). Nous avons estimé la distance D optimale en effectuant des dépôts de Y₂O₃ sur substrat silicium de 4 cm² et en mesurant les épaisseurs et l'homogénéité de dépôts effectués pour différentes valeurs de D. Les mesures de l'homogénéité (voir Figure 2.1.7-a) correspondent à la différence maximale d'épaisseur pour des mesures effectuées par ellipsométrie optique en cinq points de l'échantillon (sur les 4 bords et au centre). Les valeurs de l'épaisseur moyenne en fonction de la distance à la buse sont données sur la Figure 2.1.7-b. Ces figures montrent que pour avoir une homogénéité correcte (de l'ordre de 7%), il faut se placer à une distance comprise entre 10 et 12 cm. Cependant, pour cette valeur, les vitesses de dépôt sont bien plus lentes que pour des distances D<8cm. Nous avons choisi de privilégier l'homogénéité des dépôts et de travailler à D=12 cm pour tous les dépôts effectués.

Figure 2.1.7: a) homogénéité en épaisseur pour des dépôts de Y₂O₃ ; b) épaisseur moyenne du dépôt en fonction de la distance D. Les paramètres pour chaque dépôt sont : 1500 gouttes injectées, T_{substrat}=500°C, T_{source}=230°C, QAr=QO₂=300 sccm, P= 6,5 mbar, f= 1Hz τ=2ms.



2.2 Couplage du réacteur MOCVD à un AFM - STM sous ultra vide

L'originalité du réacteur de dépôt du LTM réside dans son couplage à un microscope AFM / STM sous ultravide. Le système total, soit le réacteur MOCVD couplé à l'AFM/STM sous ultravide, est montré sur la Figure 2.2.1.

Les dépôts sont effectués à des pressions de quelques mbar ; les caractérisations par AFM se font dans une enceinte ultravide (entre $8 \cdot 10^{-10}$ et 10^{-9} mBar, obtenu par un pompage ionique assisté par une pompe à sublimation de titane). En conséquence, un sas intermédiaire (sas intro/transfert sur la Figure 2.2.1-a) permet de transférer les échantillons depuis la chambre de dépôt vers la chambre de caractérisation AFM. On parle donc en réalité d'études quasi in situ car le dépôt est arrêté pour l'acquisition d'une image AFM. Les étapes pour la caractérisation « in situ » sont récapitulées ci-dessous :

- ✦ Le dépôt est effectué à une pression de l'ordre de quelques mbar (et à une température comprise entre 500°C et 600°C).
- ✦ Une fois le dépôt effectué, l'échantillon est introduit dans un sas intermédiaire, dont la pression est amenée jusqu'à 10^{-7} - 10^{-8} mBar grâce à un pompage turbo moléculaire.
- ✦ L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre sous ultravide pour être observé par AFM.
- ✦ Après observation, l'échantillon est repositionné dans le sas intermédiaire.
- ✦ L'échantillon est amené dans la zone de réaction et l'injection de précurseurs est poursuivie.

Les études de croissance in situ ne peuvent être effectuées que sur des échantillons de dimensions comprises entre $5 \cdot 10 \text{ mm}^2$ et $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$.

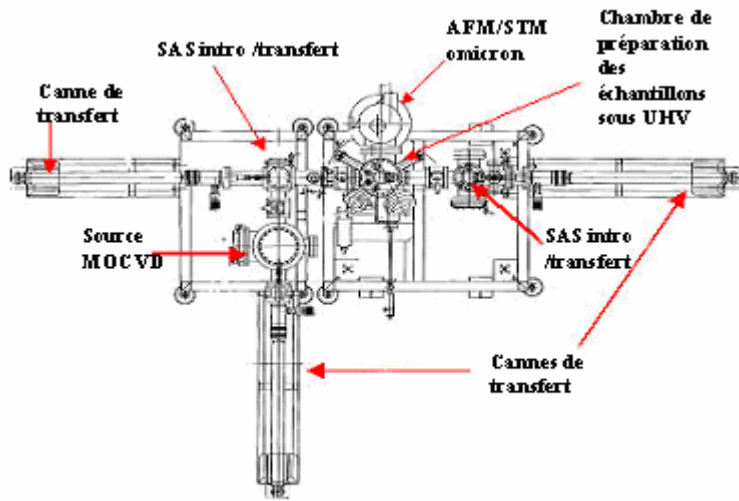
Les études en AFM in situ permettent d'éviter toute modification de la surface lors des premiers instants de croissance (oxydation, pollution) et ainsi d'être certain que l'on image la surface sans perturbation de l'organisation de la matière (voir Annexe 3). Néanmoins, il est évident que le fonctionnement d'un appareil sous ultravide apporte des contraintes techniques.

La difficulté des études AFM in situ réside principalement dans la manipulation et le transfert des échantillons (et des pointes AFM). Les échantillons sont maintenus (par des vis) sur un porte-échantillon amovible (voir le schéma). Ce porte-échantillon est déplacé entre les différents postes (porte-substrat de l'enceinte de réaction, stockage, microscope AFM, four de préparation des échantillons) par l'intermédiaire de pinces, qu'il faut manipuler depuis l'extérieur. Cela requiert une mécanique de précision et il peut être difficile et délicat de positionner ou de retirer les échantillons (insérés dans des glissières), d'autant plus que dans l'enceinte de réaction, le porte-substrat est soumis à de fortes variations de température (20°C-900°C) sous atmosphère oxydante.

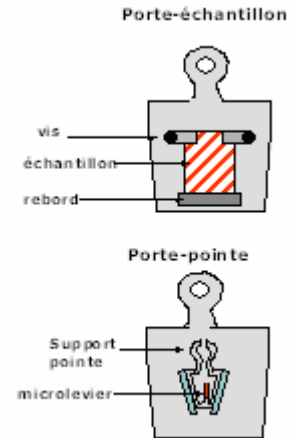
Ces études sont en outre particulièrement longues. Pour donner un ordre d'idée, après un dépôt, il faut attendre environ 1 heure pour que la température du substrat redescende, 3 heures pour que le vide dans le sas intermédiaire atteigne 10^{-7} - 10^{-8} mBar, et si tous les réglages sont bons, l'acquisition d'une seule image AFM prend environ 20 min. Si la pointe doit être changée, il faut compter ½ journée pour la changer.

Figure 2.2.1: a) Schéma du réacteur MOCVD couplé à la chambre sous ultraviolette de l'AFM/STM Omicron ; b) schéma d'un porte-échantillon et d'un porte-pointe ; c) Photo du dispositif en vue latérale ; d) photo de la pince qui vient saisir un échantillon dans le sas de transfert

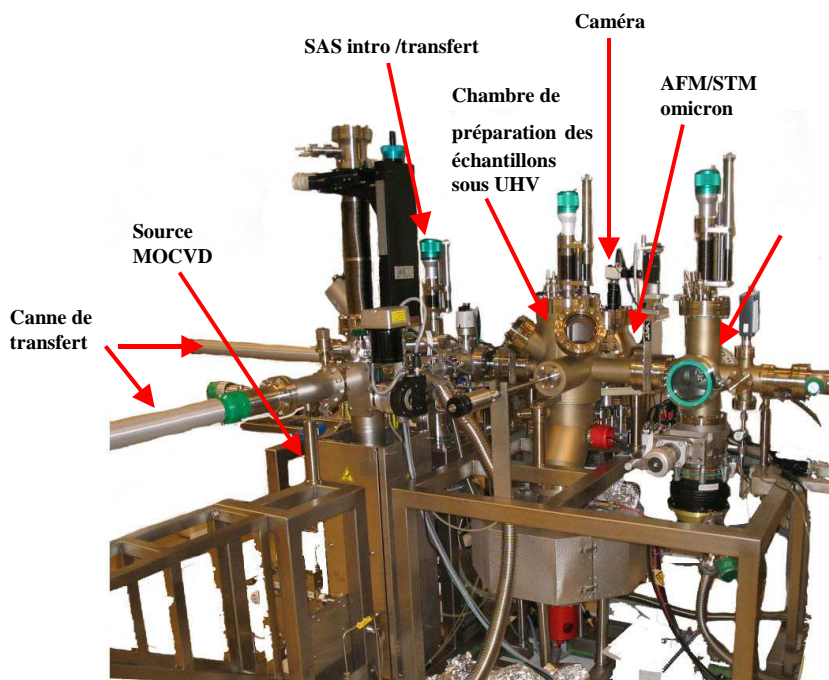
a)



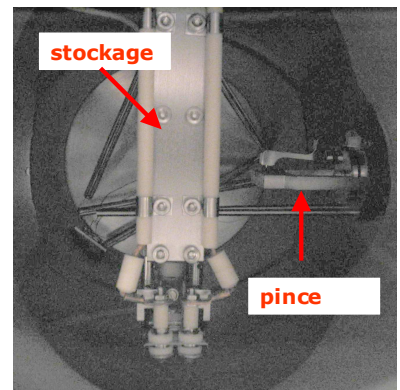
b)



c)



d)



2.2.1 Microscopie à force atomiques - quelques principes

L'équipement de microscopie à sonde locale sous ultra-vide utilisé au LTM fonctionne en mode STM (Scanning Tunneling Microscopy ou Microscopie à effet Tunnel), en mode AFM contact, AFM non-contact, et EFM (Electric Force Microscopy). Pour les caractérisations in situ, nous avons effectué des mesures AFM en mode contact (Omicron ultravide). Pour des mesures à l'air, nous avons effectué des mesures AFM en mode tapping sur un autre microscope (Digital). Dans ce paragraphe, nous expliquons quelles sont les différences entre les différents modes, et nous donnerons des précisions sur les différentes régulations utilisées. Enfin, nous donnerons quelques éléments pour le fonctionnement propre de l'AFM sous ultravide.

2.2.1.1 Principe général

Le principe des microscopies à sonde locale consiste à explorer une surface à l'aide d'une sonde (pointe) placée à sa proximité immédiate et à mesurer l'intensité de différentes interactions qui apparaissent entre la sonde et la surface de l'objet.

La microscopie par force atomique utilise les forces d'interactions qui s'exercent entre la pointe et la surface de l'échantillon. Plusieurs types d'interactions interviennent avec une intensité et un signe qui dépendent de la distance.

Sous vide, il y a principalement les contributions de forces répulsives, effectives à courte distance et qui résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les atomes sont très proches et de forces attractives, effectives pour des distances supérieures. Elles sont essentiellement d'origine électrostatiques et sont constituées des forces dipolaires ou de van der Waals. Les forces de van der Waals apparaissent à la suite de l'interaction entre deux molécules polaires, entre un dipôle permanent et un dipôle induit par le champ du dipôle permanent, entre atomes neutre ou molécules non polaires (moment dipolaire instantané).

A l'air, les forces attractives de capillarité se superposent aux forces attractives précédentes. Elles sont liées à l'adsorption en surface d'une monocouche d'eau pour le cas d'un échantillon dans des conditions atmosphériques.

2.2.1.2 Fonctionnement

La Figure 2.2.2-a schématise le fonctionnement d'un microscope AFM. En fonction du type d'échantillon que l'on regarde, de l'information à laquelle on souhaite avoir accès, différents modes de fonctionnement existent. La Figure 2.2.2-b présente le microscope AFM/STM ultravide Omicron.

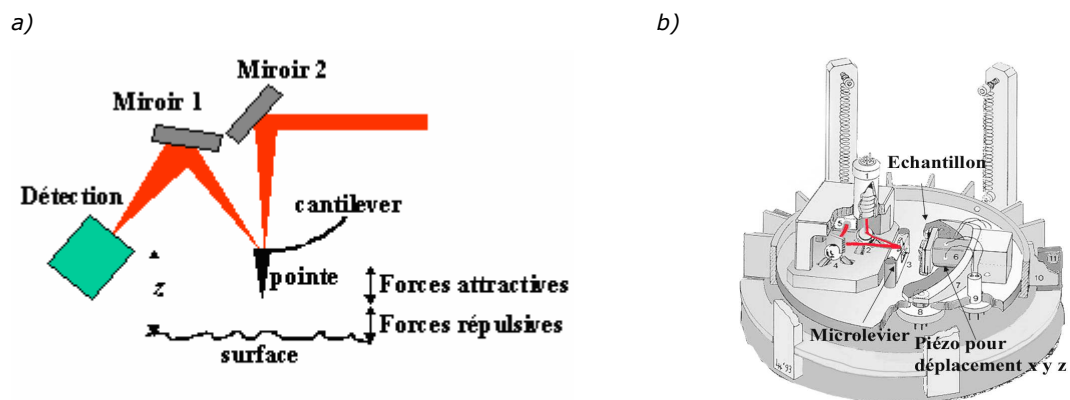
Mode contact : Le mode contact est historiquement le premier mode de fonctionnement de l'AFM. Il est basé sur la mesure de la déflexion d'un microlevier. La pointe est maintenue en contact répulsif permanent avec l'échantillon (faible distance), en fixant une valeur consigne pour la déflexion du microlevier. La régulation est basée sur le maintien de la déflexion du microlevier à sa valeur consigne, par ajustement de la hauteur z du microlevier (la déflexion du microlevier est mesurée grâce à la réflexion d'un faisceau laser). On effectue alors des balayages de la surface, ligne après ligne. L'image est formée à partir des variations $z(x, y)$ de la pointe. Dans le cas du mode contact, $z(x, y)$ dépend des forces normales à la surface

mais aussi fortement des forces de friction, l'image obtenue est donc une convolution de l'information topographique et des forces de friction.

Le mode non-contact : Le mode non-contact a été développé pour imager les surfaces « molles », sans les endommager. Un système piézoélectrique excite la pointe à une fréquence f_0 proche de sa fréquence de résonance. Lorsque la pointe est approchée de la surface, elle est attirée par les forces attractives en surface. La fréquence et l'amplitude des oscillations vont être perturbées par les variations de ces forces attractives, proportionnelles à la distance pointe-surface. L'image est obtenue en asservissant le déplacement z de l'échantillon pour maintenir une fréquence de vibration constante (modulation en fréquence ou FM-AFM) ou pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante (modulation en amplitude ou AM-AFM). Nous donnons plus de détails sur les modes de détection dans le § 1.2.1.3.

Le mode lift : Enfin, le mode lift correspond à un mode non-contact (donc mode oscillant) mais pour une distance pointe-surface bien supérieure à celle du mode non-contact classique. On a ainsi accès à des interactions à longue distance comme par exemple les interactions magnétiques et les interactions électriques. On parle alors respectivement de MFM (Magnetic Force Microscopy) et d'EFM (Electric Force Microscopy).

Figure 2.2.2: a) schéma de principe du fonctionnement général d'un AFM, le faisceau laser est réfléchi sur le microlevier à l'aide d'un premier miroir, et le faisceau réfléchi est dirigé vers le détecteur grâce à un second miroir ; b) schéma du dispositif Omicron AFM/STM UHV. La pointe est statique et c'est l'échantillon qui est déplacé selon x, y, z au moyen d'un cristal piézoélectrique.



2.2.1.3 Modes de détections

Selon l'information à laquelle on veut avoir accès, et selon le mode d'acquisition du microscope, différents modes de régulation sont utilisés. En mode contact, la pointe subit majoritairement les interactions des forces interatomiques répulsives à courte distance relativement importantes. On peut alors se contenter de mesurer la déflexion quasi-statique du microlevier grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur ce dernier (voir Figure 2.2.2-a). En éloignant la pointe de l'échantillon, soit en mode non contact, seules les forces de plus longue

portée, telles que les forces magnétiques, électrostatiques et attractives de van der Waals peuvent être mesurées. Ces forces étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives à courte distance, la méthode de détection doit être adaptée. Au lieu de mesurer la déflexion quasi-statique du microlevier, celui-ci est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance à l'aide d'un petit élément piézo-électrique sur lequel il est fixé. Si on assimile le microlevier à une poutre encastrée en son extrémité (de constante de raideur k), l'existence d'un gradient de force modifie la constante de raideur effective de la poutre selon l'équation suivante:

$$k_{\text{eff}} = k - \frac{\partial F}{\partial z}$$

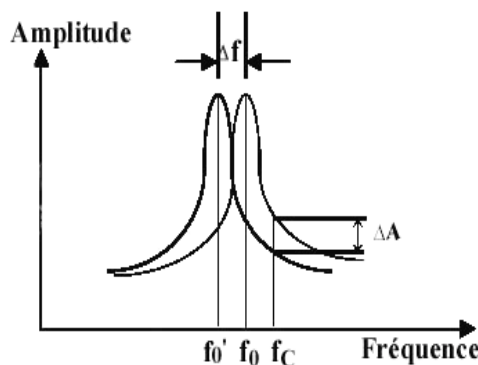
Une conséquence est la modification de la pulsation de résonance :

$$\omega = \left(\frac{k_{\text{eff}}}{m^*}\right)^{1/2} = \omega_0 \left(1 - \frac{\partial F / \partial z}{k}\right)$$

Où z est la distance pointe-surface, m^* est la masse effective du micro-levier (définie comme $m^* = k/\omega_0^2$ pour une poutre rectangulaire avec une extrémité encastrée), ω_0 sa fréquence de résonance en l'absence de gradient de force.

La Figure 2.2.3 illustre le déplacement de fréquence causé par la présence d'un gradient de force.

Figure 2.2.3: Déplacement en fréquence causé par un gradient de force, en AM-AFM, on mesure la modification d'amplitude associée au décalage de la courbe $A(\omega)$.



Deux méthodes sont généralement utilisées pour détecter ce changement de fréquence: il est possible de fixer la fréquence consigne à f_c et l'amplitude d'excitation A . Quand la pointe interagit avec la surface, la courbe de résonance se déplace (de f_0 à f'_0). On mesure alors la variation correspondante de l'amplitude du signal (Voir sur la Figure 2.2.3). C'est le mode de détection AM-AFM (modulation en amplitude). Ce mode correspond à la dénomination Tapping lorsque l'amplitude des oscillations est suffisamment grande pour que la pointe soit alternativement en interaction répulsive, et attractive avec la surface. Ce mode est le premier à avoir été commercialisé et son succès vient de la facilité à obtenir des images sur des matériaux mous sans pour autant endommager les surfaces (les forces de cisaillement entre la pointe et l'échantillon sont très faibles).

Le second mode de détection est le mode FM-AFM, pour modulation de fréquence. Les signaux extraits sont le déplacement de la fréquence de résonance $\Delta\nu$ et l'amplitude d'excitation a_{exc} qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. La fréquence est mesurée par un démodulateur de fréquence. Le développement de ce mode a pour but de s'affranchir du temps de réponse τ de l'oscillateur, gouverné par son facteur de qualité Q [ALB1991]: $\tau = 2Q/\omega_0$. Notamment, sous vide, l'absence de frottement hydrodynamique mène à un facteur de qualité très élevé et donc à un temps de stabilisation de l'amplitude d'oscillation de la pointe trop long. La stabilisation de la fréquence est elle quasiment instantanée (de l'ordre de la ms) et la mesure en FM-AFM ne dépend donc que des caractéristiques du démodulateur de fréquence.

Indépendamment du fait que la régulation AM soit inadaptée pour les facteurs de qualité des pointes AFM sous ultra-vide, il existe une confusion entre les caractéristiques de ces deux modes de régulation, que J.P. Aimé, R. Boisgard et G. Couturier [AIMcours] soulignent très clairement. Les auteurs ont montré que le déplacement en fréquence est directement lié aux interactions entre la pointe et l'échantillon, alors que l'amplitude est une fonction de la distance pointe-échantillon mais aussi des dissipations d'énergie liées aux interactions entre la pointe et l'échantillon. Ainsi, pour ce qui concerne les mesures physiques des propriétés d'un échantillon, le mode FM-AFM permet une interprétation plus directe des mesures. Cependant, pour imager une surface, le plus souvent l'AM-AFM sera mieux adaptée que la FM-AFM.

Dans le cas d'une régulation AM, la mesure est très sensible à la valeur du facteur de qualité :

$$Q \approx \frac{\omega_0}{A_0} \cdot \frac{\partial A}{\partial \omega}$$

Cette dépendance est particulièrement intéressante pour accéder à la forme d'un matériau mou. En jouant sur la valeur du facteur de qualité, on dispose d'un moyen qui permet de réaliser des images de hauteur (z) dont le contenu sera essentiellement mécanique ou essentiellement topographique.

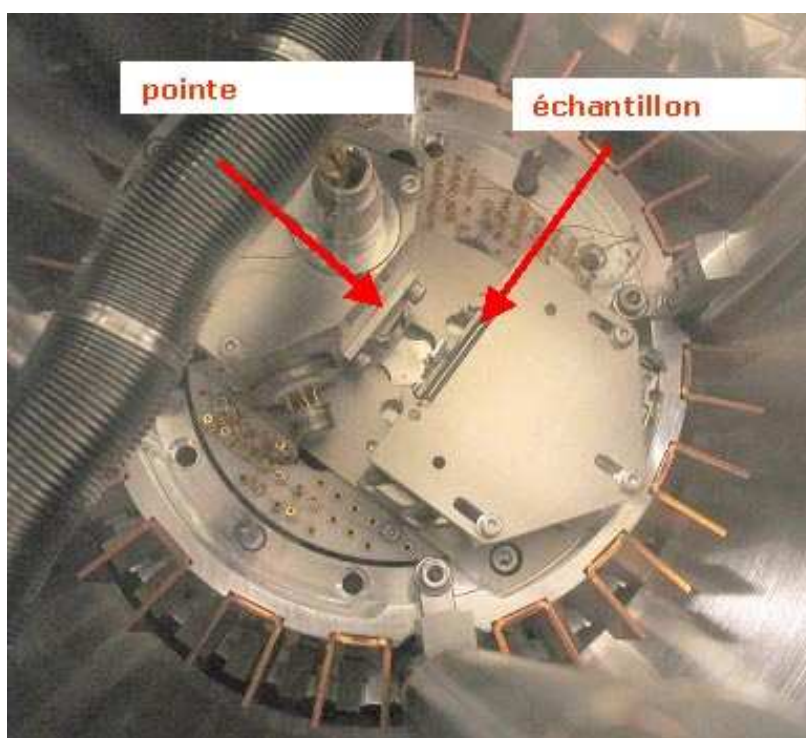
2.2.2 AFM sous ultra-vide

L'étude par AFM sous ultravide de la morphologie permet d'étudier les phénomènes de nucléation à l'échelle locale en s'affranchissant des perturbations liées à une remise à l'air. En outre, sous ultra-vide, la sensibilité de mesure est meilleure car on s'affranchit des forces de capillarité (dûes à la présence de mono-couches d'eau adsorbées en surface).

Dans notre cas, les études en AFM sous ultravide ont été effectuées en mode contact, avec une régulation classique, par mesure de la déflexion quasi-statique du microlevier. En effet, pour notre étude, la résolution atomique (plus facile à obtenir en mode non contact) n'est pas nécessaire. Le mode d'imagerie en régulation d'amplitude qui nécessite des temps d'acquisition pour une image, proches d'une heure, est exclu car il est bien trop long. En outre, le microscope est utilisé simultanément pour des études d'injection de charge, qui nécessitent un fonctionnement linéaire de la régulation. Sur cet équipement, le fonctionnement linéaire ne peut pas être obtenu si les mouvements du microlevier sont contrôlés avec une régulation en fréquence (voir Annexe 4) et la régulation en amplitude est donc préférée. Il a été choisi de travailler avec le même mode de régulation, pour des questions d'ordre technique.

Bien que nous ayons travaillé en mode contact, nous avons utilisé des microleviers de type nanosensors ($k \sim 3\text{N/m}$, $f_{\text{res}} \sim 60\text{kHz}$) qui présentent des constantes de raideurs inférieures à celles de microleviers classiquement utilisés en mode contact. Ce choix simplifie en fait les réglages préliminaires de positionnement du faisceau laser sur la pointe et sur le détecteur. Pour le microscope Omicron sous ultra-vide, indépendamment du mode contact ou non contact, la configuration de la caméra ne permet pas un contrôle visuel suffisant pour optimiser les réglages des miroirs (voir Figure 2.2.2-a) afin d'obtenir une incidence correcte du faisceau sur la pointe et une réflexion du faisceau vers le détecteur. Avant chaque mesure, il est donc nécessaire de vérifier la forme de la courbe $A=f(f_R)$. Un réglage correct du faisceau laser est caractérisé par un facteur de qualité compris entre 45000 et 50000. Pour les pointes contact, avec des constantes de raideurs bien supérieures, il est très difficile de mesurer la courbe de résonance.

Figure 2.2.4: photographie du microscope Omicron ultravide vu de dessus.



Pour résumer, au cours de notre travail, nous avons été amenés à travailler avec différents microscopes à sonde locale. De manière générale, la morphologie des couches minces a été étudiée par AFM à l'air en mode Tapping (non contact oscillant). Pour des analyses plus fines, notamment pour les études de croissance in situ, nous avons analysé la surface par AFM sous ultra-vide en mode contact. Enfin, des analyses en MFM à l'air (Microscopie à Force Magnétique) nous ont permis d'étudier les propriétés magnétiques des films magnétiques.

2.3 Moyens expérimentaux pour caractériser la composition des films

Nous avons accès au LTM à un spectromètre des photoélectrons X et la majeure partie des études de la composition des films a été effectuée sur cet appareil. Nous détaillons le principe de la spectroscopie de photoélectrons X et les caractéristiques de l'équipement dans ce paragraphe. D'autres études de la composition ont été effectuées au LMGP par spectrométrie des rayons X en dispersion d'énergie (EDX) et au CEA par spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS - Rutherford Backscattered spectrometry). Les mesures EDX étant courantes, nous nous contentons de rappeler le principe et les caractéristiques de la sonde utilisée. Comme les mesures RBS ont été effectuées par une tierce personne (François Pierre au CEA Grenoble), nous ne présenterons cette technique que de façon succincte. Nous donnerons quelques éléments pour le cas particulier des films étudiés.

2.3.1 XPS

Dans ce paragraphe, nous abordons la spectroscopie des photoélectrons X sous ses aspects théoriques et instrumentaux. Cette technique d'analyse de surface a été utilisée pour évaluer la composition des films déposés.

2.3.1.1 Principe

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface non-destructive, qui permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. Elle consiste à analyser l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un rayonnement électromagnétique X. Spicer [SPI1956, BER1964] a décrit les mécanismes impliqués lors du phénomène de photoémission. Lorsqu'un échantillon est excité par une radiation électromagnétique X, d'énergie $h\nu$, il émet des photoélectrons d'énergie cinétique E_c . L'énergie de liaison E_l des atomes de la cible est liée à l'énergie cinétique des photoélectrons selon:

$$E_l = h\nu - E_c - \phi$$

où ϕ est le travail de sortie du solide.

A partir de cette énergie de liaison, on peut identifier les atomes présents dans l'échantillon. En outre, le décalage en énergie par rapport aux énergies tabulées permet de déterminer la nature des liaisons. Lorsque l'on considère les électrons de cœur, l'énergie de liaison est spécifique à un atome mais renseigne aussi sur son environnement chimique. Le décalage en énergie est de l'ordre de l'eV ; il dépend de l'électronégativité des espèces liées à l'atome et donne ainsi une indication du type de liaisons. Néanmoins, la perturbation due à la liaison chimique est plus significative pour les électrons de valence. Les photoélectrons émis par les atomes excités subissent des interactions inélastiques avant de « s'échapper » de la matière.

Selon le nombre de chocs inélastiques, ils perdent plus ou moins d'énergie et contribuent soit directement au pic photoélectrique (cas où un photoélectron atteint la surface sans avoir dissipé d'énergie), aux pics de perte (interaction électron-électron ou électron-plasmon) ou à un fond continu de basse énergie. Le libre parcours moyen λ des électrons à travers le matériau est une grandeur empirique qui dépend de l'énergie cinétique initiale E_{c0} du photoélectron, de la nature du matériau, de sa composition chimique, de sa structure et de sa densité. Le libre parcours moyen varie de quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms pour une gamme d'énergie cinétique comprise entre ~ 10 eV et 1000 eV.

La proportion de photoélectrons émis à la profondeur z et atteignant la surface avec leur énergie cinétique initiale est donnée par :

$$\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cdot \cos\theta}\right)$$

où θ correspond à l'angle d'incidence des photoélectrons et λ à leur libre parcours moyen.

Ainsi, pour $z=3 \cdot \lambda \cdot \cos(\theta)$, seulement 5% des photoélectrons atteignent la surface avec leur énergie cinétique initiale, et les 95% restants ont interagi inélastiquement avec le matériau. Pour cette raison, on considère que la profondeur analysée en XPS est de l'ordre de $3 \cdot \lambda \cdot \cos(\theta)$. Ainsi, pour un angle incident de 90° et pour une gamme d'énergie cinétique comprise entre ~ 10 eV et 1000 eV, l'ordre de grandeur à considérer est de quelques dizaines d'Angströms - la profondeur de pénétration des rayons X est d'environ $10\mu\text{m}$, donc bien supérieure à $3 \cdot \lambda \cdot \cos(\theta)$. De part cette faible profondeur d'échappement des photoélectrons X, l'XPS est donc une technique d'analyse dite de surface.

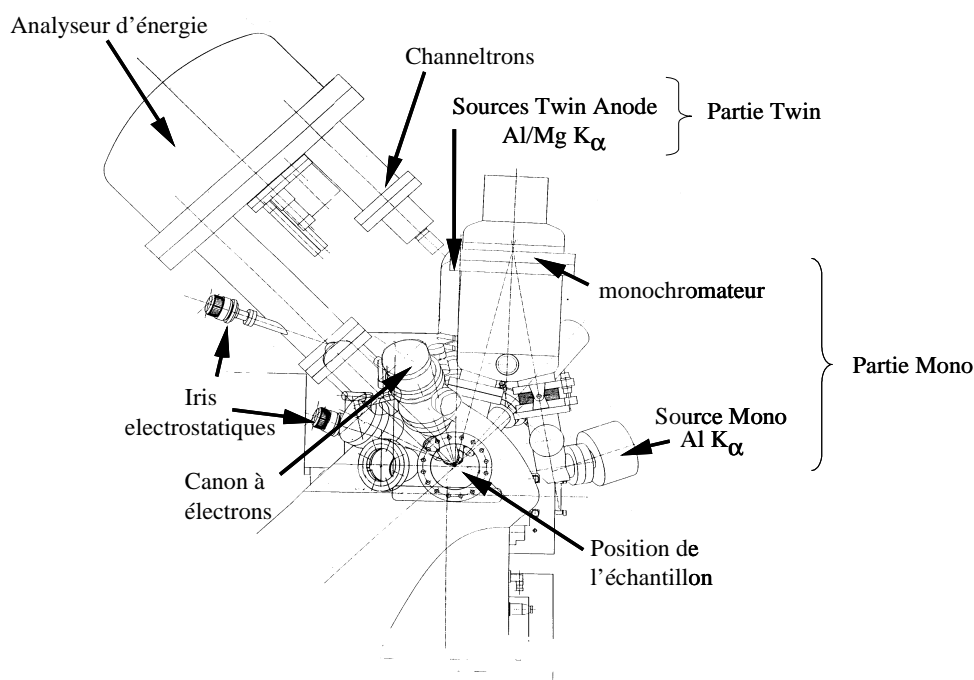
Sur le dispositif XPS dont dispose le LTM, il est possible d'utiliser de façon indépendante, deux sources de rayons X :

- Une source non-monochromatique, où l'anode est constituée d'une anode standard double, dite « Twin anode », en aluminium et en magnésium. Elle permet de travailler avec l'une ou l'autre source de rayons X ($\text{AlK}\alpha$ à 1486,6 eV, ou $\text{MgK}\alpha$ à 1253,6 eV) non-monochromatiques.
- Une source monochromatique, avec une anode en aluminium, dite 'Mono anode'. Ici, le faisceau de rayons X monochromatique est obtenu par réflexion sur un miroir de Bragg.

Dans ce travail, nous avons uniquement utilisé la source monochromatique, avec une résolution spatiale de $1000 \mu\text{m}$. La résolution en énergie de la source $\text{AlK}\alpha$ a été estimée en utilisant un échantillon d'argent. La résolution est définie comme la largeur à mi-hauteur (ou 'Full Width at Half Maximum', FWHM) du pic $\text{Ag } 3d \ 5/2$. En utilisant la source monochromatique $\text{AlK}\alpha$, la résolution est inférieure à 0,4 eV avec une sensibilité de 25 000 cps pour une résolution spatiale de $250 \mu\text{m}$. Nous avons travaillé avec une résolution spatiale de $1000 \mu\text{m}$, la résolution est donc légèrement inférieure. [BEL1996].

La chambre d'analyse est présentée sur la Figure 2.3.1. Le spectromètre de photoélectrons X est de type Fisons Surface systems ESCALAB 220i et le canon à électrons est un VG modèle 41. La chambre (fabriquée par Meca 2000) est pompée par une pompe ionique d'une capacité de $300 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, et une pompe à sublimation de titane refroidie par eau qui maintient la chambre sous ultravide à une pression de base de 10^{-10} Torr. Une autre pompe ionique (Varian, d'une capacité de $8 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$) est localisée entre la source Mono $\text{AlK}\alpha$ et le monochromateur. La pression durant les analyses XPS demeure constante et se situe autour de $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. La chambre permet le transfert et l'analyse des tranches de silicium de 200 mm de diamètre et l'analyse d'échantillons de faible dimension.

Figure 2.3.1: Schéma de la chambre d'analyse XPS MECA 2000



2.3.1.2 Analyse des spectres

Pour une interprétation des spectres de niveau de cœur, l'aire des pics est approchée par un programme informatique de déconvolution en fonction des différentes composantes du pic. Ces composantes sont répertoriées dans la littérature par énergie de liaison et par largeur à mi-hauteur, caractéristiques intrinsèques du niveau électronique sondé. Pour obtenir des mesures quantitatives, les aires expérimentales de chaque pic sont divisées par le facteur de Scofield de l'élément atomique correspondant. Ce facteur est assimilé à une section efficace relative d'émission des photo-électrons et dépend de la nature de l'élément considéré et de la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (le facteur de Scofield de référence est celui du niveau 1s du carbone, qui vaut 1). Une fois ces opérations effectuées, les aires normalisées des pics sont alors représentatives de la concentration des éléments présents sur les surfaces analysées. Leurs compositions sont déduites en tenant compte de l'ensemble des espèces détectées sur ces surfaces analysées, et en supposant la somme des concentrations des différents éléments détectés dans le film analysé égale à 100%. L'hydrogène ne fait pas partie de ces compositions, car il n'est pas détectable par XPS du fait que le seul électron de son niveau de cœur est partagé dans la liaison moléculaire.

La principale source d'erreur de quantification provient des facteurs théoriques de Scofield utilisés. Des quantifications réelles nécessitent la détermination précise de ces facteurs pour notre système expérimental. Comme nous ne nous intéressons qu'aux variations relatives de concentrations des différentes espèces pour un même échantillon, nous avons considéré les facteurs théoriques les plus communément utilisés. L'erreur de mesure du système peut être estimée à 10% [CZU1999]. La profondeur sondée est, quant à elle, dépendante du libre

parcours moyen des photoélectrons émis dans les couches analysées, qui est lui même fonction de l'énergie cinétique du photoélectron émis ainsi que de la densité du matériau qu'il doit traverser. Dans le cas des oxydes de fer étudiés, l'ordre de grandeur de la profondeur sondée est estimé à 7-8 nm.

2.3.2 Analyses de la composition

Dans ce paragraphe, nous présentons les caractéristiques générales des autres techniques utilisées pour les analyses de la composition des films. Les analyses RBS ont été effectuées par François Pierre, au CEA Grenoble, les analyses Raman ont été effectuées par Jens Kreisel, au LMGP et nous avons effectué les analyses de composition par EDX.

2.3.2.1 RBS

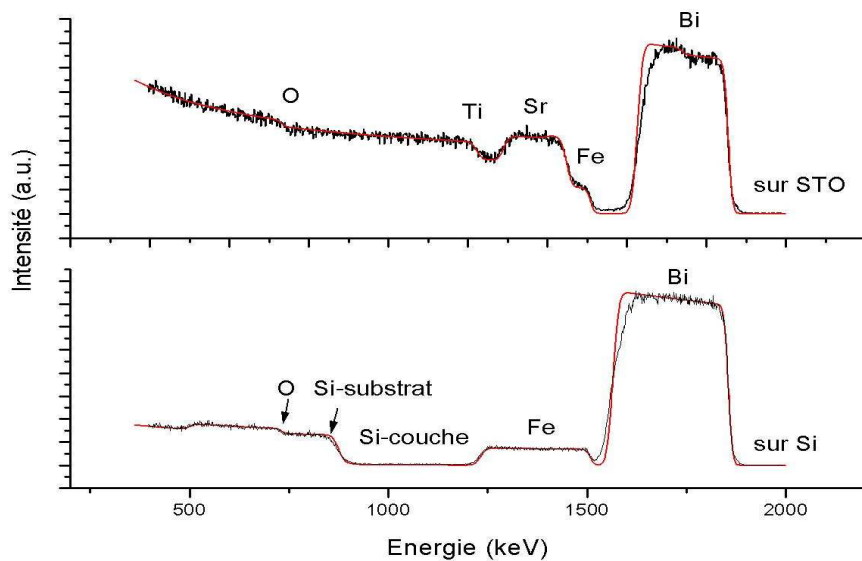
L'étalonnage en composition des films de BiFeO_3 a été effectué par analyses de spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS pour Rutherford Backscattering Spectrometry). L'appareillage utilisé est un accélérateur Van de Graaff (1980) situé au CEA-DRFMC.

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur la diffusion élastique de l'ion incident sur l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible. Dans les conditions des mesures présentées ici, le film est bombardé avec des ions hélium ${}^4\text{He}^+$, avec une énergie de 2000 keV. Quand un faisceau de particules chargées pénètre dans la matière, il perd son énergie graduellement avec la profondeur jusqu'à éventuellement son arrêt complet. La perte d'énergie est principalement due aux interactions coulombiennes inélastiques avec les électrons liés. Cette perte dépend du numéro atomique, de la composition ainsi que de la profondeur d'interaction. On peut ainsi mesurer la composition du film, avec une précision de 5% (au mieux).

Dans les conditions des mesures présentées (voir chapitre IV), la profondeur de pénétration du faisceau d'ions He est estimée à plusieurs micromètres. Comme les couches analysées en RBS ont une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, les ions analysés proviennent d'interactions avec les éléments constitutifs de la couche et du substrat. Dans le cas de films déposés sur substrat de silicium ou de MgO , les énergies caractéristiques du substrat sont clairement séparées des énergies du bismuth et du fer. Par contre, sur substrat SrTiO_3 , les énergies du strontium et du titane sont extrêmement proches des énergies de l'élément fer. Ainsi, la signature du fer est mêlée à celle du strontium et du titane, et les spectres sont en conséquence particulièrement difficiles à interpréter (voir sur la Figure 2.3.2).

En conséquence, nous avons effectué les mesures sur substrat silicium et considéré que pour des films suffisamment épais, le rapport Bi/Fe dans le film est le même sur substrat silicium ou sur SrTiO_3 . Cette hypothèse semble valide comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Figure 2.3.2 : spectre RBS pour $X_S=1,2$, pour des dépôts effectués sur substrat $SrTiO_3$ et Silicium.



2.3.2.2 Spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière mis en évidence en 1928 par le physicien indien C. V. Raman (Nobel 1930). La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive, qui fournit des informations sur la composition chimique, la structure et les interactions moléculaires au sein d'un composé, en étudiant le comportement des phonons.

Lorsque l'on éclaire un cristal par une lumière monochromatique, la radiation peut être transmise, absorbée, réfléchi ou diffusée par le milieu. Il peut alors y avoir une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à la fréquence de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière, c'est la diffusion Raman. La variation d'énergie d'un photon nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Selon l'approche classique, la diffusion Raman apparaît comme une modulation interne des propriétés électroniques par les vibrations du réseau. L'approche quantique du mécanisme fait appel à la diffusion par les quantum de vibration du réseau cristallin (les phonons). Comme les fréquences de vibration des photons et des phonons sont très différentes, il ne peut pas y avoir d'interaction directe photon-phonon.

La spectroscopie Raman est un outil puissant qui permet d'avoir accès à l'ordre à courte, moyenne ou grande distance. Elle permet d'identifier des composés amorphes ou cristallins. La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales et est donc un outil bien adapté pour les études de transition de phases structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0,5%). Les études Raman ont été effectuées par Jens Kreisel au LMGP sur un spectromètre Raman Jobin Yvon LabRam. Des

études in situ de la signature Raman en fonction de la température (20 – 400°C) ont été effectuées.

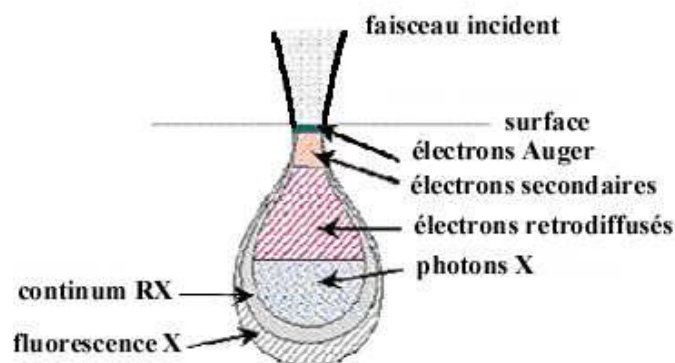
2.3.2.3 EDX

Le microscope électronique à balayage que nous utilisons est un MEB Philips XL 30. Cet appareil, utilisé uniquement dans le cadre de cette étude pour connaître la composition des films, est équipé d'un système d'analyse en composition par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (EDX), de type Tracor.

Le canon à électrons permet d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques (par effet thermoélectronique). Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et arrive sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons / matière donne naissance à différents rayonnements, selon le schéma de la Figure 2.3.3. Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (E.D.X.) consiste en une détection de ces photons. Leur énergie est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires et quantitatives.

Cette technique d'analyse en composition ne permet pas d'analyse quantitative des éléments légers tels que l'oxygène par exemple, car la précision de l'analyse devient médiocre. Pour le cas spécifique des mesures de composition dans des couches minces, comme l'épaisseur des films est inférieure à la profondeur de pénétration du faisceau électronique, les corrections ZAF (corrections de numéro atomique Z, d'Adsorption et de Fluorescence), utilisées habituellement pour la détermination semi-quantitative de la composition, ne sont pas valables. L'EDX peut cependant être utilisée pour une étude comparative de la composition des films. Les analyses EDX ont en outre été couplées aux analyses par RBS (spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford), plus précises.

Figure 2.3.3: Représentation schématique des différents rayonnements issus de l'interaction entre un faisceau électronique et la matière.



2.3.3 Techniques d'analyse structurales

2.3.3.1 Diffraction des rayons X

La cristallinité des films minces a été étudiée de manière systématique par diffraction des rayons X (DRX). C'est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'avoir des informations concernant la phase et l'orientation cristalline. Les mesures DRX ont été effectuées au LMGP.

Quand un matériau cristallin est irradié par un rayonnement X, les plans cristallins diffractent le rayonnement, c'est-à-dire qu'ils vont modifier l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions, suivant la loi de Bragg :

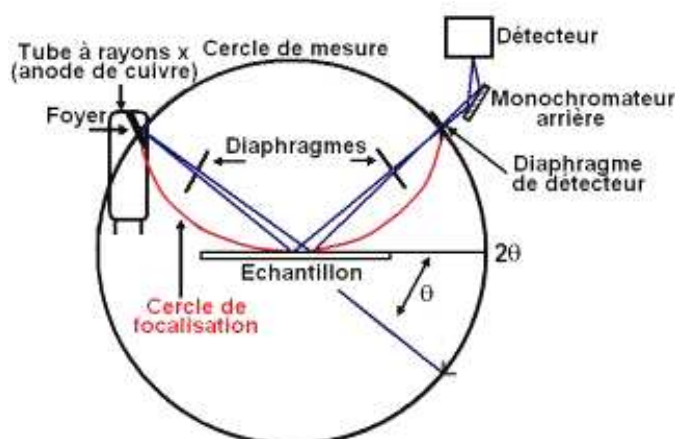
$$n\lambda = 2.d.\sin \theta$$

Avec d = la distance inter réticulaire et λ = la longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre est un appareil Siemens D500 de géométrie Bragg-Brentano en mode $\theta/2\theta$ (voir la Figure 2.3.4). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'une famille de plan est parallèle à sa surface, il y a diffraction dans la direction 2θ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat nous donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi. Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée. Les différentes familles de plans qui diffractent sont repérées par les angles θ et elles sont identifiées au moyen des fiches du Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

La résolution du diffractomètre en 2θ est de $0,10^\circ$ à $2\theta = 28,44^\circ$ (que le pas d'acquisition soit $0,02$, $0,04$ ou $0,05^\circ$). Un monochromateur Ge permet de filtrer le faisceau de rayons X et de diminuer très fortement la raie $K_{\alpha 2}$ par rapport à la raie $K_{\alpha 1}$ du Cuivre. Le diffractomètre est équipé d'un passeur automatique d'échantillons 40 positions. La détection est effectuée par un scintillateur.

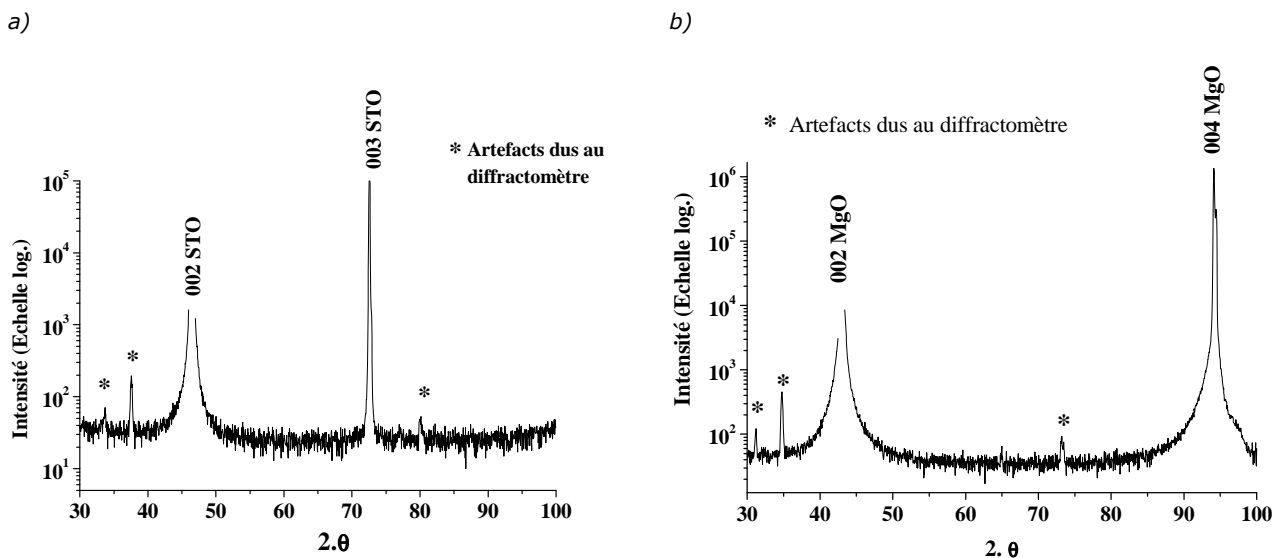
Figure 2.3.4: Schéma de principe du montage Bragg-Brentano



On note qu'avec ce type de géométrie du diffractomètre, on n'a des informations que sur les plans cristallins parallèles à la surface. Pour le cas des couches minces épitaxiées ou texturées sur un substrat (001) SrTiO₃ ou (001) MgO, seuls les plans {001} seront détectés, ce qui peut rendre l'interprétation des diagrammes de diffraction parfois difficile. De plus, pour les couches minces épitaxiées, il est plutôt recommandé de travailler avec des systèmes qui permettent un positionnement très précis de l'échantillon, car si l'échantillon est un peu désaxé, on perd l'information sur les plans parallèles à la surface. En fait, le montage Bragg-Brentano est adapté aux analyses de couches polycristallines. Dans ce dernier cas, comme les orientations cristallines sont aléatoires, toutes les familles de plans pourront se trouver orientées parallèlement à la surface et ainsi le diagramme obtenu correspond au diagramme de poudre, plus facile à interpréter.

La Figure 2.3.5 montre les spectres obtenus sur un substrat vierge de (001) MgO et de (001) SrTiO₃. Les pas en 2θ sont de 0,04° et les temps de comptage des photons pour chaque pas sont de 14s (des temps de comptage très longs sont nécessaires car les couches déposées ont une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres ; l'intensité des pics de diffraction étant proportionnelle à N², où N est le nombre de plans inter-réticulaires, il est nécessaire de compter longtemps les photons X lorsqu'un petit nombre de plans participent à la diffraction). Dans ces conditions, des artefacts dus au diffractomètre apparaissent. Sur substrat (001) SrTiO₃ ils sont localisés à 2θ=33,7°, 2θ=37,5° et 2θ=80,1°. Sur MgO, les artefacts sont localisés à 2θ=31,25°, 2θ=34,8° et 2θ=73,2°.

Figure 2.3.5: a) Spectre de diffraction des Rayons X θ/2.θ obtenu pour un échantillon vierge de 001 STO ; b) spectre de diffraction des Rayons X θ/2.θ obtenu pour un échantillon vierge de 001 MgO.



Pour une meilleure résolution, certains échantillons ont été étudiés par Guy Rolland et Michel Burdin (CEA Grenoble), à l'aide d'un diffractomètre à haute résolution X'Pert de Philips, en configuration θ/2.θ. La résolution en 2θ est alors de l'ordre de 0,001°.

2.3.3.2 Microscopie électronique en transmission

Les images en microscopie électronique à transmission ainsi que les clichés de diffraction électronique ont été effectués par Céline Ternon. Nous avons analysé les résultats.

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse destructive qui permet de déterminer la structure cristalline et la microstructure des films (mesures précises d'épaisseur, visualisation des défauts cristallins possible).

Son principe est basé sur l'imagerie par optique électronique des interactions des électrons avec les atomes d'un matériau, principalement par diffraction. Les échantillons sont préparés en section transverse, par amincissement mécanique, puis ionique. Suivant que l'image est traitée par rapport au plan focal ou objet de l'objectif, deux informations différentes de l'échantillon sont obtenues. L'agrandissement du plan objet de l'objectif permet d'obtenir un cliché de l'échantillon à l'échelle atomique. Le principe est basé sur le contraste des électrons transmis. Si l'on agrandit le plan focal image, un cliché de diffraction est observable à condition que les plans d'un matériau cristallin soient en position de Bragg et qu'ils diffractent le faisceau incident.

Le microscope utilisé est de type ABT EM002B – 200 kV, avec un filament LaB₆ pour la production du faisceau d'électrons. Sur les images présentées, on relève parfois la présence de zones avec des contrastes variables. Cet effet est vraisemblablement lié à une inhomogénéité en épaisseur des lames étudiées.

En conclusion, nous avons eu accès à un vaste panel de techniques de caractérisation, aussi bien pour la composition des films que pour leur microstructure. On peut toutefois noter qu'aucune des techniques qui sont présentées ici ne permet d'avoir un accès précis à la teneur en oxygène des films. Ce point est particulièrement important, et notamment dans le cas des matériaux ferroélectriques, puisque la ferroélectricité dépend fortement de ce taux en oxygène. De manière générale, il est très difficile de remonter à la composition en oxygène des couches minces, de façon précise. Cette dernière est le plus souvent déduite de façon indirecte par la mesure des propriétés physique des couches.

Chapitre 3

CROISSANCE DES OXYDES DE FER

Il existe une grande variété d'oxydes de fer et chacun possède des propriétés différentes, qui sont associées à des applications variées. Certaines de ces applications sont connues depuis des siècles. Les pigments à base de α -Fe₂O₃ ou de Fe₃O₄ par exemple sont utilisés depuis la préhistoire et le magnétisme de Fe₃O₄ est connu depuis l'antiquité. D'autres utilisations sont plus récentes ; ainsi, les premières bandes magnétiques commercialisées en 1940, ont été produites en utilisant des particules de γ -Fe₂O₃ [HAT1979]. Actuellement, les oxydes de fer continuent d'offrir des perspectives intéressantes pour des applications nouvelles. On peut citer par exemple, les études sur les bicouches de Fe₃O₄ (ferrimagnétique et demi-métal) / α -Fe₂O₃ (antiferromagnétique et isolant), pour des applications de type vanes de spin.

Nous avons concentré notre travail sur la croissance par MOCVD pulsée de deux phases d'oxyde de fer : Fe₃O₄, la magnétite et γ -Fe₂O₃ la maghémite. Ces deux phases présentent des propriétés ferrimagnétiques avec des températures de Néel très élevées, et présentent donc un intérêt pour l'enregistrement magnétique haute densité. En outre, selon des calculs ab initio, Fe₃O₄ présenterait une polarisation en spin des porteurs de l'ordre de 100%. Son comportement demi-métallique est encore mal cerné, mais il offre hypothétiquement des perspectives intéressantes pour des applications de magnétorésistance géante.

Dans un premiers temps, les propriétés physiques et cristallographiques des phases Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃ seront présentées (§ 3.1).

Le choix et la préparation des substrats pour l'hétéroépitaxie conditionnent la morphologie de croissance et la qualité de l'interface. Les films sont déposés sur des substrats (001) SrTiO₃ et (001) MgO ; les caractéristiques de ces substrats sont présentées dans le § 3.2. La grande majorité des dépôts a été effectuée sur des substrats SrTiO₃ et la procédure de préparation des surfaces de SrTiO₃ sera présentée à la suite. Les substrats (001) MgO, ont été utilisés de façon moins systématique, pour des raisons que nous expliquerons.

Avant d'étudier les caractéristiques propres des dépôts d'oxydes de fer, nous présentons dans le § 3.3 une étude du précurseur organométallique Fe(tmhd)₃ utilisé pour les dépôts d'oxydes de fer. Puis, comme la phase Fe₃O₄ correspond à la forme réduite de l'oxyde γ -Fe₂O₃, nous verrons dans le § 3.4 quels sont les effets de la pression partielle d'oxygène durant la croissance. Une étude XPS (spectroscopie des photoélectrons X) précise comment la pression partielle en oxygène influence la valence des cations fer. Nous montrons dans le § 3.6 que pour des films très fins (e~10nm), la valence du cation fer semble aussi influencée par l'épaisseur du film. Nous présentons ensuite une étude des recuits de réduction pour l'obtention de la phase Fe₃O₄ par réduction de γ -Fe₂O₃ et nous étudions brièvement les propriétés magnétiques des films.

Enfin, nous présentons une étude complète de la croissance de Fe₂O₃ (dépôts dans des conditions très oxydantes). L'influence des paramètres de dépôt (température de dépôt, pression de dépôt, fréquence d'injection des précurseurs) sur la microstructure et la morphologie des films sera présentée. Nous nous aidons d'une étude des premiers instants de la croissance grâce à des mesures en AFM in situ pour interpréter les différences observées.

3.1 Données sur les oxydes de fer

La Figure 3.1.1 ci-dessous récapitule les caractéristiques cristallographiques et propriétés des différentes variétés d'oxydes de fer.

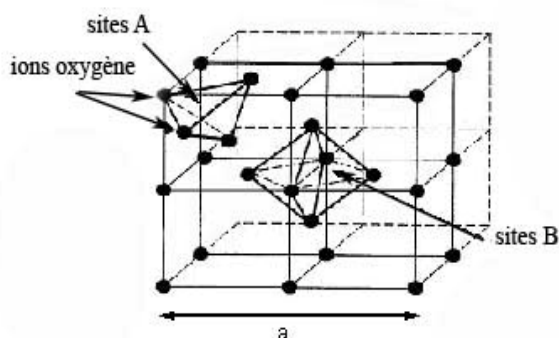
Figure 3.1.1: Tableau récapitulatif des différentes variétés d'oxydes de fer, leurs caractéristiques structurales et physiques

oxydes	structure	valence du fer	propriétés	stabilité thermodynamique
FeO wustite	orthorhombique base centrée $a = 2,147 \text{ nm}$; $b = 2,147 \text{ nm}$ et $c = 2,147 \text{ nm}$; groupe d'espace Abm2	Mixte II/III	Antiferromagnétique ($T_N \sim -75^\circ\text{C}$) WIL1953	Oxyde réduit
Fe ₃ O ₄ magnétite	spinelle inverse $a = 0,839 \text{ nm}$ groupe d'espace P4 ₁ 32	Mixte II/III	Ferrimagnétique ($T_C \sim 590^\circ\text{C}$)	Etat d'oxydation intermédiaire entre FeO et Fe ₂ O ₃
α -Fe ₂ O ₃ (hématite)	hexagonale de type Corundum $a = 0,50356 \text{ nm}$ et $c = 1,37489 \text{ nm}$ groupe R-3c	III	Antiferromagnétique ($T < -13^\circ\text{C}$), Faible ferromagnétisme ($-13^\circ\text{C} < T < 677^\circ\text{C}$) $T_N \sim 677^\circ\text{C}$	Phase oxydée stable
β -Fe ₂ O ₃	cubique centrée $a = 0,9404 \text{ nm}$ groupe Ia-3	III	Antiferromagnétique ($T_N \sim 154^\circ\text{C}$)	Seulement synthétisé articiellement
γ -Fe ₂ O ₃ maghémite	spinelle inverse $a = 0,8351 \text{ nm}$ (groupe d'espace P4 ₁ 32)	III	Ferrimagnétique ($T_C \sim 620^\circ\text{C}$)	Phase métastable : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 400°C
ε -Fe ₂ O ₃	orthorhombique, $a = 0,5095 \text{ nm}$, $b = 0,8789 \text{ nm}$, $c = 0,9437 \text{ nm}$ groupe Pna2 ₁ TRO1998	III	Ferrimagnétique ($T_C \sim 200^\circ\text{C}$)	Intermédiaire réactionnel de : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3.1.1 Structure cristallographique

Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃, cristallisent dans une structure de type spinelle inverse. La maille unitaire spinelle est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB₂O₄. Il est plus commode pour décrire la structure spinelle de se baser sur la plus petite maille multiple cubique qui contient 8 groupes formulaires de type AB₂O₄. La Figure 3.1.2 représente cette description de la cellule. Les anions O²⁻ forment un réseau cubique à faces centrées de paramètre a. Les cations fer occupent 1/8 partie des positions tétraédriques (A) et la moitié des sites octaédriques (B).

Figure 3.1.2: Représentation schématique de la maille spinelle



Le composé Fe_3O_4 présente une structure spinelle inverse de type $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_B\text{O}_4$. Les sites octaédriques B sont occupés par des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} en même proportion ; $1/8^{\text{ième}}$ des positions tétraédriques A sont occupées par des ions Fe^{3+} . L'appellation spinelle inverse vient du fait que, en spinelle directe, les sites A ne sont occupés que par des cations divalents. En considérant soit le réseau des oxygènes, soit le réseau des cations Fe^{3+} en site A, la structure est assimilée à un réseau CFC avec un paramètre de maille $a=8,39 \text{ \AA}$.

$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ est la forme totalement oxydée de Fe_3O_4 . L'oxydation de Fe_3O_4 se fait par migration des cations fer et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un oxyde lacunaire de formule : $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}_{5/3}, \square_{1/3}]_B\text{O}_4$, où \square représente une lacune. Son paramètre de maille vaut $a = 8,35 \text{ \AA}$. Un ordre des lacunes sur les sites B a été mis en évidence dans le matériau massif [KRU1982, BRA1995].

3.1.2 Propriétés des ferrites (Fe_3O_4 et $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Ferrimagnétisme

Les propriétés magnétiques des spinelles sont régies par les règles de la théorie du super-échange développée par Kramers dès 1934 [KRA1934] et reprise ensuite par Anderson [AND1950]. Dans les oxydes spinelles, les ions magnétiques sont séparés par les ions oxygènes. La distance entre les ions magnétiques est donc relativement grande et les interactions par échange direct sont faibles. Les interactions dites de super-échange sont responsables d'un ordre magnétique: les moments des ions métalliques, situés de part et d'autre de l'ion oxygène, interagissent entre eux par l'intermédiaire des électrons de l'orbite p de l'ion oxygène. L'amplitude de cette interaction est inversement proportionnelle à la distance entre les ions magnétiques et l'ion oxygène. De plus, elle est maximale pour un angle ion magnétique - ion oxygène - ion magnétique égal à 180° .

Les structures spinelles sont constituées de deux sous-réseaux, et les interactions de super-échange mènent à un ordre de type ferrimagnétique, typique du modèle de deux sous-réseaux de Néel (Chapitre 1, § 1.2.1.2) : les ions en positions tétraédriques A forment un premier sous-réseau, les ions en positions octaédriques B, un second. Les ions fer sont alignés ferromagnétiquement au sein d'un même sous-réseau, et antiferromagnétiquement entre deux sous-réseaux. Le moment magnétique à saturation est évalué à $4 \mu_B$ pour la phase Fe_3O_4 et à $2,5 - 3,3 \mu_B$ pour la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deviennent paramagnétiques aux températures de Curie respectives de $590 \text{ }^\circ\text{C}$ et $620 \text{ }^\circ\text{C}$.

Polarisation en spin des porteurs

Des calculs de bande (DFT pour density functional theory) prédisent que Fe_3O_4 présente un caractère demi-métallique [ZHA1991, ANI1996], c'est à dire que 100% des électrons au niveau de fermi sont polarisés en spin. Un tel comportement permet d'attendre de très forts effets magnétorésistifs à la température ambiante (on parle de magnétorésistance géante – GMR - si on utilise Fe_3O_4 comme électrode dans des systèmes de type vanne de spin ou effet de magnétorésistance tunnel (TMR) pour les jonctions tunnel). Cependant, jusqu'à maintenant, les valeurs de TMR rapportées sont très faibles à l'ambiante, excepté pour les jonctions utilisant une barrière d'alumine amorphe pour lesquelles des valeurs de TMR de l'ordre de 10 % ont été obtenues. Récemment les mesures des moments de spin de Fe_3O_4 par Huang et al. [HUA2004] ont mis en évidence un moment de spin non entier, remettant ainsi en cause le caractère demi-métallique de Fe_3O_4 .

Transition de Verwey et ordre de charge

Fe_3O_4 est un matériau ferrimagnétique avec un potentiel pour l'électronique de spin, mais ses propriétés sont pour le moment largement controversées. Notamment, nous avons vu dans le paragraphe précédent que la très forte polarisation en spin des électrons au niveau de Fermi est remise en cause. Les propriétés électroniques de Fe_3O_4 sont aussi sujettes à controverse. A la température ambiante, Fe_3O_4 a une conductivité élevée, comprise entre 10^2 et $10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, attribuée à des « sauts » (hopping) des électrons 3d entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . En dessous d'une température de l'ordre de -150 °C, Fe_3O_4 subit une transition de phase du premier ordre, qui se traduit par une modification de plusieurs propriétés, dont notamment de la conductivité, qui chute de deux ordres de grandeur [COX1995] et de la structure cristalline qui passe de spinelle inverse à monoclinique [VER1941, VER1947, COX1995, WRI2001, WAL2002]. Cette transition est appelée transition de Verwey. Elle a d'abord été attribuée à une localisation des charges, c'est à dire à la disparition des échanges électroniques entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (hopping), avec l'apparition d'un ordre ionique longue distance (en dessous de T_V , les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} s'ordonnent au niveau des sites octaédriques, alternativement suivant les plans (001) [VER1941, IIZ1982]). Cependant, un certain nombre de résultats en RMN du ^{57}Fe [NOV2000], en diffraction résonnante [GAR2000, GAR2001, GAR2002] et en diffraction des neutrons [SHI1975] montrent qu'il n'y a pas d'ordre ionique, et pas non plus de ségrégation de charges dans Fe_3O_4 en dessous de T_V [GAR2004].

3.2 Les substrats

Le choix des substrats ainsi que leur état de surface déterminent une croissance en épitaxie ou en hétéroépitaxie. Les similitudes cristallines entre le substrat et le film ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de la surface conditionnent la qualité cristalline du film. Ainsi, par exemple, afin de favoriser la formation d’une interface abrupte entre le film et le substrat, la surface du substrat doit être exempte de défauts microstructuraux [KIM1994]. On peut noter aussi que la présence de défauts ou de particules localisés sur la surface peut influencer l’adsorption, la diffusion et la nucléation des espèces réactives [VEN1984, WEI1998]. Les terminaisons surfaciques peuvent aussi conditionner la façon dont la croissance s’effectue. Ainsi, pour un dépôt de SrTiO₃ sur un substrat (001) LaAlO₃, Kim et al. [KIM2000] ont montré qu’en sélectionnant les terminaisons surfaciques du substrat (LaO⁻ ou AlO₂⁻), ils sélectionnaient les séquences atomiques empilées (SrO ou TiO₂). Ce paragraphe présente un point sur les substrats utilisés pour la croissance hétéroépitaxiale des oxydes de fer (MgO et SrTiO₃), puis sur les préparations de surface de ces substrats.

Les substrats sont fournis par la société Crystec et se présentent sous forme de petites plaquettes de 1 cm² avec une épaisseur de 500 µm. Ils présentent de faibles désaccords de maille dans le plan (noté f), pour la croissance des phases γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄.

Le désaccord de maille f est défini selon la relation suivante :

$$f = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}}$$

où a_{couche} et a_{substrat} sont respectivement les paramètres de maille du film et du substrat.

Les valeurs de f pour les systèmes étudiés sont récapitulées dans le Tableau 3. Les modes de croissance attendus dépendent de f : MgO présente un très faible désaccord de maille avec Fe₃O₄ (f~0,35%) et avec γ-Fe₂O₃ (f~0,8%), par contre, pour SrTiO₃, le désaccord de maille est plus important (6,9–7,4%).

Tableau 3 : récapitulatif des désaccords de maille pour les différents systèmes étudiés, à la température ambiante.

	SrTiO ₃ (a=0,3905 nm)	MgO (a=0,421 nm)
Fe ₃ O ₄ (a/2=0,4195nm)	7,4 % (film en compression biaxial)	0,35 % (film en tension biaxiale)
γ-Fe ₂ O ₃ (a/2=0,4176 nm)	6,9 % (film en compression biaxiale)	0,8 % (film en tension biaxiale)

Le paramètre de maille n’est pas le seul paramètre à considérer pour déterminer les modes de croissance. Il faut aussi tenir compte des énergies de surface du substrat, du dépôt ainsi que de l’énergie d’interface.

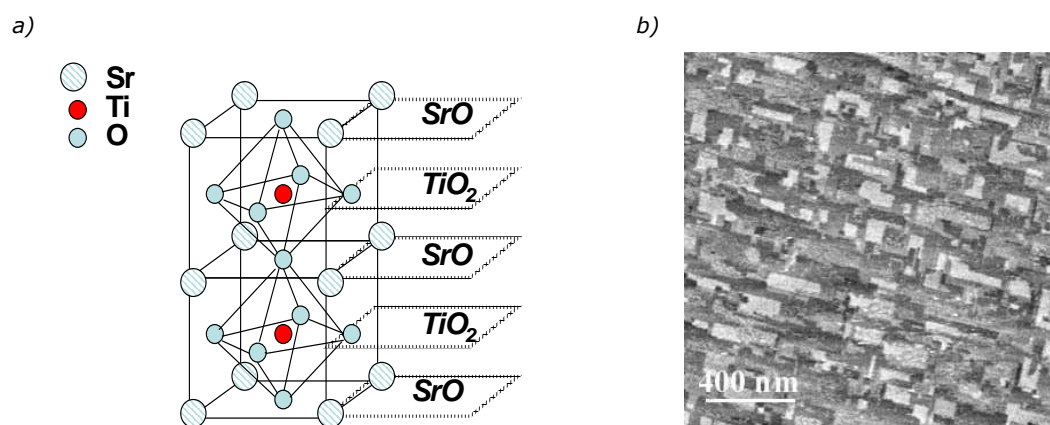
3.2.1 Le titanate de strontium - SrTiO₃

SrTiO₃ a une structure perovskite, formée d'un arrangement d'ions Sr²⁺, Ti⁴⁺ et O²⁻. Son paramètre de maille est de 0,3905 nm (désaccord de maille f de 7,4% avec une demi maille Fe₃O₄ de 6,9% avec une demi maille de γ -Fe₂O₃)

Un monocristal de SrTiO₃ (que nous noterons maintenant STO) est constitué d'un empilement consécutif de plan de SrO et de plans de TiO₂ (selon le schéma de la Figure 3.2.1-a). Les énergies de surface calculées pour les plans (001) SrO et (001) TiO₂ sont égales, selon les différents auteurs à 1,665 J.m⁻² pour SrO et 1,642 J.m⁻² pour TiO₂ [RAV1995] ou 1,36 pour SrO J.m⁻² et 1,4 J.m⁻² pour TiO₂ [EIF2001].

Les substrats (001) STO sont coupés selon le plan (001). Sans traitement chimique, la surface, orientée selon (001), est constituée de terrasses et de marches désordonnées (voir la Figure 3.2.1-b). Les hauteurs de marches sont typiquement de 0,2 et 0,4 nm, ce qui correspond respectivement à la moitié et à la totalité du paramètre de maille de SrTiO₃. Cela signifie donc qu'il y a coexistence de terminaisons surfaciques -SrO et -TiO₂ à la surface du substrat. En conséquence, les préparations de la surface de STO sont particulièrement importantes pour le contrôle de la croissance : outre leur rôle de nettoyage et de reconstruction d'une surface cristalline de qualité, elles permettent d'obtenir une surface avec un seul type de terminaison surfacique. De cette façon, le démarrage de la croissance est uniforme (même morphologie) en tout point de la surface (voir Annexe 5). En outre, la sélection d'un seul type de terminaison surfacique permet de ne sélectionner qu'une seule séquence d'empilement du film à déposer. Ceci est important pour la croissance de matériaux perovskite par exemple (donc pour des matériaux tels que BiFeO₃ par exemple).

Figure 3.2.1: a) schéma de deux mailles de SrTiO₃ : empilement de plans (001) SrO et (001) TiO₂; b) surface (001) STO après un recuit d'1H à 900°C. Elle est constituée de terrasses et de marches désordonnées, de hauteurs de 0,2 nm ou 0,4 nm.



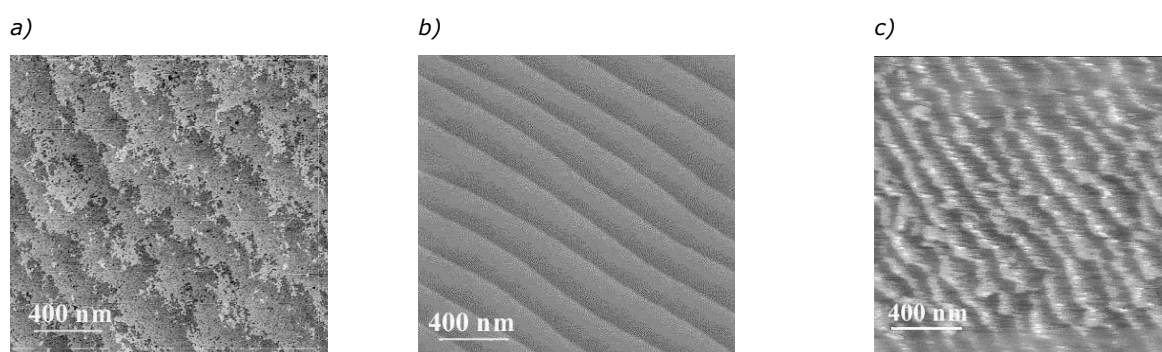
Pour le cas des substrats (001) SrTiO₃, nous avons appliqué une technique de préparation de surface, basée sur les travaux de Kawasaki et al. [KAW1994]. Cette préparation de surface permet l'obtention de surfaces vicinales bien définies avec des terrasses atomiquement planes. Kawasaki et al. [KAW1994] ont montré qu'il était possible de ne dissoudre qu'une seule des

deux couches atomiques de STO (SrO, TiO₂) par gravure chimique avec une solution de pH contrôlé.

L'acide fluorhydrique peut être tamponné par du NH₄F de façon à contrôler son pH. La société Rockwood fournit une solution de BE 30 -1 (BE = Buffered Etch), avec 1,65% de HF et 38,7% de NH₄F (pH de 6,5). L'image AFM de la *Figure 3.2.2-a* montre l'état de surface de STO après une gravure chimique d'une minute dans une solution de BE 30 :1 ; l'image AFM de la *Figure 3.2.2-b* présente l'état de la surface après gravure chimique puis recuit de lissage thermique à 1050°C sous flux d'argon. Les marches sont orientées selon les directions <100> [HAA1997]. Ces surfaces préparées de STO sont très stables. La *Figure 3.2.2-c* montre l'état de surface d'un substrat STO préparé et maintenu à l'air pendant une semaine: les marches atomiques sont endommagées mais toujours présentes. Cette stabilité de la surface préparée des substrats STO autorise leur préparation ex situ, avant le dépôt.

D'autres solutions avec des pH inférieurs, telles que BE 9-1, BE 7-1, sont aussi commercialisées, néanmoins, ces solutions contiennent un pourcentage de HF plus important (>5%) et la gravure de SrTiO₃ par ces solutions endommage les marches atomiques.

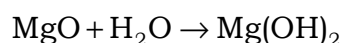
Figure 3.2.2 : a) image AFM de la surface de (001) STO post traitement chimique (1min dans BE 30 :1) ; b) image AFM de la surface de (001) STO après traitement chimique d'une minute dans du BE 30 :1 et recuit d'1H à 1050°C sous flux d'Argon ; c) image AFM de la surface d'un substrat STO après une semaine à l'air.



3.2.2 L'oxyde de magnésium - MgO

C'est un oxyde de structure cubique à faces centrées (CFC), formé d'un arrangement d'ions Mg²⁺ et O²⁻. Son paramètre de maille est de 0,4210 nm. Il présente donc un désaccord de maille de 0,35% avec une demi maille Fe₃O₄ et un désaccord de maille de 0,8% avec une demi maille de γ-Fe₂O₃.

Les énergies de surfaces de MgO calculées sont égales selon les différents auteurs à 1,17 J.m⁻² [GON1994] ou 1,25 [DEL1995] pour les plans (100). MgO est un isolant. Il est très sensible à l'eau et doit être stocké sous atmosphère inerte pour prévenir la formation de brucite Mg(OH)₂ en surface [DUR1994, FRA1997] selon la réaction suivante :



Formation de la brucite

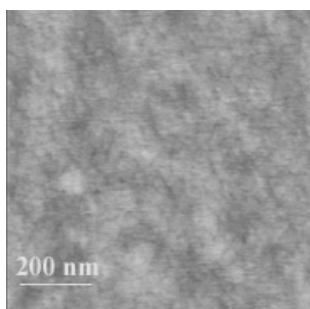
L'état physico-chimique de la surface du substrat a un rôle primordial pour la croissance en couches minces. D'une part, la propreté et la qualité cristalline de la surface sont nécessaires à une croissance épitaxiale correcte. D'autre part, les terminaisons surfaciques peuvent avoir un rôle majeur pour le déroulement de la croissance. Afin d'effectuer les dépôts sur une surface propre, monocristalline et sans défauts, des traitements physico-chimiques de la surface de MgO peuvent permettre d'éliminer la couche de brucite. La littérature témoigne de différents types de préparation des surfaces de MgO mais dans tous les cas, il est mis en évidence que la préparation de surface doit être effectuée in situ, avant le dépôt, pour éviter la formation de brucite à l'air [DUR1990, ROB1998].

Robach et al. [ROB1998] ont développé une préparation basée sur un recuit à 1500-1600°C, à l'atmosphère, pendant plusieurs heures, suivie d'un bombardement ionique Ar⁺ pendant 20 min à 1500°C, afin d'éliminer les impuretés qui ont migré en surface lors du recuit. Comme le traitement plasma Ar⁺ dégrade la microstructure de surface, notamment en introduisant des lacunes, un recuit de 15 min à 700°C, sous une pression partielle d'oxygène de 10⁻⁴ mbar, doit permettre de récupérer la stœchiométrie en surface. De part la complexité de cette procédure, et les températures très élevées requises, ce type de préparation n'a pas été envisagé (le four pour la préparation des échantillons sans remise à l'air est limité à une température de 800°C).

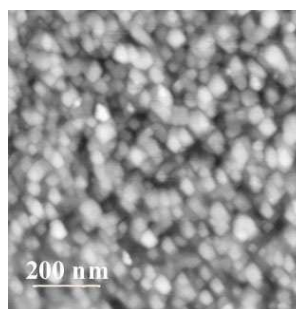
S. S. Perry et P. B. Merrill [PER1997] proposent une méthode plus simple basée sur la gravure de MgO par H₃PO₄ à 14,6 M pendant 30s, puis sur une recristallisation de la surface à 1000°C pendant 2h, sous un flux d'oxygène. Ce recuit de cristallisation est aussi trop élevé pour pouvoir être effectué dans notre réacteur mais on peut imaginer augmenter la durée du recuit pour compenser la différence de température. Nous avons donc testé en ex situ comment réagit la surface de MgO à une telle préparation. La Figure 3.2.3-a est une image AFM de la surface de MgO non traitée ; la Figure 3.2.3-b est une image AFM de la surface de MgO post-traitement H₃PO₄ et après un recuit de 2h à 1000°C, sous flux de 5% d'O₂. La surface n'a pas été lissée lors du recuit à 1000°C mais s'est réorganisée sous forme d'îlots de 30-40 nm de hauteur. Des recuits de différentes durées, avec plus ou moins d'oxygène ont été testés sans succès. On observe systématiquement la formation d'îlots en surface, au lieu d'un lissage. Cette forte rugosité n'est pas souhaitable pour induire une croissance bidimensionnelle. En conséquence, nous avons choisi de ne pas préparer les substrats MgO avant les dépôts. Ils ont par contre été conservés sous atmosphère inerte, de façon à prévenir au maximum la formation d'une couche de brucite.

Figure 3.2.3 : a) image AFM de la surface d'un substrat (001) MgO vierge (rugosité rms ~ 0,1 nm) ; b) après une gravure chimique H₃PO₄ puis un recuit en atmosphère inerte à 1000°C (rms ~ 3,5 nm).

a)



b)

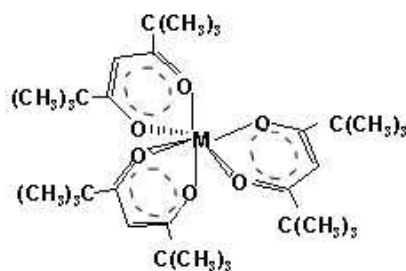


3.3 Précurseur organométallique du Fer

Il existe une grande variété de précurseurs organométalliques, chacun présentant des propriétés physico-chimiques particulières. Nous avons vu dans le chapitre II, que le dépôt chimique en phase vapeur à base de précurseurs organométalliques (que nous notons MOCVD pour Metal Organic Chemical Vapor Deposition) a initialement été développé pour la croissance de semi-conducteurs III-V, type AsGa. Les précurseurs organométalliques (OM) d'alors étaient de type triméthyl-, triéthyl-, hydrures et halogénures. Le caractère toxique et explosif des hydrures et des halogénures a motivé le développement de nouveaux précurseurs OM, tels que $C_4H_9AsH_2$, $C_4H_9PH_2$ ou $C_4H_9Sb(CH_3)_2$, où un des trois groupements organiques est un butyl- [STR1993]. Le procédé MOCVD s'est depuis diversifié et il est maintenant utilisé pour la croissance de certains métaux pour les interconnexions, ou pour les dépôts d'oxydes fonctionnels. La chimie des précurseurs OM s'est adaptée à cette diversification et il existe une grande variété de composés. Plus particulièrement, pour la croissance de composés oxydes, les précurseurs les plus utilisés sont listés ci-dessous :

- Les précurseurs alkoxydes, de formule $M(OR)_n$, où M est un métal et R un groupement alkyl C_nH_{2n+1} type groupement methyl ou phényl.
- Les précurseurs β -dicétonates, qui peuvent être $R(COCH_2CO)R'$ où R et R' = 2,4- pentane- dionato (acac) ou 1,1,1,-trifluoro-2,4-pentanedionato (tfac), ou 1,1,1,5,5,5,- hexafluoro-2,4-pentanedionato (hfac) ou 2,2,6,6,-tetraméthyl-3,5-heptanedionato- (tmhd) (voir la Figure 3.3.1 qui représente la molécule de tris (2,2,6,6,-tetraméthyl-3,5-heptanedionato) de métal M).
- Les précurseurs alkylamides, de formule $M(NR_2)_n$
- Les précurseurs de type alkyls, de formule $M(R)_n$

Figure 3.3.1 : Représentation de la molécule $M(tmhd)_3$ (M est un atome métallique).

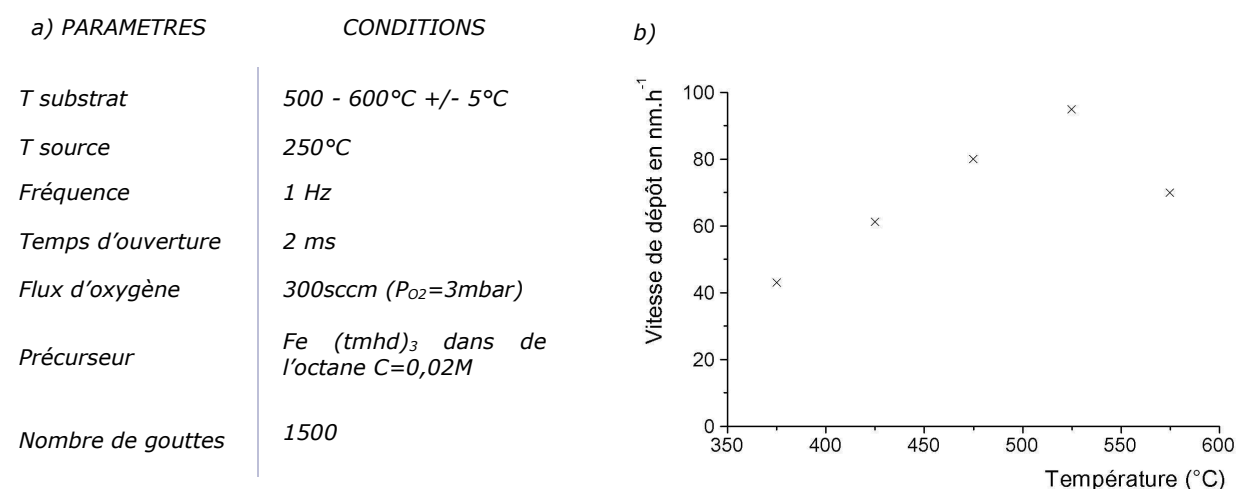


Les propriétés physiques des précurseurs OM conditionnent le bon déroulement de la croissance. Ils doivent avoir une volatilité suffisante pour un transport en phase vapeur convenable, et doivent permettre le dépôt de matériaux très purs. Ils doivent pouvoir être vaporisés à des températures inférieures à 300°C. Selon les applications visées, il peut être nécessaire de déposer à une température restreinte et leur température de décomposition doit alors être relativement basse. La stabilité thermique des précurseurs doit être suffisante pour éviter sa décomposition thermique au cours du transport en phase gazeuse et éviter des

réactions chimiques non contrôlées. Les précurseurs β -dicétonates sont peu réactifs en présence d'air ou d'humidité, sauf pour certaines molécules et notamment celles dont le métal est un atome de Ba, Sr, Ca ou encore Bi. Les composés alkoxydes permettent de déposer des films à relativement basses températures (300-500°C), mais ils sont souvent très sensibles à l'humidité, d'où des difficultés de stockage. Les β -dikétonates et les alkoxydes présentent généralement de basses pressions de vapeur (<1 mbar), et nécessitent en conséquence une température d'évaporation supérieure à 100°C. Les alkylamides sont très sensibles à l'air mais elles permettent des dépôts à relativement basses températures (400-600°C). Les précurseurs de type alkyls sont relativement peu utilisés car ils sont très souvent instables ou volatiles [JON2003].

Pour le dépôt d'oxydes de fer, nous avons choisi d'utiliser le précurseur $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ (1,1,6,6-tetraméthyl-3,5-heptandionate de fer). Le schéma de la Figure 3.3.1 présente la molécule $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ (voir page précédente). C'est un précurseur qui est utilisé de façon classique pour la MOCVD à injection liquide de composés à base de fer [LAI1998, LAN1998, BRI2002, KAM2004]. Il est vaporisé pour une température comprise entre 190°C et 260°C [LAN1998]. L'efficacité de la décomposition de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ peut être évaluée par la vitesse de dépôt de Fe_2O_3 . Afin d'évaluer la température optimale pour la décomposition de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, nous avons réalisé des dépôts sur substrat silicium, pour des températures de dépôt comprises entre 400°C et 600°C. La Figure 3.3.2-b correspond aux vitesses de croissance de Fe_2O_3 en fonction de la température (pour les paramètres de dépôt donnés dans le tableau de la Figure 3.3.2-a). On constate que la vitesse de dépôt augmente avec la température du substrat pour $375^\circ\text{C} < T < 525^\circ\text{C}$. Au dessus de 525°C, la vitesse de dépôt diminue, signe que le précurseur se décompose et réagit en phase gazeuse. Ces résultats diffèrent des résultats de P. A. Lane et al. [LAN1998] qui trouvent un optimum de la décomposition de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ autour de 450°C ; cela peut être lié à des différences de calibration de la température de dépôt ainsi qu'à une différence des conditions expérimentales (flux, géométrie du réacteur). Dans notre réacteur, la décomposition est optimale autour de 525°C : la vitesse de croissance est alors de 0,025 nm / injection.

Figure 3.3.2 : a) paramètres des dépôts effectués afin d'évaluer l'efficacité de la décomposition de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$; b) vitesse de dépôt en $\text{nm}\cdot\text{hr}^{-1}$ de Fe_2O_3 sur silicium en fonction de la température de dépôt ; les épaisseurs sur substrat silicium ont été déterminées par ellipsométrie optique.



3.4 Influence de la pression partielle d’oxygène

Dans cette partie, nous présentons donc une étude de l’impact du flux d’oxygène pendant le dépôt. Nous verrons dans un premier temps comment la structure cristalline est modifiée par la pression partielle en oxygène. Nous étudions ensuite par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) l’état de valence du cation fer et la contamination en carbone dans le film. Enfin, nous présentons l’évolution de la morphologie des films.

3.4.1 Etude de l’impact de l’oxygène sur la structure

Pour déterminer les conditions de passage entre la phase réduite Fe₃O₄ et la phase oxydée Fe₂O₃, différents dépôts ont été réalisés dans des conditions d’oxydation variables. La température de dépôt a été fixée à 525°C de façon à avoir une vitesse de croissance élevée. La fréquence d’injection est fixée à 1Hz et la pression totale a été maintenue constante et égale à 6,5 mbar. A flux total constant (Q_{tot}= 600 sccm), nous avons fait varier les flux d’oxygène et d’argon. Les paramètres de dépôt fixés sont donnés dans le Tableau 4, et les différentes pressions partielles en oxygène sont récapitulées dans le Tableau 5.

Tableau 4 : Paramètres de dépôt pour la croissance de films d’oxyde de fer avec différentes pressions partielles en oxygène.

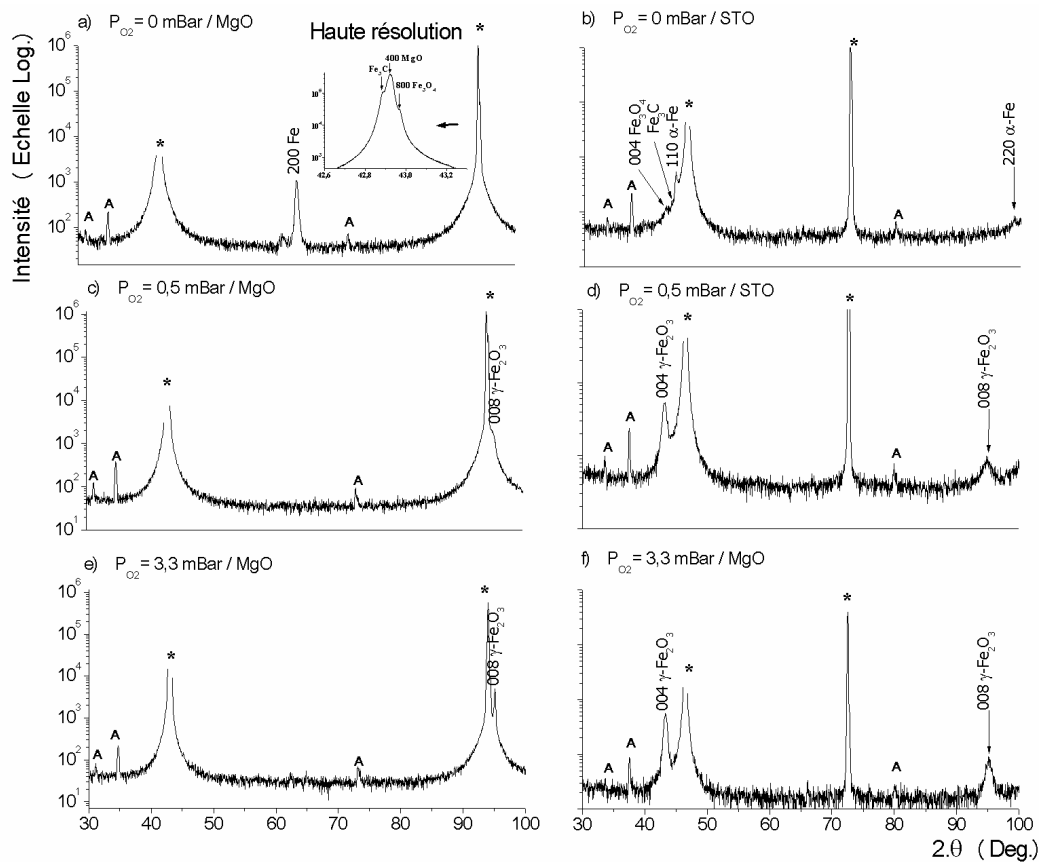
Tableau 5 : Conditions de pressions pour les différents dépôts

PARAMETRES	CONDITIONS	VARIABLES	CONDITIONS																	
T substrat	500°C +/- 5°C	Q Ar (sccm)	600	550	500	400	300	200	100	0										
T source	250°C	QO ₂ (sccm)	0	50	100	200	300	400	500	600										
Fréquence	1 Hz	P _{O₂} mbar	0	0,5	1,0	2,1	3,3	4,3	5,3	6,5										
Temps d’ouverture	2 ms	P totale	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5										
précurseur	Fe (tmhd) ₃ C=0,02M	mbar																		

La Figure 3.4.1 correspond aux spectres $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X pour les films déposés sur MgO et sur SrTiO₃, pour différentes pressions partielles en oxygène durant les dépôts (les spectres obtenus pour les pressions comprises entre P_{O₂} = 2,1 mbar et P_{O₂} = 5,3 mbar, non présentés ici, sont semblables au spectre à P_{O₂}=0,5 mbar). Nous avons indexé les pics en tenant compte des valeurs angulaire de diffraction présentées dans les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). Il faut cependant tenir compte du fait que l’indexation de films minces hétéroépitaxiés n’est pas quelque chose de trivial. D’une part, comme les films sont texturés, il y a peu de pics de diffraction, et la détermination d’une phase se fait sur un ou deux pics seulement. D’autre part, les films en épitaxie peuvent être contraints, ce qui entraîne alors un décalage angulaire des pics : dans la configuration de

diffraction utilisée pour la mesure des spectres $\theta/2\theta$, les plans de diffraction sont orientés perpendiculairement à l'axe $[001]^*$ du substrat, et en conséquence, les pics de diffractions correspondent aux réflexions du faisceau X par les plans parallèles au plan du substrat, soit dans notre cas par les plans $\{00l\}$. Comme les structures cristallines de Fe_3O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont très proches, pour un film relaxé texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$, on attend les pics $004_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ à $2\theta = 43,284^\circ$ et $008_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ à $2\theta = 94,522^\circ$ et les pics $004_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ à $2\theta = 43,089^\circ$ et $008_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ à $2\theta = 94,428^\circ$. Sur STO, un film suffisamment fin de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est soumis à une contrainte biaxiale compressive dans le plan du film ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/2=0,4195 \text{ nm} > a_{\text{STO}}=0,3905$). L'adaptation à la maille de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à STO entraîne alors une diminution des paramètres cristallins dans le plan du film. Hors du plan, les paramètres cristallins augmentent, pour une conservation du volume global de la maille cubique. Pour un film contraint, les pics 004 et 008 sont donc décalés vers les grands d_{hkl} , donc vers les petits angles. Il est ainsi facile d'attribuer un pic de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à la phase Fe_3O_4 . Sur MgO, un film suffisamment fin de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est soumis à une contrainte biaxiale en tension dans le plan. Pour un film contraint, les pics 004 et 008 sont donc décalés vers les petits d_{hkl} , donc vers les grands angles. On peut ainsi attribuer un pic de Fe_3O_4 à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Figure 3.4.1 : spectres $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X : a) sur (001) MgO, sans oxygène (croissance de la phase Fe_3O_4 et de carbure de fer) ; b) sur (001) STO sans oxygène (croissance d'un carbure de fer) ; c) sur (001) MgO, $P_{\text{O}_2}=0,5 \text{ mbar}$ (croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturé $\langle 001 \rangle$) ; d) sur (001) STO, $P_{\text{O}_2}=0,5 \text{ mbar}$ (croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturé $\langle 001 \rangle$) ; les pics des substrats sont indiqués *, et les artefacts du diffractomètre A.



* On considère que l'axe $[001]$ est perpendiculaire au plan du substrat.

Les diagrammes de diffraction de la Figure 3.4.1 conduisent aux conclusions suivantes :

Pour $P_{O_2}=0$ mbar, sur (001) MgO, le profil de diffraction des rayons X en haute résolution indique qu'il y a croissance de la phase Fe_3O_4 texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$ et de fer α texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$ (voir sur la Figure 3.4.1-a). Sur (001) STO, on détecte la présence d'un pic à $43,04^\circ$ qui peut correspondre à la phase Fe_3O_4 ($2\theta_{004}=43,089^\circ$). On distingue aussi la présence de la phase Fe_3C . Sur (001) STO, comme sur (001) MgO, il y a aussi croissance de la phase α -Fe mais texturée dans la direction $\langle 110 \rangle$ (Voir sur la Figure 3.4.1-b).

A partir de $P_{O_2}=0,5$ mbar et jusqu'à $P_{O_2}=5,3$ mbar, les spectres de diffraction témoignent de la croissance de γ - Fe_2O_3 texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$ (voir sur la Figure 3.4.1-c et -d pour $P_{O_2}=0,5$ mbar, -e et -f pour $P_{O_2}=3,3$ mbar), sur substrats (001) MgO et (001) $SrTiO_3$.

A $P_{O_2}=6,5$ mbar (spectre non présenté), soit en l'absence de flux d'argon, le film n'est pas cristallin. Cet effet n'est vraisemblablement pas lié directement à la forte quantité d'oxygène, mais plutôt au fait que sans argon, le transport des vapeurs n'est pas satisfaisant (dans le cas présent, $P_{O_2} = 6,5$ mbar correspond à un flux de 600 sccm d'oxygène et de 0 sccm d'argon). En effet, lorsque les gouttelettes de précurseurs sont injectées et vaporisées dans la première zone de la source, c'est le flux d'argon qui les transporte alors jusqu'à la seconde et la troisième zone. L'oxygène n'est introduit qu'en fin de parcours, dans la troisième zone (voir chapitre II).

Nous avons évalué quelle est l'orientation cristalline des films de γ - Fe_2O_3 dans le plan du film en effectuant des mesures de diffraction X en mode φ -scan. La Figure 3.4.2 présente les résultats obtenus pour un film de γ - Fe_2O_3 déposé sur substrat (001) MgO ($P_{O_2}=3,3$ mbar et épaisseur $e \sim 10$ -15 nm). La largeur à mi-hauteur est caractéristique entre autres de la qualité cristalline du film (elle dépend aussi des contraintes internes, et du diffractomètre lui-même). On mesure pour le substrat $FWHM=0,63^\circ$ et pour le film $FWHM=2,9^\circ$ (Full Width at High Maximum). L'alignement des pics de diffraction du film avec les pics de diffraction du substrat, ainsi que les faibles valeurs de FWHM sont caractéristiques d'une croissance cube sur cube.

La Figure 3.4.3 présente les résultats pour un film de γ - Fe_2O_3 déposé sur substrat (001) STO ($P_{O_2}=3,3$ mbar et épaisseur $e \sim 30$ -35 nm). Les φ -scans ont été effectués sur les plans $\{311\}$ car on ne sépare pas suffisamment en θ les plans $\{hk0\}$ de STO des plans $\{2h2k0\}$ de γ - Fe_2O_3 ($2\theta_{110}=32,424^\circ$ et $2\theta_{220}=30,241^\circ$). Les largeurs à mi-hauteur des pics sont supérieures aux valeurs obtenues pour le film de γ - Fe_2O_3 déposé sur substrat MgO ($FWHM=9,1^\circ$). Cela indique soit que la qualité cristalline du film de γ - Fe_2O_3 sur STO est inférieure à celle du film sur MgO, soit que l'orientation dans le plan est moins bonne. Cela est vraisemblablement lié au fait que le désaccord de maille entre γ - Fe_2O_3 et STO est largement supérieur au désaccord avec MgO.

Sur substrat MgO, les mesures de diffraction en mode ϕ -scan montrent donc que le film est bien orienté dans le plan. Afin de confirmer la qualité de l'orientation des films de γ - Fe_2O_3 sur MgO, nous avons effectué des figures de pôle pour les pôles 311, 220 et 111. Les figures de pôles sont présentées sur la Figure 3.4.4. Ces mesures confirment que l'orientation dans le plan du film est proche de celle d'un monocristal de γ - Fe_2O_3 .

Figure 3.4.2: Diagrammes de diffraction φ -scan pour un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur (001) MgO a) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {220} de MgO ; b) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {220} de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

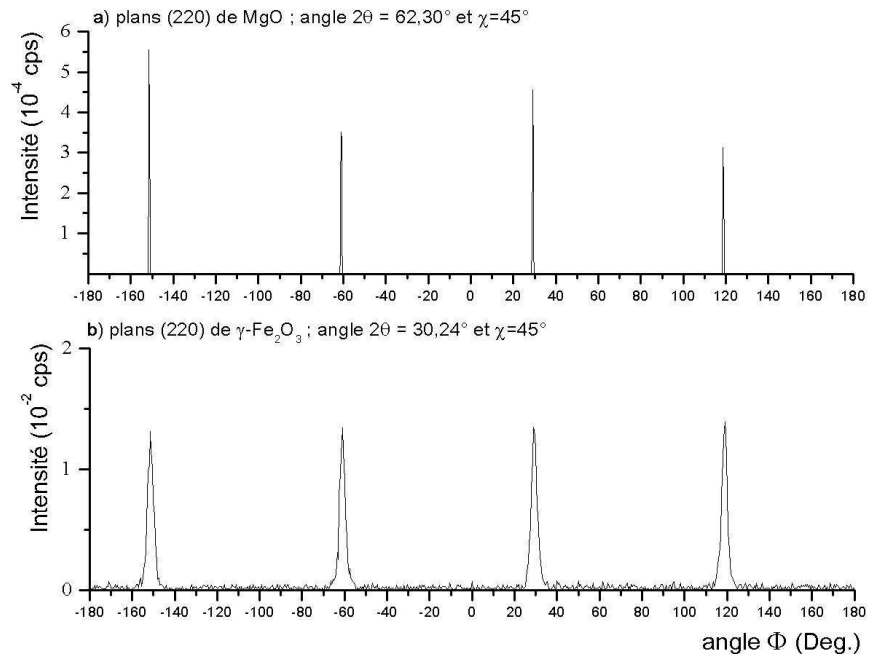


Figure 3.4.3: Diagrammes de diffraction φ -scan pour un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur (001) STO a) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {311} de STO ; b) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {311} de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

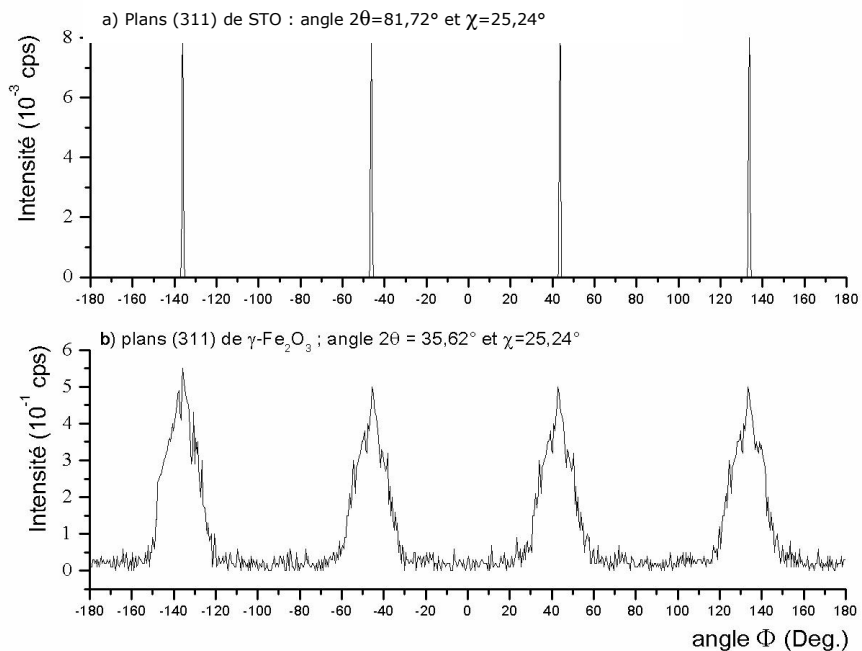
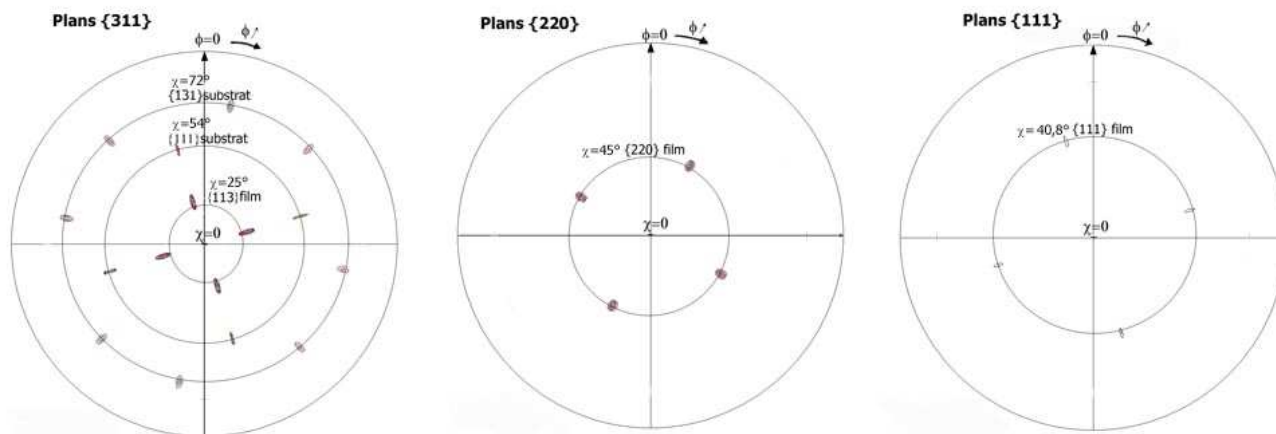


Figure 3.4.4: figure de pôles pour la diffraction des plans $\{311\}$, des plans $\{220\}$ et des plans $\{111\}$. Pour la figure de pôle autour des plans $\{311\}$, la présence des tâches à $\chi=54^\circ$ est lié aux plans $\{111\}$ du substrat, qui diffractent pour des conditions $2\theta=36,9^\circ$, proches des conditions de diffraction pour les plans $\{311\}$ de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta=35,5^\circ$).



3.4.2 Etude de la morphologie des films

Nous avons vu que la pression partielle en oxygène influence la nature des phases formées. En outre, les analyses de la texture des films de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont montré des différences entre les films déposés sur substrat MgO (faible f) et sur substrat STO (f plus important).

On rappelle que la différence de paramètre de maille entre a_{MgO} et $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/2$ mène à un facteur $f \sim 0,35 \%$, entre a_{MgO} et $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}/2$, le désaccord de maille est $f \sim 0,8 \%$. La différence de paramètre de maille entre a_{STO} et $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/2$ mène à un facteur $f \sim 7,4 \%$ et entre a_{STO} et $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}/2$, à un facteur $f \sim 6,9 \%$. La Figure 3.4.5 présente les photos AFM des films d'oxyde de fer déposés sur STO et MgO à $P_{\text{O}_2}=0$ mbar, $P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar, $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar.

Nous étudions dans ce paragraphe, par microscopie à force atomique (AFM), comment ce paramètre influence la morphologie des films.

Sur STO

Sans oxygène durant le dépôt, sur substrat STO, les analyses de diffraction X ont montré qu'il y avait croissance de fer pur, de Fe_3C et simultanément de la phase Fe_3O_4 . Sur l'image AFM correspondante (Figure 3.4.5-a), on détecte la présence de deux familles de nanostructures : des îlots de 15-20 nm et des structures non sphériques, de taille comprise entre 30 et 50 nm. Lorsque l'on ajoute un peu d'oxygène pendant le dépôt, nous avons vu par spectroscopie XPS que le taux de carbone chute brutalement et qu'il y a croissance d'une phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ partiellement oxydée. De façon consistante, l'ajout d'une faible fraction d'oxygène modifie aussi fortement la morphologie du film (Figure 3.4.5-b). Il y a disparition des petits îlots sphériques, et croissance de grains d'une taille de l'ordre de 100 nm. Enfin, pour une pression partielle d'oxygène de 3,3 mbar (ce qui correspond à la croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stœchiométrique), il y a aussi croissance de grains ; qui ressemblent aux grains observés à $P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar (Figure 3.4.5-c).

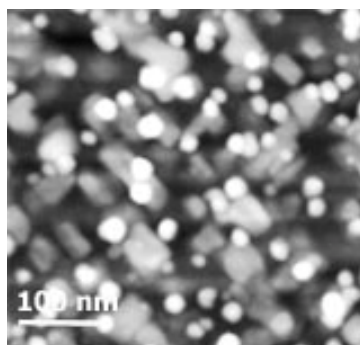
Lorsque l'on ajoute de l'oxygène pendant le dépôt, la morphologie de croissance change de façon nette. Parallèlement, on passe d'une croissance $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ à la croissance d'une phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La forte rugosité des films semble indiquer un mode de croissance tridimensionnel, ce qui est cohérent avec les valeurs de désaccord de maille. Nous avons vu dans le § 3.4.1 que les films de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur STO sont texturés selon l'axe c et dans le plan. Il semble que l'orientation des grains sur la Figure 3.4.5-c soit liée à l'orientation cristalline du film dans le plan.

Sur MgO

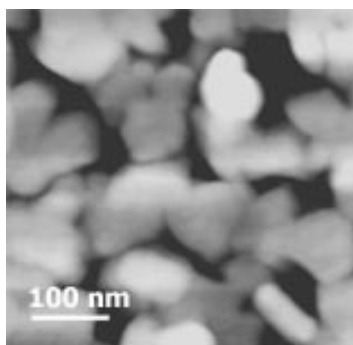
La première constatation est que la morphologie des films sur MgO est très différente de la morphologie des films sur STO, sauf pour le film déposé sans oxygène (Figure 3.4.5-e et f). Pour $P_{\text{O}_2}=0,5$ et 3,3 mbar, les films ont des valeurs de rugosité bien plus faible que les films sur STO dans les mêmes conditions. Cela peut être caractéristique d'un mode de croissance bidimensionnel. Par contre, sans oxygène (Figure 3.4.5-d), on distingue comme sur STO, des îlots de 15-20 nm. Il est possible que ces îlots correspondent à du fer pur (ou fer pur + Fe_3C), car les paramètres de maille ne coïncident ni avec MgO, ni avec STO.

Figure 3.4.5 : Images AFM de la morphologie des films d'oxydes de fer, sur substrats STO ou MgO, pour différentes pressions partielles d'oxygène (conditions fixes : 1500 gouttes injectées, $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, 0,02M, $P_T=6,5$ mbar, $T=500^\circ\text{C}$, $f=1\text{Hz}$) ; a) $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ sur STO ($P_{\text{O}_2}=0$ mbar), b) $\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_x$ sur STO ($P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar), c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur STO ($P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar) ; d) $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ sur MgO ($P_{\text{O}_2}=0$ mbar), e) $\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_x$ sur MgO ($P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar), f) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur MgO ($P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar).

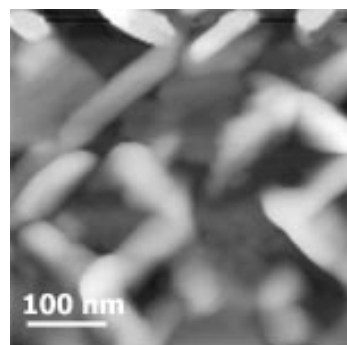
a) $P_{\text{O}_2}=0$ mbar; RMS=2,96 nm



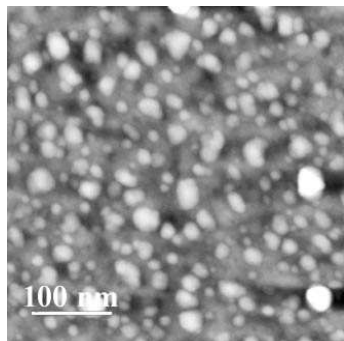
b) $P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar; RMS=5,11 nm



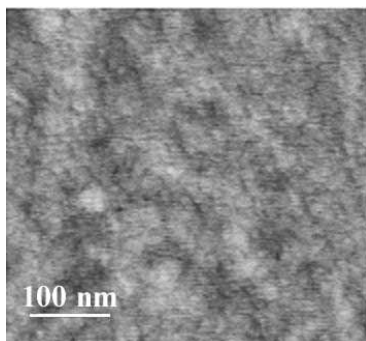
c) $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar; RMS=13,7 nm



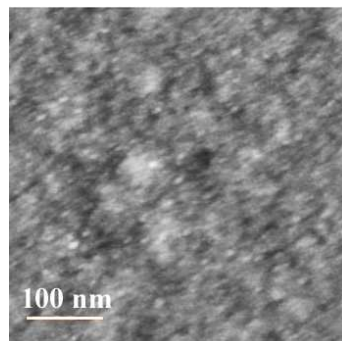
d) $P_{\text{O}_2}=0$ mbar; RMS=1,69 nm



e) $P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar ; RMS=0,131 nm



f) $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar; RMS=0,142 nm



Les analyses de la texture des films, présentées dans le § 3.4.1, ont montré que sur MgO comme sur STO, les films sont fortement texturés selon l'axe c et dans le plan (a, b). Cependant, l'orientation cristalline dans le plan semble bien meilleure pour les films déposés

sur MgO. Les faibles rugosités des films de γ -Fe₂O₃ sur MgO indiquent que la croissance semble se faire de façon bidimensionnelle et nous pensons donc que sur MgO, le film est épitaxié. Les fortes rugosités des films de γ -Fe₂O₃ sur STO, ajoutées aux FWHM élevées des φ -scans effectués sur ces films indiquent que les films ne sont pas en épitaxie (même s'ils sont fortement texturé selon l'axe c et dans le plan du film). Ces conclusions coïncident avec les valeurs de désaccord de maille (f-7% avec STO et f-0,8% avec MgO).

3.4.3 Etude XPS de la composition des films en fonction du taux d'oxygène

Afin de compléter les analyses précédentes, et d'accéder à la composition des films, nous avons effectué des mesures par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Les décalages en énergie de liaison des pics XPS, ainsi que la signature du spectre du niveau de cœur Fe2p sont caractéristiques de l'état de valence du cation fer. Comme les états d'oxydation des deux phases Fe₃O₄ et Fe₂O₃ sont différents, on peut ainsi différencier chaque phase. Nous verrons aussi quel est l'impact de l'oxygène sur ce taux de carbone.

Etats d'oxydation du cation fer – état de l'art XPS

On rappelle que la phase Fe₃O₄ présente une valence mixte Fe(II)/Fe(III), alors que la phase γ -Fe₂O₃ ne contient que des ions Fe(III). Les contributions des ions Fe(II) et Fe(III) sont très proches mais constituées de pics distincts. L'intérêt de cette étude est d'évaluer l'impact précis de la pression partielle en oxygène sur l'oxydation du film d'oxyde de fer et aussi de présenter une technique de déconvolution des différentes contributions Fe(II) / Fe(III).

Le spectre XPS Fe2p du fer pur est constitué de 2 pics. A 707 eV +/- 0,1 eV, il y a un pic Fe 2p_{3/2} et à 720 eV +/- 0,1 eV, il y a un pic Fe2p_{1/2} qui présente un couplage spin-orbite avec le pic Fe 2p_{3/2} [HAN1992].

La littérature fait état de différentes études XPS sur les phases d'oxyde de fer, et notamment sur le niveau de cœur Fe 2p. La Figure 3.4.6 présente les différents spectres XPS Fe2p reportés dans la littérature, pour les ions Fe(III) (phase Fe₂O₃), les ions Fe(II) et un mixte des ions Fe(II) et Fe(III) (phase Fe₃O₄). Les spectres effectués sur des oxydes de fer Fe₂O₃ correspondent à la signature des ions Fe(III) ; ils sont constitués des pics principaux Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2}, chacun accompagné de pics satellites dits de shake-up*. Nous donnons les principales références dans le Tableau 6. La signature des ions Fe(II) a été déduite des spectres effectués sur les oxydes FeO ou sur les oxydes Fe₃O₄, par déconvolution de la contribution de Fe(III) et de Fe(II). Nous donnons les valeurs expérimentales de la littérature dans le Tableau 7.

* Les pics satellites de shake-up sont caractéristiques des éléments de transition avec des niveaux d inoccupés; si un niveau inoccupé se trouve à une énergie suffisamment basse et proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé, un électron occupant ces orbitales peut être excité et envoyé sur ce niveau inoccupé.

Figure 3.4.6 : spectres XPS Fe2p pour les cations Fe(III), Fe(II) et pour le composé Fe₃O₄

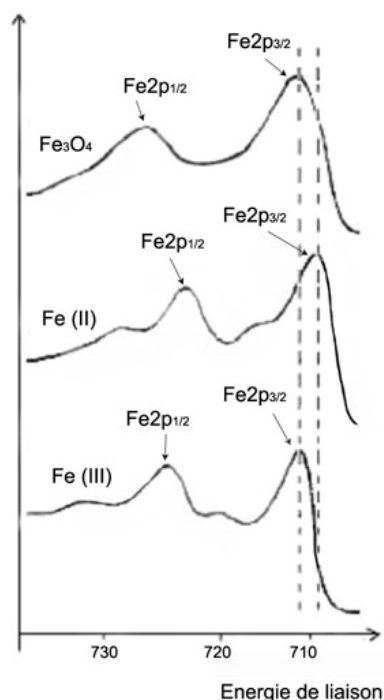


Tableau 6 : Valeurs des énergies de liaison (eV) des pics XPS du niveau de cœur Fe2p pour le cation Fe(III), selon différentes références expérimentales.

RÉFÉRENCE	PIC Fe2p _{3/2}	SATELLITE Fe2p _{3/2}	PIC Fe2p _{1/2}	SATELLITE Fe2p _{1/2}	ΔE ENTRE Fe2p _{1/2} - Fe2p _{3/2}
MILL1983	711,6	718,8	725,1	732,3	13,5
GRA1996	711,2	719,3	724,3	732,4	13,1
FUJ1999	710,6- 711,2	717,8 - 720,4	724- 724,5	731,2- 731,7	13,4
HAN1992	710,9	718,9	724,5	732,5	13,6

Tableau 7: Valeurs des énergies de liaison (eV) des pics XPS du niveau de cœur Fe2p pour la cation Fe(II) selon différentes références expérimentales.

REFERENCE	PIC Fe2p _{3/2}	SATELLITE Fe2p _{3/2}	PIC Fe2p _{1/2}	SATELLITE Fe2p _{1/2}	ΔE ENTRE Fe2p _{1/2} - Fe2p _{3/2}
MIL1983	709,6	715,6	722,9	728,6	13,3
GRA1996	710	716	722,8	729	13
FUJ1998	708,5	715,2	722	728,6	13,5

On note que pour la phase γ -Fe₂O₃, Fuji et al. [FUJ1999] distinguent deux contributions pour le pic Fe(III) : celle des cations Fe(III) en positions octaédriques, de plus basse énergie, et celle des cations Fe(III) en positions tétraédriques (cette différence d'énergie de liaison pour les ions en position octaédrique et tétraédrique est expliquée par les différences des énergies d'hybridation entre le niveau 2p de l'oxygène et le niveau 3d du fer [FUJI1999]). Pour les ions Fe(II), il est plus difficile de mesurer le spectre Fe2p, car ni FeO, ni Fe₃O₄ ne sont constitués de 100% de cations Fe(II). En plus FeO et Fe₃O₄ ne sont thermodynamiquement pas stables à l'air et ils tendent à s'oxyder superficiellement en α -Fe₂O₃ [MIL1983]. Graat et al. [GRA1996] expliquent qu'il est possible de réduire les ions Fe(III) en Fe(II) dans FeO par pulvérisation ionique Ar⁺. De cette façon, ils déduisent que le spectre du niveau de cœur Fe2p de FeO gravé est proche du spectre caractéristique des ions Fe(II). Mills et al. [MIL1983] procèdent de la même manière, sans pour autant affirmer que le spectre de FeO gravé par les ions Ar⁺ correspond au spectre de Fe(II). De manière générale, quand on passe de Fe(III) à Fe(II), le pic Fe2p_{3/2} est décalé d'environ 1 eV vers les basses énergies et les pics satellites sont eux décalés d'environ 2 eV vers les basses énergies. Le spectre de Fe₃O₄ correspond à la superposition des spectres caractéristiques de Fe(II) et de Fe(III), en tenant évidemment compte des quantités relatives de chaque espèce.

Impact de la pression partielle en oxygène sur la valence du cation fer dans les films déposés

Nous avons effectué des mesures XPS sur les films d'oxydes de fer obtenus à $P_{O_2}=0$ mbar, $P_{O_2} = 0,5$ mbar et $P_{O_2} = 1$ mbar, sur substrats MgO et STO. Etant donné que pour $P_{O_2}=0$ mbar, il y a croissance simultanée de fer pur et de Fe_3O_4 , il est particulièrement difficile de déconvoluer les contribution du fer 0 et des ions Fe^{2+}/Fe^{3+} et les spectres ne sont pas présentés ici.

Par ailleurs, seuls les spectres sur STO sont présentés, les conclusions pour les spectres sur MgO étant similaires.

Les paramètres que nous avons fixés pour simuler les différentes contributions des ions Fe(II) et Fe(III) sont présentés dans le Tableau 8. La Figure 3.4.7-a présente le spectre du niveau de cœur Fe2p du fer, pour un film déposé à $P_{O_2}=0,5$ mbar, la Figure 3.4.7-b pour un film déposé à $P_{O_2}=1$ mbar. L'épaisseur des films est supérieure à 7 nm car on ne sonde pas l'interface film/substrat avec l'XPS (Voir Annexe 6).

Tableau 8: Données utilisées pour la déconvolution des spectres du niveau de cœur Fe2p.

Pic	Position +/-0,1eV	FHWM +/- 0,2 eV	Contribution
1	710,0	1	Fe 2p _{3/2} de Fe(II)
2	711,2	2,2	Fe 2p _{3/2} de Fe(III) - sites octaédriques
3	713,2	2,9	Fe 2p _{3/2} de Fe(III) - sites tétraédriques
4	715,2	2,5	Satellite shake up de Fe 2p _{3/2} de Fe(II)
5	719,2	6	Satellite shake up de Fe 2p _{3/2} de Fe(III) - la contribution des ions en sites octaédrique et tétraédriques est prise en compte par la grande largeur à mi-hauteur

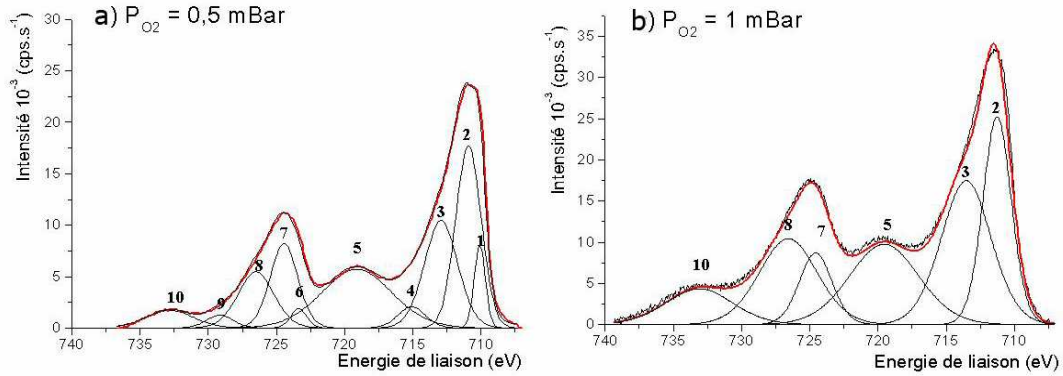
On observe qu'indépendamment du substrat, les simulations des spectres XPS Fe2p montrent une modification de l'état de valence des films, selon que le dépôt est effectué à $P_{O_2}=0,5$ mbar ou 1 mbar. Pour une faible pression partielle d'oxygène ($P_{O_2}=0,5$ mbar), il est toujours nécessaire d'utiliser la contribution des cations Fe(II) pour une déconvolution correcte du signal. Pour $P_{O_2}=1$ mbar, le film est complètement oxydé, car il n'est plus nécessaire d'utiliser la composante Fe(II) pour une déconvolution correcte du spectre Fe2p.

Pour compléter les analyses XPS des électrons de cœur, le niveau de valence du fer a été étudié. Les analyses XPS du niveau de valence du fer pour des films obtenus à $P_{O_2}=0$ mbar, $P_{O_2}=0,5$ mbar et $P_{O_2}=1$ mbar sont présentées sur la Figure 3.4.8.

Les spectres des bandes de valence sont liés à l'émission de photons suite à l'excitation des électrons (faiblement liés) de valence et de conduction. La signature spectrale de valence est donc liée aux électrons délocalisés. Sur substrat SrTiO₃ et sur substrat MgO, la signature obtenue à $P_{O_2} = 0$ mbar correspond à la signature de la phase Fe_3O_4 [HAN1992, voir les spectres de référence présentés en Annexe 7]. A $P_{O_2} = 0,5$ mbar (Figure 3.4.8-c et -d), l'apparition d'un épaulement autours de 4 eV et de 14 eV se rapproche de la signature caractéristique de la phase Fe_2O_3 . Les spectres du niveau de valence pour les films déposés à

$P_{O_2} = 1$ mbar (Figure 3.4.8-e et -f), sont semblables aux spectres obtenus pour $P_{O_2} = 0,5$ mbar, soit une signature correspondant à la phase oxydée Fe_2O_3 .

Figure 3.4.7 : spectres XPS Fe2p pour des dépôts Fe-O effectués sur substrat (001) STO : a) pour un film d'oxyde de fer déposé à $P_{O_2} = 0,5$ mbar (épaisseur > 7nm); b) pour un film d'oxyde de fer déposé à $P_{O_2} = 1$ mbar (épaisseur > 7nm)

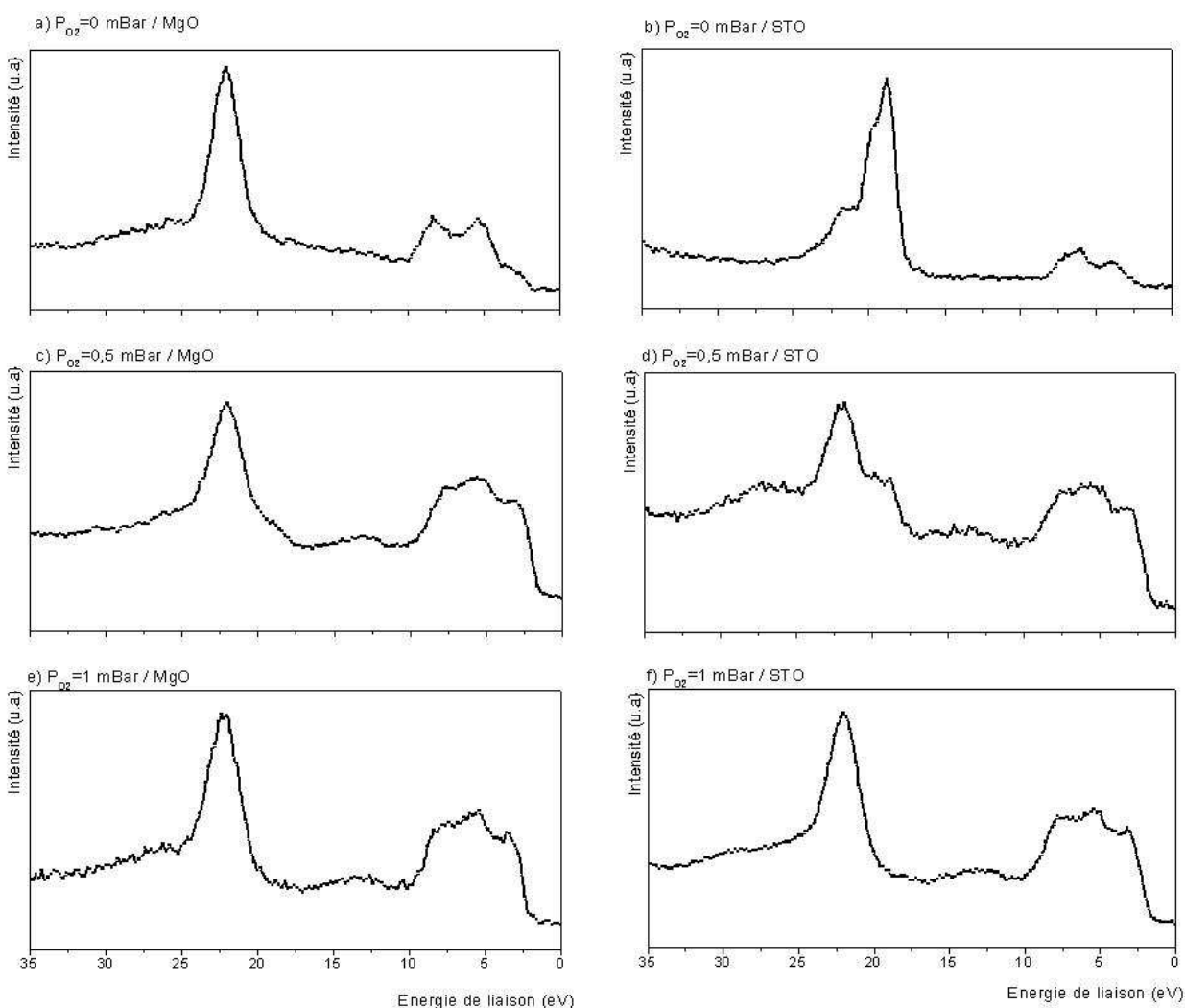


Correspondances des pics

- | | | | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------|---|--------------------------|
| 1 : Fe(II) $2p_{3/2}$ | 3 : Fe(III) $2p_{3/2}$
tétraédriques | 5 : Fe(III)
shake-up | 7 : Fe(III) $2p_{1/2}$
octaédriques | 9 : Fe(II)
shake-up |
| 2 : Fe(II) $2p_{3/2}$
octaédriques | 4 : Fe(II)
shake-up | 6 : Fe(II) $2p_{1/2}$ | 8 : Fe(III) $2p_{1/2}$
tétraédriques | 10 : Fe(III)
shake-up |

Les études XPS des bandes de valence et du niveau de cœur apparaissent complémentaires pour caractériser l'état d'oxydation des films. On déduit des spectres de valence que pour $P_{O_2} = 0,5$ mbar, le film ne correspond plus à la phase Fe_3O_4 (la signature des électrons délocalisés est proche de celle du composé Fe_2O_3). Par contre, le spectre du niveau de cœur montre que cette phase ne correspond néanmoins pas à la phase Fe_2O_3 stœchiométrique, mais à un composé de valence intermédiaire entre Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . Ce n'est que pour une pression partielle d'oxygène $P_{O_2} = 1$ mbar que le film est totalement oxydé. Ainsi, même si les analyses de diffraction des rayons X indiquent l'obtention de la phase γ - Fe_2O_3 pour une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar, les analyses XPS soulignent que dans ces conditions, le film présente encore une valence mixte d'ions Fe(II)/ Fe(III).

Figure 3.4.8 : spectres XPS des bandes de valence effectués sur les films Fe-O déposés à différentes pressions partielles en oxygène, et sur substrat STO ou MgO.



Taux de carbone

Les analyses XPS ont aussi permis de remonter au taux de carbone dans le film, et notamment à l'impact de l'oxygène sur cette contamination.

Le spectre de niveau de cœur C1s est décomposé en 5 composantes, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 10. Les composantes 3, 4 et 5 sont attribuées à la contamination de surface par des hydrocarbures, soit à des liaisons de type C-H, C-C et C=O. Les liaisons de type carbures (pollution en carbone dans le film) ont des énergies inférieures et sont attribuées aux pics 1 et 2 [HAN1992]. Les estimations du taux de carbone dans le film présentées ci-dessous tiennent compte de liaisons de type carbures. Avec ce type d'estimation du taux de carbone dans le film, on néglige donc les éventuelles liaisons C=O, C-C et C-H du film et la contamination en carbone dans le film peut en conséquence être sous estimée.

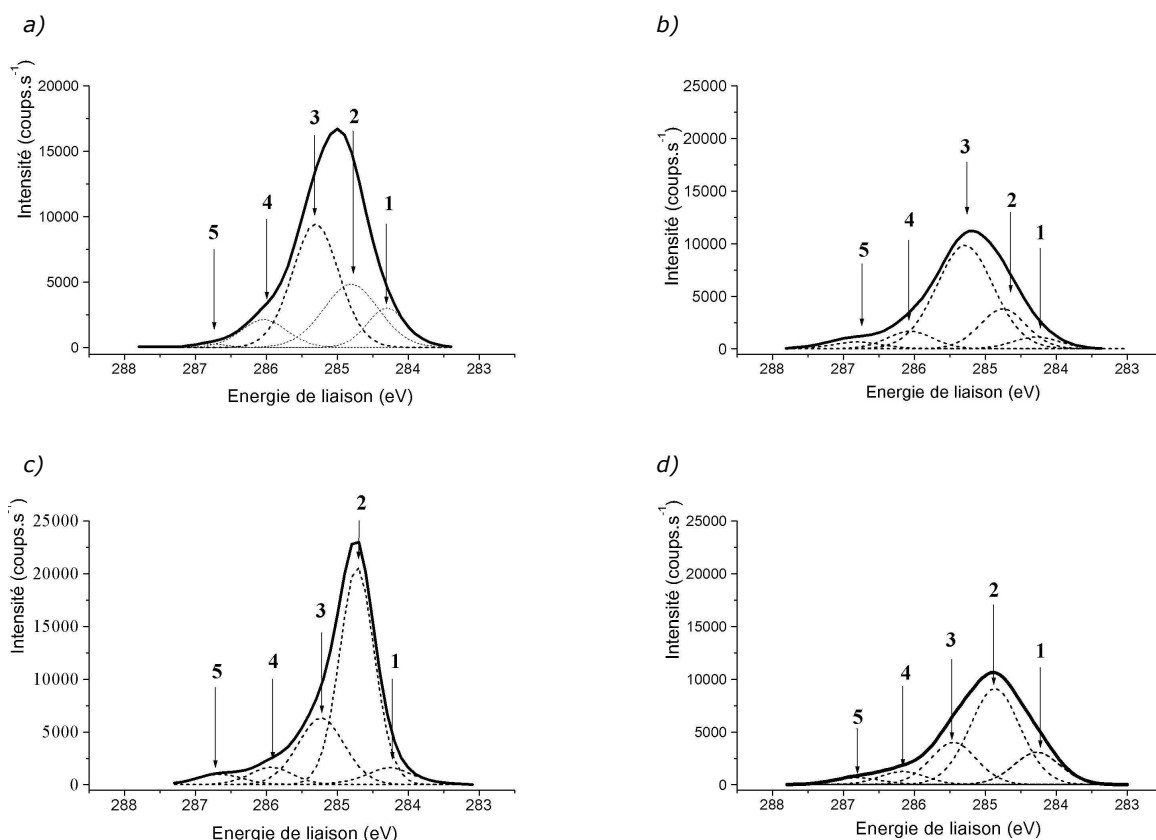
Pour les dépôts effectués sur STO comme sur MgO, on voit sur la Figure 3.4.9 que les intensités des pics 1 et 2 diminuent sensiblement lors de l'addition d'une faible pression partielle en oxygène. Sans oxygène pendant le dépôt, les mesures quantitatives mènent à un

taux de carbone de 59% (+/- 5%) dans la couche sur STO et de 65% (+/- 5%) sur MgO. Lors de l'addition d'oxygène ($P_{O_2}=0,5$ mbar), le taux de carbone est diminué à 8% (+/- 5%) sur STO et à 6% (+/- 5%) sur MgO. Pour une pression partielle d'oxygène supérieure, $P_{O_2}=1$ mbar (spectres non présentés), on aboutit à 5% de carbone (+/-5%) pour les dépôts sur STO comme pour les dépôts sur MgO.

Tableau 7 : paramètres utilisées pour la déconvolution du pic C1s, les pics 1 et 2 sont attribués au carbone de contamination dans le film (soient des liaisons de type carbures de fer) et les pics 3, 4 et 5 correspondent à la pollution de surface (liaisons C-H, C-OH et C=O).

Pic	1	2	3	4	5
Position (eV) +/-0,1	284,2	284,8	285,3	286	286,9
FHWM (eV) +/- 0,1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

Figure 3.4.9: spectres XPS du niveau C1s pour un dépôt effectué a) sans oxygène sur un substrat STO ; b) à $P_{O_2}=0,5$ mbar sur un substrat STO ; c) sans oxygène sur un substrat MgO ; d) à $P_{O_2}=0,5$ mbar, sur un substrat MgO.



3.4.4 Bilan pour l'étude de l'influence de l'oxygène

L'étude de l'influence de l'oxygène sur les propriétés structurales, morphologiques et la composition des films a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- Pour le dépôt d'oxyde de fer (III), à une température de 525°C, en atmosphère oxydante, il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur substrat (001) MgO et sur substrat (001) STO. Sur (001) MgO, les analyses structurales montre une orientation du film selon l'axe c du substrat et aussi dans le plan du film. Il semble que comme le désaccord de maille est très faible, il y a épitaxie de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur MgO. Les faibles mesures de rugosité (rms ~ 0,13 – 0,14 nm) sont cohérentes avec la croissance bidimensionnelle d'un film épitaxié. Le désaccord de maille plus important entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et STO (f~7%) mène à la croissance d'un film beaucoup plus rugueux, de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Malgré ce fort désaccord de maille, le substrat induit une texturation du film selon la direction <001> et dans le plan du film, qui est cependant de moins bonne qualité que celle obtenue sur substrat (001) MgO.

- Sans oxygène pendant le dépôt, on observe une très forte contamination en carbone du film, qui est estimée par XPS à 60% +/- 5%. Cette contamination carbone est liée à une mauvaise élimination des ligands carbonés, qui restent à la surface du film lors de la décomposition du précurseur organométallique. L'absence d'oxygène dans les flux de gaz vecteurs mène à la croissance de fer pur. On observe également la formation de Fe_3O_4 probablement liée à la présence d'oxygène dans le précurseur.

- Une faible quantité d'oxygène ($P_{\text{O}_2}=0,5$ mbar, ratio molaire de 7,5%) permet de réduire sensiblement la proportion de carbone dans le film. Il y a alors croissance, sur MgO et sur STO, d'un film texturé avec une structure cristallographique correspondant à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les analyses XPS mettent en évidence que cette phase n'est cependant pas stœchiométrique et semble donc correspondre à une phase $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ car elle présente une valence mixte de cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . L'oxydation du film semble complète pour une fraction molaire d'oxygène de 15% (soit une pression partielle de 1 mbar).

En conséquence, sur notre équipement, la croissance directe par MOCVD de la phase réduite Fe_3O_4 n'est pas facile. En effet, la croissance de la phase réduite nécessite de faibles débits d'oxygène et dans ces conditions, le film est fortement pollué par du carbone car le précurseur organométallique contient un fort pourcentage de carbone ($\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$). Nous avons donc opté pour une obtention indirecte de Fe_3O_4 , par croissance directe de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puis réduction de cette dernière en atmosphère contrôlée. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus.

3.5 Effet de l'épaisseur sur la valence du cation fer

Certaines caractéristiques des couches minces telles que la microstructure, l'état de contrainte ou l'état d'oxydation, varient en fonction de leur épaisseur. Par exemple, pour le cas d'une hétéroépitaxie, jusqu'à une certaine épaisseur la couche peut rester contrainte, et à partir d'une épaisseur critique, il devient énergétiquement favorable de relaxer ces contraintes par déformation plastique. En couches minces, la composition de la couche peut aussi être influencée par le substrat. Des notions d'encombrement stérique et d'interactions électrostatiques peuvent ainsi favoriser un empilement atomique préférentiel lors des premières monocouches déposées, et ainsi influencer la composition du film sur quelques dizaines de nanomètres.

Nous nous sommes intéressés à la valence du cation fer pour des films de $Fe_{2-\delta}O_x$ (déposés avec $P_{O_2}=0,5\text{mbar}$), d'épaisseurs variables. Le Tableau 9 récapitule les conditions d'obtention des films étudiés ainsi que leurs épaisseurs (estimées à partir des vitesses de dépôt).

Tableau 9 : Conditions des dépôts des films étudiés, substrats et épaisseurs estimées.

Conditions des dépôts	Nombre de gouttes	Substrat	Epaisseur du film (nm)
$T_{\text{substrat}}=500^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{source}}=250^{\circ}\text{C}$ $P_{O_2}=0,5\text{ mbar}$ $P_T=6,5\text{ mbar}$ $F=1\text{Hz}$ $\tau=2\text{ms}$	1500	(001) MgO	7
	1000	(001) MgO	4
	500	(001) MgO	3
	200	(001) MgO	1
	1500	(001) STO	30
	1000	(001) STO	20
	500	(001) STO	10
	200	(001) STO	4

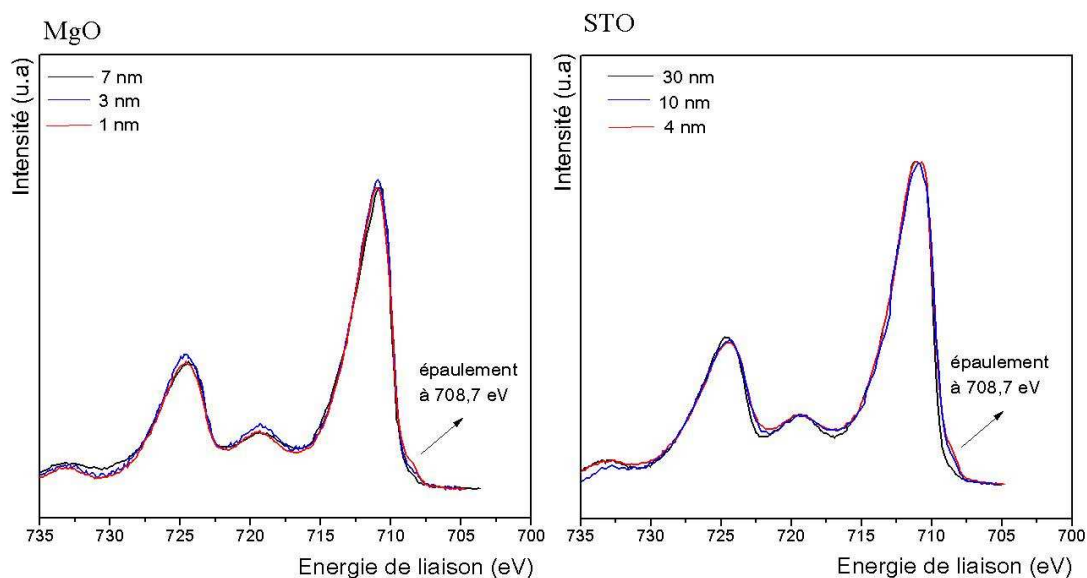
Nous avons vu dans le § 3.4.3 que la signature XPS du niveau de cœur Fe2p est caractéristique du degré d'oxydation du fer. La Figure 3.5.1 présente les spectres XPS du niveau de cœur Fe2p pour des films de Fe_2O_3 partiellement oxydés, avec des épaisseurs comprises entre 1 et 30 nm déposés sur substrat STO ou sur substrat MgO. Sur substrat STO, pour les films d'une épaisseur inférieure à 10 nm, il y a apparition d'un épaulement à 708,7 eV. Sur substrat MgO, pour les films d'une épaisseur inférieure à 3 nm, ce même épaulement est présent.

En spectroscopie XPS, le décalage en énergie est caractéristique de la liaison chimique et cet épaulement révèle donc que, en couches minces, l'environnement chimique du fer est localement perturbé.

Selon différents auteurs [HAN1992, GRA1996, FUJ1998], le pic Fe2p_{3/2} du fer 0 apparaît à une énergie de 706,5-707 eV et le pic Fe2p_{3/2} du fer II apparaît à une énergie de liaison comprise

entre 708,5 et 710 eV. Compte tenu des choix que nous avons effectués pour la déconvolution des spectres Fe2p (nous avons fixé les énergies de liaison Fe2p_{3/2} du Fer III à 711,2 eV pour les ions Fe(III) en position octaédriques et à 713,2 eV pour les ions Fe(III) en position tétraédriques), le pic Fe2p_{3/2} caractéristique des ions Fer (II) tétraédriques sort alors à une énergie de 710 eV. En conséquence, cet épaulement à 708,7 eV ne correspond donc pas aux ions fer (II) en positions tétraédriques.

Figure 3.5.1: spectres XPS du niveau de cœur Fe2p, effectués sur des films de Fe_{3-x}O₄ d'épaisseurs différentes (les conditions de croissance sont P_{O₂}=0,5mbar, P_{Totale}=6,5 mbar, T_{substrat}=525°C, f=1Hz, sur substrat MgO (e=7nm, 3 nm et 1 nm) et sur substrat STO (e=30 nm, 10 nm et 4 nm)). On note que pour e<7 nm, on sonde l'interface entre le film et le substrat avec l'XPS



Plusieurs hypothèses peuvent alors expliquer l'apparition de cet épaulement pour les faibles épaisseurs:

- On pourrait attribuer l'épaulement à 708,7 eV au fer 0, mais cela semble peu probable. D'une part, le fer sort à 706,5-707 eV (la résolution de l'XPS est de l'ordre de 0,5 eV, Cf. Chapitre II, § 1.3.1.1) et d'autre part, comme le dépôt a été réalisé avec un flux d'oxygène, il est inattendu de trouver du fer 0 (le fer se lie très facilement à l'oxygène, de part la présence d'électrons célibataires sur son orbitale 3d).

- Ce pic correspond en énergie à un degré d'oxydation intermédiaire entre le fer (0) et le fer (II), le fer (I) n'existe pas (le fer tend à perdre ses deux électrons 4s (Fe II) ou les deux électrons 4s puis un électrons 3d (Fer III)).

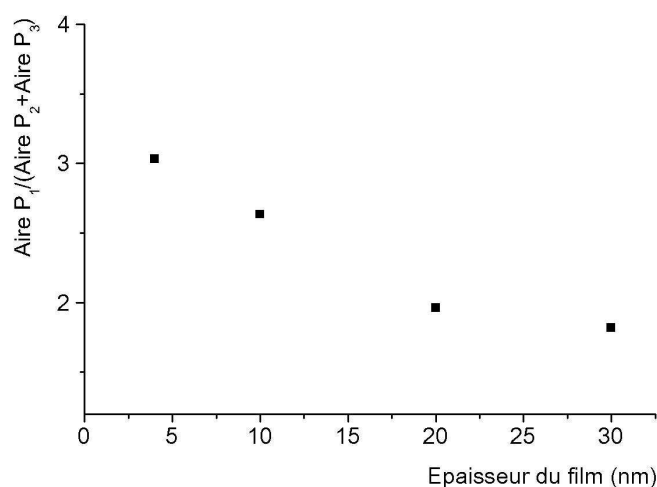
- Cet épaulement peut aussi être caractéristique de liaisons du fer avec des éléments moins électronégatifs que l'oxygène, comme par exemple Sr, Ti ou Mg (éléments constitutifs des substrats). Leurs électronégativités sont proches (respectivement à 1 pour Sr, 1,3 pour Ti et 1,2 pour Mg) et inférieures à celle de l'oxygène qui a une électronégativité de 3,5. Néanmoins, les deux types de substrats présentent des réactivités très différentes, et il semble peu probable qu'ils réagissent tous les deux avec le fer. De plus, dans le cas du film de 10 nm sur SrTiO₃, on ne sonde pas l'interface film substrat en XPS (la longueur d'échappement est de 7,5 nm et e>7nm), donc on ne sonde pas les éventuelles liaisons entre le film et le substrat.

- Enfin, une explication possible pour la présence de ce pic est reliée à l'augmentation de la quantité d'ions Fer (II), en positions tétraédriques (710 eV) et simultanément en position octaédrique (708,7-709 eV). Cette hypothèse semble plausible car les énergies de liaison des cations fer en position octaédriques sont attendues à 709 eV.

Cette interprétation est renforcée par la Figure 3.5.2, qui présente l'évolution du rapport d'intensité entre les pics caractéristiques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (soit $A_{710,2eV} / (A_{711,2eV} + A_{713,2eV})$) en fonction de l'épaisseur. On constate que la proportion d'ions Fe^{2+} augmente quand l'épaisseur du film diminue, ce qui va aussi dans le sens d'une modification de la valence du fer lorsque le film est très fin. Afin de confirmer cette observation, il faudrait étudier la valence du fer avec une seconde technique. La spectroscopie de perte des électrons (EELS) est une autre méthode permettant de déterminer la valence du fer, par mesure du déplacement chimique de la raie L3 du fer. Une telle étude n'a pas pu être menée.

On note toutefois que l'augmentation de la proportion des ions Fe^{2+} lorsqu'on se rapproche de l'interface avec le substrat va dans le même sens que les observations rapportées par différents groupes pour la croissance d'oxyde de fer. Ainsi, W. Weiss et M. Ritter [WEI1999] par exemple, montrent que pour le dépôt d'oxyde de fer sur substrat (111) Pt (par évaporation sous ultravide de fer suivie de cycles d'oxydation), dans certaines conditions de température, il y a croissance d'une première monocouche de FeO (valence Fe^{2+}) puis de la phase Fe_3O_4 (valence mixte Fe^{2+}/Fe^{3+}). Ils expliquent que dans leurs conditions ($T=600^{\circ}C-630^{\circ}C$, $P_{O_2}=10^{-6}$ mbar), la phase FeO est métastable est qu'elle est stabilisée par les interactions avec le substrat de platine. On peut aussi ajouter les travaux de S. Gota et al. qui ont aussi montré la formation d'une phase FeO sur substrat $\alpha-Al_2O_3$. Ils considèrent par contre que cette phase FeO est constituée d'ions Fe^{3+} et non pas d'ions Fe^{2+} . Leur estimation de l'état d'oxydation de cette phase FeO se base essentiellement sur l'aspect de la signature du spectre XPS Fe2p, sans déconvoluer différentes contributions. Ils n'excluent pas la possibilité d'une valence mixte Fe^{2+}/Fe^{3+} . On peut aussi citer S. A. Chambers et S. A. Joyce [CHA1999] qui ont observé pour un film de Fe_3O_4 sur MgO (déposé par MBE) que la proportion d'ions Fe^{2+} augmente lorsqu'on se rapproche de l'interface avec MgO.

Figure 3.5.2 : Evolution de la quantité d'ions Fe^{2+} par rapport aux ions Fe^{3+} lorsque l'épaisseur du film augmente (mesuré par XPS pour des films d'oxyde de fer déposés à $P_{O_2}=0,5$ mbar, sur substrat STO).



3.6 Réduction post-dépôts par recuits thermiques

Les études précédentes ont montré qu'il était difficile en MOCVD de contrôler la croissance de la phase réduite Fe_3O_4 aussi bien sur substrat (001) MgO que sur substrat (001) STO: sans oxygène pendant le dépôt, on obtient la croissance de Fe_3O_4 texturé $\langle 001 \rangle$ et de fer pur, mais la couche est contaminée par un fort taux de carbone, estimé à 60% +/- 5% par XPS. Si l'on ajoute une faible quantité d'oxygène (soit une pression partielle de 0,5 mbar, qui correspond à un flux d'oxygène de 50 sccm pour une pression totale de 6,5 mbar), il y a croissance d'une phase de degré d'oxydation intermédiaire entre les phases Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$. Afin d'obtenir des films de la phase Fe_3O_4 , nous avons étudié l'influence de recuits thermiques sous atmosphère réductrice, pour réduire la phase $\gamma-Fe_2O_3$ en Fe_3O_4 , à partir des différents modes de réduction référencés dans la littérature [CHE1984, LI1997]. Nous avons également étudié les propriétés magnétiques, qui diffèrent selon les conditions d'élaboration des films.

3.6.1 Etude des recuits de réduction des oxydes fer III

Nous avons effectué des recuits en atmosphère réductrice pour des couches de $\gamma-Fe_2O_3$ d'une épaisseur d'environ 30 nm (sur substrats (001) MgO et sur substrat (001) STO) et nous présentons ici les résultats correspondants. Les recuits ont été effectués à des températures de 300°C, 400°C et 500°C. Les conditions des dépôts et les conditions des recuits sont récapitulées dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10: Conditions des recuits de réduction et phases cristallines correspondantes

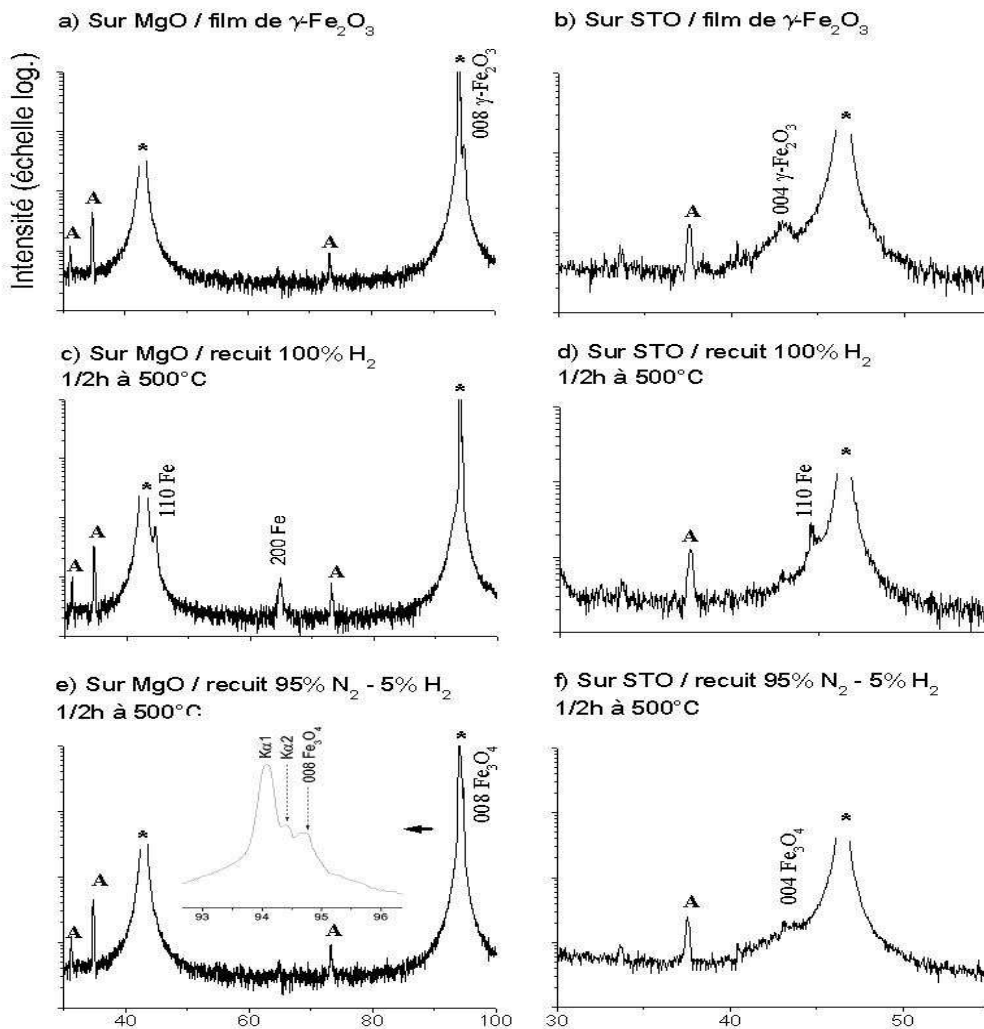
CONDITIONS	TEMPERATURE DE RECUIT	DUREE	ATMOSPHERE	PHASE CRISTALLINE
$T_{substrat}=500^{\circ}C$	300°C	30 min	100% H_2	$\gamma-Fe_2O_3$ texturé dans la direction
$T_{source}=250^{\circ}C$	300°C	30 min	95% N_2 + 5% H_2	$\gamma-Fe_2O_3$ texturé dans la direction
$P_{O_2}=3,3mbar$	400°C	30 min	100% H_2	$\gamma-Fe_2O_3$ texturé dans la direction
$f=1Hz$	400°C	30 min	95% N_2 + 5% H_2	$\gamma-Fe_2O_3$ texturé dans la direction
$\tau=2ms$	500°C	30 min	100% H_2	Fer polycristallin
$P_{tot}=6,5 mbar$	500°C	30 min	95% N_2 + 5% H_2	Fe_3O_4 texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$

La Figure 3.6.1 présente les diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ pour des films de Fe-O sur MgO et sur STO, non recuits, recuits à 500°C sous atmosphère H_2 et recuits à 500°C sous flux H_2/N_2 . De façon générale, lorsque l'on effectue des recuits d'1/2h, il est nécessaire de chauffer le film à 500°C sous atmosphère réductrice pour réduire la phase $\gamma-Fe_2O_3$. Des recuits d'1/2 h, sous flux 100% H_2 ou sous flux 95% N_2 -5% H_2 ont été effectués respectivement à 300°C et à 400°C, sans qu'une modification de la structure cristalline ne soit observée (les spectres ne sont pas présentés ici). Par contre, les recuits d'1/2 heure à 500°C sous flux de 100% H_2 sont trop violents, et mènent à la réduction complète de $\gamma-Fe_2O_3$ en fer pur (Cf. Figure 3.6.1-c et -d). Les

recuits d'1/2 heure à 500°C sous flux de 5% H₂ mènent à la réduction de γ -Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (Voir sur la Figure 3.6.1-e et -f).

On relève aussi qu'en plus des différences sur les diagrammes de diffraction, lors de la transition entre la phase γ -Fe₂O₃ vers Fe₃O₄, le film passe d'une coloration ocre - orange, vers une coloration brun - gris.

Figure 3.6.1 : Caractérisation structurales par DRX $\theta/2\theta$ sur MgO pour : a) film de déposé par MOCVD pulsée γ -Fe₂O₃ texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$; b) sur SrTiO₃ ; c) Sur MgO, après un recuit sous flux 100% H₂ de 1/2h à 500°C, d) Sur SrTiO₃, après un recuit sous flux 100% H₂ de 1/2h à 500°C, il y a réduction de Fe₂O₃ en Fer pur polycristallin, e) sur MgO après un recuit sous flux 95%N₂-5%H₂, de 1/2h à 500°C, il y a réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ ; f) sur SrTiO₃ après un recuit sous flux 95%N₂-5%H₂, de 1/2h à 500°C, il y a réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (le symbole A correspond à un pic artefact du diffractomètre, le symbole * correspond aux pics du substrat)



2.0

3.6.2 Mesures magnétiques

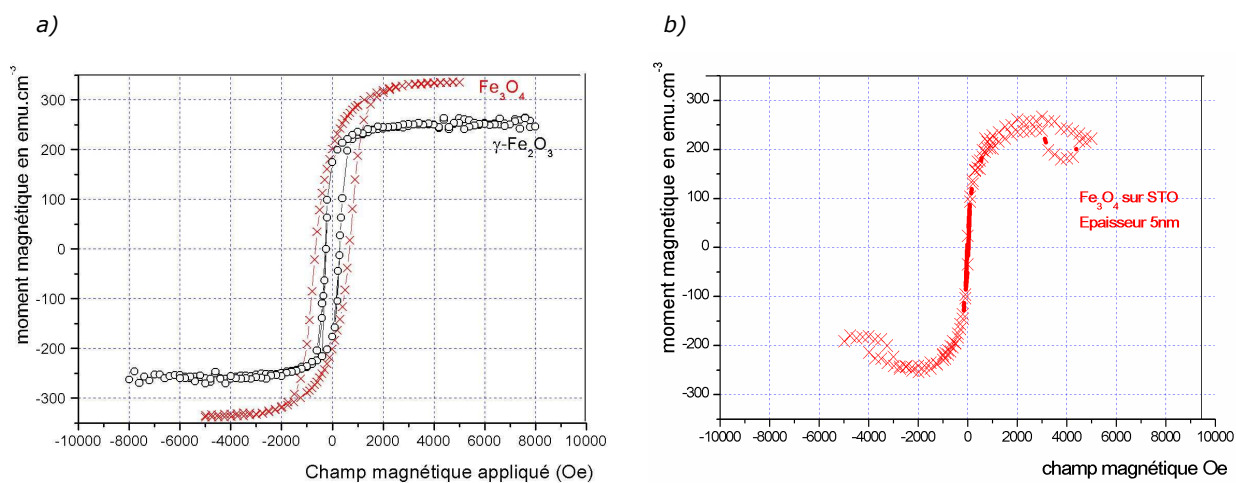
Nous présentons ici une étude des propriétés magnétiques des films, sur substrats MgO et STO. Cette étude est limitée à quelques films.

Croissance sur MgO

Les propriétés magnétiques des couches minces de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de Fe_3O_4 déposées sur substrat MgO ont été déterminées par mesures VSM (Vibrating Sample Magnetometry, voir Annexe 8), avec le champ magnétique parallèle au plan du substrat. La Figure 3.6.2-a présente les cycles d'hystérésis magnétique d'un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et d'un film de Fe_3O_4 obtenu par recuit de réduction.

Les films de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présentent une aimantation à saturation de 250 emu.cm^{-3} , une aimantation rémanente M_r de 170 emu.cm^{-3} et un champ coercitif de 180 Oe . Le film de Fe_3O_4 obtenu par recuit N_2/H_2 d'un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, présente des propriétés magnétiques plus élevées : aimantation à saturation de 330 emu.cm^{-3} , aimantation rémanente de 220 emu.cm^{-3} et champ coercitif de 650 Oe . Ces valeurs concordent avec les mesures magnétiques de Dhara et al. [DHA1992].

Figure 3.6.2: a) Mesures magnétiques VSM (dans le plan) pour un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (50 nm) obtenu par croissance directe sur substrat MgO (symbole \circ) et pour un film de Fe_3O_4 obtenu par réduction H_2/N_2 du film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (symbole \times) ; b) mesures VSM dans le plan pour des films de Fe_3O_4 sur STO, obtenus par réduction H_2/N_2



Croissance sur SrTiO₃

Nous avons effectué des mesures VSM sur des films de Fe₃O₄ sur STO avec des valeurs d'épaisseurs équivalentes* comprises entre 35 nm et 5 nm. On note que par rapport aux films sur substrat MgO, il n'y a plus de coercitivité.

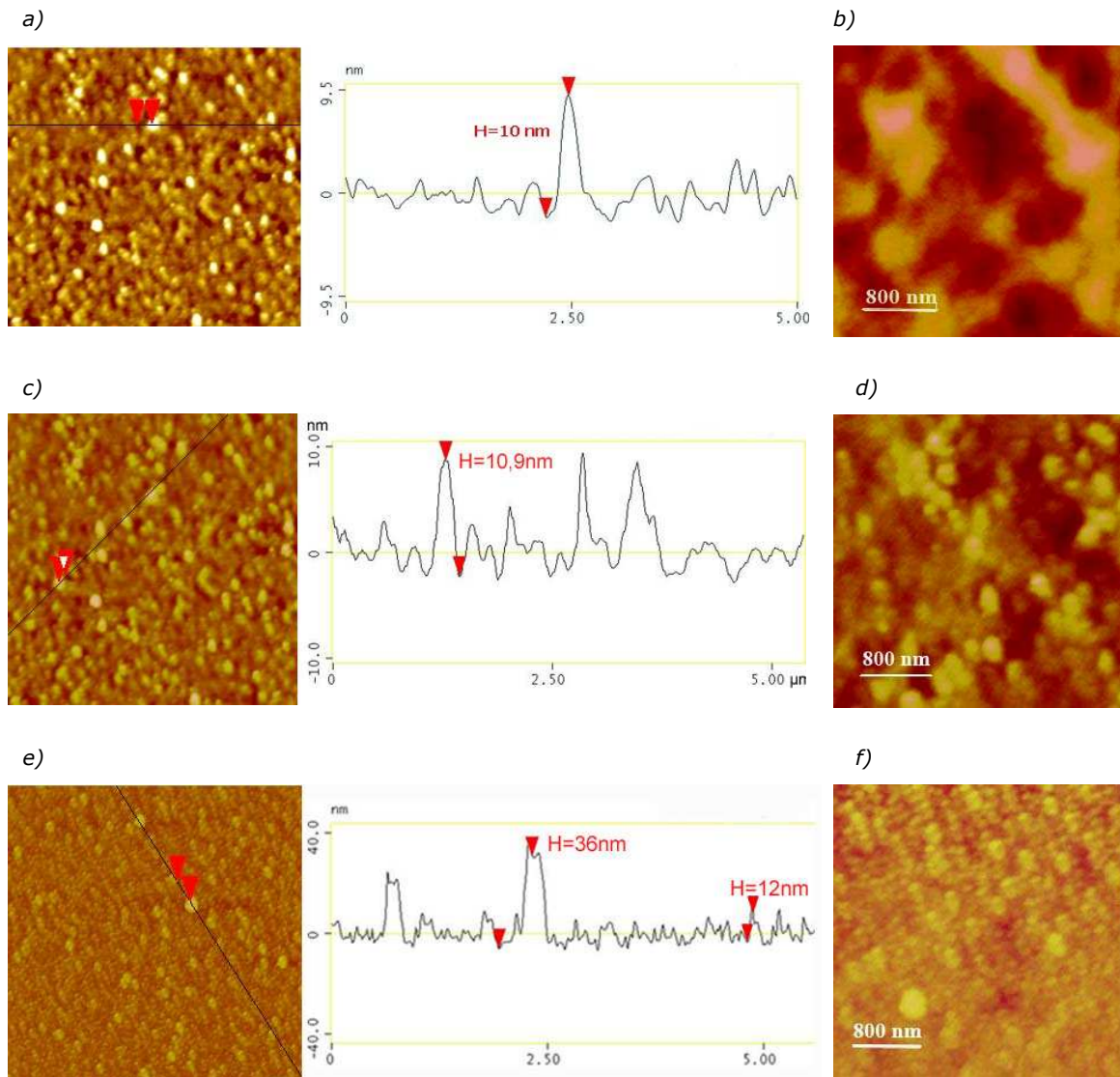
En outre, nous avons effectué des mesures MFM (Magnetic Force Microscopy) sur ces films de Fe₃O₄ (voir Figure 3.6.3). Les images AFM (à gauche) correspondent à la topographie des dépôts et les images MFM (à droite) correspondent aux images des interactions magnétiques de la zone correspondante. Pour effectuer une image MFM, on passe en mode lift, c'est à dire que la pointe est élevée au dessus de la surface à une hauteur de l'ordre de 100 nm. A cette distance, les oscillations de la pointe ne sont plus sensibles à la topographie et fournissent essentiellement des informations sur les interactions magnétiques (la pointe est préalablement aimantée).

On constate que les images MFM obtenues varient en fonction de l'épaisseur équivalente du film (soit la quantité globale de matière) et pas avec la taille des îlots. Lorsque le film a une épaisseur équivalente de 35 nm (Figure 3.6.3-a et -b), on détecte clairement la présence de domaines magnétiques, d'une dimension de plusieurs centaines de nanomètres (les images AFM et MFM ne sont pas du tout corrélées). Lorsque le film a une épaisseur équivalente de 23 nm (voir Figure 3.6.3-c et -d), on distingue encore des domaines magnétiques, mais le contraste est beaucoup plus faible, ce qui indique que l'amplitude de la polarisation magnétique est diminuée. Enfin, pour une épaisseur de 5 nm (Figure 3.6.3-e- et -f), les domaines magnétiques ne sont plus discernables et les images AFM et MFM sont fortement corrélées.

La disparition des domaines magnétiques semble indépendante de la morphologie du film car on ne détecte pas de lien entre la taille des îlots et la forme ou la taille des domaines. En outre, elle n'est pas non plus liée à la perte de l'ordre magnétique, puisque la mesure VSM pour le film avec $e_{eq}=5$ nm (Figure 3.6.2-b) montre que le film est toujours magnétique. Il semble en fait que la quantité de matière soit insuffisante pour une amplitude du moment magnétique détectable par MFM.

* L'épaisseur équivalente correspond à l'épaisseur déduite des vitesses de croissance. Pour le cas d'îlots, il est difficile de parler d'épaisseur de film mais l'épaisseur équivalente est proportionnelle à la quantité de matière.

Figure 3.6.3: a) Images AFM de la topographie d'un film de Fe_3O_4 de 35 nm ($5 \times 5 \mu m$) ; b) image MFM correspondante ($5 \times 5 \mu m$) ; c) Images AFM de la topographie d'un film de Fe_3O_4 de 23 nm ; d) image MFM correspondante ; e) Images AFM de la topographie d'un film de Fe_3O_4 de 5 nm ; f) image MFM correspondante



3.7 Impact de la température

La température du substrat influence la décomposition du précurseur, et les conditions de diffusion des espèces à la surface du substrat. Elle a une influence importante sur la vitesse de dépôt. Elle contrôle en outre la croissance d'une phase plutôt qu'une autre ainsi que la microstructure des films. Nous montrons dans ce paragraphe comment évoluent les vitesses de croissance et la microstructure des dépôts en fonction de la température de croissance. Nous évaluons aussi son impact sur la morphologie des films et plus particulièrement sur la façon dont la matière s'organise en surface du substrat lors des premiers stades de croissance, grâce à des observations par AFM in situ.

Les dépôts d'oxyde Fe_2O_3 ont été effectués aux températures respectives de 500°C, 550°C et 600°C, sur substrats silicium, SrTiO_3 et MgO . Afin de favoriser une oxydation complète du film, la pression partielle d'oxygène a été fixée à 3,3 mbar ($Q_{\text{Ar}}=Q_{\text{O}_2}=300$ sccm). La pression totale de dépôt a été fixée à une valeur standard de 6,5 mbar. Les autres conditions fixées sont récapitulées dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : Conditions de dépôt pour l'étude de l'influence de la température

PARAMETRES	CONDITIONS FIXES
<i>T substrat</i>	500 - 600°C +/- 5°C
<i>T source</i>	250°C
<i>Fréquence</i>	1 Hz
<i>Temps d'ouverture</i>	2 ms
<i>Flux d'oxygène</i>	300sccm ($P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar)
<i>Précurseur</i>	Fe (tmhd) ₃ C=0,02M
<i>Nombre de gouttes</i>	1500

3.7.1 Vitesse de croissance

Pour les films déposés sur substrats STO, les épaisseurs ont été déterminées par des analyses MET en section transverse. Lorsque les films sont très rugueux, il est difficile de conclure sur la vitesse de croissance ce qui explique les incertitudes parfois importantes sur les vitesses de croissance. Les épaisseurs sur silicium ont été mesurées par ellipsométrie optique. Nous n'avons pas pu mesurer les épaisseurs des dépôts sur substrats MgO en ellipsométrie optique (la taille des échantillons est trop faible), ni effectuer des images MET et les épaisseurs ont donc été déduites indirectement des analyses XPS (voir Annexe 6).

Tableau 12 : récapitulatif des vitesses de croissance de Fe₂O₃ sur substrats silicium, MgO et SrTiO₃ (en nm.hr⁻¹)

Substrats	500°C	525°C	T=550°C	T=575°C	T=600°C
MgO		20-25 nm.hr ⁻¹			20-25 nm.hr ⁻¹
SrTiO ₃	78-80 nm.hr ⁻¹	82-90 nm.hr ⁻¹	82-137 nm.hr ⁻¹		<< 120 nm.hr ⁻¹
Silicium		80-85 nm.hr ⁻¹	95-100 nm.hr ⁻¹	65-70 nm.hr ⁻¹	

Les vitesses de croissance sont récapitulées dans le Tableau 12. Sur substrat STO et silicium, elles sont du même ordre de grandeur. Les différences sont attribuées au fait que les épaisseurs sur silicium sont mesurées par ellipsométrie optique alors que les épaisseurs des dépôts sur SrTiO₃ sont mesurées sur des images MET en section transverse. La chute des vitesses de dépôts entre 500 et 600°C indique une transition entre un régime diffusionnel et un régime de réactions en phase gazeuse. Sur substrat MgO, la vitesse de dépôt est nettement inférieure à celle des dépôts sur substrats STO ou silicium. Ces différences peuvent résulter de modes de croissance différents (voir § 3.4.2). Elles peuvent aussi être liées à une étape de nucléation plus longue sur MgO (comme les substrats MgO ne sont pas traités avant dépôt, il est possible que la nucléation soit alors retardée par une adsorption difficile sur une éventuelle monocouche de brucite).

Ces vitesses de croissance sont comparables à celles obtenues pour un procédé de dépôt par MBE (Molecular Beam Epitaxy), typiquement de l'ordre de la centaine de nm par heure. Ces faibles vitesses de dépôts sont adéquates pour permettre une organisation épitaxiale des atomes en surface.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, la variation des vitesses de dépôt en fonction de la température permet de différencier plusieurs régimes de croissance. La vitesse de croissance peut être limitée par la diffusion des réactifs dans la phase gazeuse (régime diffusionnel), ou par les réactions en surface du substrat (régime cinétique). Selon le type de régime, la dépendance en température suit deux lois différentes :

- Quand les réactions de surface limitent la croissance du film, la vitesse de croissance v_c dépend exponentiellement de la température selon la loi suivante [KOD1984, SHE 1987] :

$$v_c = k_R C_R \exp(-E_A/kT)$$

où T est la température de surface, C_R est la concentration d'espèce réactive, k_R est la constante de réaction, k est la constante de Boltzmann, et E_A l'énergie d'activation de la réaction de surface.

- Quand la croissance est limitée par la diffusion des précurseurs en phase gazeuse, la dépendance de la vitesse de croissance à la température est reliée à celle du coefficient de diffusion [KOD1984, CUN1980] :

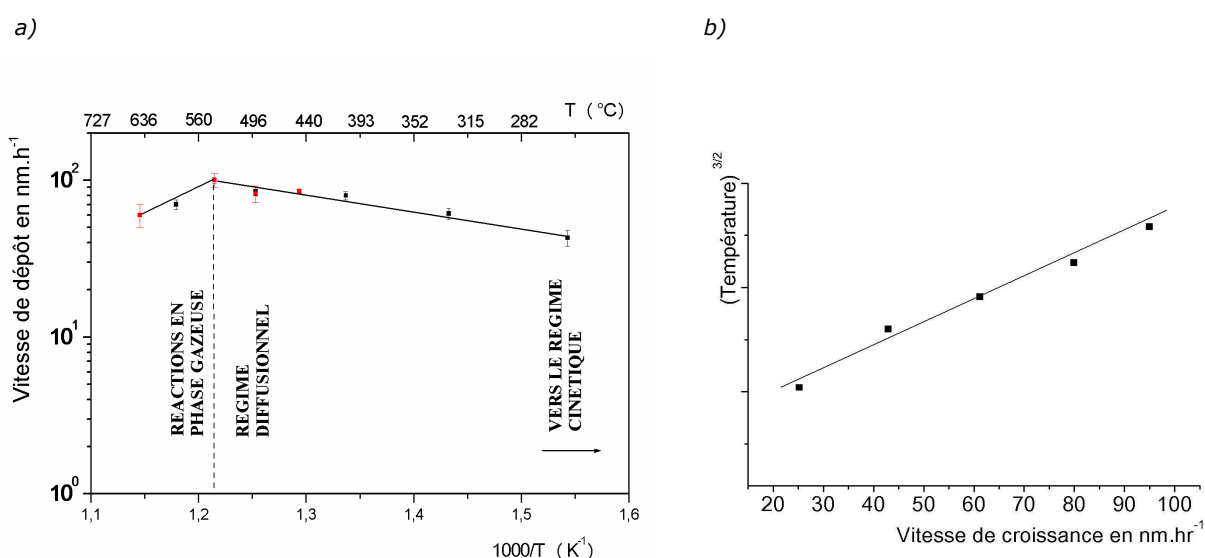
$$D \propto 1/3 <v> \lambda \propto T^{3/2}$$

où $<v> \sim T^{1/2}$ est la vitesse moyenne des gaz, $\lambda \sim T/P$ est le libre parcours moyen des molécules. Ainsi on aboutit à une variation de la vitesse de croissance reliée à T selon:

$$v_c \propto T^{3/2}$$

La Figure 3.7.1 représente l'évolution de la vitesse de dépôt, sur substrat (001) Silicium et sur substrat (001) SrTiO₃, en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température. Jusqu'à une température de 550°C, la vitesse de croissance augmente avec la température. Au-dessus de 550°C, la vitesse de croissance décroît, ce qui est caractéristique d'un régime de croissance avec décomposition du précurseur en phase homogène. La Figure 3.7.1-b montre que la vitesse de croissance évolue linéairement avec la température à la puissance 3/2, ce qui est caractéristique d'un régime de croissance limité par la diffusion en masse des précurseurs (entre 250 et 550°C).

Figure 3.7.1: a) Evolution de la vitesse de croissance (échelle log.) en fonction de la température ($1000/T$) (■ pour les dépôts sur silicium et × pour les dépôts sur SrTiO₃) ; b) Evolution linéaire de la vitesse de croissance en fonction de la température à la puissance 3/2



3.7.2 Analyses structurales

Nous présentons dans ce paragraphe l'influence de la température sur la microstructure des films. Les analyses structurales sont constituées des profils de diffraction $\theta/2\theta$. Pour les films déposés sur substrat STO, nous présentons en outre les analyses par microscopie électronique à transmission.

Sur substrat silicium

Sur substrat (001) silicium, les caractérisations en diffraction des rayons X (non présentées ici) mettent en évidence que les dépôts sont amorphes ou nanocristallisés jusqu'à 550°C. A partir de 550°C, il y a croissance d'un film polycristallin de α -Fe₂O₃.

Sur substrat MgO

Sur substrat (001) MgO, les profils de diffraction X (non présentés ici) présentent les pics caractéristiques de la phase γ -Fe₂O₃ texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$ (axe perpendiculaire au plan du substrat) à T=500°C, T=550°C et T=600°C.

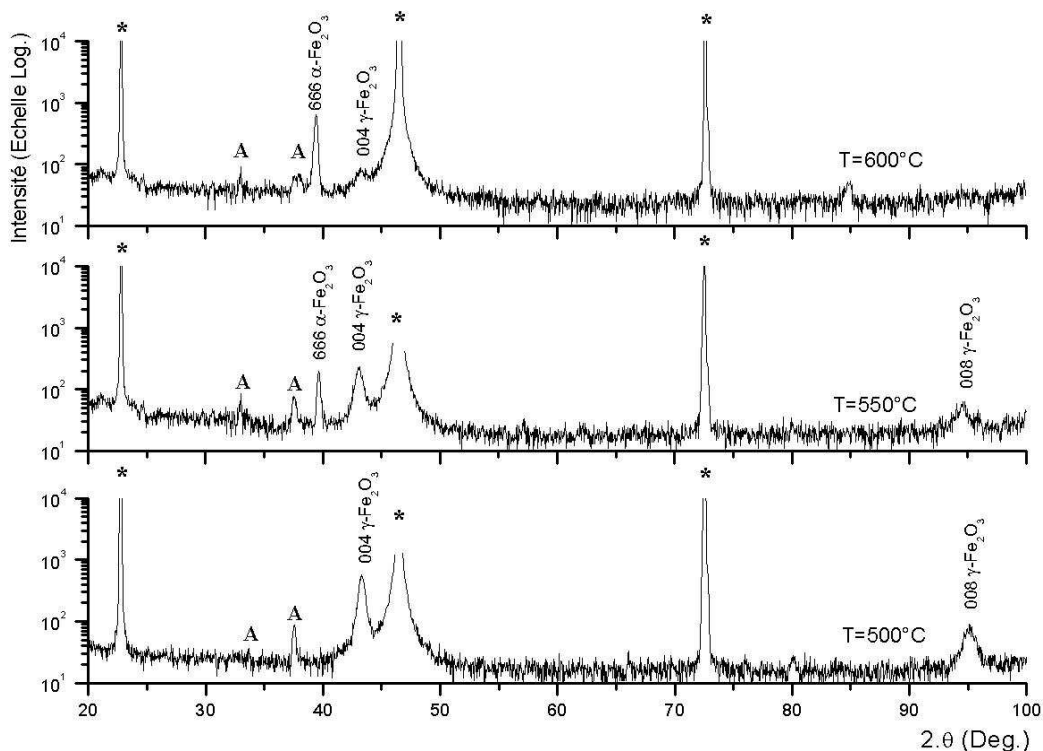
Sur substrat SrTiO₃

La Figure 3.7.2-b présente les diagrammes $\theta/2\theta$ obtenus pour les films déposés aux différentes températures sur substrat (001) STO.

A 500°C, il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée selon la direction $\langle 001 \rangle$. On relève sur le profil de diffraction $\theta/2\theta$, $2\theta_{008}=95,15^\circ$ ce qui mène à $d_{004}=0,2087$ nm (soit $d_{001}=0,8348$ nm $\sim d_{001,th}=0,8351$ nm) ; le film semble donc relaxé (on rappelle que comme la maille de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est plus grande que celle de STO, pour les faibles épaisseurs, on peut attendre une diminution des paramètres dans le plan du substrat et une augmentation des paramètres perpendiculaires au plan).

Pour une température de 550°C, on déduit du profil de diffraction que la couche est composée de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 001 \rangle$ et simultanément de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$. Les mesures angulaires pour la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mènent à $2\theta_{008}=94,6^\circ$ soit $d_{001}=0,8385$ nm (en théorie, selon JCPDS, $d_{001}=0,8351$ nm), ce qui souligne que la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semble contrainte. Les mesures angulaires pour la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mènent à $d_{666}=39,6^\circ$, ce qui mène à $d_{111}=1,364$ nm (selon les fiches JCPDS, $d_{001}=1,3748$ nm). La phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semble donc contrainte en tension dans le plan du film.

Figure 3.7.2 : Diagrammes de diffraction X $\theta/2\theta$ pour des films déposés à $T=500^\circ\text{C}$, $T=550^\circ\text{C}$, $T=600^\circ\text{C}$ (de bas en haut) ; le pic artefact A correspond à un pic systématiquement présent sur substrat (001) STO, lié au diffractomètre (A=artefact du diffractomètre sur STO et *=pic du substrat)



Enfin, pour une température de 600°C, le spectre de diffraction $\theta/2\theta$ montre qu'il y a croissance de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$ avec toujours présence de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturé $\langle 001 \rangle$ mais en quantité moindre. Les mesures angulaires pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mènent

à $2\theta_{004}=43,30^\circ$ soit $d_{001}=0,8351$ nm ; cette phase ne semble pas contrainte. Pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $2\theta_{666}=39,3^\circ$ soit $d_{111}=1,374$ nm et la phase α semble elle aussi être relaxée.

Ces résultats soulignent l'importance du substrat pour faciliter la croissance d'une phase cristallisée et pour favoriser une phase plutôt qu'une autre. En effet, sur substrat silicium, qui ne présente pas d'accord de maille avec un des oxydes α , β , γ , ou $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, on observe la croissance d'un film polycristallin seulement à partir de 550°C . Sur les substrats STO et MgO, (f avec $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ faible), il y a croissance d'un film cristallin dès 500°C . De plus, sur silicium, dès 550°C , le film est constitué uniquement de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alors que sur MgO ou sur STO, on détecte la présence de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jusqu'à 600°C . Elle est donc stabilisée par hétéroépitaxie, à des températures pour lesquelles elle n'est pas thermodynamiquement stable. On observe aussi une différence importante entre les films déposés sur MgO et les films déposés sur STO. Sur le substrat MgO, qui présente un désaccord de maille inférieur à 1% avec la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, il y a croissance uniquement de cette phase jusqu'à 600°C . Sur STO, le désaccord de maille est bien supérieur (f~7%) et on observe dès 550°C qu'une partie du film est constituée de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Sur substrat STO, on observe que la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$. La croissance de films avec une texturation spontanée $\langle 111 \rangle$ sur différents substrats a déjà été observée par d'autres auteurs [FLY1996 RIE1996, KAM1997, KRO2000 DIM2001, GAB2004]. Dans le cas présent, les plans $\{111\}$ de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (décrite selon une maille cubique), sont des plans denses et la croissance du film selon la direction $\langle 111 \rangle$ est liée à la minimisation de l'énergie de la surface du film.

La Figure 3.7.3-a présente les analyses MET pour une croissance effectuée à $T=500^\circ\text{C}$. Le film a une épaisseur totale comprise entre 32,4 et 33,2 nm (pour 1500 gouttes injectées). La vitesse de croissance v_g correspondante est estimée à $0,022$ nm.goutte⁻¹ soit 78-80 nm.hr⁻¹ (car la fréquence d'injection est de 1Hz). On distingue deux grains, avec des orientations cristallines distinctes. Les dimensions latérales des deux grains observés sont supérieures à la centaine de nanomètres. Entre ces deux zones, la présence d'une bande de franges de Moiré est caractéristique des désorientations angulaires entre ces deux grains. Un des deux grains correspond à une épitaxie de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; pour l'autre grain, la relation d'épitaxie avec le substrat n'est pas parfaite et les plans (011) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ forment un angle de $15,2^\circ$ avec les plans (011) du substrat STO. Pour les deux grains, les clichés de diffractions montrent que la maille cristalline est relaxée.

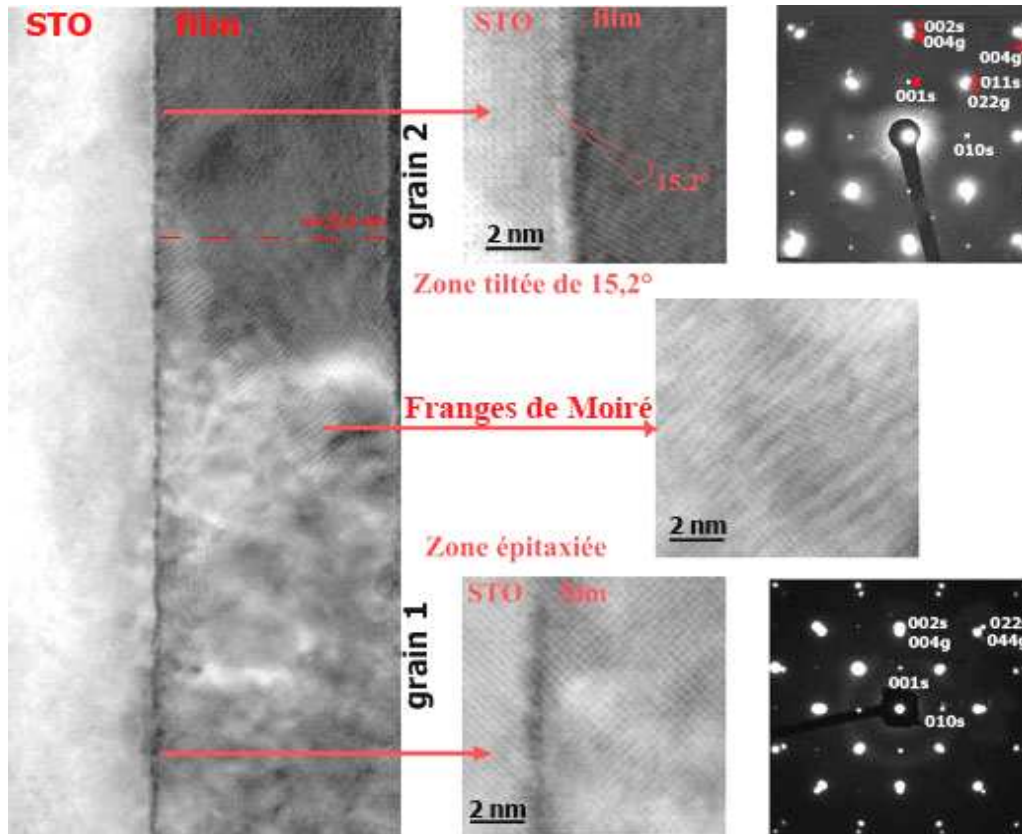
La Figure 3.7.3-b présente les analyses MET pour une température de dépôt de 550°C . En comparaison du film obtenu à $T=500^\circ\text{C}$, le film est très rugueux et on relève des valeurs d'épaisseur comprises entre 34 et 57 nm ($80 < v_g < 137$ nm.hr⁻¹). Au niveau de l'interface avec le substrat, on observe la présence de grains facettés d'une hauteur de 20 nm. Ces grains sont englobés dans une matrice de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$. L'analyse du cliché de diffraction électronique révèle la présence de cette phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$ (selon l'axe c du substrat) et simultanément de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\langle 001 \rangle$ (selon c). On mesure ($d_{111}=0,480$ nm +/- 0,01). Par contre, on ne détecte pas la présence de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cela peut être lié au fait que les analyses de diffraction des rayons X donnent une information globale sur le film alors que les analyses MET sont locales. Nous discuterons ce point précis dans le § 3.8.1.

La Figure 3.7.3-c présente les analyses TEM pour le film déposé à une température de 600°C . Le film est fortement inhomogène et semble constitué de structures de hauteurs comprises entre 50 et 70 nm, facettées ou non. La vitesse de croissance est estimée $v_g=120$ nm.hr⁻¹ si l'on tient compte de grains d'une hauteur de 50 nm (il y a peu de grains de 70 nm de haut sur l'ensemble du film). Au sein d'une même structure, les orientations cristallines sont

homogènes et il semble y avoir une relation d'épitaxie avec le substrat. Par contre, entre les grains, les orientations cristallines sont perturbées, et il y a présence de défauts de microstructure (macles, dislocations). A la jointure entre deux grains, les plans sont désaxés selon différentes orientations. Les analyses du cliché de diffraction électronique montrent la présence de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$ (selon l'axe c du substrat).

Figure 3.7.3 : Analyses MET pour les trois températures de dépôt ; sur les clichés de diffraction, les indices G correspondent à la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, S à STO et T aux plans tiltés.

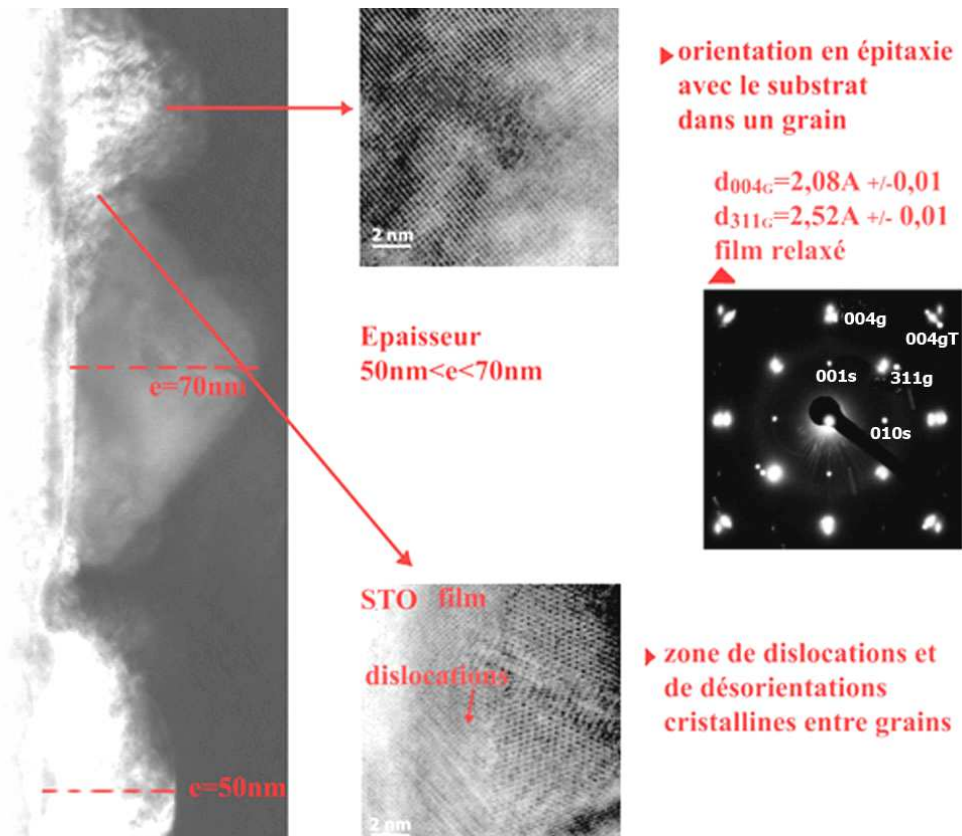
a) image MET pour un film obtenu à $T=500^\circ\text{C}$



b) image MET et cliché de diffraction pour un film obtenu à $T=550^{\circ}\text{C}$



c) image MET et cliché de diffraction pour un film obtenu à $T=600^{\circ}\text{C}$



3.7.3 Analyses AFM in situ des premiers instants de la croissance

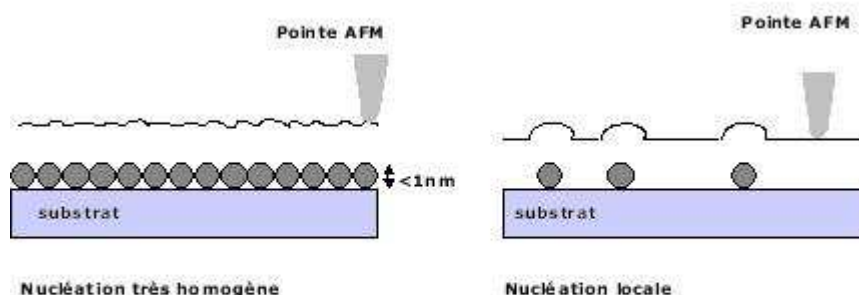
Afin d'analyser comment le paramètre « température » influence la croissance et donc la morphologie et la structure des films, nous avons observé par AFM in situ, les premiers instants de la croissance des films étudiés dans le paragraphe précédent ($T=500, 550$ et 600°C ; $P=6,5$ mbar, $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar, $f=1$ Hz). Les paramètres dont nous tenons compte pour analyser les images AFM sont les suivants :

- temps de retard à la nucléation : on considère qu'il y a nucléation à partir du moment où on voit la présence de grains par AFM, cela ne signifie pas pour autant qu'il n'y avait pas de matière avant cet instant: selon la taille et la répartition des grains, il peut être plus difficile de détecter certaines morphologies de nucléation. Par exemple, si il y a nucléation d'îlots de très petites dimensions ($H < 1\text{nm}$), répartis de façon homogène en surface, il sera difficile de les détecter, alors que des grains de dimensions équivalentes mais qui n'apparaissent qu'en certains points du substrat seront plus facilement détectés (voir Figure 3.7.4).

- hauteur des îlots à la nucléation et évolution de la hauteur en fonction du nombre d'injections.

- densité des îlots à la nucléation et évolution de la densité en fonction du nombre d'injections. La densité est estimée en comptant les îlots pour une surface de $200\text{nm} \times 200\text{nm}$.

Figure 3.7.4 : Détection du moment de la nucléation : à cause du rayon de courbure de la pointe AFM, il est plus facile de détecter la présence de grains s'ils sont isolés les uns des autres



T=500°C

La Figure 3.7.6 présente les images AFM de la croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 001 \rangle$ à une température de 500°C . Ces images montrent que lors des premiers instants de croissance, il y a nucléation et croissance de petits grains, répartis de façon homogène en tout point de la

surface. Ils ont une hauteur de 0,4 – 0,5 nm, ce qui équivaut à ½ maille de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et recouvrent complètement la surface du substrat.

L'apparition de ces grains en surface du substrat n'est pas immédiate. On observe un retard à la nucléation équivalent à l'injection d'une cinquantaine de gouttes. Ce retard à la nucléation pour les basses température est un phénomène courant pour les procédés de dépôts CVD [EPL1993, KRO2000, ROB2004]. Il est lié à une faible vitesse de réaction chimique, qui limite la chemisorption des espèces en surface du substrat. La taille des îlots augmente de façon très progressive (1,2 - 1,6 nm pour 90 injections, 2,7 - 6 nm, pour 150 injections et 4 - 6,7 nm pour 240 injections). Au bout de 150 gouttes injectées, la densité d'îlots est maximale et elle commence à décroître (l'évolution de la densité est représentée sur la Figure 3.7.12 page 125). Même si il est difficile d'évaluer la densité d'îlots en dessous de 90 injections, elle semble très proche de la densité maximale dès la nucléation (soit une densité proche de $6 \cdot 10^{11}$ îlots par cm^2). L'augmentation de la taille des îlots accompagnée d'une diminution de leur densité indique un phénomène de coalescence des îlots.

Du fait de l'important décalage de paramètre de maille entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et SrTiO_3 ($f \sim 7\%$), on attend un mode de croissance 3D. Cependant, on observe ici qu'il y a dans un premier temps formation d'une couche de mouillage, qui semble couvrir la surface du substrat de façon homogène. Il y a ensuite croissance d'îlots d'une hauteur correspondant à plusieurs mailles de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. On visualise la formation de ces îlots à partir de 90 injections. Ils coalescent ensuite lors de leur croissance. On remarque sur l'image MET correspondant à ce même film (Figure 3.7.5) que le film a en fait une structure cristalline homogène sur des zones de quelques centaines de nanomètres (très supérieures à la dimension des îlots qui n'est que de l'ordre de la dizaine de nanomètres). On ne distingue plus différents grains (même au niveau de l'interface film / substrat). Il semble que chaque grain est orienté dans une direction cristalline favorisée par le substrat, suffisamment proche de celle du grain voisin pour que lors de la coalescence des grains, le raccord entre les mailles cristallines se fasse sans joint de grain, ni défauts de microstructure. Ce même type d'observations a été effectué pour la croissance d'îlots de germanium sur substrat (001) silicium oxydé [BOU2005].

Figure 3.7.5: image MET pour le film dont le démarrage de croissance est étudié par AFM sur la Figure 3.7.6.

Température de croissance 500°C

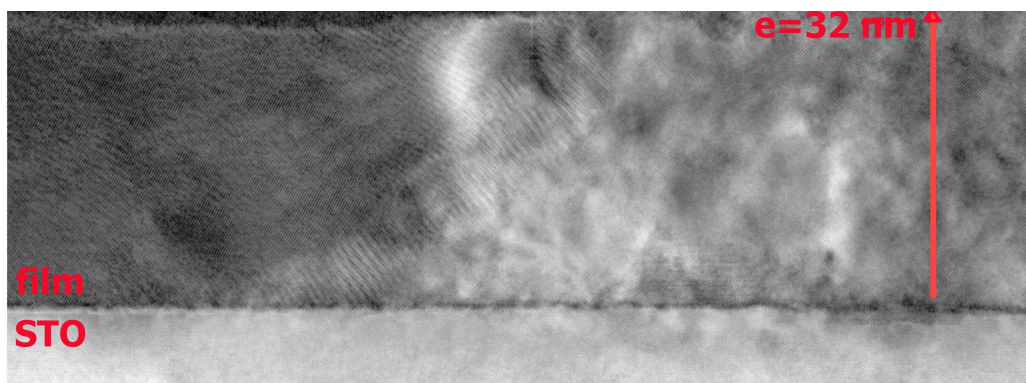
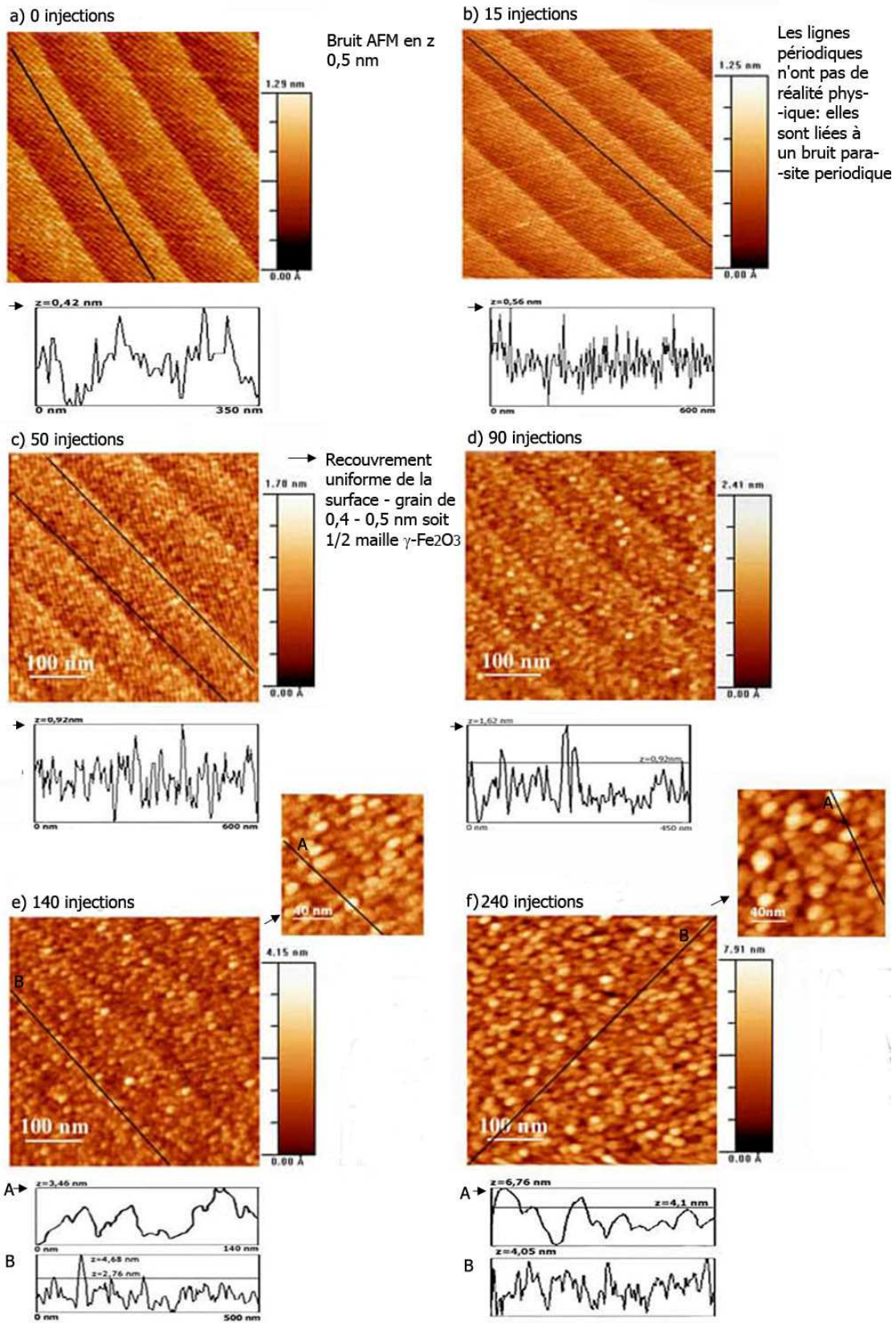


Figure 3.7.6: Images en AFM contact des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à $T=500^\circ C$; a) substrat STO vierge, b) 15 gouttes injectées, c) 50 gouttes, d) 90 gouttes, e) 140 gouttes, f) 240 gouttes



T=550°C

La Figure 3.7.7 rappelle la morphologie du film obtenu à une température de croissance de 550°C (coupe MET) ; la Figure 3.7.8 présente les images AFM des premiers instants de croissance de ce même film (croissance de la phase γ -Fe₂O₃ et simultanément de la phase α -Fe₂O₃).

A la nucléation, les grains ont une hauteur comprise entre 1,8 nm et 4,6 nm (soit plusieurs mailles cristallines aussi bien si on considère la maille de γ -Fe₂O₃ que celle de α -Fe₂O₃) et ils sont isolés les uns de autres. Il semble en conséquence que la croissance soit tridimensionnelle, sans recouvrement préalable de la surface par une monocouche d'oxyde de fer.

Contrairement aux observations effectuées à 500°C, il n'y a pas de retard à la nucléation. En outre, la densité de nucléation est inférieure à celle observée à T=500°C. Avec l'augmentation de la température, la chemisorption des espèces est plus rapide. D'autre part, la longueur de diffusion L_s des espèces augmente, ce qui favorise la rencontre entre deux espèces en surface et en conséquence la formation d'îlots de grande dimension (le coefficient de diffusion surfacique D_s et donc la longueur de diffusion L_s sont proportionnels à exp(-E/T) ; voir Annexe 9). Pour ces mêmes raisons, on observe aussi que la taille des îlots augmente plus rapidement qu'à T=500°C (voir Figure 3.7.12-b).

Au bout de 50 gouttes injectées, on observe en outre l'apparition de grains de plus grande dimension que les îlots (H~15 nm). Il est difficile de dire si ces structures résultent de l'agglomération de plusieurs îlots, ou si elles avaient déjà été nucléées à N<50 gouttes (on ne sonde pas forcément la même zone entre deux images effectuées à N₁ ≠ N₂), néanmoins, sur la photo f de la Figure 3.7.8, il semble qu'une structure soit en fait constituée d'un amas d'îlots (voir le profil de hauteur de la Figure 3.7.8-f). Nous pensons que lorsque les îlots ont atteint une taille critique, la croissance se poursuit par la formation de ces structures qui résulte d'une coalescence des îlots inférieurs et de la nucléation de nouveaux îlots.

Figure 3.7.7: image MET pour le film dont le démarrage de croissance est étudié par AFM sur la Figure 3.7.8 ci-après.

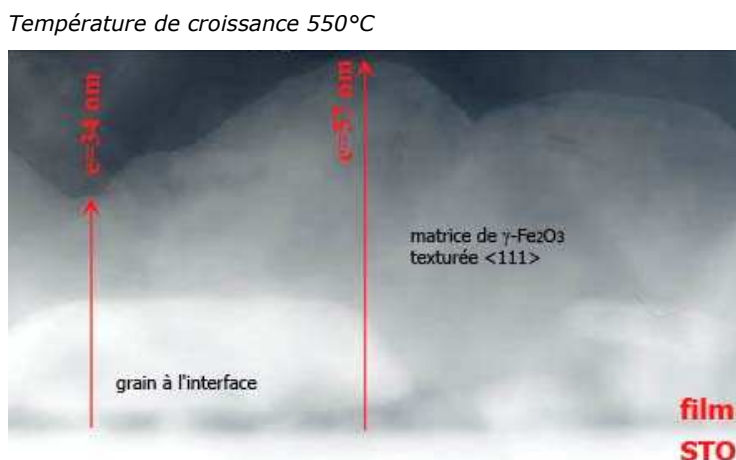
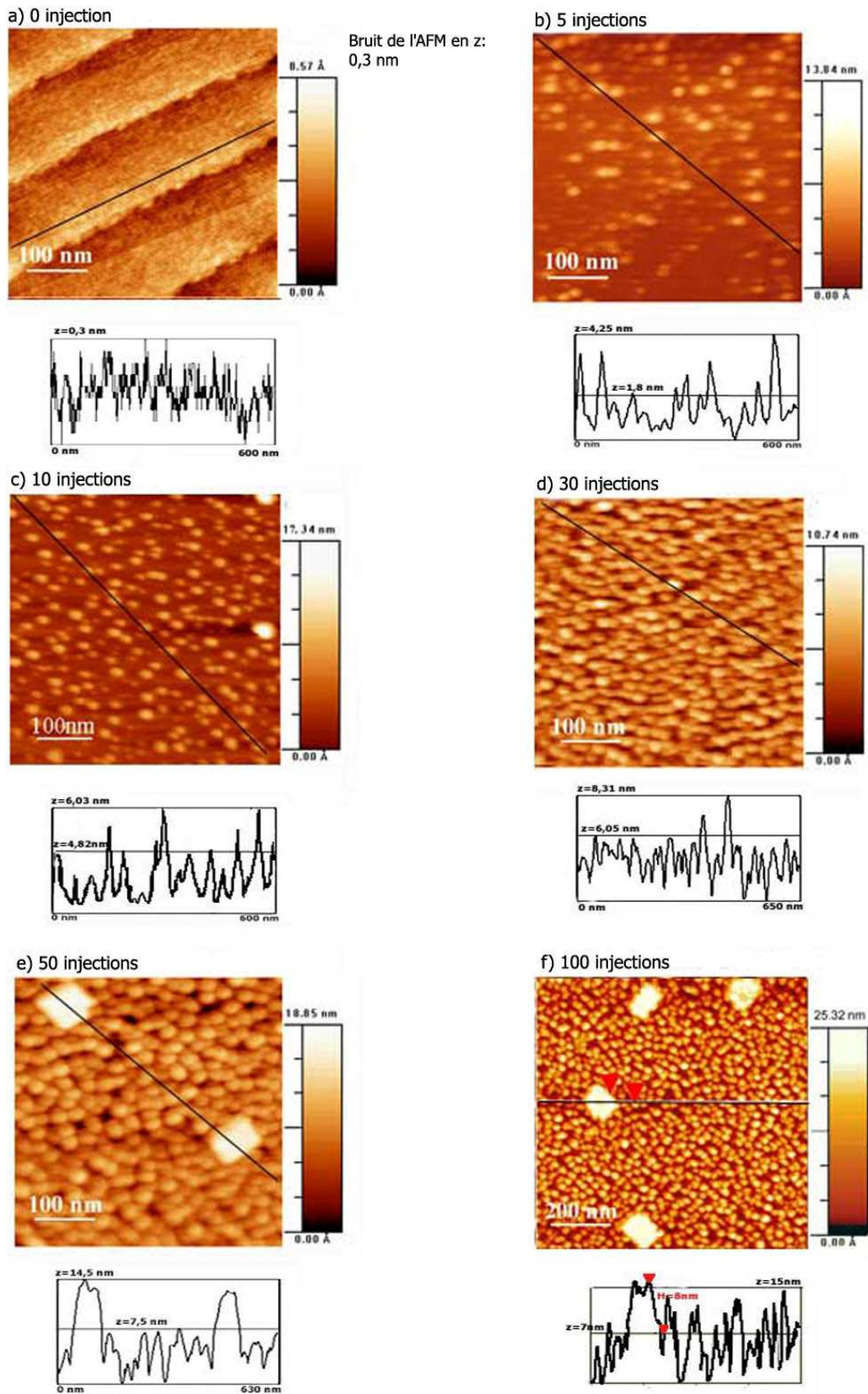


Figure 3.7.8 : Images des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à 550°C ; a) substrat STO, b) 5 gouttes injectées, c) 10 gouttes, d) 30 gouttes, e) 50 gouttes (500*500nm), f) 100 gouttes (1000*1000nm).



T=600°C

A cette température, les analyses de la structure cristalline indiquent aussi qu'il y a formation des phases α -Fe₂O₃ et de γ -Fe₂O₃, comme à 550°C. L'image MET de la Figure 3.7.9 rappelle la morphologie du film au bout de 1500 injections, constitué de grains de hauteur comprise entre 50 et 70 nm.

Les images AFM des premières étapes de croissance révèlent une nucléation très rapide, sans temps de retard. Pour une seule injection, il y a croissance de grains d'environ 5-7 nm de haut. Pour deux gouttes injectées, les grains présentent déjà une hauteur d'environ 15 nm. A cette température, la nucléation n'est plus statistique, et l'image AFM de la Figure 3.7.10 - c met en évidence une nucléation préférentielle au niveau des bords de marche. Simultanément, on observe la formation de grain de plus petites dimensions (entre les gros grains). La densité de nucléation est bien plus faible qu'à 500 ou 550°C mais les grains ont une dimension plus importante (H=15 nm pour 2 gouttes injectées et H=40 nm pour 150 gouttes injectées). La hauteur et la densité des grains de plus petite dimension augmentent régulièrement entre 5 et 50 injections.

La nucléation très rapide de grains de tailles importantes, qui sont isolés les uns des autres est liée à une mobilité de surface très élevée à 600°C. En effet, contrairement à ce qui a été observé à T=500°C et T=550°C, on observe à 600°C une nucléation préférentielle au niveau des bords de marche : cela signifie que la longueur de diffusion des espèces adsorbées L_s est supérieure à la distance entre deux marches atomiques (il est énergétiquement favorable pour une espèce de migrer vers un bord de marche).

La forme des grains nucléés semble facettée. Pour une goutte injectée, le grain nucléé présente une forme carrée (voir Figure 3.7.10-b) et pour 2 injections (Figure 3.7.10-c), on distingue deux grains carrés. Les orientations de ces grains par rapport aux bords de marche semblent bien définies. Les bords de marches de STO correspondent à une orientation cristalline selon la direction $\langle 100 \rangle$. Les structures sont orientées à 65° et à 25° des bords de marches, ce qui peut correspondre aux directions cristallines $\langle 120 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ ($\cos(65) \sim \vec{v}_{100} \cdot \vec{v}_{120}$). Cette formation de grains facettés coïncide avec les observation MET effectuées sur ce même film (Figure 3.7.9).

Figure 3.7.9: Image MET du film déposé à T=600°C

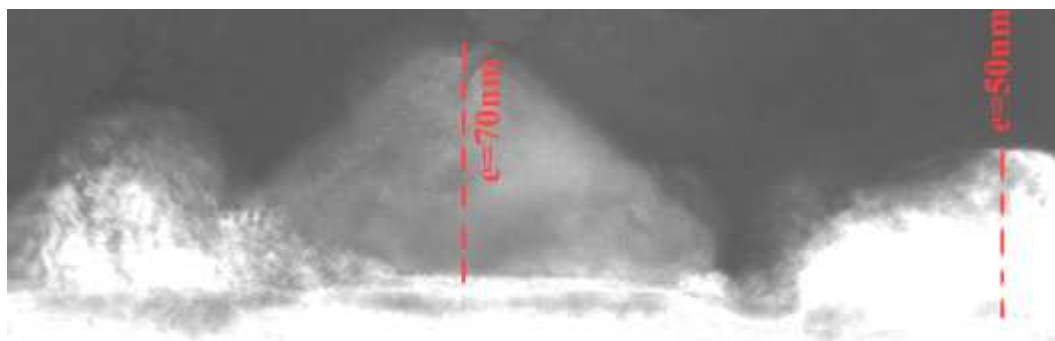
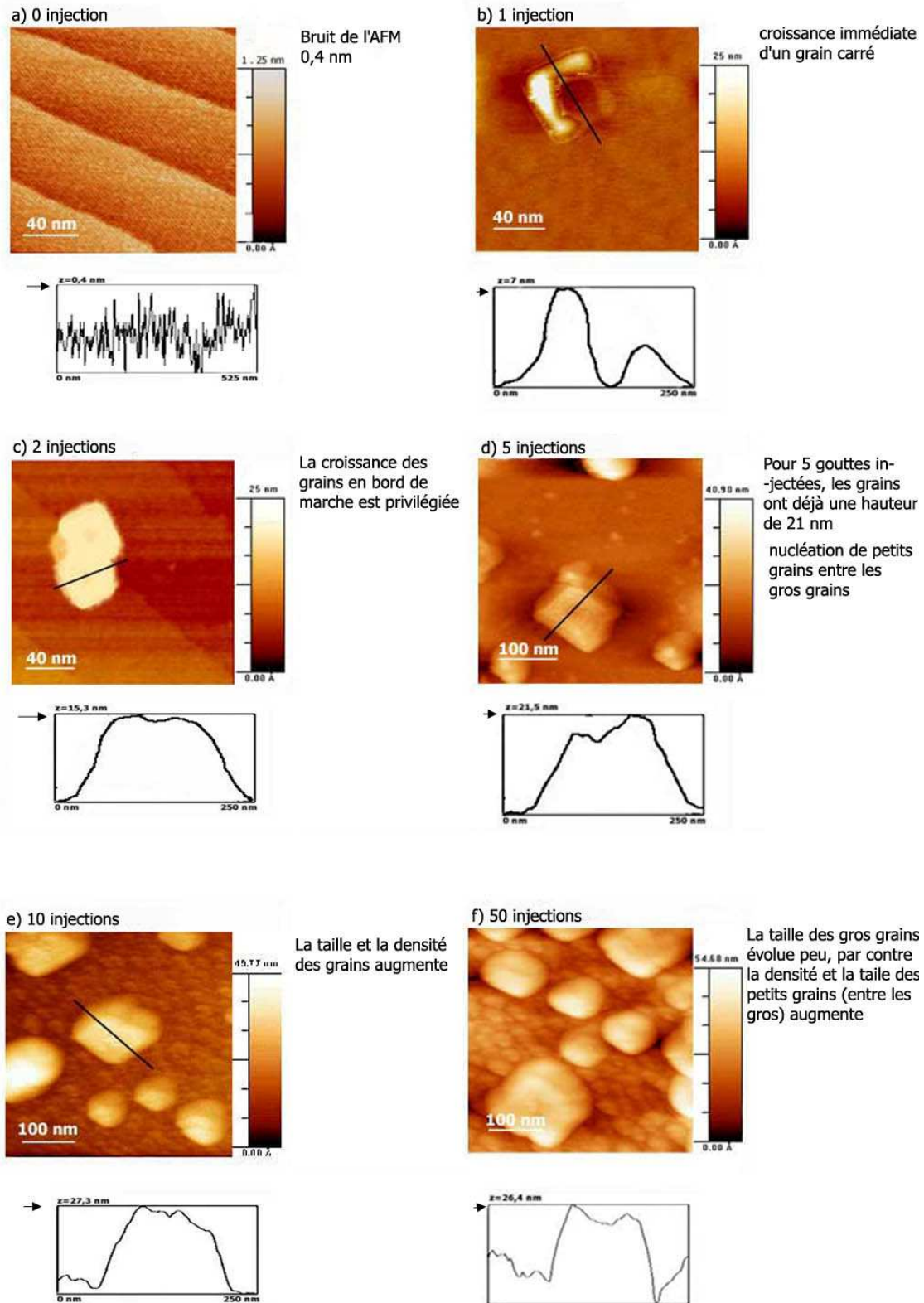


Figure 3.7.10 : Images des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à 600°C ; a) substrat STO vierge, b) 1 goutte injectée, c) 2 gouttes, d) 5 gouttes, e) 10 gouttes, f) 50 gouttes.



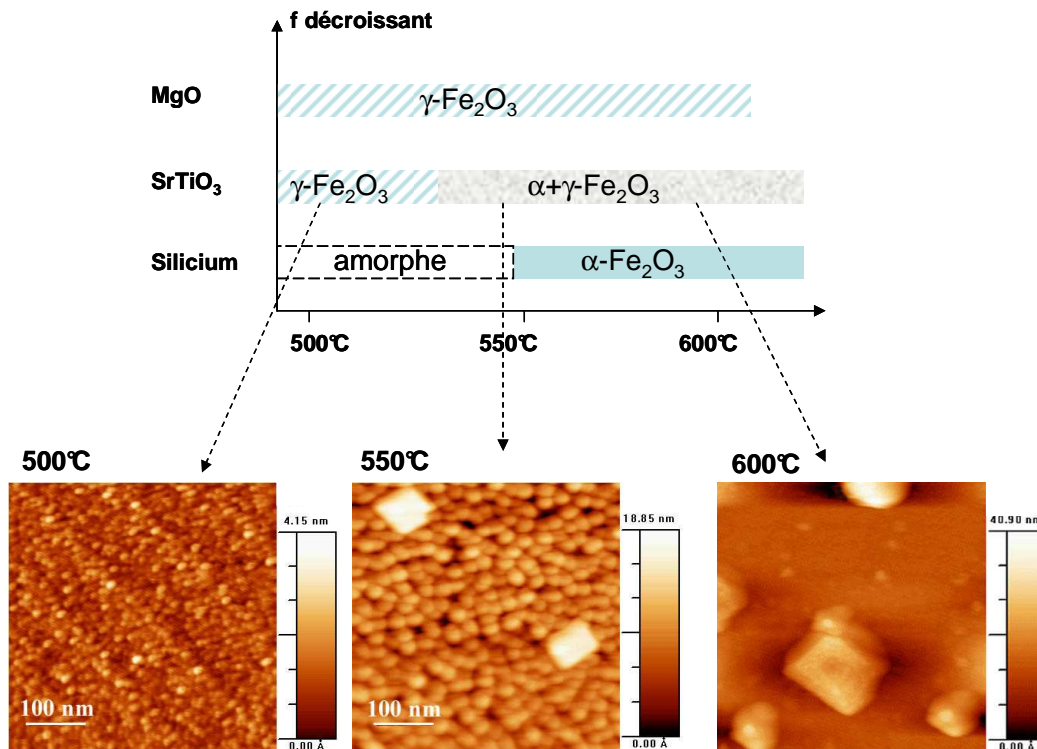
3.7.4 Bilan

La température a un impact très important sur la structure et la morphologie des films. La Figure 3.7.11 récapitule les résultats obtenus pour la croissance par MOCVD sur les différents substrats.

Sur substrat MgO, de 500°C à 600°C, il y a croissance de la phase γ -Fe₂O₃ texturée selon l'axe c. Sur substrat SrTiO₃, la différence de paramètre de maille est plus importante (f~6,9%) et on observe aussi que la phase γ -Fe₂O₃ est stabilisée hétéroépitaxialement de 500°C à 600°C, mais à partir de 550°C, il y a également croissance de la phase α -Fe₂O₃. Il n'y a pas de correspondance entre la maille cristalline du silicium et la maille cristalline de α , β , γ , ou ϵ -Fe₂O₃, ainsi, ces phases ne sont pas stabilisées en hétéroépitaxie. Il y a croissance de la phase α -Fe₂O₃ et la cristallisation du dépôt intervient à une température relativement haute, proche de 550°C.

Nous avons étudié les premiers instants de la croissance de Fe₂O₃ sur substrat STO. Les morphologies sont très différentes en fonction de la température de croissance. A 550°C comme à 600°C, il y a croissance de grains carrés, de grandes dimensions. Ils sont formés dès les premiers instants de croissance à 600°C et au bout de 50 injections à 550°C. nous pensons que ces grains peuvent correspondre à la phase thermodynamiquement stable à ces températures, soit α -Fe₂O₃.

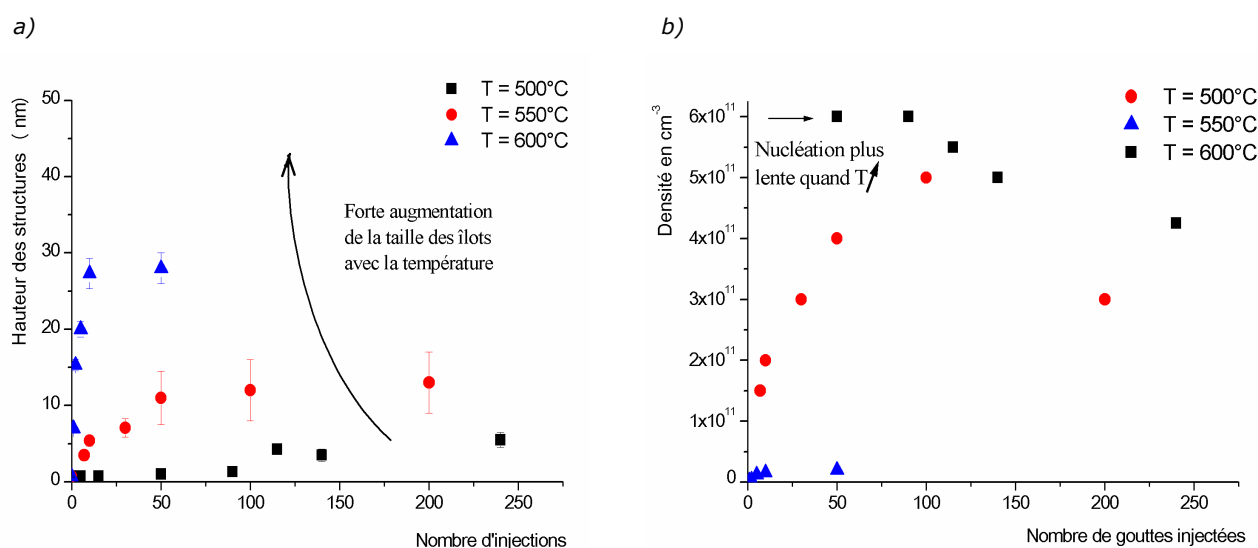
Figure 3.7.11 : stabilité des phases d'oxyde de fer III en fonction de la température, sur substrats silicium, SrTiO₃ et MgO.



L'observation de différentes phases cristallines en fonction de la température de croissance est vraisemblablement liée à des considérations thermodynamiques. Pour les oxydes de fer massifs, Cornell et al. [COR2000] indiquent que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est une phase métastable qui se transforme en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ autour de 400°C . Pour des dépôts par MOCVD à partir du précurseur acétylacétonate de fer sur substrat de quartz (substrat amorphe), Pal et al. [PAL2000] observent la croissance de amorphe à $T=400^\circ\text{C}$ et la croissance de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ polycristallin à partir de 600°C . Dans nos conditions de croissance (en MOCVD pulsée avec un précurseur de fer $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$), pour des dépôts sur (001) silicium, on n'observe la croissance de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ polycristallin qu'à partir de 550°C , ce qui concorde avec les observation de Pal et al. [PAL2000]. En dessous de 550°C , le film est soit amorphe, soit nanocristallisé. La croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à des températures supérieures à 400°C sur substrat MgO et STO est liée à sa stabilisation hétéroépitaxiale [BOW2003].

La Figure 3.7.12 présente un récapitulatif de l'évolution des tailles des îlots et de la densité en fonction du nombre de gouttes injectées, pour les trois températures étudiées. On constate que lorsque la température augmente, il y a croissance de grains plus gros, avec une densité plus faible. Ces observations résultent directement de l'augmentation de la longueur de diffusion des espèces en surface du substrat.

Figure 3.7.12: a) Evolution des hauteurs des îlots en fonction du nombre de gouttes injectées, pour les différentes températures de dépôt ; b) Evolution de la densité des îlots en fonction du nombre de gouttes injectées, pour différentes températures de dépôt.



3.8 Impact de la pression lors du dépôt

Afin d'évaluer l'impact de la pression sur la croissance des oxydes de fer, nous avons étudié les caractéristiques cristallines des dépôts effectués à différentes pressions ($P=2$ mbar, $P=6,5$ mbar et $P=13$ mbar). La température de dépôt a été fixée à 500°C , pour l'obtention de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la fréquence d'injection a été fixée à 1Hz (fréquence standard pour les dépôts en MOCVD pulsée). Les autres paramètres sont fixés comme indiqué dans le Tableau 13. On rappelle que l'on régule la pression totale qui est la somme des pressions partielles de l'argon, de l'oxygène, du précurseur de fer gazeux et du solvant, en modifiant l'ouverture d'une vanne papillon située en amont du pompage. Le flux de chacun des éléments reste inchangé. Une augmentation de la pression totale dans le réacteur entraîne une augmentation de la pression partielle en espèces réactives, mais les fractions molaires d'argon, d'oxygène et de précurseur de fer (X_i) sont inchangées.

Tableau 13: paramètres des dépôts effectués à différentes pressions

PARAMETRES	CONDITIONS
<i>T substrat</i>	500°C
<i>T source</i>	250°C
<i>Pression</i>	2 - 6,5 - 13 mbar
<i>Débit Ar</i>	300 sccm
<i>Débit O₂</i>	300 sccm
<i>Fréquence</i>	1 Hz
<i>t ouverture</i>	2 ms
<i>Injection</i>	1500 gouttes
<i>Précurseur</i>	0,02M Fe(tmhd) ₃

$$P_i = \frac{Q_i}{Q_T} \cdot P_T \quad \text{avec } \sum Q_i = Q_T \quad \text{et } x_i = \frac{P_i}{P_T}$$

3.8.1 Analyses structurales

La Figure 3.8.1 présente les diagrammes $\theta/2\theta$ pour les films déposés aux différentes pressions sur substrat SrTiO_3 : à 2 mbar et à 6,5 mbar, il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$, relaxée, alors qu'à une pression de 13 mbar, il y a formation de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$, contrainte en tension dans le plan du film ($2\theta=39,36^{\circ}$ soit $d_{111} = 1,370$ nm au lieu de 1,375 nm).

Les films déposés à $P=6,5$ mbar et à $P=13$ mbar ont été analysés en microscopie électronique à transmission. La Figure 3.8.2 présente une vue des films en section transverse ainsi que les clichés de diffraction correspondants. On mesure sur les coupes MET une épaisseur de 32-34 nm pour le film obtenu à $P=6,5$ mbar et une épaisseur de 26-28 nm pour le film obtenu à $P=13$ mbar. La vitesse de croissance est donc plus importante à $P=6,5$ mbar qu'à $P=13$ mbar (respectivement $78\text{-}80 \text{ nm}\cdot\text{hr}^{-1}$ et $63\text{-}67 \text{ nm}\cdot\text{hr}^{-1}$). La rugosité (min - max) du film est proche de 2 nm dans les deux cas.

Les analyses MET permettent une étude plus précise et plus locale des différentes orientations cristallines:

- A $P=6,5$ mbar, on relève la présence de zones monocristallines de grandes dimensions (quelques centaines de nanomètres), en épitaxie avec le substrat, ou légèrement désorientées par rapports aux axes du substrat. L'interface avec le substrat est abrupte. L'analyse des

clichés de diffraction conduit à $d_{001,\gamma}=d_{010,\gamma}=0,83 \text{ nm} \pm 0,01$ et le film semble donc relaxé (théoriquement $d_{004,\gamma}=0,8351 \text{ nm}$).

- A $P=13 \text{ mbar}$, on relève la présence de grains à l'interface avec le substrat, qui correspondent à la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fortement contrainte. La majorité du film est constituée de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturé dans la direction $\langle 111 \rangle$. On ne détecte pas la présence de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui apparaît pourtant sur les profils de diffraction X.

Nous avons effectué la même constatation pour le film déposé à une température de 550°C (Cf. § 3.7.2). Dans ces deux cas, les analyses en diffraction X montrent la présence simultanée des phases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$), alors que les analyses MET (image ou cliché de diffraction électronique) montrent uniquement la présence de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$ et dans la direction $\langle 001 \rangle$.

L'absence de pics (111) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur les diagrammes de diffraction X peut s'expliquer de part leur très faible intensité. La fiche JCPDS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (N°039-1346) prévoit une intensité de 16% pour le pic (001) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et une intensité de 3% pour le pic (111). En outre, ce pic (111) est attendu à $37,25^\circ$, soit pour une valeur très proche d'un artefact lié au diffractomètre. Comme les mesures MET sont très locales, nous pensons ne pas avoir analysé une zone pour laquelle il y a présence de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, alors que les analyses de diffraction X tiennent compte d'un plus grand volume du film. Nous pensons par contre qu'il est possible que la formation de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$ soit directement liée à la croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$. Comme la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est métastable, sa croissance est liée à sa stabilisation par le substrat. Lorsqu'il y a croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$, elle peut alors se retrouver en équilibre avec la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\langle 111 \rangle$. Le passage de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$ à la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$ peut être favorisé du fait que les distances inter réticulaires entre les plans (222) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et les plans (111) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont proches (respectivement $0,241 \text{ nm}$ et $0,229 \text{ nm}$).

Figure 3.8.1 : Diagramme de diffraction X pour les films de Fe-O déposés à différentes pressions ; le symbole A correspond à un artefact du diffractomètre et le symbole * indique les pics 001 et 002 du substrat STO.

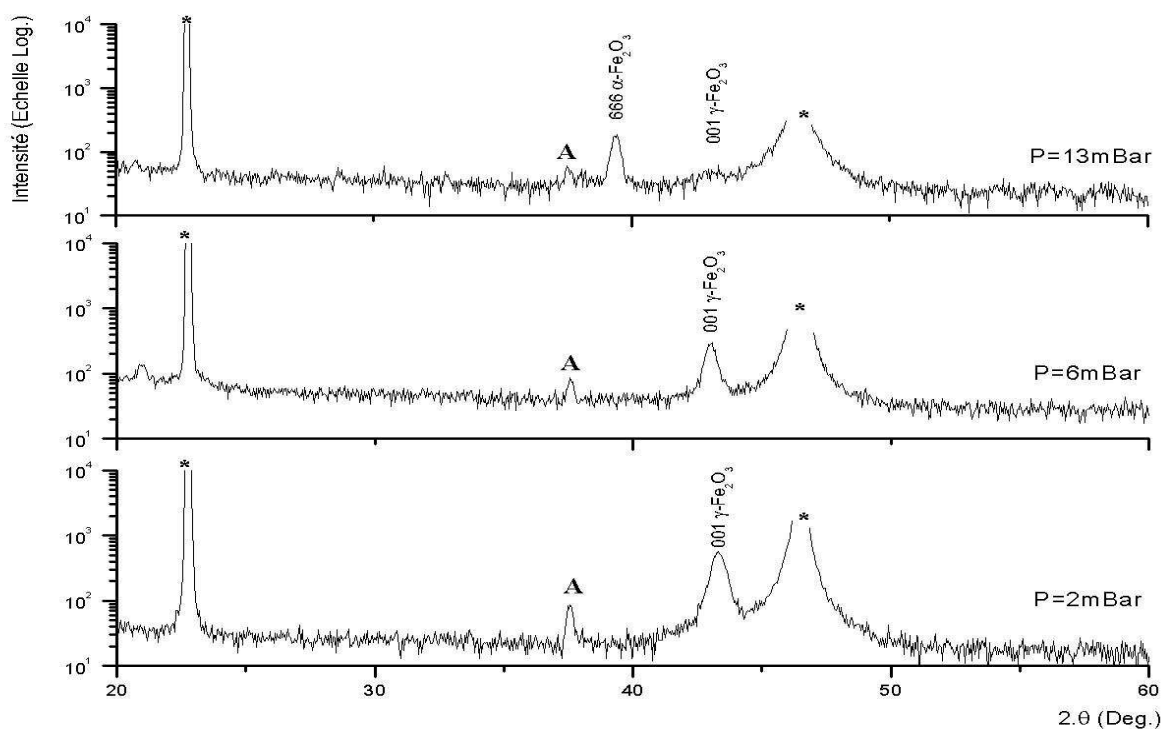
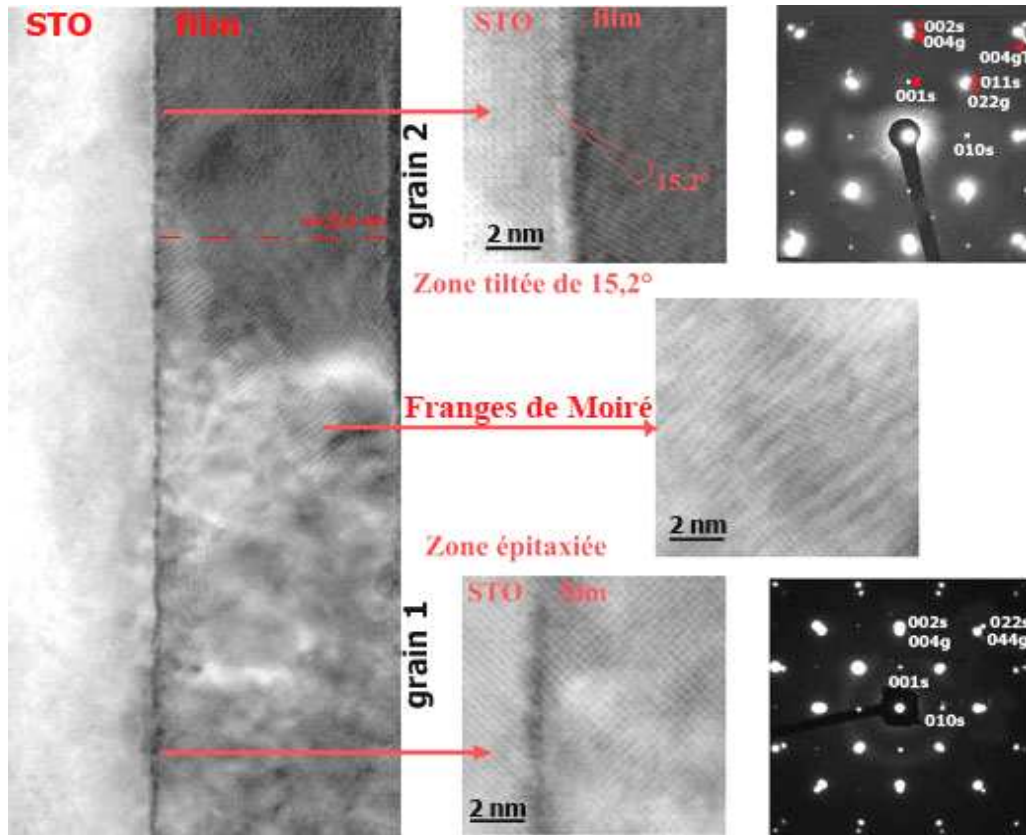
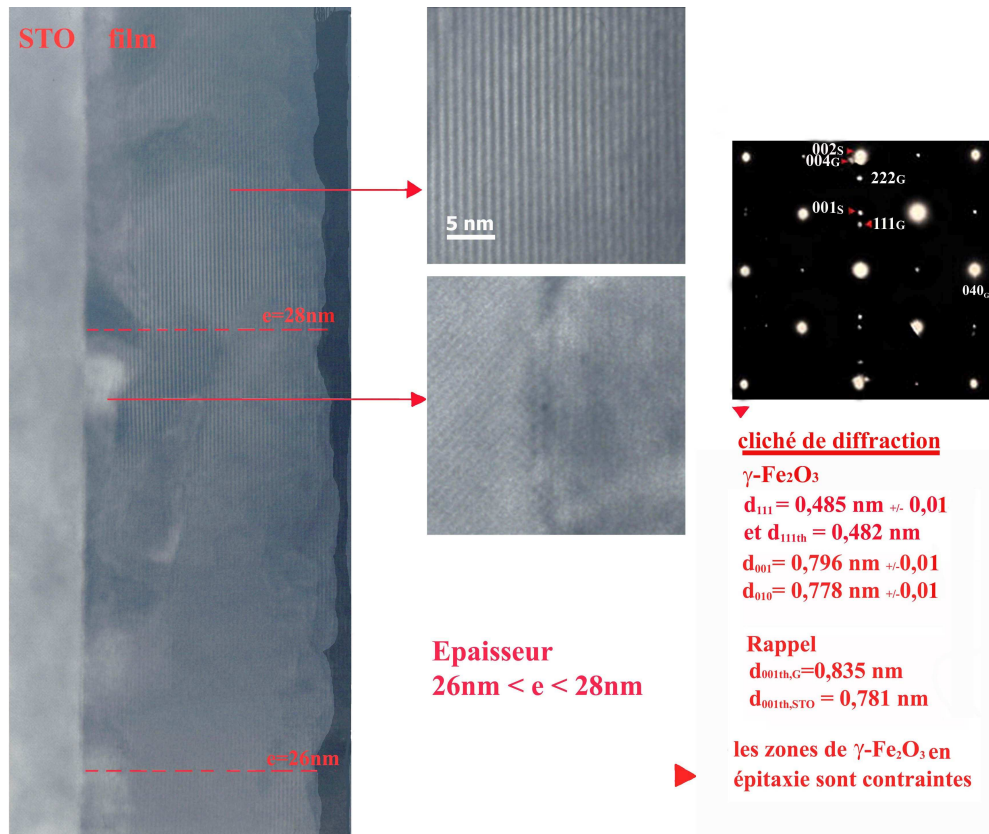


Figure 3.8.2 : Images et clichés de diffraction MET pour a) un film de 35 nm de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ déposé sur SrTiO_3 , à une pression de 6,5 mbar ; b) film de 22 nm de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ déposé sur SrTiO_3 à une pression de 13 mbar.

a) image MET et cliché de diffraction pour un film déposé à $P=6,5$ mbar



b) image MET et cliché de diffraction pour un film déposé à $P=13$ mbar



En conclusion, on observe que dans la gamme de pression 2 mbar - 13 mbar, il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A 13 mbar, il y a en plus simultanément croissance de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en massif (et à température ambiante), la littérature indique bien une transition structurale vers la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lorsque la pression augmente, mais cette transition a lieu pour des pressions bien supérieures, de l'ordre de $P=10^7$ Bar (la transition est estimée à 24.10^6 bar pour le matériau massif et à $26,6.10^6$ bar pour des nanostructures de 25 nm de diamètre [CLA2005]). Dans les conditions de croissance fixées pour le cas présent ($T=500^\circ\text{C}$) la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est métastable et la faible augmentation de pression induit une transition $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.8.2 Influence de la pression sur les premiers instants de la croissance

Nous avons aussi évalué comment une variation de pression influence la façon dont la matière s'organise lors des premiers instants de la croissance. Les images AFM présentées ci-après correspondent aux études du démarrage de croissance des films présentés dans le paragraphe précédent. En nous basant sur ces observations de la morphologie au cours de la croissance, nous apportons quelques considérations supplémentaires pour justifier les observations précédentes.

P=2 mbar

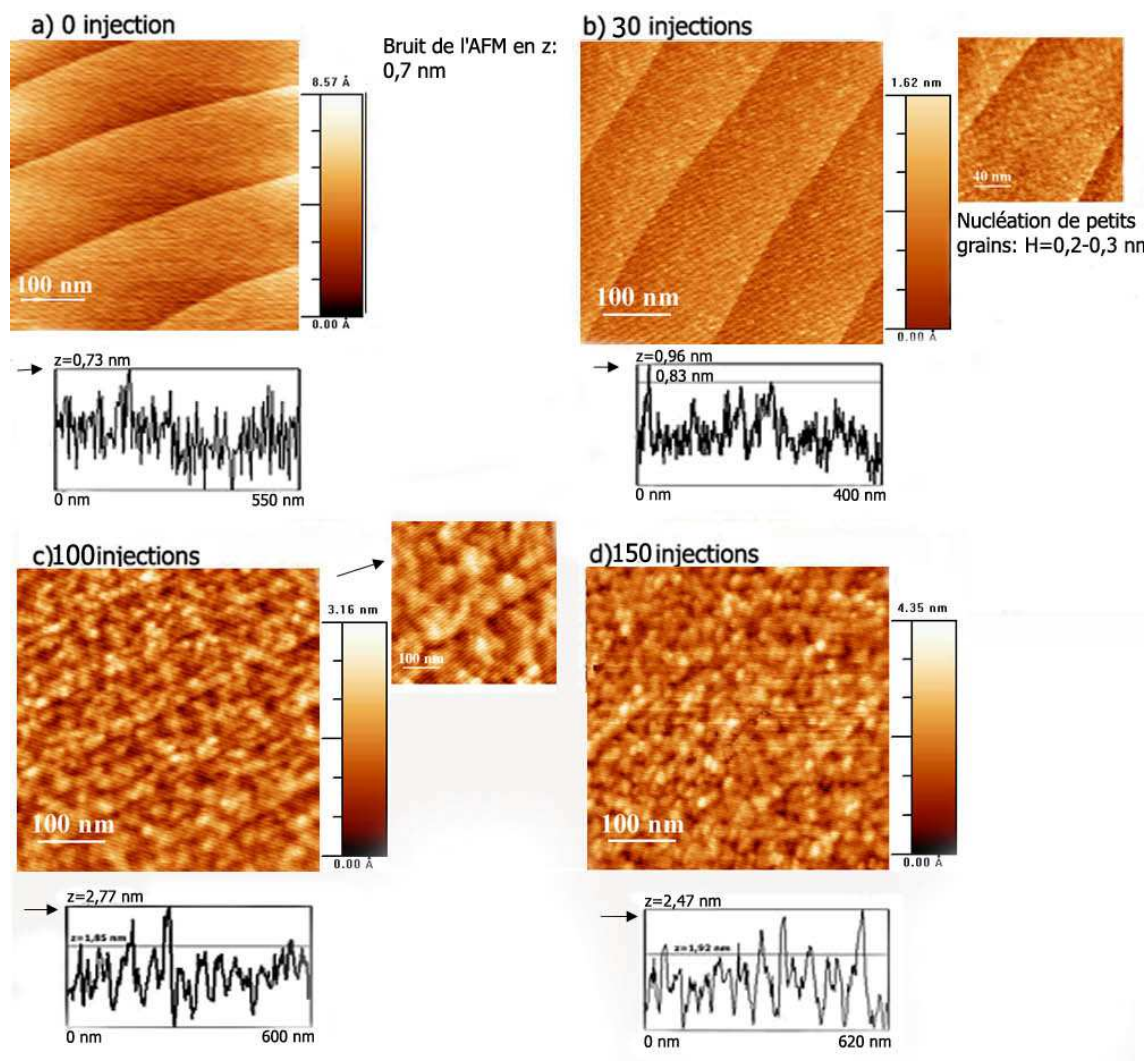
La Figure 3.8.3 présente le démarrage de croissance pour un dépôt effectué à 2 mbar.

A la nucléation (~30 injections), on observe la croissance de petits grains, de dimension 0,1 – 0,2 nm (bruit de l'AFM déduit) soit inférieure à une maille de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La nucléation est statistique, et les grains sont répartis de façon homogène à la surface du substrat.

La nucléation n'est pas immédiate, et on ne détecte la présence de ces grains qu'à partir de 30 injections. La hauteur des grains augmente avec le nombre de gouttes injectées. Pour 100 injections, leur taille est comprise entre 1,85 et 2,77 nm et pour 150 injections, entre 1,92 et 2,47 nm. La taille des grains est assez homogène (on précise que le bruit en z sur cet AFM le jour des observations était de ~ 0,6-0,7 nm). La croissance se fait de façon conforme et on détecte toujours la morphologie des marches au bout de 150 gouttes injectées.

Il est difficile de mesurer une variation significative de la densité des îlots, car leur morphologie ne permet pas un bon contraste. Leur taille est relativement uniforme et ils semblent être jointifs. Cette morphologie peut résulter d'une coalescence rapide de ces îlots, avant 100 injections.

Figure 3.8.3 : Images AFM contact des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à une pression $P=2$ mbar ($T=500^\circ C$ et $f=1Hz$) ; a) 0 injections ; b) 30 injections ; c) 100 injections ; d) 150 injections

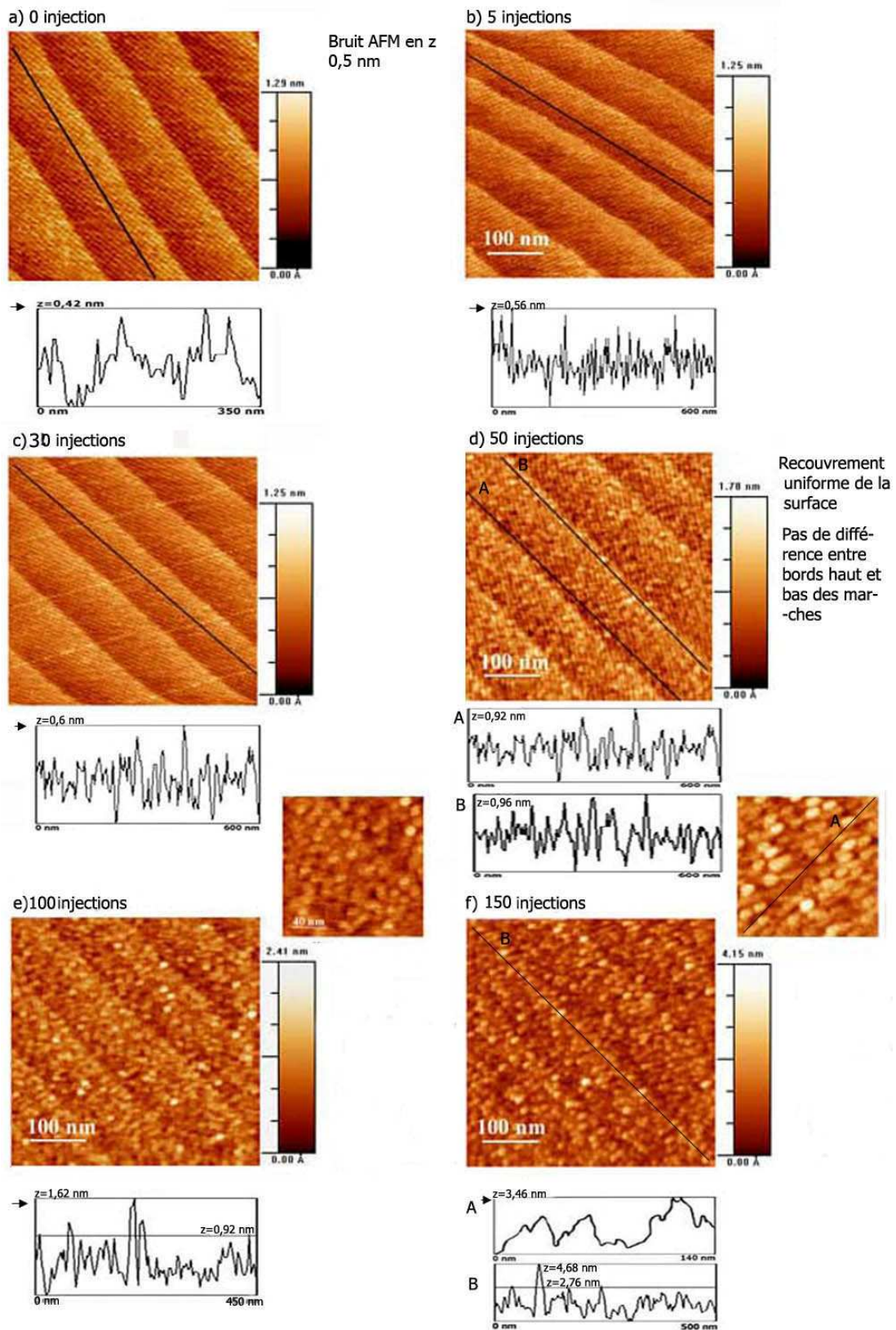


P=6,5 mbar

A une pression supérieure ($P=6,5$ mbar), on note déjà que la morphologie des îlots est bien mieux définie. Le retard à la nucléation semble plus important qu'à $P=2$ mbar car pour 30 injections, on ne détecte toujours pas de matière en surface du substrat. La nucléation est statistique et elle a lieu entre 20 et 50 gouttes injectées.

Le dépôt est là aussi relativement conforme et pour 150 injections, on devine encore les marches atomiques de $SrTiO_3$ sous le film. La croissance des îlots est proche de ce qu'on a observé à $P=2$ mbar, mais la taille des îlots semble augmenter plus vite (la hauteur des grains pour 150 gouttes injectées est comprise entre 2,7 et 4,7 nm, alors qu'elle est comprise entre 1,9 et 2,9 nm à $P=2$ mbar). En outre, la morphologie des îlots diffère quelque peu : à $P=2$ mbar, ils semblent plus jointifs, moins bien « définis » qu'à $P=13$ mbar.

Figure 3.8.4 : Images en AFM contact des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à une pression $P=6,5$ mbar ($T=500^\circ C$ et $f=1Hz$) ; a) 0 injections ; b) 5 injections ; c) 30 injections ; d) 50 injections ; e) 100 injections et f) 150 injections



P=13 mbar

La Figure 3.8.6 présente les images du démarrage de croissance pour des dépôts effectués à une pression de 13 mbar. Nous précisons que les grains isolés, qui apparaissent dès 10 gouttes injectées ne correspondent pas à un problème expérimental mais bien à un effet de la pression, la même observation ayant été effectuée à plusieurs reprises.

Ainsi, à une pression de dépôt élevée, la nucléation est totalement différente. On observe deux familles de structures :

- Dès les premières gouttes injectées, il y a nucléation de quelques grains isolés, aléatoirement répartis sur la surface.
- Pour plus de 100 gouttes injectées, on observe aussi la présence de petits îlots avec une forte densité.

Il est difficile de définir le moment où il y a réellement nucléation de ces petits îlots car la surface apparaît déjà assez rugueuse dès 10 gouttes injectées (Figure 3.8.6-a). En ne considérant que ces « petits » îlots, on constate aussi que leur taille augmente linéairement jusqu'à $H \sim 4-5 \text{ nm}$ et $d \sim 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (100 gouttes injectées). On relève alors une diminution de la densité liée à un mécanisme de coalescence.

Par comparaison aux observations MET effectuées sur ce même film, il est probable que les structures qui apparaissent en premier correspondent aux gros grains de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ localisés à l'interface avec le substrat.

Figure 3.8.5 : Image MET correspondant au film dont le démarrage de croissance est présenté sur la Figure 3.8.4 ci-dessus

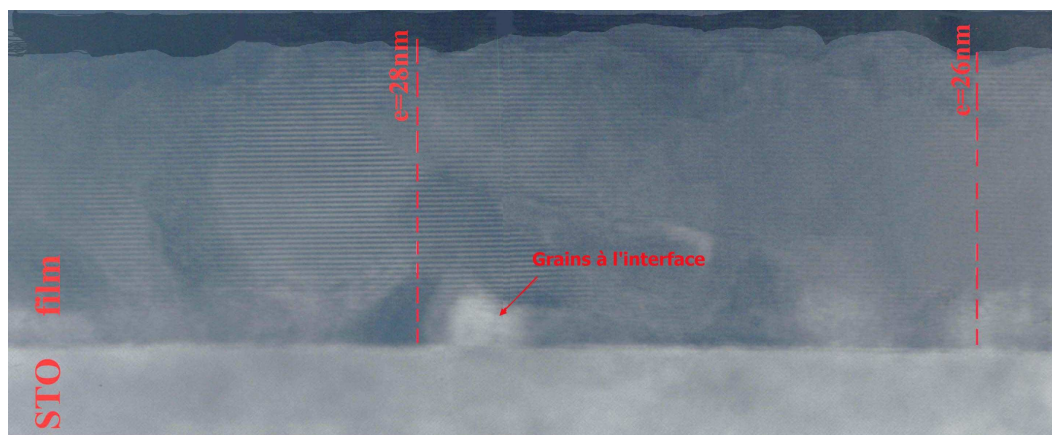
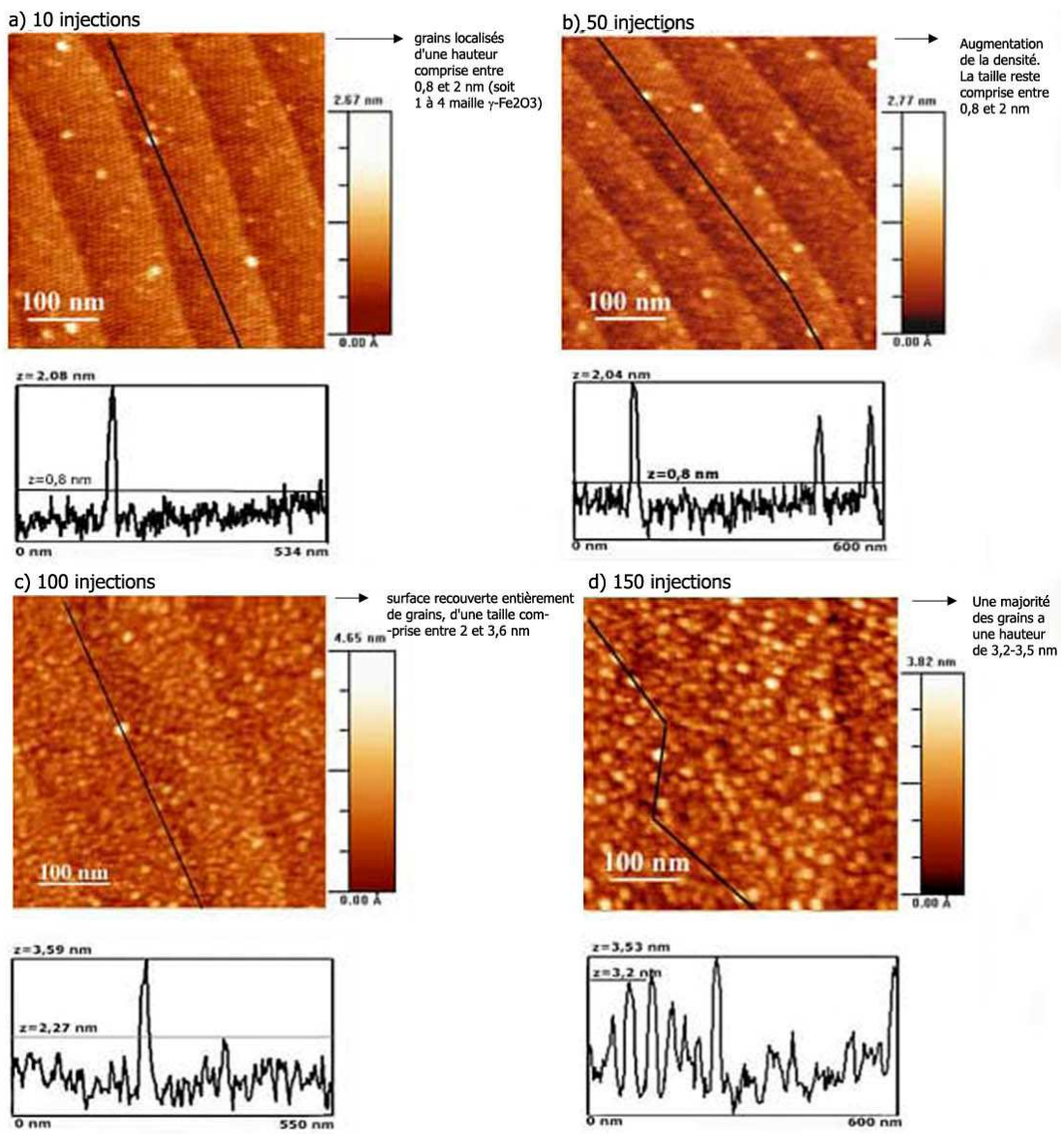


Figure 3.8.6 : Images AFM contact des premiers stades de croissance de Fe_2O_3 à une pression $P=13$ mbar ($T=500^\circ C$ et $f=1Hz$) ; a) 10 injections ; b) 50 injections ; c) 100 injections ; d) 150 injections

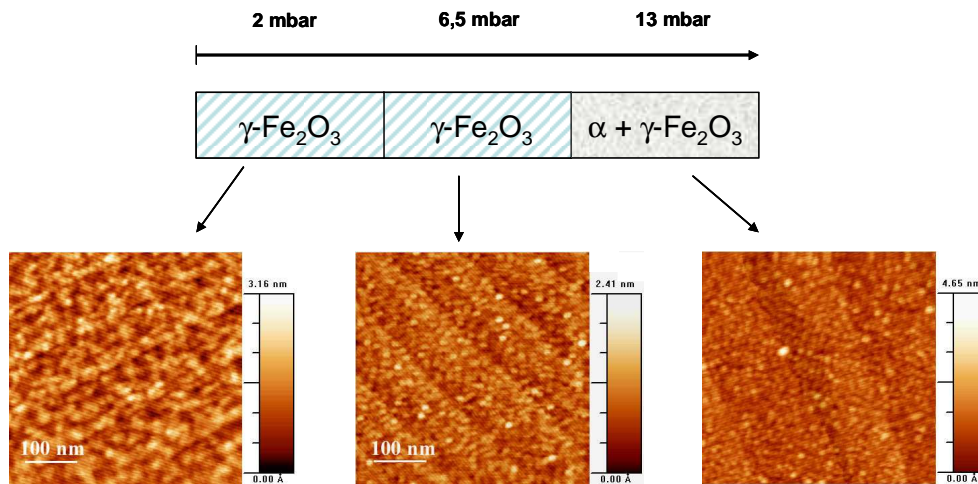


3.8.3 Bilan

La Figure 3.8.7 récapitule les principales observations effectuées quant à l'effet de la pression sur les dépôts. A P=2mbar et P=6,5 mbar, il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$. A une pression plus élevée P=13mbar, il y a croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$ et dans la direction $\langle 111 \rangle$, et simultanément, il y a croissance de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 111 \rangle$.

L'impact de la pression sur la phase déposée est assez difficile à évaluer : on peut se demander pourquoi une augmentation de la pression modifie les orientations cristalline du film déposé ? Pourquoi est ce qu'il y a croissance de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lorsque la pression de dépôt augmente ? Nous amenons ici certains éléments de réponse et nous essayons de corrélérer les observations de la structure et de la morphologie des films épais avec les observations des premiers instants de la croissance.

Figure 3.8.7 : schéma récapitulatif de l'effet de la pression de dépôt sur les phases cristallines et la morphologie du film (pour ~ 100 injections)



On peut noter que les phénomènes de croissance hétéroépitaxiale selon un axe cristallin inattendu, ou de désorientation du film par rapport au substrat ont déjà été observés pour les systèmes métalliques hétéroépitaxiés [FLY1996], les systèmes semi-conducteurs hétéroépitaxiés [RIE1996, KAM1997] ou encore les oxydes hétéroépitaxiés [DIM2001, GAB2004] et ce, indépendamment de la technique de dépôt (MBE, pulvérisation assistée par faisceau d'ions, CVD). On peut par contre s'interroger sur les raisons pour lesquelles la modification de l'ordre cristallin est liée à une augmentation de la pression. Une hypothèse pour justifier cette perte de l'orientation est reliée à une variation de la longueur de diffusion avec la pression. La longueur de diffusion surfacique caractérise la mobilité des espèces en surface du substrat. Elle dépend de la température et de la vitesse de croissance selon l'expression suivante :

$$L(t) \approx \sqrt{Dt} \propto \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_0 T}\right)$$

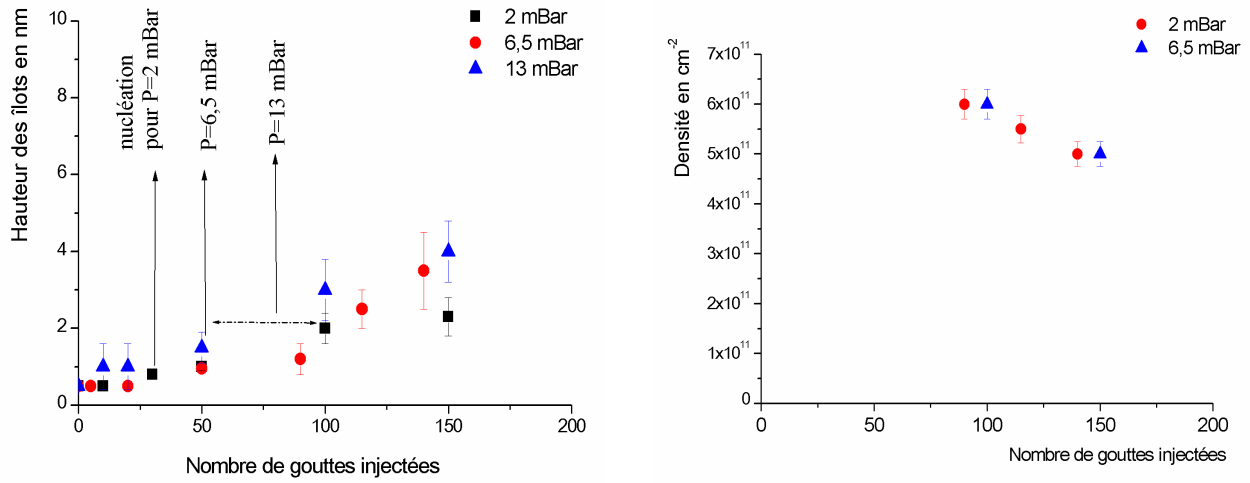
où D est le coefficient de diffusion des espèces réactives en surface du substrat, t est le temps pour la diffusion de surface, R est la vitesse de dépôt et E_a l'énergie d'activation associée à la diffusion de surface.

Les variations de température influencent de façon très nette la longueur de diffusion. Cependant, bien que les mécanismes soient mal compris, il a aussi été observé que la longueur de diffusion pouvait dépendre de la pression totale du dépôt. Par exemple, pour le cas de la croissance de silicium par CVD à basse pression, à partir de précurseur SiH_4 , une augmentation de la pression totale (en augmentant uniquement la pression partielle de gaz vecteur H_2), mène à une diminution de la mobilité de surface (et donc de la longueur de diffusion). Cette diminution est attribuée à l'adsorption de molécules d'hydrogène en surface du substrat, qui limitent alors la diffusion des espèces réactives. Ainsi, T. I. Kamins et A. Fisher-Colbrie [KAM1997] observent des variations de la texturation de films de silicium polycristallins en fonction de la pression totale du dépôt. Leurs observations concordent avec une augmentation de l'ordre lorsque la pression diminue : à une température fixe de 625°C , ils observent que le film est amorphe à haute pression ($P=330$ mbar) et polycristallin à plus basse pression ($P=100$ mbar) ; à une température fixe de 675°C , en dessous d'une pression de 50 Torr, il y a croissance de silicium texturé $\{110\}$ et au-dessus, il y a favorisation d'une texture $\{311\}$. Ces observations concordent avec nos mesures, puisque la texture $\langle 001 \rangle$ induite par le substrat tend à disparaître lorsque la pression augmente, au profit d'une texture $\langle 111 \rangle$, vraisemblablement liée à une minimisation de l'énergie libre de surface du film, aussi nous pensons que la croissance de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, peut être liée à une diminution de la mobilité de surface lorsque la pression augmente. Nous pensons aussi que la formation de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$ passe par la croissance d'un intermédiaire $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée $\langle 111 \rangle$.

En ce qui concerne les études par AFM des premiers stades de croissance, l'effet de la pression est moins évident que l'effet de la température. La Figure 3.8.8 récapitule de façon graphique les observations effectuées précédemment sur les hauteurs et les densités d'îlots lors des premiers instants de croissance :

- la taille des îlots augmente un peu plus rapidement lorsque la pression augmente (voir la Figure 3.8.8 qui présente le profil de hauteur des îlots aux trois pressions).
- la morphologie de croissance des films diffère un peu selon la pression : les îlots sont homogène en taille et jointifs à basse pression, si bien qu'on ne peut pas discerner un îlot de son voisin et qu'il n'est pas possible d'évaluer leur densité. Lorsque la pression augmente ($P=6,5$ mbar), les îlots semblent moins jointifs.
- la nucléation statistique d'îlots. Elle a lieu pour 20 injections à $P=2$ mbar, elle a lieu entre 20 et 50 injections pour $P= 6,5$ mbar et elle a lieu entre 50 et 100 injections pour $P=13$ mbar (si on ne tient pas compte des grains isolés dont la nucléation est immédiate à 13 mbar). Cette dernière observation peut concorder avec une diminution de la mobilité lorsque la pression augmente.

Figure 3.8.8: a) Evolution des hauteurs des îlots en fonction du nombre de gouttes injectées, pour les différentes pressions de dépôt ; b) Evolution de la densité des îlots en fonction du nombre de gouttes injectées, les mesures à une pression de 2 mbar ne sont pas présentées car les îlots sont trop jointifs pour évaluer une densité



3.9 Impact de la fréquence d'injection

La technique MOCVD que nous utilisons est particulière car le flux de précurseurs injectés dans l'enceinte d'évaporation est pulsé. De cette façon, on introduit des petites quantités de précurseurs, qui sont instantanément évaporées. On assure de cette façon une vaporisation efficace, en limitant les risques de décomposition des précurseurs lors de leur vaporisation (pas de chauffage prolongé des précurseurs).

Le paramètre fréquence d'injection permet de modifier le flux de précurseurs réactifs, sans modifier les flux des gaz porteurs. Il a déjà été observé que la fréquence d'injection pouvait avoir un impact sur la phase cristalline déposée [DUR2004] et nous avons donc étudié l'impact de la fréquence d'injection sur la cristallinité des films Fe-O. Les paramètres fixes de dépôt sont récapitulés dans le Tableau 14. Des fréquences d'injection de 0,1, 1 ou 5 Hz ont été étudiées.

Tableau 14 : a) paramètres utilisés pour les dépôts lors de l'étude de l'impact de la fréquence d'injection ; la fréquence d'injection varie de 0,1 Hz à 5Hz, les autres paramètres restent constants.

PARAMETRES	CONDITIONS FIXES
Pression	6,5 mbar
T substrat	500°C +/- 5°C
T source	250°C
Temps d'ouverture	2 ms
Flux d'oxygène	300sccm
Flux Argon	300sccm
Précurseur	Fe (tmhd) ₃ C=0,02M

3.9.1 Influence de la fréquence d'injection sur la structure des films

La Figure 3.9.1 présente les diagrammes de diffraction X $\theta/2\theta$ pour les dépôts effectués sur (001) STO avec différentes fréquences d'injection.

Pour une fréquence de 0,1 Hz, le diagramme de diffraction des rayons X ne présente aucun pic. Ceci peut être lié au fait que le film est amorphe ou nanocristallin. Pour une fréquence intermédiaire de 1 Hz, il y a croissance de la phase γ -Fe₂O₃ texturée dans la direction <001>. Les mesures angulaires permettent de remonter à $d_{001}=0,8348$ nm ~ $d_{001,th}=0,8351$ nm) ; le film semble donc relaxé. Enfin, pour une fréquence de 5 Hz, les pics du diagramme de diffraction correspondent à la phase γ -Fe₂O₃ texturée dans la direction <001>. On mesure $\theta_{008}=94,26^\circ$ soit $d_{001}=0,8408$ nm, ce qui correspond à un film de γ -Fe₂O₃ contraint en compression dans le plan du film. La différence de paramètre de maille entre la phase contrainte et la phase relaxée est de 0,6%.

On note que les pics du diagramme de diffraction X à 5Hz peuvent aussi correspondre à la phase β -Fe₂O₃ texturée dans la direction <210>. Néanmoins, une épitaxie de la phase β -Fe₂O₃ sur STO semble peu probable : cette phase présente une structure cristallographique cubique centré, avec un paramètre de maille $a=0,9404$ nm ; le désaccord de maille entre STO et β -Fe₂O₃ est donc plus important que le désaccord de maille entre STO et γ -Fe₂O₃ (f vaut respectivement 16% pour β -Fe₂O₃ et 7% pour γ -Fe₂O₃).

Figure 3.9.1: b) spectres DRX $\theta/2\theta$ pour des films déposés avec $f=0,1$ Hz, $f=1$ Hz, $f=5$ Hz (de bas en haut). A=artefact du diffractomètre sur STO et * = pic du substrat

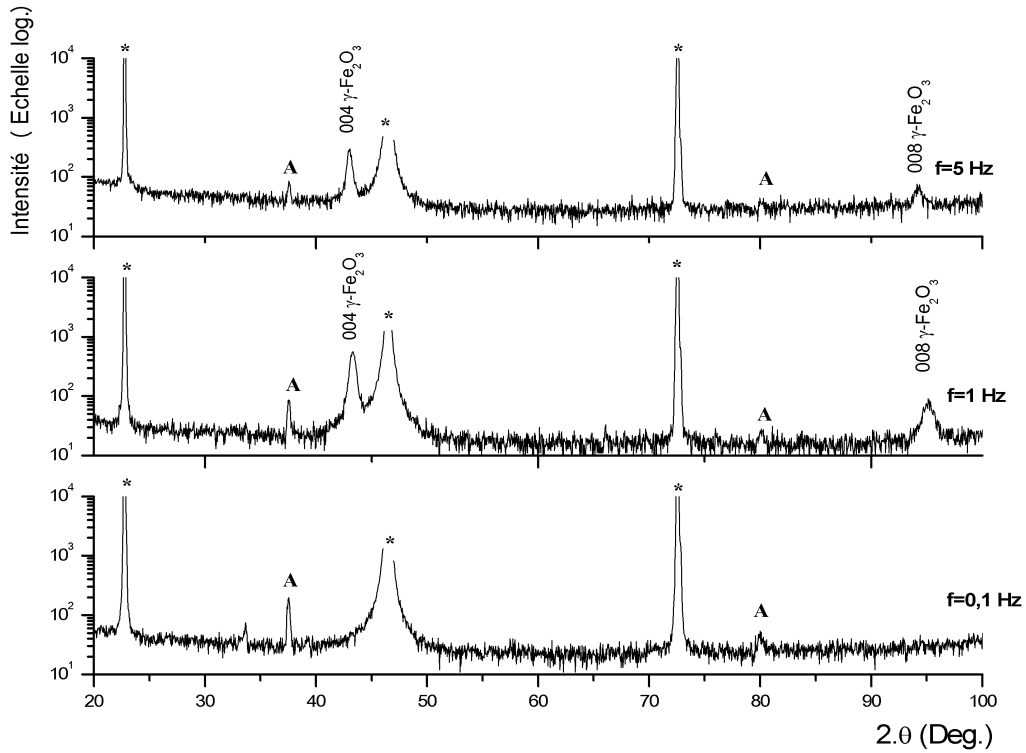


Figure 3.9.2 : Diagrammes de diffraction φ -scans pour un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur (001) STO obtenu pour $f=1$ Hz a) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {311} de STO ; b) les conditions angulaires sont fixées pour la diffraction des plans {311} de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

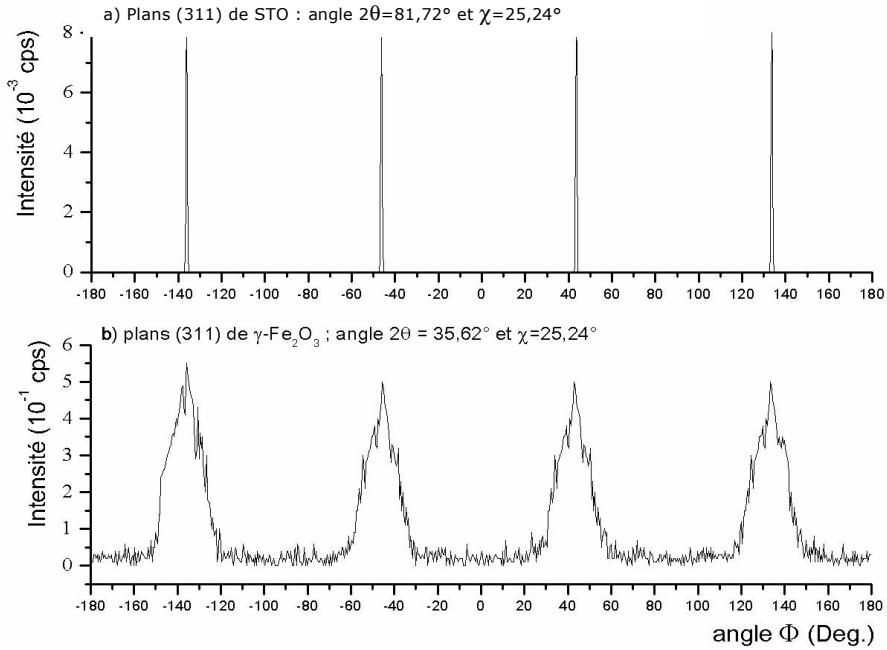
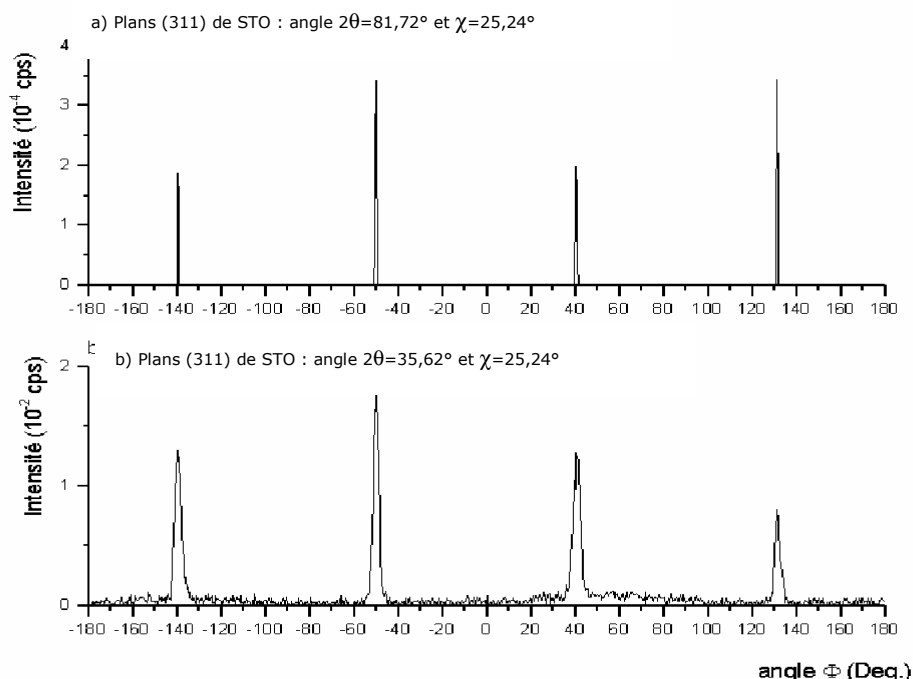


Figure 3.9.3: Diagrammes de diffraction φ -scans pour un film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur (001) STO obtenu pour $f=5\text{Hz}$ a) plans {311} de STO ; b) plans {311} de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Pour les films de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenus à $f=1\text{Hz}$ et $f=5\text{Hz}$, nous avons évalué l'orientation cristalline dans le plan des films, en effectuant des mesures de diffraction X en mode φ -scan. La Figure 3.9.2 présente les résultats obtenus. L'orientation cristalline dans le plan est bien meilleure pour une croissance de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à $f=5\text{Hz}$ (pour le substrat, $\text{FWHM}=0,63\text{-}0,7^\circ$, pour le film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu à $f=1\text{Hz}$, $\text{FWHM}=9,1^\circ$ et pour le film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu à $f=5\text{Hz}$, $\text{FWHM}=2,8^\circ$). L'alignement des pics de diffraction du film avec les pics de diffraction du substrat, ainsi que les faibles valeurs de FWHM du film à $f=5\text{Hz}$ sont caractéristiques d'une croissance cube sur cube.

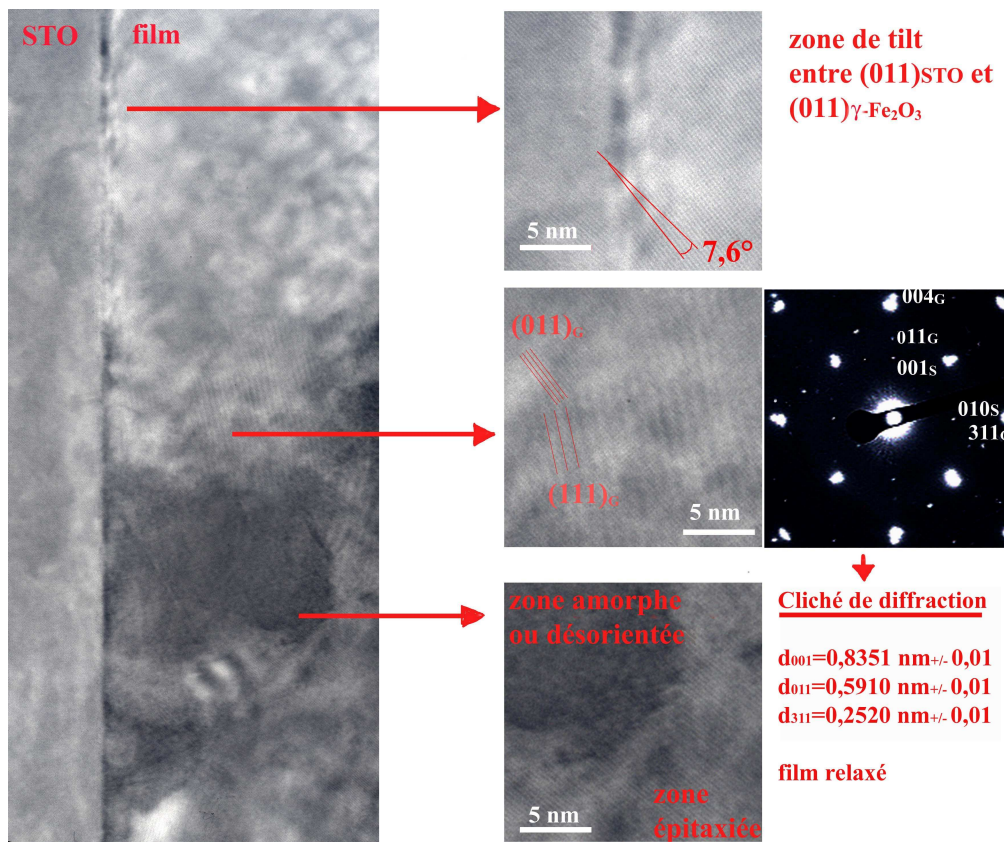
Les analyses en microscopie électronique pour ces mêmes films sont présentées sur la Figure 3.9.4. Pour une fréquence de $0,1\text{Hz}$, les images MET permettent de comprendre l'absence de pic de diffraction sur le diagramme DRX $\theta/2\theta$: Le film est en réalité cristallin, comme les films obtenus aux fréquences supérieures. Il est bien constitué de grains monocristallins de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cependant, ces grains sont légèrement désorientés ($7,1^\circ$) par rapport à l'axe c du substrat. Or, dans la configuration du diffractomètre utilisé, seuls les plans perpendiculaires à l'axe c du substrat sont étudiés. Les analyses en microscopie électronique soulignent aussi la présence de grains amorphes (ou désorientés). On mesure une épaisseur du film de 75nm , soit une vitesse de croissance de $0,05\text{nm.injection}^{-1}$ (18nm.hr^{-1}).

Pour une fréquence intermédiaire de 1Hz , il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ texturée dans la direction $\langle 001 \rangle$. Les analyses MET de la Figure 3.9.4-b mettent en évidence que le film est constitué de gros grains monocristallins, qui font toute la hauteur du film, et ont une largeur de quelques centaines de nanomètres. Certains grains sont orientés selon l'axe $\langle 001 \rangle$ du substrat, et d'autres sont désorientés (on relève un tilt de 15° pour la zone présentée sur la coupe MET de la Figure 3.9.4-b). Le film a une épaisseur de $32\text{-}34\text{nm}$, soit une vitesse de 80nm.hr^{-1} ou $0,022\text{nm.goutte}^{-1}$.

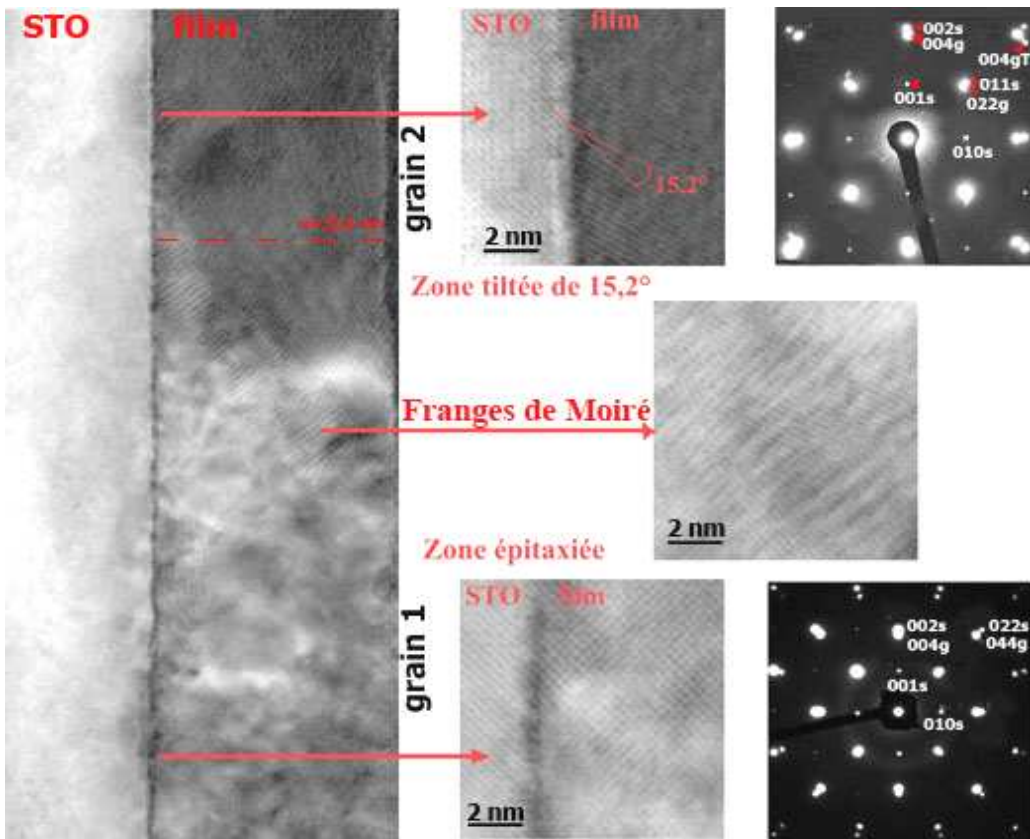
Enfin, pour une fréquence élevée de 5 Hz, les analyses MET montrent que ce film est monocristallin, et bien épitaxié (on regarde une zone de film d'une largeur de 150 nm, sans joint de grain ni défauts microstructuraux détectés). L'analyse du cliché de diffraction confirme que le film est contraint car $d_{001}/d_{010} = 1,014 \neq 1$. Le film a une épaisseur de 22-24 nm, ce qui correspond à une vitesse de croissance de $276 \text{ nm}\cdot\text{hr}^{-1}$ ou $0,015 \text{ nm}\cdot\text{goutte}^{-1}$. La différence d'épaisseur entre le film pour $f=1\text{Hz}$ ($e=32-34 \text{ nm}$) et le film pour $f=5\text{Hz}$ ($e=22-24 \text{ nm}$) peut expliquer les différents états de contraintes.

Figure 3.9.4: Analyses par microscopie électronique en transmission des films obtenus à a) $f=0,1 \text{ Hz}$; b) $f=1 \text{ Hz}$; c) 5 Hz . A gauche, une vue du film, au centre, les agrandissements correspondants et à droite les clichés de diffraction électronique.

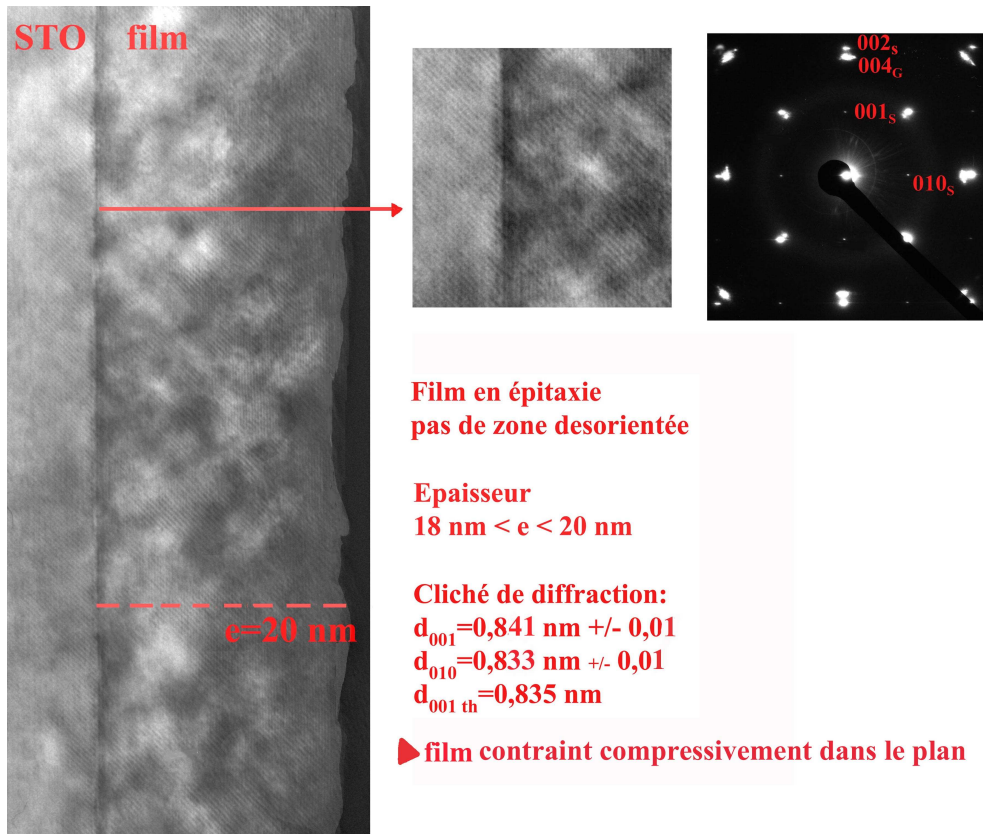
a) $f=0,1 \text{ Hz}$



b) $f=1$ Hz



c) $f=5$ Hz



3.9.2 Impact de la fréquence d'injection sur le démarrage de croissance

La fréquence d'injection est un paramètre clé pour le contrôle des vitesses de croissance en MOCVD pulsée. En modifiant la fréquence d'injection, on joue directement sur le flux d'espèces réactives, sans pour autant modifier les paramètres thermodynamiques tels que la pression ou la température. Nous avons déduit du paragraphe précédent deux observations importantes : Lorsque la fréquence d'injection augmente, la vitesse de croissance diminue (en considérant la vitesse de croissance par goutte injectée, et pas par unité de temps). Et d'autre part, on tend vers un film mieux épitaxié, plus ordonné à une fréquence plus élevée, alors qu'on observe des zones cristallines désorientées et des zones amorphes lorsque la fréquence d'injection diminue. Afin de mieux comprendre quel est l'impact réel de la fréquence d'injection sur l'organisation de la matière, nous avons étudié les premiers instants de la croissance des films présentés dans le paragraphe précédent.

f=0,1 Hz

La Figure 3.9.5 présente l'évolution de la morphologie des dépôts pour une fréquence d'injection de 0,1 Hz. Pour 30 injections, il y a déjà eu nucléation d'îlots. La densité des îlots est élevée, et elle diminue à partir d'une densité critique de $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et une taille d'îlots de $\sim 8 \text{ nm}$. Sur l'image de la Figure 3.9.5-e et -f, on observe que les îlots s'orientent selon deux directions, à 90° l'une de l'autre. Ceci semble être caractéristique d'un film cristallin. L'augmentation de la taille des îlots est assez rapide, et elle passe de 3,7 à 4 nm pour 30 injections à 7 nm pour 100 injections.

f=1Hz

La Figure 3.9.6 présente l'évolution de la morphologie des dépôts pour une fréquence d'injection de 1 Hz. La croissance est semblable ce qu'on observe à $f=0,1 \text{ Hz}$. Mais on observe un retard à la croissance plus long (nucléation entre 30 et 50 gouttes). En outre, la taille des îlots augmente bien moins « vite » qu'à une fréquence de 0,1 Hz (on considère le nombre de gouttes et non pas la durée réelle) car on passe d'une taille de 0,4-0,5 nm pour 50 injections à 1,6 nm pour 90 injections. La densité critique d'îlots avant coalescence est supérieure à celle observée pour une fréquence de 0,1 Hz ($d=6 \cdot 10^{11} \cdot \text{cm}^{-2}$).

f=5 Hz

A haute fréquence, le déroulement de la croissance est complètement différent. La Figure 3.9.9 présente les images correspondantes des premières étapes de la croissance. On détecte une nucléation extrêmement rapide, d'îlots de très petites dimensions, dès les premières gouttes injectées (entre 5 et 10 gouttes). Les îlots ont une hauteur de 1,9 nm pour 10 gouttes injectées. Ils s'organisent selon des bandes orientées préférentiellement le long des bords de marche et selon des directions cristallines privilégiées, perpendiculaires entre elles (à 25° et 65° du bord de marche). Ces bandes sont déjà constituées d'un amas d'îlots, car leur hauteur est de 3,5–3,8 nm. On note que les orientations des bandes correspondent aux orientations cristallines préférentielles déjà observées pour le cas d'un dépôt à 600°C ($f=1 \text{ Hz}$, voir § 3.7), soit les axes cristallins [120]. Même pour 50 gouttes injectées, on observe toujours que la croissance par augmentation de la hauteur de ces bandes est privilégiée.

Il est difficile de comparer le temps de nucléation pour les cas $f=0,1 \text{ Hz}$ et 1 Hz , au temps de nucléation à $f=5 \text{ Hz}$ car la morphologie de croissance est tout à fait différente. Par exemple, si on considère une même quantité de matière en surface du substrat, il est plus difficile de la détecter par AFM si elle est distribuée de façon homogène en surface du substrat, que si elle est concentrée en des bandes très localisées à la surface du substrat.

Figure 3.9.5: Images en AFM contact de la nucléation de croissance de l'oxyde de fer à 500°C, P=6,5mbar et f=0,1 Hz a) 10 injections , b) 30 injections, c) 50 injections, d) 100 injections (500 nm²), e) 100 injections (1000 nm²)

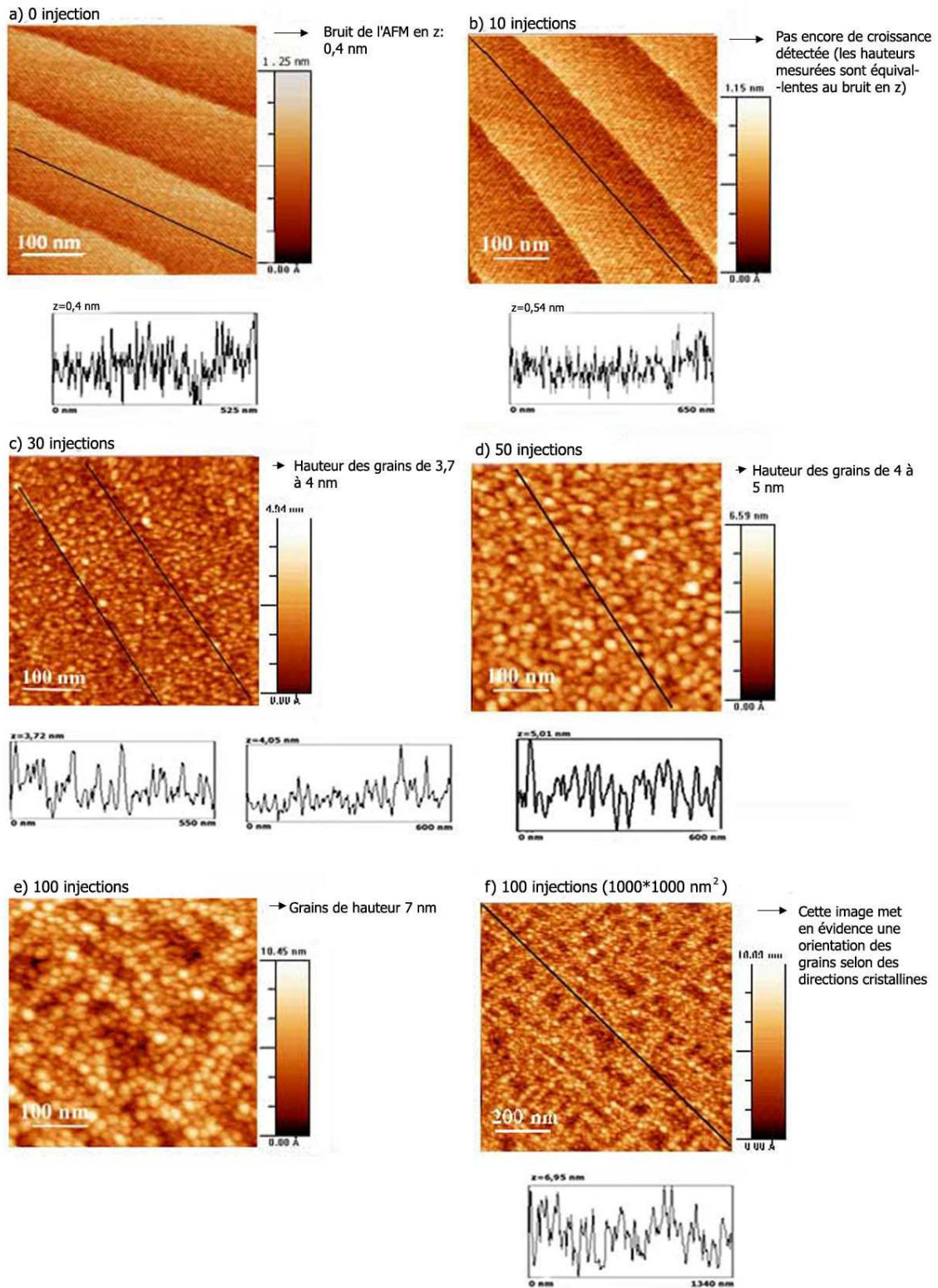


Figure 3.9.6 : Images en AFM contact de la nucléation de croissance de l'oxyde de fer à 500°C, P=6,5 mbar et f=1 Hz a) substrat , b) 5 gouttes injectées, c) 15 gouttes, d) 50 gouttes, e) 90 gouttes, f) 150 gouttes

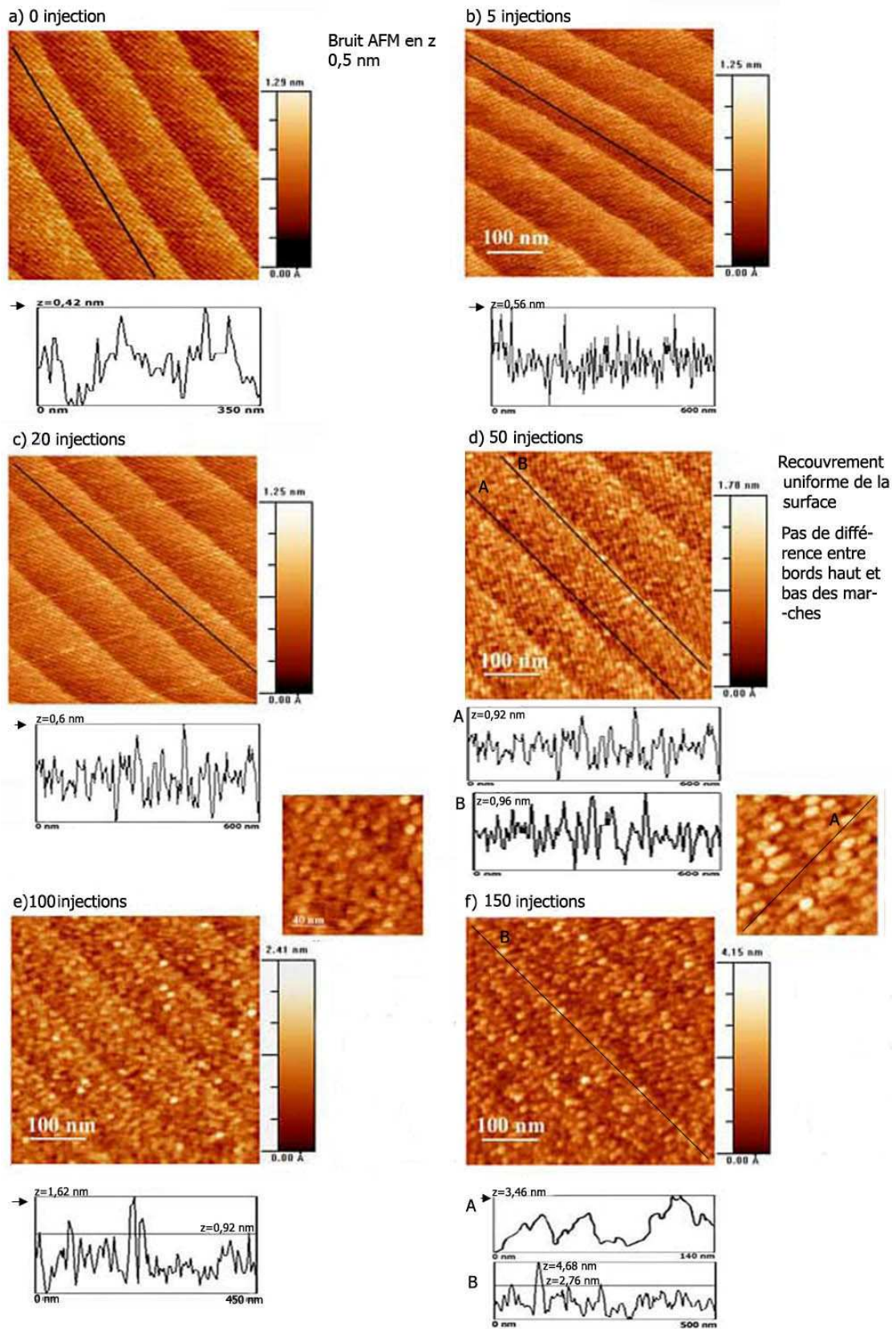
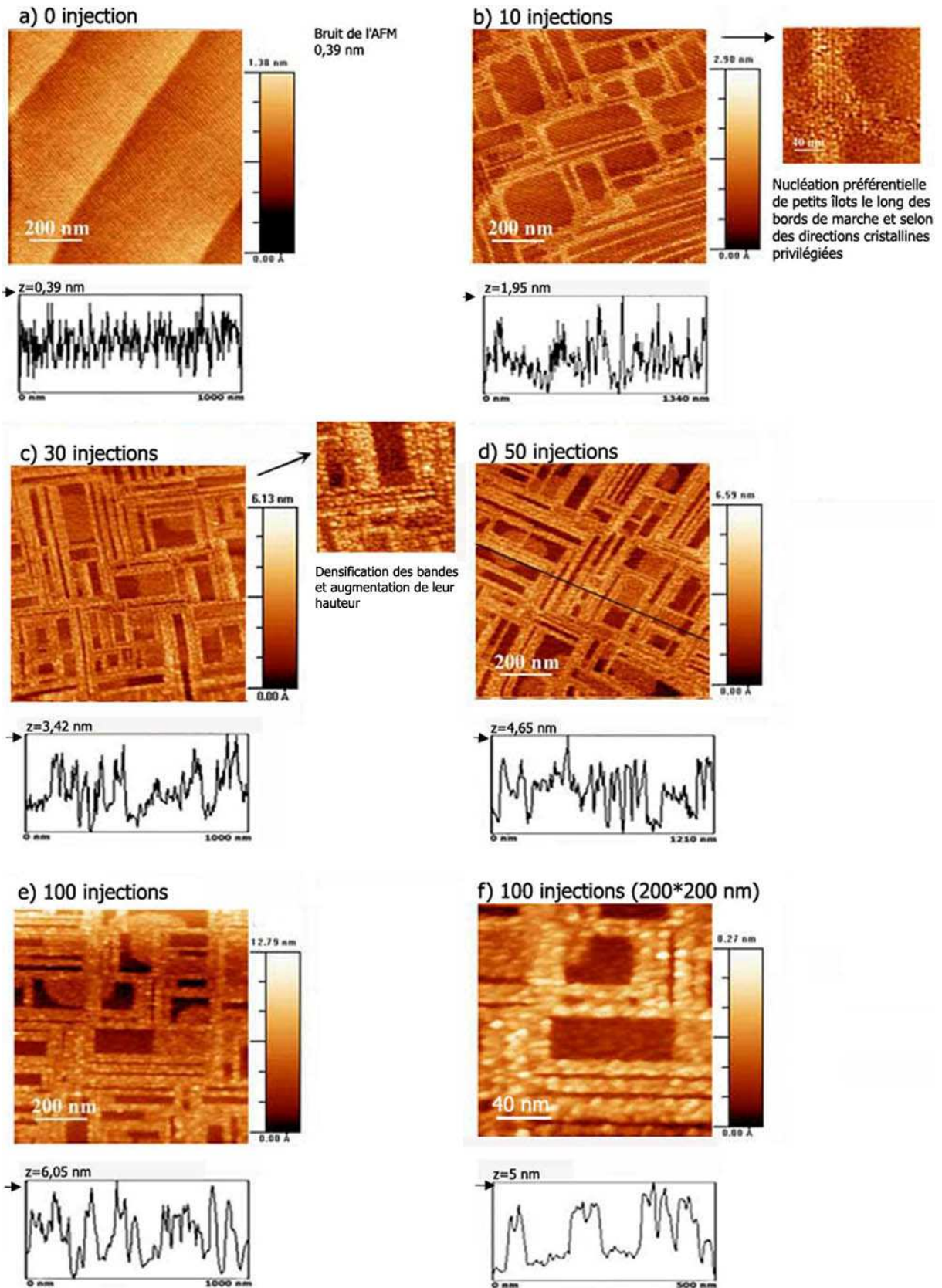


Figure 3.9.7 : Images en AFM contact de la nucléation de croissance de l'oxyde de fer à 505°C, P=6,5 mbar et f=5 Hz a) substrat , b) 10 gouttes injectées, c) 10 gouttes, d) 30 gouttes, e) 30 gouttes, f) 50 gouttes

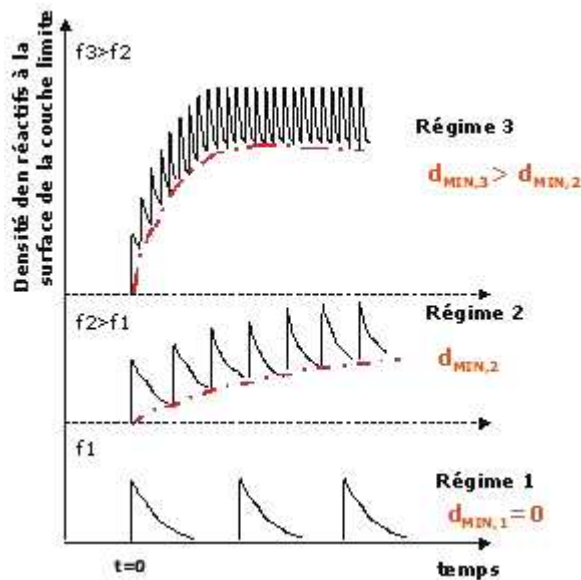


3.9.3 Interprétations

La fréquence d'injection est un paramètre qui détermine le flux d'espèces réactives. Selon la fréquence d'injection, on peut discerner différents régimes de fonctionnement, illustrés par la Figure 3.9.8*.

- Pour une très faible fréquence d'injection, on peut considérer que le flux de précurseurs réactifs qui arrivent au-dessus de la couche limite est discontinu dans le temps. Plus précisément, il existe un temps τ , entre deux injections, pendant lequel aucun réactif n'arrive à la surface du substrat (régime 1)
- Pour une fréquence d'injection plus élevée, on passe dans un régime pour lequel le flux de réactifs qui arrive à la surface du substrat est aussi discontinu, mais il n'y a pas de période sans qu'aucun précurseur n'arrive à la surface du substrat (régime 2).
- Enfin, lorsque la fréquence d'injection est très élevée, le régime est semblable, mais la quantité minimale de précurseurs qui arrive à la surface du substrat est importante (régime 3).

Figure 3.9.8: Evolution de la densité des réactifs au-dessus de la couche limite, en fonction de la fréquence d'injection.



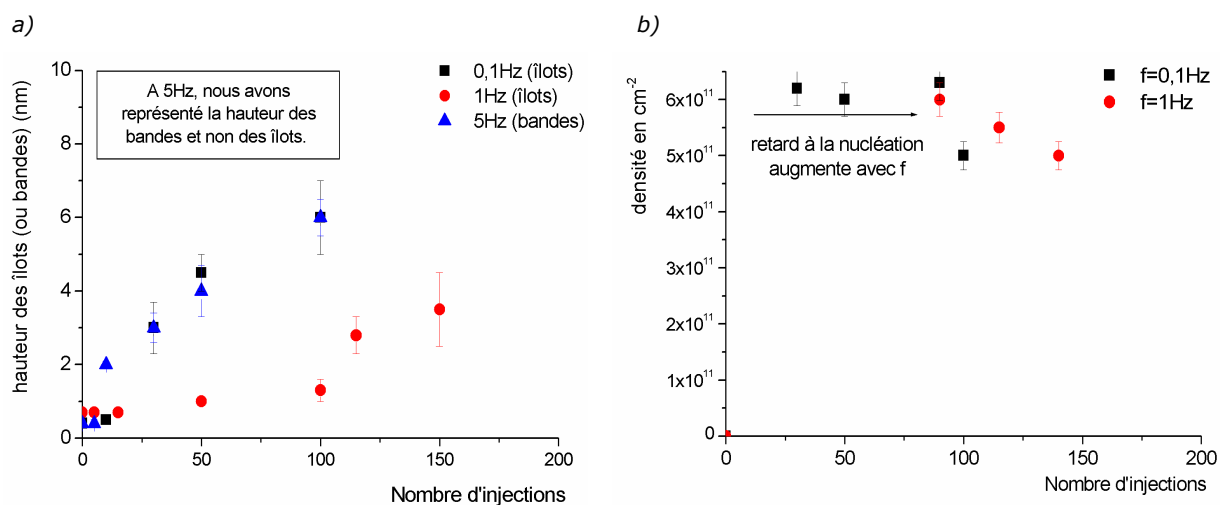
* nous avons tenu compte de l'évolution de la densité $d(x, t) = \frac{d_0}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right)$, déduite de la première loi de Fick : $\vec{J} = -D \cdot \text{grad}.d$, avec $d(x,t)$ la densité d'espèces en x , à un instant t , et D le coefficient de diffusion.

Le temps de séjour des espèces dans le réacteur permet de déterminer quelle est la fréquence d'injection qui délimite un régime pour lequel les espèces arrivent de façon transitoire sur le substrat, d'un régime continu. De façon très approximative (en considérant un mélange de gaz parfaits et un flux laminaire), nous avons évalué que le temps de séjour des espèces réactives dans le réacteur (en considérant le volume de la source, et le volume entre la buse et le substrat) est de l'ordre de 1,6 secondes (volume du réacteur de $\sim 1.10^{-3} \text{ m}^3$, une pression dans l'enceinte constante et égale à $6,65.10^2 \text{ Pa}$, un flux d'entrée de $600.10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). A $f=0,1 \text{ Hz}$, on injecte 1 goutte toutes les 10 secondes, le flux de réactifs arrive donc de façon transitoire à la surface du substrat. A $f=1\text{Hz}$, on injecte 1 goutte par seconde, le régime est à la limite entre un régime transitoire et un régime continu. A $f=5\text{Hz}$, on considère que le régime est continu et que la concentration en espèces réactives dans le réacteur est bien plus élevée qu'à $f=1\text{Hz}$.

La Figure 3.9.9 récapitule les observations effectuées sur la taille et la densité des îlots, pour les différentes fréquences d'injection.

Il est difficile de comparer les temps de retard à la nucléation pour les cas $f=0,1\text{Hz}$ et 1Hz , et le cas $f=5\text{Hz}$, car les morphologies de démarrage de croissance sont complètement différentes. Par contre, si l'on compare $f=0,1\text{Hz}$ et $f=1\text{Hz}$, on observe que le retard à la nucléation augmente sensiblement lorsque la fréquence d'injection augmente. A priori, si on considère que le flux de réactifs augmente avec la fréquence d'injection, on comprend mal pourquoi le retard à la nucléation augmente, alors que le flux d'espèces qui arrive en surface du substrat augmente. Un paramètre qui peut influencer l'étape de nucléation est le coefficient de collage. Il dépend essentiellement de la température et du nombre de sites réactifs libres pour l'adsorption et quand le nombre de sites réactifs diminue, le coefficient de collage diminue. Pour la croissance par MOCVD, les précurseurs sont des organométalliques, avec présence dans notre cas de groupements carbonés relativement importants (précurseur $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$). Lorsqu'il y a adsorption d'une espèce MO, elle réagit chimiquement par rupture des liaisons MO, libérant ainsi des ligands organométalliques. Ces ligands s'adsorbent sur d'autres sites réactifs en surface, et peuvent réagir avec l'oxygène pour être éliminé sous forme gazeuse. En régime discontinu, il y a une arrivée pulsée de précurseurs organométalliques, mais les flux d'oxygène et d'argon sont constants. Après adsorption des espèces réactives de la goutte injectée n , il y a une étape de « nettoyage de surface », pendant laquelle l'oxygène vient réagir avec les groupements carbonés, et libérer des sites réactifs pour l'adsorption des espèces réactives de la gouttes $(n+1)$ selon le schéma de la Figure 3.9.10. Quand le flux de précurseurs augmente, les mécanismes d'adsorption des espèces réactives, d'adsorption des espèces carbonées et de recombinaison avec l'oxygène sont simultanés. Il y a donc moins de sites réactifs disponibles pour l'adsorption des molécules OM, d'où une étape de nucléation plus lente.

Figure 3.9.9 : a) évolution de la hauteur des îlots (ou des bandes pour le cas $f=5\text{Hz}$), en fonction du nombre de gouttes injectées pour $f=0,1, 1, 5\text{Hz}$; b) évolution de la densité des îlots en fonction du nombre de gouttes injectées, pour $f=0,1, 1, 5\text{Hz}$ (la densité n'a pas pu être évaluée pour une $f=5\text{Hz}$).



Ce type de mécanisme peut aussi permettre d'expliquer le fait que la vitesse de croissance diminue lorsque la fréquence d'injection augmente (lorsque l'on considère la vitesse de croissance par goutte injectée).

A haute fréquence, si on considère une seule goutte injectée, l'adsorption des espèces est limitée par rapport à l'adsorption aux fréquences plus basses. Ainsi, la vitesse de croissance par goutte est inférieure.

Ces observations sont cohérentes avec les analyses de la microstructure des films : finalement, plus la fréquence d'injection est élevée, plus la vitesse de croissance (par goutte) est basse et plus le film est ordonné. A une fréquence d'injection de 0,1Hz, la vitesse est trop élevée pour permettre à la matière de s'organiser en épitaxie pour minimiser l'énergie du film. On observe ainsi un film polycristallin, avec des orientations préférentielles $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, inclinées ou non par rapport à l'axe c du substrat et des zones amorphes. A 1Hz, le film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est texturé dans la direction $\langle 001 \rangle$ mais certains grains ont des axes cristallins inclinés par rapport au substrat. Enfin, à 5 Hz, le film est en épitaxie par rapport au substrat.

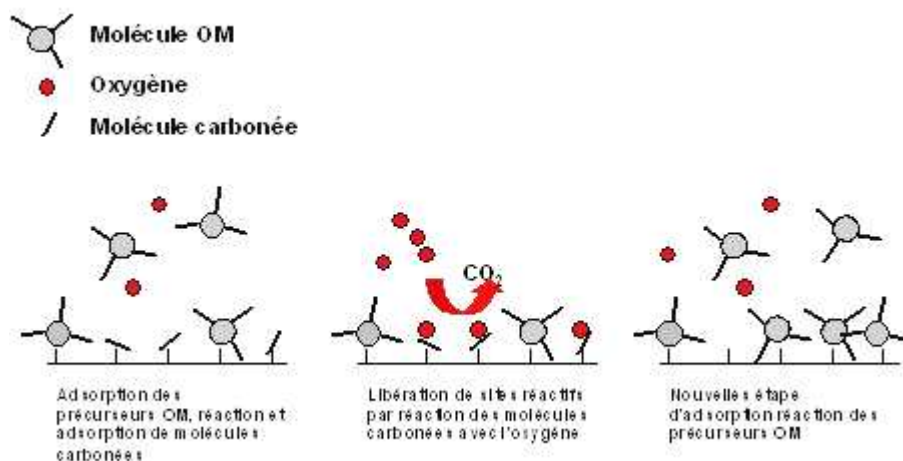
Une autre observation qui justifie la qualité cristalline du film obtenu à $f=5\text{Hz}$ est déduite de la morphologie de nucléation et de croissance, à savoir un regroupement des îlots au niveau des sites d'énergie minimale (bords de marche) et selon les axes cristallins $[120]$ du substrat. Deux hypothèses peuvent justifier cette différence de morphologie :

- soit la mobilité des espèces favorise la migration vers les sites de basse énergie
- soit il y a directement adsorption préférentielle des espèces sur les sites de basse énergie

La première hypothèse ne semble pas valide. Le flux d'espèce augmente avec la fréquence d'injection, et si jamais il influence la mobilité des espèces, ce serait plutôt dans le sens d'une diminution de cette mobilité (l'augmentation de la pression par exemple diminue la mobilité de surface car la grande quantité d'espèces adsorbées gêne leur diffusion surfacique). En plus, nous avons vu lors de l'étude en température, qu'à 600°C , donc pour une forte mobilité de surface, il y a certes nucléation et croissance préférentielle le long des sites de basse énergie, mais en plus de cela, la forte mobilité mène à la formation de structures de grandes

dimensions. Or, on voit clairement sur la Figure 3.9.7- b' que pour une fréquence de 5Hz, il y a formation de nombreuses structures, de très petites dimensions, qui ne coalescent pas les unes avec les autres, mais qui sont regroupées.

Figure 3.9.10 : Schéma de principe expliquant le « nettoyage » de la surface du substrat, qui libère des sites réactifs lorsque le flux de précurseurs est discontinu.



Cette organisation ne semble donc pas pouvoir être attribuée à la diffusion des espèces en surface, qui favorise la croissance plutôt que la germination. Dans ce cas, il semble plutôt que la morphologie qu'on observe résulte directement d'une adsorption préférentielle sur les sites de basse énergie et non pas d'un phénomène de diffusion surfacique vers les sites de basse énergie. A $f=5\text{Hz}$, il y a dès les premières injections une densité d'espèces réactives en surface du substrat suffisamment importante pour une adsorption préférentielle sur les sites de basse énergie.

3.10 Bilan pour la croissance des oxydes de fer

Influence du substrat

- ✦ Sur substrat silicium, il y a croissance d'un film amorphe jusqu'à 550°C et à partir de 550°C, il y a croissance d'un film de α -Fe₂O₃ cristallin.
- ✦ Sur substrat SrTiO₃, à 500°C, il y a croissance d'un film texturé <001> de γ -Fe₂O₃ (f avec γ -Fe₂O₃ ~ 8%). A partir de 550°C, il y a croissance simultanément de la phase α -Fe₂O₃ texturée <111>.
- ✦ Sur substrat MgO, de 500 à 600°C, il y a croissance d'un film texturé <001> de γ -Fe₂O₃ (f avec γ -Fe₂O₃ <1%).

En conséquence, si le désaccord de maille entre la phase γ -Fe₂O₃ et le substrat est suffisamment faible, il y a stabilisation hétéroépitaxiale de cette-dernière dans une gamme de température pour laquelle elle est thermodynamiquement métastable (la phase γ -Fe₂O₃ est dite métastable car au-delà de 400°C, elle se transforme en α -Fe₂O₃, pour le cas du composé massif). Plus le désaccord de maille est faible, plus la phase γ -Fe₂O₃ est stabilisée pour des hautes températures).

Influence de la pression partielle en oxygène

- ✦ Sans oxygène durant le dépôt, il y a croissance de fer pur, de Fe₃C et d'une faible quantité de Fe₃O₄. Les analyses XPS révèlent un taux élevé de carbone dans le film (~65%).
- ✦ Pour une pression partielle en oxygène de 0,5 mbar, il y a croissance d'un film de Fe₃₋₈O₄ texturé dans la direction <001>. Les analyses XPS montrent que le taux de carbone a chuté à ~5%.
- ✦ A partir de P_{O₂}=1 mbar, il y a croissance d'un film de γ -Fe₂O₃ texturé dans la direction <001>.

En conclusion, lorsque l'on utilise des précurseurs organométalliques aussi riches en carbone que Fe(tmhd)₃ (Fe(C₁₁H₁₉O₂)₃), il est nécessaire d'utiliser un flux d'oxygène suffisant pour une élimination correcte des ligands carbonés de la surface du film en croissance. De plus, pour une oxydation complète de γ -Fe₂O₃, nous devons travailler à une pression partielle en oxygène minimale de 1mbar.

Influence de la température du dépôt pour la croissance de Fe₂O₃ sur STO

- ✦ La température a un impact direct sur la phase cristalline : sur substrat STO, à une température de 500°C, il y a croissance de la phase γ -Fe₂O₃. Pour des températures supérieures à 550°C, il y a croissance en plus de la phase α -Fe₂O₃, qui est la phase stable thermodynamiquement stable à ces températures.
- ✦ La morphologie des films est fortement influencée par une augmentation de la température. A une température de 500°C, il y a croissance de grains qui recouvrent la surface du substrat de façon uniforme et la taille des grains augmente lentement. Il semble que dans ces conditions, la coalescence des grains se fasse avec adaptation des mailles cristallines entre les

grains. Lorsque la température augmente, l'augmentation de la mobilité de surface conduit à la formation de grains de plus grandes dimensions. La formation de ces gros grains conduit à une augmentation de la rugosité avec la température de croissance (rms~0,2 nm à 500°C ; rms~5 nm à 550°C et rms~7-10 nm à 600°C).

Influence de la pression totale de dépôt

✦ Pour des basses pressions de 2 et 6,5 mbar, il y a croissance de γ -Fe₂O₃ texturée selon <001>, par contre, pour une pression de 13 mbar, il y a aussi croissance de γ -Fe₂O₃ texturée <001>, mais il y a en plus croissance de γ -Fe₂O₃ texturée <111> et de la phase thermodynamiquement stable α -Fe₂O₃, texturée <111>. Nous pensons que la disparition de l'ordre induit par le substrat est liée à une diminution de la mobilité de surface des espèces, liée à l'adsorption en surface de molécules du gaz vecteur. Cette hypothèse va dans le sens des observations des premiers stades de la croissance : l'étape de nucléation hétérogène semble être retardé lorsque la pression augmente.

Influence de la fréquence d'injection

L'étude de l'influence de la fréquence d'injection souligne plusieurs points, que nous résumons ici.

✦ Nous avons observé que le paramètre fréquence d'injection (pour la gamme de fréquence 0,1Hz – 5Hz et dans le cas de la croissance de γ -Fe₂O₃) n'a pas un impact sur la phase cristalline stabilisée. La fréquence joue par contre un rôle pour l'ordre cristallin : contrairement à ce que l'on pourrait attendre, plus la fréquence d'injection est élevée, plus la structure cristalline est ordonnée. A très basse fréquence, il y a même croissance de grains qui semblent amorphes.

✦ La fréquence d'injection influence aussi la vitesse de croissance du film, de façon importante. Pour la même quantité de matière injectée, on passe d'un film avec une épaisseur de 75 nm pour f=0,1 Hz, à un film de 25 nm pour f=5hz (la vitesse totale en nm.hr⁻¹ reste cependant augmentée lorsque la fréquence augmente (18 nm.hr⁻¹ à 0,1 Hz à 300 nm.hr⁻¹ à 5Hz), mais de façon non linéaire). Nous pensons que ces observations sont caractéristiques des différents régimes de flux en fonction de la fréquence. A basse fréquence, le temps entre deux injections successives est supérieur au temps de séjour des espèces dans le réacteur. Le flux d'espèces réactives arrive donc de façon pulsée à la surface du substrat : après adsorption et réaction des précurseurs sur la surface, il y a un temps pendant lequel la surface est balayée uniquement par un flux d'oxygène et d'argon, sans que de nouvelles espèces réactives arrivent. Nous pensons que pendant cette étape, l'oxygène réagit avec des espèces carbonées adsorbées en surface et libère ainsi des sites réactifs pour l'adsorption des espèces réactives du pulse suivant. Cela explique que les taux de croissance par goutte soient supérieurs lorsque la fréquence diminue.

✦ Les morphologies de croissance à basse et haute fréquence d'injection diffèrent beaucoup. A 0,1 Hz et 1 Hz, il y a nucléation statistique et croissance d'îlots uniformément répartis sur la surface. A 5hz, les îlots sont plus petits, mais ils sont groupés en « bandes », le long des marches et selon deux directions cristallines préférentielles. Nous pensons qu'à haute fréquence d'injection, il y a adsorption préférentielle des réactifs sur les sites de basse énergie, dès les premières injections. Comme cette adsorption préférentielle ne s'observe qu'à forte fréquence d'injection, nous avançons l'hypothèse qu'il faut atteindre une densité d'espèces réactives critique pour observer l'adsorption sur les sites de basse énergie.

Chapitre 4

CROISSANCE DE BiFeO_3

Les matériaux multiferroïques magnétoélectriques présentent des potentialités pour l'amélioration des technologies mémoires. Ces matériaux présentent simultanément un ordre ferroélectrique et ferromagnétique (ou au moins un ordre magnétique) [SCH1994]. L'intérêt principal de ces matériaux vient d'un couplage possible entre les structures magnétiques et électroniques (effet magnétoélectrique). Ainsi, le moment magnétique peut être retourné par l'application d'un champ électrique, et la polarisation ferroélectrique peut être retournée en appliquant un champ magnétique. On peut alors imaginer de fabriquer des mémoires hybrides, pour lesquelles l'écriture d'un bit ferroélectrique se fait par application d'un champ électrique, mais la détection du bit se fait par lecture du champ magnétique associé à la polarisation électrique.

Parmi ces matériaux, BiFeO_3 est un composé très étudié [FIE2005]. Il est ferroélectrique, ferroélastique et présente aussi un ordre antiferromagnétique [KUB1990]. La structure magnétique antiferro de BiFeO_3 n'autorise pas a priori l'existence d'effets magnétoélectriques (ME) importants (Cf. Chap. I § 1.2.3). Aussi, les raisons pour le fort engouement autour de ce composé ne sont pas liées à son potentiel industriel, mais plutôt aux raisons suivantes :

- BiFeO_3 est un des rares composés multiferroïques avec une structure cristalline simple (de type perovskite).

- il présente des températures d'ordre magnétique et ferroélectrique particulièrement élevées, respectivement à 310°C (Température de Néel, T_N) et 850°C (Température de Curie, T_C) [KIZ1962, KUB1990]. La haute température de Curie indique une distorsion structurale importante, et une polarisation électrique élevée est donc attendue. La haute température de Néel atteste d'un fort couplage antiferromagnétique.

- récemment, des chercheurs ont réussi à stabiliser en couche mince, une phase cristalline de BiFeO_3 différente de celle du composé massif, avec des propriétés ferroélectriques et un comportement ferromagnétique fortement améliorés [WAN2003].

BiFeO_3 constitue donc un excellent prototype pour étudier la physique du couplage magnéto-électrique (ME). En outre, de nombreux groupes travaillent à améliorer ses propriétés, soit en modifiant sa structure magnétique, soit en optimisant ses propriétés ferroélectriques, afin de synthétiser un matériau avec un potentiel applicatif. Dans cette direction, différentes solutions sont avancées. Certains groupes ont cherché à modifier son comportement antiferromagnétique pour aller vers un comportement ferromagnétique en le dopant avec des ions Mn^{4+} , Tb^{4+} , Gd^{4+} , Dy^{4+} [PAL2003]. Il a été synthétisé en solution solide avec d'autres perovskites, pour limiter la formation de défauts ou de phases parasites non stœchiométriques et ainsi augmenter ses propriétés ferroélectriques [VEN1987, UED1999, CHE2003]. Dans l'optique d'applications technologiques, on note toutefois que les études ab initio les plus récentes [BAE2005] suggèrent que les interactions magnétiques dans de tels composés perovskites ne peuvent pas être suffisantes.

On peut noter aussi que de manière générale, les composés perovskites ferroélectriques avec du bismuth (ABO_3 , avec $A=\text{Bi}$ et $B=\text{Ti, Sc, Fe, Cr...}$) sont actuellement très étudiés, pour le remplacement des composés piézoélectriques avec du plomb, toxiques, tels que PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$).

Il ressort des nombreuses études de la synthèse du composé BiFeO_3 qu'il est difficile d'obtenir ce composé sans phase secondaire, car il existe une grande variété de phases Bi-Fe-O (BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{2,46}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$), sans compter les multiples phases d'oxyde de bismuth et d'oxydes de fer. En outre, la gamme de température de stabilité thermodynamique de la phase BiFeO_3 est étroite [KUM2000b, SHE2002]. Au cours de ce travail, nous nous sommes en conséquence focalisé sur la croissance de la phase BiFeO_3 , sachant que personne

n'avait encore déposé ce composé par MOCVD. En parallèle, nous avons testé une seconde technique pour l'obtention de BiFeO₃ : la pulvérisation magnétron réactive sur substrat non chauffé. Nous avons effectué les dépôts par MOCVD pulsée au LMGP. Les dépôts par pulvérisation magnétron ont été effectués au LTS par l'équipe de Frédéric Sanchette et Cédric Ducros (LTS, CEA Grenoble).

Nous ferons dans un premier temps un récapitulatif sur la structure et les propriétés du composé BiFeO₃ massif et en couches minces. Nous détaillerons ensuite les résultats obtenus pour la croissance de BiFeO₃ par MOCVD à injection pulsée. La structure des couches minces est analysée par diffraction des rayons X, ainsi qu'en microscopie électronique à transmission. La composition des couches est étudiée par RBS et par XPS. Nous présentons les propriétés magnétiques des films mais les propriétés ferroélectriques n'ont pas pu être étudiées car nous n'avons pas été en mesure d'effectuer des dépôts sur substrat conducteur. L'étude sur les dépôts de BiFeO₃ par MOCVD a en effet dû être abandonnée car la non stabilité des précurseurs de bismuth pose des problèmes de reproductibilité.

Pour les dépôts par pulvérisation magnétron, après un récapitulatif sur le procédé de dépôt en lui-même, nous présentons les résultats obtenus. La structure et la composition sont étudiées par diffraction des rayons X, par XPS et en microscopie électronique à transmission. Puis nous montrons l'existence d'un couplage entre les ordres magnétiques et électriques par des mesures de spectroscopie Raman en température.

4.1 Le composé BiFeO₃

Ce paragraphe présente un état de l'art sur le composé BiFeO₃. Dans un premier temps, sa structure cristallographique, ainsi que ses propriétés ferroélectriques et magnétiques sont détaillées, puis un point sur le cas particulier de BiFeO₃ en couches minces est ensuite présenté.

4.1.1 Les composés perovskites

BiFeO₃ appartient à la famille des composés qui cristallisent dans une structure type perovskite. Ces composés possèdent une très large gamme de propriétés électroniques et magnétiques dont la pyroélectricité, la piézoélectricité, la ferroélectricité (BaTiO₃, PbTiO₃), la supraconductivité à haute température, la magnétorésistance colossale ... Elle sont à ce titre utilisés pour diverses applications comme par exemple les mémoires, les condensateurs, les applications micro-ondes, l'électronique haute fréquence, les capteurs de pression, entre autres. Le Tableau 15 présente une liste non exhaustive des composés perovskites les plus classiques, en solution solide ou non et de leurs applications.

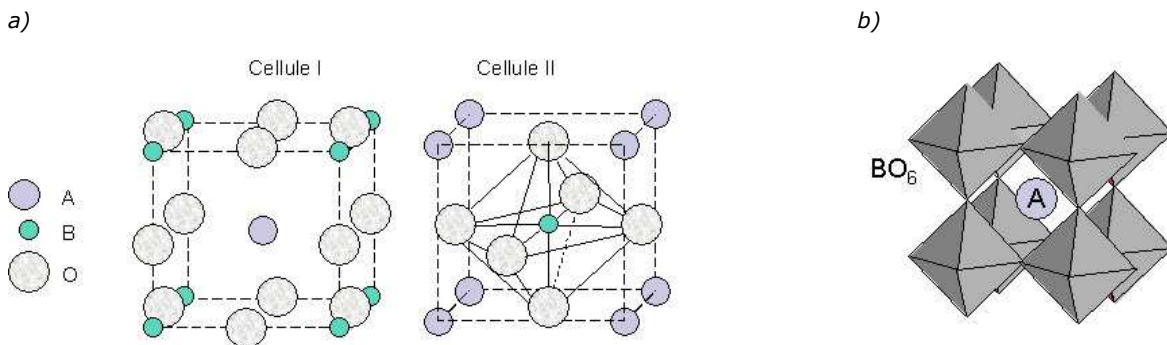
Tableau 15: liste de certaines applications des perovskites, classiques ou en cours de développement.

	MATERIAUX	PROPRIETES	APPLICATIONS
COMPOSES DEJA INTEGRES	BaTiO ₃ [KOT1999]; Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ SrTiO ₃ ; CaTiO ₃	Forte constante diélectrique	Condensateurs
	BaTiO ₃ ; PbTiO ₃ ; CaTiO ₃	Ferroélectriques : Hystérésis de la polarisation électrique	Mémoires FRAM, cathodes froides
	PbZrTiO ₃ ; PbZrO ₃ -PbTiO ₃ ; CaTiO ₃	Ferroélectriques : Transition de la phase ferroélectrique	Détecteurs pyroélectriques Résistances CTP, FRAM
	PbZrTiO ₃ ; PbZrO ₃ -PbTiO ₃ ; Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ ; CaTiO ₃	Piezoélectriques : Hystérésis de la déformation	Actionneurs
	CaTiO ₃	Non-linéarités diélectriques	Modulateurs optiques, déphaseurs hyperfréquence
COMPOSES EN DEVELOPPEMENT	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Supraconducteur à haute température critique	Jonctions Josephson, SQUID, bolomètres, filtres, résonateurs
	(A,A')MnO ₃ avec A = La, ou terres rares et A' = Mg, Ni, Zn	Magnétorésistance colossale ; demi-métallicité	Capteurs magnétorésistifs, électronique de spin
	BiFeO ₃ , BiCrO ₃ , BiMnO ₃ , YMnO ₃ , HoMnO ₃ , TbMnO ₃ ; BiFeO ₃ -PrFeO ₃ - PbTiO ₃ ; BiFeO ₃ -PbTiO ₃ dopé Ga ; BiFeO ₃ -BaTiO ₃ ; BiFeO ₃ -NaNbO ₃	Effet Magnétoélectrique	Dispositifs mémoire - couplage entre la polarisation électrique et la polarisation magnétique

La structure perovskite peut tolérer des variations de taille du cation A très importante, par l'intermédiaire d'une rotation coopérative des octaèdres d'oxygène, ou par déplacement relatif des éléments du sous-réseau cationique. Il est en conséquence possible d'effectuer des substitutions chimiques dans les sous-réseaux cationiques et de réaliser une grande variété de solutions solides diverses, ce qui autorise la synthèse d'un large panel de composés aux propriétés ajustables.

La structure perovskite idéale ABO₃ est de symétrie cubique (groupe d'espace Pm-3m). La maille peut-être décrite en considérant l'atome B au centre de la cellule élémentaire (voir la cellule II de la Figure 4.1.1-a). Les atomes A (de plus grandes tailles) sont alors situés aux huit sommets de la maille cubique et les atomes d'oxygène sont au centre des faces. Une autre description de la maille est possible : l'atome A est au centre de la maille unitaire (voir la cellule I de la Figure 4.1.1-a) ; les 8 sommets du cube sont alors occupés par un cation B. Les ions oxygène occupent le milieu des arêtes et forment des octaèdres autour de l'ion A, situés au centre du cube. La Figure 4.1.1-b représente le réseau tridimensionnel décrit à partir des octaèdres d'oxygène.

Figure 4.1.1: a) structure perovskite, description basé sur l'atome A au centre de la maille élémentaire, ou l'atome B au centre de la maille ; b) représentation de la structure perovskite à partir des octaèdres d'oxygène BO₆ (4 mailles élémentaires)



Dans le cas idéal, les ions A, B, O sont en contact les uns avec les autres, et les longueurs des liaisons sont donc directement liées au paramètre a_c de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_c \quad \text{et} \quad d_{B-O} = \frac{a_c}{2}$$

avec d_{A-O} et d_{B-O} les distances interatomiques entre un ion A et un ion oxygène, un ion B et un ion oxygène. Ces relations ne sont pas toujours respectées et l'écart à la structure perovskite idéale peut se traduire par des faibles déplacements du cation B (cas de BaTiO₃) ou par des rotations coopératives d'octaèdres d'oxygène (cas de CaTiO₃) , liés aux tailles relatives des ions. La symétrie peut alors devenir cubique Im3, rhomboédrique R-3c, orthorhombique Pnma ou encore quadratique I4/mmm [HYD1989]. Pour mesurer cet écart à l'idéalité, on peut utiliser le facteur géométrique de Goldschmidt t [GOL1927]:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \cdot (d_{B-O})}$$

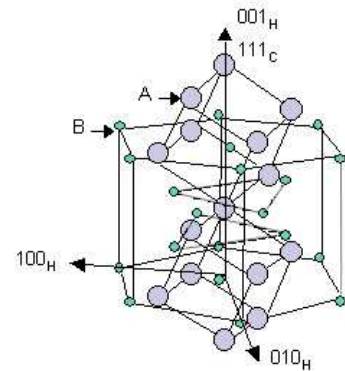
Il faut néanmoins souligner que ce facteur de tolérance est purement géométrique et ne constitue qu'un moyen semi-quantitatif de prévoir la structure d'un composé. Pour t inférieur à 1, mais proche de cette valeur, de faibles déformations de la structure conduisent à une structure rhomboédrique. Pour t très inférieur à 1, une symétrie orthorhombique est attendue (pour une revue approfondie sur les distorsions dans les perovskites, voir l'article de A. M. Glazer [GLA1972]).

La structure perovskite peut aussi être décrite selon une maille multiple hexagonale. La Figure 4.1.2 présente les relations entre la maille cubique et la maille hexagonale d'une structure perovskite. Les relations avec le paramètre cubique a_c sont données par les relations ci-dessous :

$$a_H \approx a_c \sqrt{2} \quad \text{et} \quad c_H \approx a_c \sqrt{3}$$

avec a_H le paramètre hexagonal selon la direction $\langle 100 \rangle_H$, c_H le paramètre selon la direction $\langle 001 \rangle_H$ et a_c le paramètre de la maille cubique.

Figure 4.1.2 : représentation schématique de la relation entre la description cubique et la description hexagonale d'une maille perovskite



4.1.2 BiFeO₃ massif

BiFeO₃ est un composé de structure perovskite distordue rhomboédrique. Il est simultanément ferroélectrique et antiferromagnétique. Les propriétés de BiFeO₃ sont complexes, et les données varient selon les conditions d'élaboration. Nous faisons dans ce paragraphe un état de l'art sur les propriétés ferroélectriques et magnétiques de BiFeO₃ sous forme massive et nous présentons ensuite les comportements observés lorsque BiFeO₃ est déposé en couches minces.

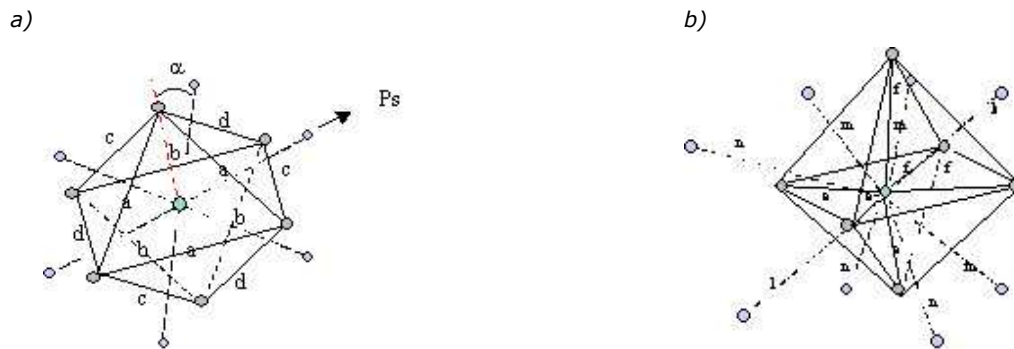
4.1.2.1 Structure cristallographique

A la température ambiante, BiFeO₃ présente donc une structure de type perovskite, distordue rhomboédriquement, de groupe d'espace R3c [SMO1963, KIS1963, FIS1980, KUB1990]. Selon une description pseudo cubique de la maille à la température ambiante, les paramètres cristallins sont : $a=0,396$ nm et $\alpha=89,5^\circ$. Selon la description hexagonale, les paramètres de maille sont: $a=0,558$ nm et $c=1,390$ nm.

En comparaison d'une structure perovskite idéale, les cations Bi³⁺ et Fe³⁺ sont déplacés par rapport à leurs positions centro-symétriques, le long de l'axe [111]_C (ou [001]_H), et les octaèdres d'oxygène sont tiltés d'un angle $\theta = \pm 13,8^\circ$, autour de l'axe triple [111]_C. La Figure 4.1.3 présente la maille de BiFeO₃ selon différentes vues. L'octaèdre d'oxygène est distordu avec des distances O-O maximales et minimales de 2,710 Å (a) et 3,015 Å (b). Les autres distances O-O sont respectivement de 2,825 Å (c) et 2,866 Å (d) (voir la Figure 4.1.3-a). L'atome de Fer est déplacé d'environ 0,134 Å le long de l'axe triple par rapport au centre du polyèdre. En conséquent, il y a deux types de distances Fe-O : 1,958 Å et 2,110 Å, (e et f sur le schéma de la Figure 4.1.3-b). L'atome de bismuth est déplacé, par rapport à sa position idéale entre les deux centres des octaèdres voisins, de 0,540 Å le long de l'axe triple ce qui

mène aux distances Bi-Fe, le long de l'axe [111]_C, de 3,062 Å et 3,873 Å (k et l). Les autres distances Bi-Fe sont 3,307 Å et 3,579 Å (m et n) [KUB1990].

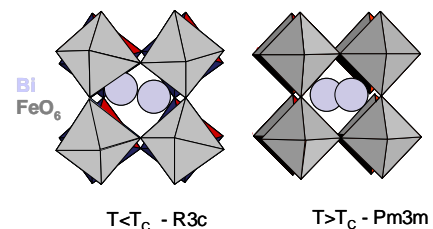
Figure 4.1.3 : a) représentation de la maille perovskite de BiFeO₃ le long de l'axe [111]_C ; b) représentation de la maille perovskite de BiFeO₃ perpendiculairement à [111]_C (source [KUB1990])



4.1.2.2 Comportement ferroélectrique

BiFeO₃ est un composé ferroélectrique, avec une température de Curie relativement élevée, $T_C \sim 820^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ [SOS1982, TEH1997]. En dessous de la température de Curie, la maille est distordue rhomboédriquement, avec un tilt de $13,8^\circ$ des octaèdres d'oxygène, et un déplacement des ions Bi^{3+} le long de l'axe [111]_C, ce qui entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée le long de cette axe. Au-dessus de la température de Curie, BiFeO₃ subit une transition structurale vers une structure cubique classique Pm-3m, non ferroélectrique (voir la Figure 4.1.4 ci-contre).

Figure 4.1.4 : Représentation de la structure de BiFeO₃ à partir des octaèdres d'oxygène FeO₆.



D'après les mesures de polarisation effectuées sur BiFeO₃ massif à une température $T \sim -200^\circ\text{C}$, la polarisation spontanée P_s est de $3,5 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, le long de [001]_C [TEA1970] (soit $\sim 6 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ le long de l'axe [111]_C). Pour les matériaux ferroélectriques, si la température de Curie est élevée, cela signifie que la polarisation des ions dans la phase ferroélectrique est importante (Cf. Chap. I, § 1.2.2.1). Les mesures de polarisation effectuées pour BiFeO₃ massif sont très inférieures à ce qu'on pourrait attendre pour un composé avec une température de Curie aussi élevée. Pour PbTiO₃ ($T_C \sim 490^\circ\text{C}$), on mesure déjà une polarisation spontanée de 80 à $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'explication avancée est la suivante [KUM2000b, CHE2003, YUN2003, YUN2004] : BiFeO₃ sous forme massive présente des valeurs très élevées de courant de fuite, vraisemblablement dus à une déviation de la composition en oxygène par rapport à la stœchiométrie (lacunes d'oxygène).

Il semble difficile d'empêcher la formation de ces lacunes d'oxygène, même en synthétisant BiFeO₃ en atmosphère fortement oxydante [PAL2002]. Pour contourner ce problème, et améliorer les propriétés électriques de BiFeO₃, la synthèse de solutions solides de BiFeO₃ avec des composés tels que BaTiO₃, PbTiO₃, et PrFeO₃-PbTiO₃ [UED1999, CHE2003, KIM2003b], permet de limiter la formation des lacunes d'oxygène indésirables. Pour une solution solide 0,7

BiFeO₃-0,3 PbTiO₃ Cheng et al. mesurent une polarisation spontanée de 12 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [CHE2003].

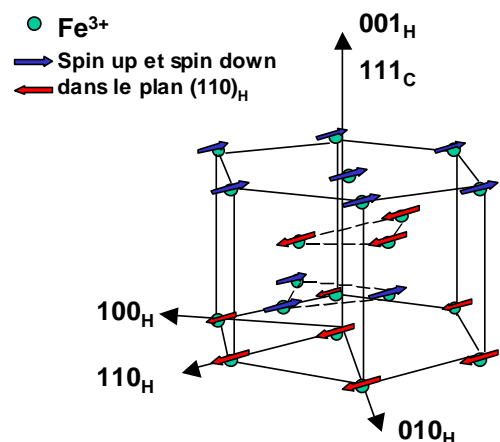
Nous avons expliqué dans le chapitre I, § 1.2.2 que le comportement ferroélectrique des perovskites ABO₃ est dans la majorité des cas relié à l'hybridation des cations B avec les anions O²⁻ des l'octaèdres d'oxygènes. Néanmoins, pour les perovskites multiferroïques, le mécanisme moteur de la ferroélectricité ne peut pas être lié à l'hybridation du cation B, car les mécanismes mis en jeu pour l'établissement du magnétisme et ceux impliqués dans la distorsion structurale polaire s'opposent : sans électrons 3d (pour le cation B - métal de transition) pour l'apparition d'un moment magnétique local, il ne peut y avoir aucun type d'ordre magnétique au sein du composé (à la température ambiante). Cependant, si le niveau 3d est partiellement occupé, la distorsion structurale polaire ne peut pas s'établir [HIL2000]. Pour les cations dont le niveau électronique 3d est partiellement rempli, la distorsion structurale est majoritairement de type Jahn-Teller, soit une distorsion spontanée de l'octaèdre d'oxygène. Le déplacement des cations par rapport à leur position centrale est alors minimisé.

Pour comprendre simplement la ferroélectricité de BiFeO₃, on peut regarder le cas des orthoferrites de terre rares, type RFeO₃ où R=terre rares (Sm, Nd, Eu). Leur structure est similaire à celle de BiFeO₃ (perovskite ABO₃ distordue) néanmoins, ces composés ne sont pas ferroélectriques. En conséquence, cela laisse penser que la ferroélectricité de BiFeO₃ n'est pas directement dépendante du comportement du cation fer (B), mais semble vraisemblablement dirigée par le comportement du cation Bi³⁺ (A). La structure électronique de Bi³⁺ est la suivante : [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s². Bi³⁺ possède donc une paire d'électrons non appariés 6s² et a donc la possibilité de s'hybrider fortement avec un anion oxygène O2p. Le doublet électronique 6s² orienté selon l'axe polaire, provoque une importante déformation de l'octaèdre d'oxygènes. Comme les cations Fe³⁺ sont hybridés avec les anions O²⁻, cette déformation de l'octaèdre d'oxygène entraîne aussi un déplacement du cation Fe³⁺. Ainsi, pour BiFeO₃ (et d'autres composés tels BiMnO₃), c'est le cation A qui est à l'origine de la ferroélectricité plutôt que le cation B.

4.1.2.3 Comportement magnétique

BiFeO₃ est antiferromagnétique, avec une température de Néel $T_N \sim 920^\circ\text{C}$. Le spin vient des cations Fe³⁺. Les cations Fe³⁺ voisins sont orientés antiparallèlement, ce qui conduit à un antiferromagnétisme de type G, (chaque cation Fe³⁺ est entouré de 6 proches voisins Fe³⁺ de spin antiparallèle - voir sur la Figure 4.1.5) [WOL1955]. Les moments magnétiques sont orientés perpendiculairement à l'axe [111] mais la symétrie autorise une inclinaison des sous-réseaux antiferromagnétiques, ce qui entraîne l'apparition d'une faible aimantation macroscopique (weak ferromagnetism) [MOR1960, LAN1997]. Ce moment est estimé à 7 emu.cm⁻³ [NEA2005a].

Figure 4.1.5: représentation schématique de la structure antiferromagnétique de BiFeO₃.



Cependant, pour les monocristaux de BiFeO₃, l'ordre antiferromagnétique n'est pas homogène. Des études en diffraction des neutrons ont montré l'existence d'une structure de spin à longue

distance, qui présente la forme d'une spirale cycloïdale de période $\lambda \sim 600 \text{ \AA}$ [SOS1982, WAN2005]. Cette structure est dite « incommensurable », car elle n'a pas de relation avec les paramètres cristallographiques de la maille. Elle est dirigée selon l'axe $[110]_H$, avec une rotation des spins dans le plan (110). Ce type de structure est inhabituel pour les matériaux perovskites et son existence est attribuée aux interactions d'échange magnétique [SOS1995]. Des mesures en résonance magnétique nucléaire (RMN) ont confirmé son existence [ZAL2000]. Cette spirale cycloïdale conduit à l'annulation de l'aimantation macroscopique, et inhibe les possibilités d'observer des effets magnétoélectriques. Des études en RMN ont montré que le profil de spin devient anharmonique quand la température décroît [ZAL2000], ou sous champ magnétique suffisamment important. Une transition de phase magnétique à $H > 18$ Teslas a été mise en évidence par différents groupes [POP1993, KAD1995, POP2001, RUE2004]. Ruette et al. [RUE2004] avancent l'hypothèse que cette transition de phase correspond à la destruction de l'ordre cycloïdal à longue distance et permet l'existence d'un état homogène de spins.

4.1.3 BiFeO₃ en couches minces

4.1.3.1 Etat de l'art des résultats expérimentaux

BiFeO₃ a été étudié de façon importante dans les années 1960-1970 [ALE1966, FIS1972]. Face à ses faibles propriétés électriques ainsi qu'à son magnétisme complexe, les études autour de ce composé ont été délaissées. Les perspectives technologiques des matériaux magnétoélectriques en couches minces ont amené récemment un regain d'intérêt pour le composé BiFeO₃.

La majorité des études sur BiFeO₃ en couches minces portent sur la croissance par dépôt laser pulsé (PLD), qui est une technique de dépôt relativement simple de mise en œuvre, qui permet des dépôts en épitaxie avec un très bon contrôle de la microstructure mais qui ne permet pas de travailler facilement sur des échantillons de grande dimension.

Avec cette technique de dépôt, Wang et al. [WAN2003] ont récemment mis en évidence une structure et un comportement très différents de ceux du matériau massif, pour des couches minces de BiFeO₃ en hétéroépitaxie sur une électrode de SrRuO₃. En dessous d'une épaisseur critique, la structure de BiFeO₃ est stabilisée par hétéroépitaxie sous forme d'une phase tétragonale, au lieu de la phase rhomboédrique classique*. Les films obtenus ($e=200 \text{ nm}$) présentent alors une polarisation électrique augmentée d'un facteur 10 par rapport au matériau massif, soit une polarisation électrique rémanente $P_r \sim 55 \text{ \mu C/cm}^2$ (SI : $0,5 - 0,6 \text{ C.m}^{-2}$) et une polarisation spontanée $P_s \sim 60 \text{ \mu C/cm}^2$. Leurs calculs ab initio confirment ces résultats, en soulignant qu'une très faible modification des paramètres de maille peut avoir une influence importante sur la polarisation électrique. Les films obtenus par Neaton et Wang présentent de plus des propriétés magnétiques supérieures à celles de la céramique massive. Pour des films de 70 nm , ils mesurent une aimantation à saturation de 70 emu.cm^{-3} (soit 70

* On note que Qi et al [QI2005] ont récemment remis en cause la stabilisation d'une phase tétragonale de BiFeO₃ sur (001) STO. Les auteurs supposent que la stabilisation d'un rhomboèdre (BiFeO₃ a une structure pseudo cubique distordue rhomboédriquement) sur un cube introduit une contrainte de cisaillement supplémentaire, même si les axes a et b de BiFeO₃ sont très proches du paramètre de SrTiO₃.

kA/m en SI), et pour des films de 400 nm, l'aimantation à saturation décroît jusqu'à 5 emu.cm⁻³ (soit 5 kA/m en SI). Ruette et al. [RUE2004] avancent l'hypothèse que ces propriétés magnétiques améliorées peuvent être liées à la destruction de la spirale cycloïdale au sein de cette structure tétragonale de BiFeO₃.

Ces résultats restent actuellement controversés et Eerstein et al. [EER2005] avancent l'hypothèse que le fort moment magnétique détecté résulte d'une valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺. La présence de lacunes d'oxygène pour les films très fins peut être une cause de cette valence mixte.

Bea et al. [BEA2005] ont étudié l'effet de la température et de la pression sur la formation de phases parasites au sein de films de BiFeO₃, pour des dépôts par PLD sur substrat SrTiO₃. Ils trouvent la formation de BiFeO₃ pur à P=10⁻² mbar et T=580°C. A plus basse température ou plus haute pression, ils détectent la présence de précipités de Bi₂O₃ qui nuisent à la résistivité des films. A plus haute température ou à plus basse pression, il y a formation de α et γ-Fe₂O₃. La présence de γ-Fe₂O₃ conduit à une aimantation spontanée de 480 emu.cm⁻³, alors que le film de BiFeO₃ pur présente une aimantation de 2-3 emu.cm⁻³.

Yun et al. [YUN2004] ont obtenu par PLD des films de BiFeO₃ de structure tétragonale sur un substrat Pt/TiO₂/SiO₂/Si (épaisseur 350 nm). Ils soulignent que si la distorsion tétragonale est induite par la différence de paramètre de maille avec le substrat, elle varie aussi en fonction de la pression partielle d'oxygène. Ils obtiennent des couches avec une polarisation Pr = 36 μC.cm⁻². Les mesures magnétiques effectuées sur le même film donnent Ms=6 emu.cm⁻³ et Hc=100 Oe.

Les premiers films de BiFeO₃ pur par pulvérisation ont été synthétisés en 2005 par Lee et al. [LEE2005a, LEE2005b] (dépôts par pulvérisation magnétron RF dans un système sous un vide de 7.10⁻⁵ mbar). Leurs dépôts sont effectués à basse température (300-350°C). Ils mesurent une polarisation rémanente de 25-50 μC.cm⁻² pour des films orientés selon la direction <001> et une polarisation de 100 μC.cm⁻² pour un film orienté selon la direction <111> (la polarisation mesurée correspond à la projection de la polarisation rémanente selon l'axe <111>).

Au début de ce travail, aucun groupe n'avait reporté la synthèse de BiFeO₃ par MOCVD. Yang et al. [YAN2005] sont parvenus à déposer BiFeO₃ par LI-MOCVD (Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition) sur SrRuO₃(70nm)/SrTiO₃ et sur SrRuO₃(70nm)/SrTiO₃(20nm)/Si, à partir des précurseurs organométalliques Fe(tmhd)₃ et Bi(tmhd)₃ dissous dans du tétrahydrofurane. Nous avons auparavant rapporté la synthèse de BiFeO₃ par MOCVD pulsée [THE2005]. Ils obtiennent la phase BiFeO₃ pour un ratio molaire Bi(tmhd)₃/Fe(tmhd)₃ de 2,33 et une température de dépôt de 650°C. Les films (250 nm) sur SrRuO₃/SrTiO₃ présentent une polarisation rémanente Pr=55-60 μC.cm⁻². Les films sur SrRuO₃/SrTiO₃/Si, moins contraints, présentent une polarisation de 42-45 μC.cm⁻². Ce faible nombre de publications sur les dépôts de BiFeO₃ par CVD souligne la difficulté de la synthèse d'un tel composé. Nous pensons que cette difficulté est principalement liée aux précurseurs de bismuth, qui sont très instables chimiquement (voir § 4.2.1). En outre, comme cela est expliqué dans [KUM2000b] et [BEA2005], la phase BiFeO₃ est stable pour une gamme étroite de températures, et il y a facilement formation de phases parasites telles que Bi₂Fe₄O₉, Bi₄₆Fe₂O₇₂.

4.1.3.2 Bilan

Les calculs ab initio aboutissent à une valeur de la polarisation spontanée $P_S \sim 95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à un moment magnétique de $7 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le composé BiFeO₃. Ces valeurs sont en accords avec les mesures expérimentales les plus récentes. Cependant, on observe quand même une grande disparité des propriétés électriques et magnétiques expérimentales de BiFeO₃ (voir le Tableau 16 de la page suivante).

Les constatations suivantes ressortent des différentes études sur BiFeO₃ :

- La synthèse de BiFeO₃ pur est difficile car il y a facilement formation de phases parasites telles que α , γ - Fe₂O₃, α -Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉ etc... qui faussent les propriétés électriques et magnétiques des films. En outre, les propriétés électriques de BiFeO₃ sont fortement dépendantes de la pression partielle en oxygène pendant le dépôt.
- Pour des épaisseurs des films inférieures à la centaine de nanomètres, les différents groupes de chercheurs s'accordent sur le fait qu'il y a stabilisation par hétéroépitaxie d'une structure cristalline tétragonale, plutôt que la structure rhomboédrique classique de BiFeO₃ massif. Les mesures de polarisation ferroélectrique pour des couches minces de BiFeO₃ aboutissent à une polarisation comprise entre 50-100 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ selon l'axe [111] (en fonction des différentes conditions de dépôt). Ces valeurs sont supérieures aux mesures sur le matériau massif et cohérentes avec les calculs ab initio.
- Les propriétés magnétiques des films de BiFeO₃ en couches minces sont mal comprises. Wang et al. ont obtenu des propriétés magnétiques améliorées, pour des couches minces d'une épaisseur inférieure à 120 nm. Ces constatations sont communes à différents groupes [WAN2003, EER2005] et il apparaît que ce comportement magnétique anormal puisse être lié à la présence de cations Fe²⁺ inattendus au sein des films.
- Les propriétés ferroélectriques et magnétiques des films de BiFeO₃ épitaxiés ont en outre été présentées comme étant dépendantes de l'épaisseur des films. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ces observations : cela peut être lié au fait que la contrainte dans le film augmente quand l'épaisseur diminue (pour les systèmes en hétéroépitaxie) ou à une variation de la concentration des défauts tels que les lacunes d'oxygène. Néanmoins, Ederer et Spaldin excluent ces deux possibilités pour le cas de BiFeO₃ dans [EDE2005b]. Ils montrent que la configuration ionique de BiFeO₃ est trop stable pour que des déplacements relatifs des ions, induits par les contraintes dans le film, modifient la polarisation électrique. Pour les mêmes raisons, la présence de lacunes d'oxygène ne doit pas perturber la stabilité de l'ordre ferroélectrique. Leurs calculs aboutissent en outre à la conclusion que les contraintes ne modifient pas le moment magnétique des films. Par contre, la présence de lacunes d'oxygène mène à la formation de cations Fe²⁺, ce qui influence les propriétés magnétiques. Leurs calculs ab initio font état de modifications des propriétés magnétiques trop faibles pour expliquer les observations expérimentales de Wang et al. [WAN2003].

Dans ces conditions, les propriétés anormalement élevées obtenues par Wang et al. sont difficilement explicables. En plus, si on considère que la présence d'une valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺ au sein de leurs films fins est liée à la formation de lacunes d'oxygène, les propriétés ferroélectriques mesurées devraient alors être diminuées. Une possibilité est que la formation des cations Fe²⁺ ne soit pas liée à l'existence de lacunes d'oxygène, et que la présence de ces cations permettent de stabiliser une structure magnétique différente de celle du composé massif, de type ferro ou ferrimagnétique par exemple.

Tableau 16 : Récapitulatif des principaux résultats expérimentaux pour les propriétés ferroélectriques et magnétiques de BiFeO₃.

REFERENCE	TECHNIQUE DE DEPOT	EPAISSEUR	P_R ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) selon $\langle 111 \rangle_c$	M_s ($\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$)
TEA1970	frittage	Monocristal massif	6,1 à 70 K	
PAL2002	PLD sur Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	2,2	
WAN2003	PLD SrRuO ₃ /(001) SrTiO ₃	400 nm 200 nm 70 nm	55-60	8 20 70
YUN2003	PLD Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin 350 nm	36	
WAN2004	PLD sur SrRuO ₃ /(001) SrTiO ₃ /Si	200 nm	45	
LI2004	PLD sur SrRuO ₃ /(001)SrTiO ₃ PLD sur SrRuO ₃ /(101)SrTiO ₃ PLD sur SrRuO ₃ /(111)SrTiO ₃		55 80 100	
YUN2004	PLD Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin 300 nm	158	
EER2005	PLD sur SrRuO ₃ /(001)SrTiO ₃	50 – 300 nm	constante $\epsilon_R=70$	8-10
LEE2005a	Pulvérisation sur Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si Sur LaNiO ₃ /Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	200 nm 200 nm	8 27	
LEE2005b	Pulvérisation sur Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si sur LaNiO ₃ /Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si sur BaPbO ₃ /Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	200 nm 200 nm 200 nm	4 50 100	
YAN2005	MOCVD sur SrRuO ₃ /(001)SrTiO ₃ sur SrRuO ₃ /(001) SrTiO ₃ /Si	250 nm 250 nm	55-60 42-45	

4.2 Les dépôts de BiFeO₃ par MOCVD

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour la croissance de BiFeO₃ par MOCVD pulsée. Une des principales difficultés que nous avons rencontrée est liée à la solvatation des précurseurs de bismuth. Nous verrons donc dans un premier temps quelles en sont les raisons et quelles solutions ont été envisagées. Nous montrons ensuite les résultats obtenus pour la croissance de la phase BiFeO₃. Enfin, nous présentons quelques résultats sur le comportement magnétique des films en couche minces.

4.2.1 Choix des précurseurs

Comme dans le cas des précurseurs de fer (Voir Chapitre III § 3.3), il existe une grande variété de précurseurs de bismuth, mais les publications qui font état de dépôts de composés avec du bismuth par DLI-MOCVD (Direct Liquid Injection MOCVD) sont assez récentes.

On trouve dans la littérature des dépôts de Bi₂Se₃ [BAY2003], (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ [GIA1999] et de Bi₄Ti₃O₁₂ [FUN2005] à partir du triméthyl de bismuth Bi(CH₃)₃ (triméthyl de bismuth). Roehrer et al. [ROE1999] ont effectué des dépôts de Sr_{1-x}Bi_{2+x}Ta₂O₉ avec les précurseurs Bi(Ph)₃ (triphényl de bismuth) et Bi(tmhd)₃ (avec tmhd = tris 2, 2, 6, 6, métylheptandionate). Kim et al. ont déposé Sr_{0,7}Bi_{2,1}Ta_{2,0}O₉ avec Bi(Ph)₃ dans du n-butyl acétate [KIM2005]. Kang et al. ont déposé Bi_{4-2x}La_xTi₃O₁₂ avec les précurseurs Bi(Ph)₃ et Bi(tmhd)₃ [KAN2003]. Très récemment, Yang et al. [YANG2005] ont réussi à déposer BiFeO₃ par DLI-MOCVD à partir de Bi(tmhd)₃ solubilisé dans du tétrahydrofurane. Un nouveau précurseur de bismuth a de plus été développé par Epichem [WIL2001]. Il s'agit du tris(1-methoxy-2-methyl-2-propanolato) de bismuth ou Bi(mmp)₃. Ce précurseur a été utilisé avec succès pour des dépôts de Bi₂O₃ [POT2004].

De ces différentes études, les constatations suivantes ressortent:

- Bi(CH₃)₃ présente une pression de vapeur élevée. C'est un précurseur qui est liquide à la température ambiante mais il est aussi explosif et est de ce fait exclu.

- Bi(Ph)₃ a une basse pression de vapeur et sa vaporisation nécessite donc des températures élevées (supérieures à 200°C). Il est très stable thermiquement et sa décomposition n'est effective qu'à partir de 500°C. En plus, au-dessus de 550°C, le bismuth est très volatile, et il est difficile de contrôler la stœchiométrie des films [ROE1999]. Ainsi la gamme de température pour les dépôts avec du Bi(Ph)₃ est très restreinte (500°C < T < 550°C).

- Bi(tmhd)₃ a une basse pression de vapeur, bien inférieure à celle de Fe(tmhd)₃ et pour le dépôt de BiFeO₃, Yang et al. ont souligné qu'il faut fournir une proportion plus importante de précurseur de bismuth pour obtenir un rapport Bi : Fe de 1 : 1 dans le film [YANG2005]. Il se décompose bien à partir de 430°C [ROE1999].

- pour Bi(mmp)₃, comme c'est un composé récent, il existe peu de données. Généralement, on attend une pression de vapeur plus importante pour les composés M(mmp)₃ que pour les composés M(tmhd)₃ et à ce titre, Bi(mmp)₃ semble compatible avec Fe(tmhd)₃.

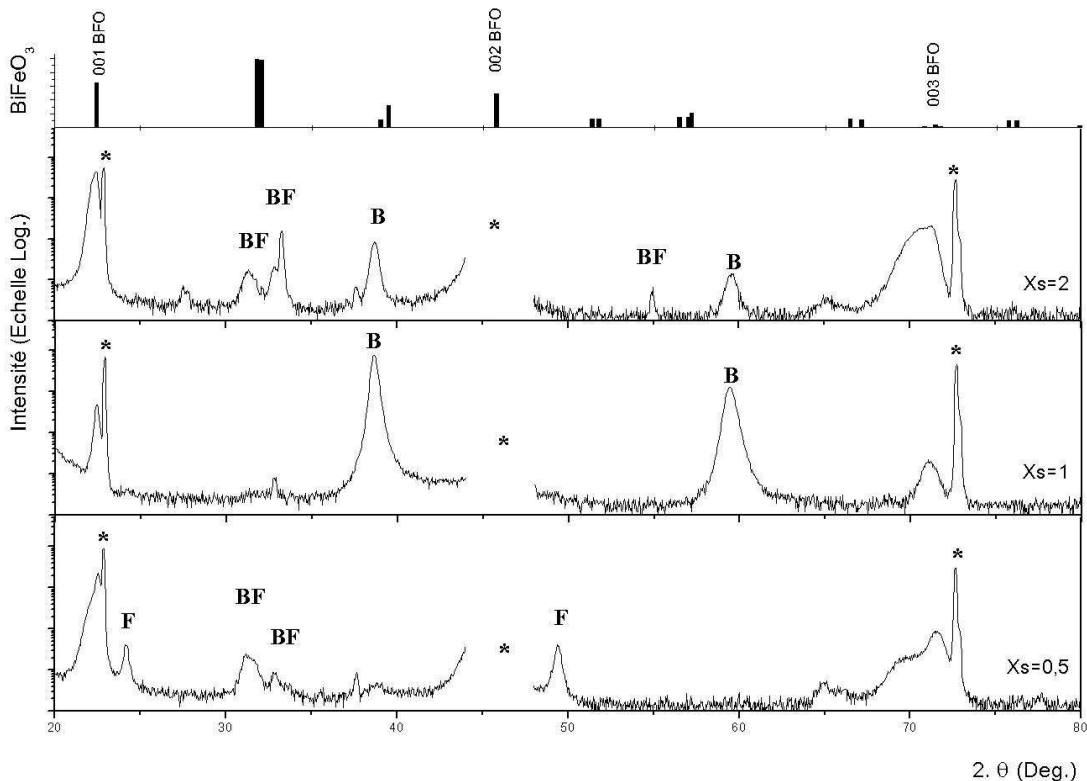
4.2.1.1 Dépôts de Bi-Fe-O à partir du précurseur Bi(tmhd)₃

L'un des principaux problèmes rencontré pour les dépôts d'oxydes Bi-Fe-O est relatif à la solvataion des précurseurs. Le premier précurseur que nous avons testé est Bi(tmhd)₃. Nous avons choisi de conserver le précurseur Fe(tmhd)₃ (dont les conditions de décomposition ont été données au Chapitre III). Comme les précurseurs sont mélangés en solution dans le solvant, il est préférable d'avoir le même ligand pour le précurseur de bismuth et pour le précurseur de fer. Des dépôts ont donc été effectués à partir des précurseurs Bi(tmhd)₃ et Fe(tmhd)₃ en solution dans de l'octane. Les paramètres choisis pour les dépôts sont récapitulés dans la Figure 4.2.1-a ci-dessous.

Tableau 17 : Récapitulatif des paramètres fixés pour les dépôts de Bi-Fe-O

PARAMETRES	CONDITIONS
T substrat	500 °C +/- 10°C
T source	230°C
Fréquence	2 Hz
Temps d'ouverture	2 ms
Flux d'argon	300 sccm
Flux oxygène	300 sccm
Pression	6,5 mbar
Nombre de gouttes	4000
Précurseurs	Bi (tmhd) ₃ et Fe(tmhd) ₃ C=0,05M (dans de l'octane)

Figure 4.2.1: Spectres DRX pour des dépôts Bi-Fe-O à partir des précurseurs Bi(tmhd)₃ et Fe(tmhd)₃. Les rapports molaires entre Bi(tmhd)₃ et Fe(tmhd)₃ varient entre X_s=0,5 et X_s=2. Le symbole * correspond aux pics du substrat, le pic 002 STO à 46,485° a été coupé afin de ne pas saturer le détecteur. Le symbole BF correspond à une phase secondaire Bi₂₄Fe₂O₃₉, le symbole B correspond à la phase α-Bi₂O₃ et le symbole F à la phase parasite α-Fe₂O₃. Les raies de diffraction pour la phase BiFeO₃ sont données au dessus des spectres



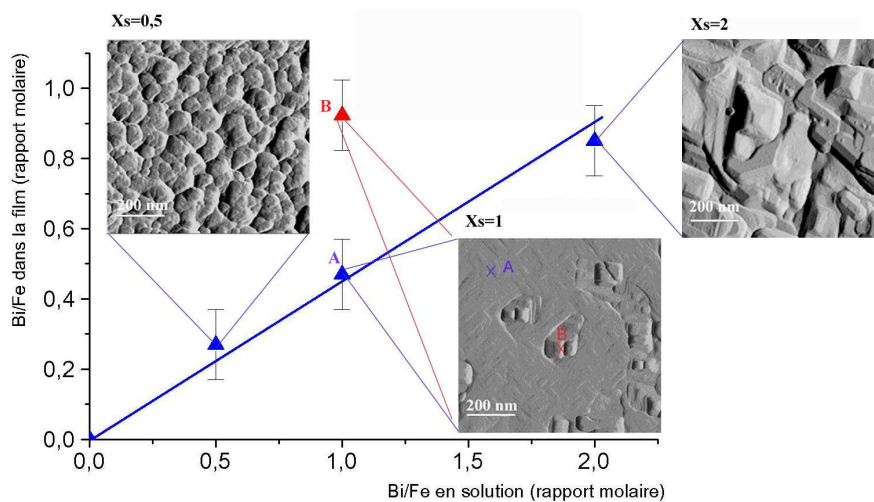
La Figure 4.2.1 présente les spectres de diffraction X obtenus pour des rapports molaires X_s ($X_s = n_{\text{Bi}(\text{tmhd})_3} / n_{\text{Fe}(\text{tmhd})_3}$ où n est le nombre de moles) compris entre 0,5 et 2. Pour un ratio $X_s=0,5$, il y a croissance de la phase BiFeO₃ texturée dans la direction <001> et simultanément des phases secondaires Bi₂₄Fe₂O₃₉, et α -Fe₂O₃. Pour un ratio $X=1$, on augmente la proportion de bismuth en solution, et de façon logique, il y a croissance de phases riches en bismuth, soient BiFeO₃ (texturée <001>) et Bi₂O₃ (texturé dans la direction <101>). Par contre, pour $X_s=2$, il y a de nouveau croissance de la phase Bi₂₄Fe₂O₃₉ et l'intensité des pics de la phase Bi₂O₃ diminue fortement.

Pour ces mêmes films, les mesures EDX sont présentées sur la Figure 4.2.2. Elles révèlent une évolution linéaire de la composition des films en fonction de la composition en solution.

Sur l'image AFM de la Figure 4.2.2, pour $X_s=1$, deux morphologies différentes se distinguent. Notamment, il y a présence de grains carrés en surface. Pour une mesure EDX localisée sur l'un de ces cristaux (en B sur la Figure 4.2.2), la composition est quasiment exempte de fer (et très riche en bismuth). La structure B est probablement un cristal de α -Bi₂O₃. Cette constatation coïncide avec les observations de Bea et al. [BEA2005 dépôts de Bi-Fe-O par PLD] qui observent la formation de cristaux carrés de α -Bi₂O₃, de morphologie semblable à celle que nous observons.

L'élaboration des films est apparue non reproductible. En tous les cas, il semble que l'incorporation du bismuth se fasse de façon non linéaire. Nous pensons que la présence de particules de poudre de Bi(tmhd)₃, non dissoutes, engendre une nucléation locale de ces cristaux de Bi₂O₃. Le précurseur Bi(tmhd)₃ ne semble donc pas correctement dissous dans l'octane, et il apparaît nécessaire de trouver un système précurseur de bismuth / solvant qui soit mieux adapté.

Figure 4.2.2 : mesures EDX du rapport molaire Bi/Fe dans le film en fonction du rapport molaire Bi/Fe en solution (effectuées sur les dépôts de Bi-Fe-O à partir des précurseurs Bi(tmhd)₃ et Fe(tmhd)), les images AFM des films correspondants sont présentées simultanément



4.2.1.2 Mise en solution des précurseurs

Un des points clé du bon déroulement d'un dépôt par LI-MOCVD est la solvataion correcte du précurseur par le solvant, en évitant que les précurseurs réagissent chimiquement entre eux, avec le solvant ou avec des molécules d'eau venant de l'humidité ambiante. Nous présentons dans ce paragraphe les observations effectuées pour la solvataion de différents systèmes précurseur de bismuth / solvant.

La solvataion correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre le soluté et l'ensemble des molécules de solvant qui l'environnent. La molécule de la plupart des solvants est assimilable à un dipôle. Il s'établit par conséquent entre chaque ion soluté et molécules environnantes des interactions de nature électrostatique. D'autres interactions, non prises en compte dans le modèle électrostatique, sont liées à la nature chimique particulière des solutés et du solvant. Leur intervention vient renforcer, quelquefois considérablement, les effets électrostatiques. Ces interactions peuvent être des liaisons chimiques qui s'établissent entre le soluté et les molécules de solvant, comme par exemple des liaisons hydrogènes pour le cas des solvants protiques. Les solvants protiques ont un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (eau, alcools, acides carboxyliques), contrairement aux solvants dipolaires aprotiques, qui ne forment donc pas de liaison hydrogène (THF, DMSO, carbonate de propylène, acétone, etc). Les solvants protiques solvatent bien cations et anions, alors que les solvants aprotiques solvatent mieux les cations.

De manière générale, les caractéristiques requises pour les solvants utilisés en LI-MOCVD sont les suivantes :

- ils doivent pouvoir solubiliser le précurseur, pour une concentration la plus élevée possible.

- ils doivent en outre présenter peu d'interactions avec le précurseur, pour éviter la création de liaisons de coordination ou des réactions entraînant la décomposition du précurseur (on évite donc par exemple les solvants protiques pour limiter une hydrolyse des β -dicétones et alkoxydes – Cf. Figure 4.2.3)

- le nombre d'atomes de carbone est également important, car les couches minces peuvent être contaminées en carbone par des produits de décomposition.

Nous avons examiné le comportement des solvants monoglyme, octane, mésithylène, tétrahydrofurane, hexane, heptane, pentane (voir le Tableau 18 pour les caractéristiques de ces solvants) pour la solvataion des précurseurs Bi(Ph)₃, Bi(tmhd)₃ et Bi(mmp)₃. Le Tableau 19 présente les résultats obtenus pour les différents couples précurseur/solvant. De manière générale, tous les précurseurs de bismuth semblent très difficiles à solvater. Les meilleurs résultats concernent le Bi(mmp)₃ dissous dans de l'octane, même si la dissolution n'est quand même pas parfaite. Curieusement, nous observons que les dissolutions dans du tétrahydrofurane sont très mauvaises, alors que c'est le solvant utilisé par Yang et al. [YANG2005] pour des dépôts de BiFeO₃ en LI-MOCVD (précurseur Bi(tmhd)₃) et que ce solvant est connu pour solubiliser les β -dicétonates.

Figure 4.2.3 : hydrolyse des précurseurs organométalliques de type β-dicétones et alkoxydes

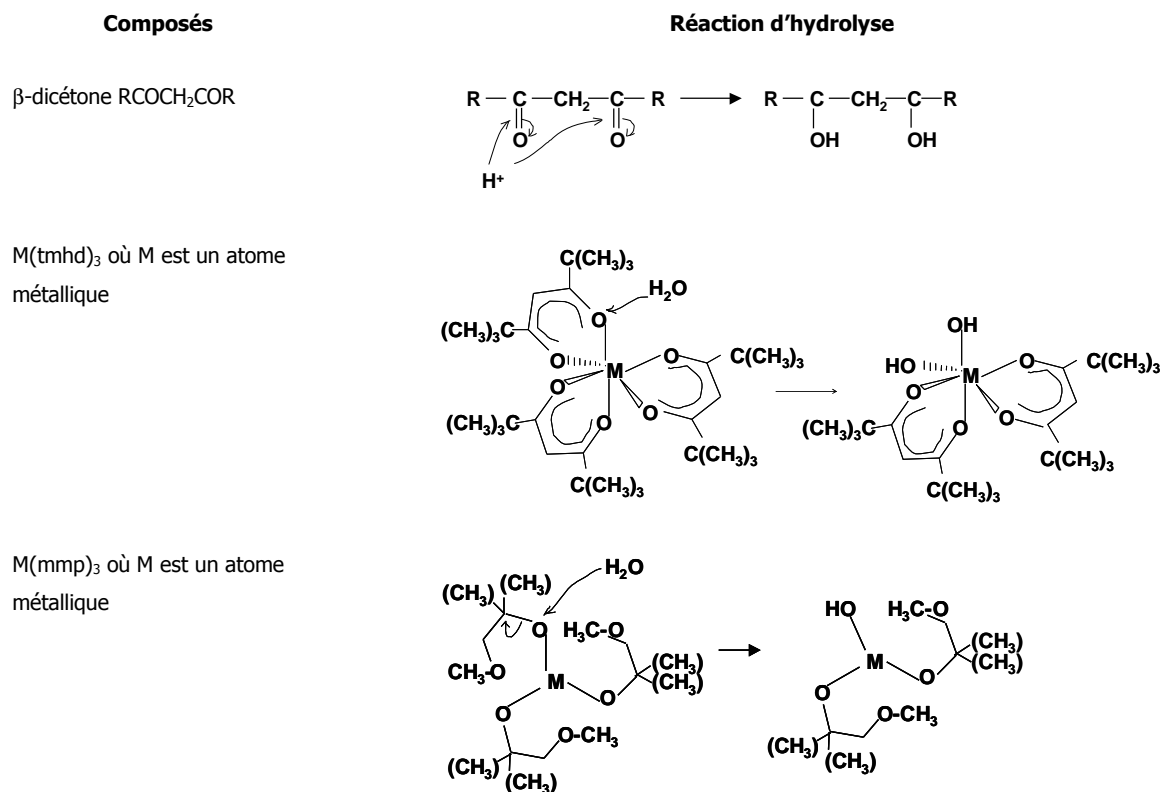


Tableau 18 : Caractéristiques des solvants testés pour la solvatisation des précurseurs de bismuth

NOM	NATURE CHIMIQUE	FORMULE SEMI-DEVELOPPEE	FORMULE BRUTE	TOXICITE
Monoglyme	Ether-oxyde	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	C ₄ H ₁₀ O ₂	Toxique
Octane	Hydrocarbure saturé	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	C ₈ H ₁₈	Peu toxique
Mésithylène (1,3,5 triméthyl benzène)	Hydrocarbure aromatique		C ₉ H ₁₂	Très toxique
Tétrahydro-furane	Hydrocarbure saturé		C ₄ H ₈ O	Très toxique
pentane	Hydrocarbure saturé	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	C ₅ H ₁₂	Peu toxique
Heptane	Hydrocarbure saturé	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	C ₇ H ₁₆	Peu toxique

Les difficultés de solubilisation des précurseurs β-dicétonates sont classiques pour les précurseurs avec un atome métallique de rayon important comme le baryum ($R_{Ba^{2+}} = 142$ pm), et le strontium ($R_{Sr^{2+}}=126$ pm) [BRO2000]. Les composés comme le strontium ont tendance à étendre leur sphère de coordination par formation de complexes (par oligomérisation ou réaction avec des sites nucléophiles tels que de l'oxygène dissous, de l'eau ou certains solvants). Le bismuth semble présenter les mêmes problèmes, même si son rayon ionique est inférieur ($R_{Bi^{3+}}=103$ pm). Il est stable pour un nombre de coordination de 8 alors que sa sphère de coordination est de 3 pour le composé Bi(tmhd)₃. De ce fait, le composé est intrinsèquement instable. De manière générale, les précurseurs de bismuth testés sont très réactifs. Ils sont très sensibles à l'air et à la lumière et ce, même lorsqu'ils sont dissous. On observe au bout de quelques jours des dépôts blancs au fond du flacon et un jaunissement global de la solution.

Epichem propose de dissoudre eux-mêmes les précurseurs organométalliques, avec un solvant et une concentration choisis, et de les livrer dans un bulleur (flacon étanche et opaque). Etant donné les difficultés pour solvater les précurseurs de bismuth, et pour les conserver, nous avons opté pour cette solution. Aussi, nous avons travaillé avec du Bi(mmp)₃ dissous dans de l'octane, avec une concentration de 0,02 M. Il faut quand même souligner que même dans ce cas, la manipulation de la solution doit être effectuée sous boîte à gants, et il est toutefois difficile de conserver la solution stable une fois le bulleur ouvert. En utilisant Bi(mmp)₃ avec Fe(tmhd)₃, au lieu de Bi(tmhd)₃, il y a un risque d'échange de ligands des précurseurs en solution (car les ligands diffèrent), cependant, la température de décomposition de Bi(mmp)₃ est similaire à celle de Fe(tmhd)₃ (voir § suivant) ce qui fait a priori de ce précurseur un composé compatible avec Fe(tmhd)₃.

Tableau 19: tests de la solvatisation de différents précurseurs de bismuth, S- correspond aux précurseurs fournis par la société STREM et E- correspond aux précurseurs livrés par EPICHEM

SYSTEMES PRECURSEUR	SOLVANT /	15 MIN SOUS ULTRA-SONS	CHAUFFAGE A 80°C + 15MIN D'ULTRA-SONS	ASPECT DE LA SOLUTION APRES 48H
Monoglyme	/ E-Bi(mmp) ₃	Solution laiteuse	Précipités	dépôts
Monoglyme	/ E-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Solution trouble	dépôts
Monoglyme	/ S-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Solution trouble	dépôts
Monoglyme	/ S-Bi(Ph) ₃	dépôts	Solution trouble	dépôts
Octane	/ E-Bi(mmp) ₃	Solution trouble (léger)	Solution trouble (léger)	dépôts
Octane	/ E-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Solution trouble	dépôts
Octane	/ S-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Solution trouble	dépôts
Octane	/ S-Bi(Ph) ₃	Solution trouble	Solution trouble	dépôts
Mésitylène	/ E-Bi(tmhd) ₃	dépôts	Non testée	dépôts
Mésitylène	/ E-Bi(mmp) ₃	dépôts	Non testée	dépôts
THF	/ E-Bi(tmhd) ₃	dépôts	Non testée	précipités
Cyclohexane	/ E-Bi(tmhd) ₃	dépôts	Non testée	précipités
Pentane	/ E-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Non testée	précipités
Heptane	/ E-Bi(tmhd) ₃	Solution trouble	Non testée	précipités

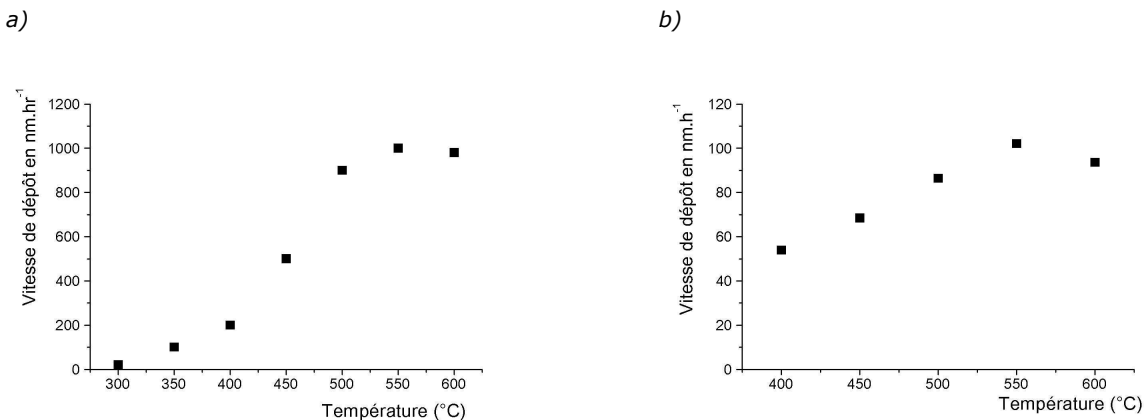
4.2.2 Dépôts de Bi-Fe-O

Nous présentons dans cette partie les dépôts effectués à partir des précurseurs Bi(mmp)₃, livré dissous dans de l'octane et Fe(tmhd)₃. La température de dépôt a été fixée à partir des données et mesures de la décomposition des précurseurs que nous présentons dans un premier temps. Nous montrons ensuite les mesures effectuées pour le contrôle de la stœchiométrie de BiFeO₃. Enfin, nous présentons les caractéristiques structurales, microstructurales et magnétiques des films.

4.2.2.1 Détermination de la température de dépôt

La Figure 4.2.4-a présente les vitesses de dépôts de Bi₂O₃ à partir de Bi(mmp)₃ en fonction de la température (ces mesures sont tirées des données de [POT2004]). La Figure 4.2.4-b rappelle les vitesses de dépôt que nous avons obtenues pour la croissance de Fe₂O₃ à partir de Fe(tmhd)₃. Les vitesses de croissance présentées sur ces deux figures ne peuvent pas être directement comparées, car les paramètres de dépôt sont différents (et notamment la concentration du précurseur dans la solution injectée). Cependant, nous observons que les deux précurseurs ont des comportements en température qui sont relativement proches ; ils se décomposent tous les deux de façon optimale à une température de 550°C. Comme le bismuth est très volatile à partir de 550°C [ROE1999], nous avons décidé de fixer la température de dépôt à 500°C. A cette température de dépôt, la décomposition des deux précurseurs est correcte.

Figure 4.2.4 : a) vitesse de dépôt de Bi₂O₃ à partir du précurseur Bi(mmp)₃ par LI-MOCVD pulsée selon [POT2004]. (paramètres d'injection sont $f=1\text{Hz}$, $T_{\text{source}}=200^\circ\text{C}$, $C_{\text{Bi(mmp)}_3}=0,1\text{ M}$ dans *n*-heptane, $Q_{\text{Ar}}=200\text{ sccm}$, $Q_{\text{O}_2}=100\text{ sccm}$ et $P_{\text{totale}}=5\text{ mbar}$) ; b) Rappel des vitesses de dépôt de Fe(tmhd)₃ en fonction de la température (paramètres d'injection sont $f=1\text{Hz}$, $T_{\text{source}}=250^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe(tmhd)}_3}=0,02\text{M}$ dans *n*-octane, $Q_{\text{Ar}}=300\text{ sccm}$, $Q_{\text{O}_2}=300\text{ sccm}$ et $P_{\text{totale}}=6,5\text{ mbar}$ (Cf. Chap. III)).



4.2.2.2 Déterminations des conditions de dépôt de BiFeO₃ stœchiométrique

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus pour la croissance d'oxydes Bi-Fe-O à partir des précurseurs Bi(mmp)₃ et Fe(tmhd)₃. En particulier nous étudions l'évolution de la

composition du film en fonction du rapport des précurseurs en solution, afin de déterminer les conditions pour la croissance d'un film stœchiométrique de BiFeO₃.

On définit le ratio X_s comme :
$$X_s = \frac{n_{\text{Bi(mmp)}_3}}{n_{\text{Fe(tmhd)}_3}}$$

où n_{Bi(mmp)₃} et n_{Fe(tmhd)₃} correspondent respectivement aux nombres de moles de chaque précurseur dans la solution.

Plusieurs dépôts ont été effectués, en variant le ratio X_s entre 0,4 et 2. Le Tableau 20 récapitule les différents paramètres choisis pour ces dépôts.

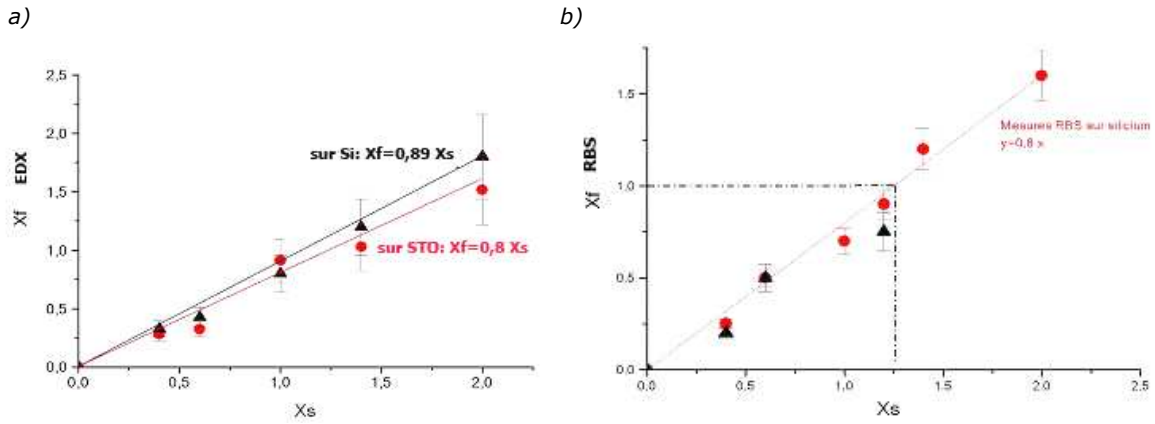
Tableau 20 : Conditions pour les dépôts Bi-Fe-O

PARAMETRES	CONDITIONS
Température du substrat	500 °C +/- 10°C
Température de la source	230°C
Fréquence d'injection	2 Hz et 2ms
Flux d'argon	300 sccm
Flux oxygène	300 sccm (P _{O₂} =3mBar)
Pression	6,5 mbar
Gouttes	4000
Précurseurs	Bi (tmhd) ₃ 0,02 M Fe(tmhd) ₃ 0,02 M
X _s =n Bi(tmhd) ₃ /n Fe(tmhd) ₃	0,4 - 2

La composition des couches correspondantes a été évaluée par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX). Les analyses de la composition des films ont été effectuées pour des dépôts sur substrat silicium et sur substrat STO. Comme on l'a expliqué dans le chapitre II, § 2.3.2.1, les profils RBS obtenus pour les films sur SrTiO₃ sont plus difficiles à interpréter que pour les films sur silicium, car les énergies du strontium et du titane sont très proches de celles du fer. Cela explique le faible nombre de valeurs obtenues sur substrat STO.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4.2.5-a et -b. Avec les deux techniques d'analyse, nous mesurons une évolution linéaire de X_f en fonction de X_s. Les analyses EDX mènent à une évolution du rapport molaire Bi/Fe dans le film (X_f) en fonction du rapport molaire Bi(mmp)₃/Fe(tmhd)₃ en solution (X_s) très proche des mesures effectuées par RBS sur silicium.

Figure 4.2.5 : a) Mesures EDX de l'évolution de la composition Bi/Fe dans le film en fonction de X_s , pour des mesures sur substrat Si (triangles noir) ou sur substrat STO (cercles rouge) ; b) Mesures RBS de l'évolution de la composition Bi/Fe dans le film en fonction de X_s , pour des mesures sur substrat Si (triangles noir) ou sur substrat STO (cercles rouge).

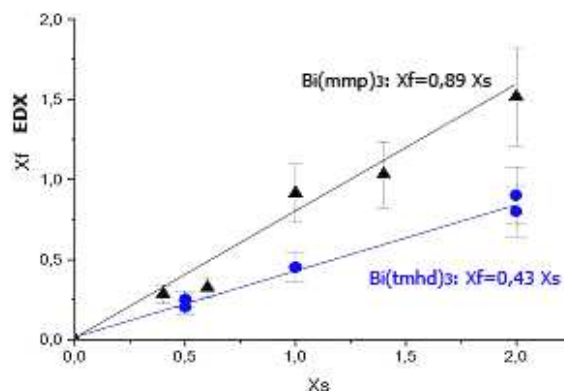


Cette similitude entre les deux techniques d'analyse est inattendue. En effet, les mesures par EDX sont considérées comme étant semi-quantitatives. De plus, comme l'épaisseur des films est inférieure à la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons, les corrections ZAF, utilisées habituellement pour la détermination semi-quantitative des éléments, ne sont plus valables, pour les couches minces.

Ces analyses font en outre ressortir que la composition ne varie pas de façon significative entre un dépôt effectué sur substrat STO, ou un dépôt effectué sur substrat silicium. On mesure sur la courbe de la Figure 4.2.5-b que la condition pour un dépôt stœchiométrique de BiFeO_3 est $X_s = 1,25 \pm 0,25$.

Enfin, il ressort de ces mesures de composition que le précurseur organométallique $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ est bien assorti avec le précurseur $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$. La Figure 4.2.6 compare les taux Bi/Fe dans le film pour des dépôts effectués à partir du précurseur $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ et à partir de $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$. L'incorporation du bismuth dans le film est meilleure à partir du précurseur $\text{Bi}(\text{mmp})_3$. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ présente une pression de vapeur plus élevée que $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$.

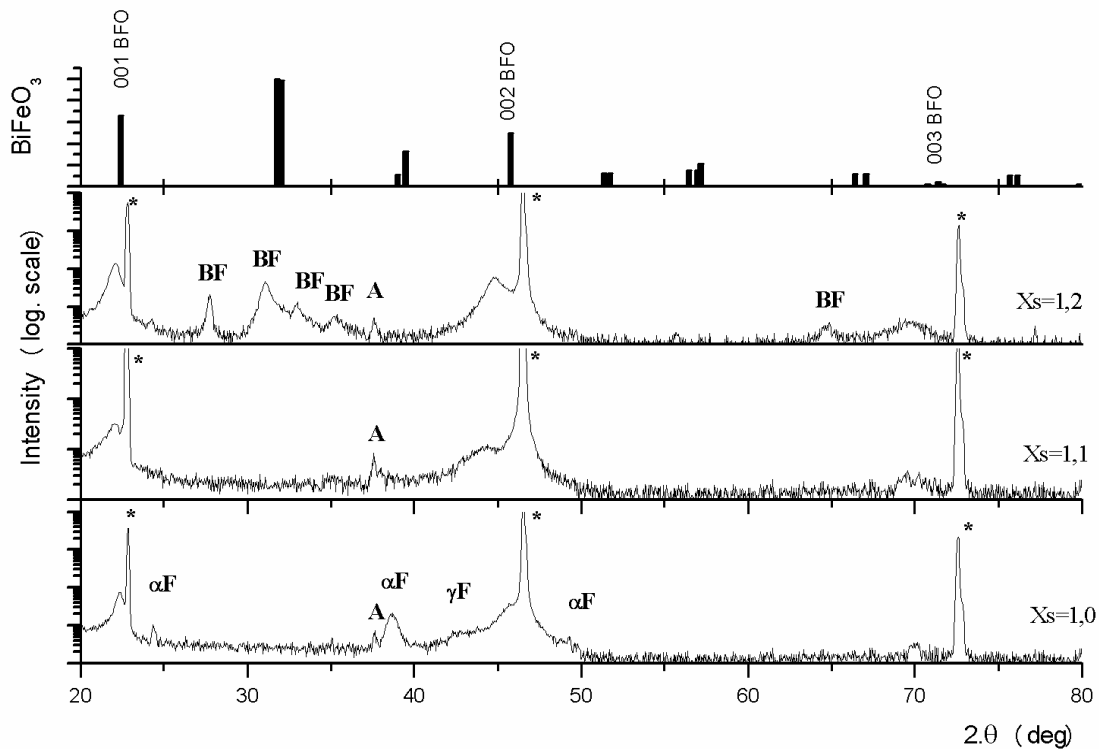
Figure 4.2.6 : Comparaison des mesures EDX de la composition du film en fonction du ratio X_s en solution, pour les précurseurs de bismuth $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ (triangles noir) et $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$ (cercles bleu)



Cette étude préliminaire a permis de déterminer les conditions pour l'obtention de la stoechiométrie BiFeO₃. Après cette phase d'étalonnage, différents dépôts ont été effectués, pour des valeurs Xs comprises entre 1 et 1,5. La Figure 4.2.7 présente les analyses DRX correspondantes. L'évolution des phases en présence est cohérente avec une incorporation croissante de bismuth. Pour Xs=1, le film est sous stoechiométrique en bismuth et il y a croissance des oxydes α-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃. Pour Xs=1,1, il y a croissance d'un film de BiFeO₃, texturé dans la direction <001>. Pour Xs=1,2, il y a croissance de la phase Bi₂₄Fe₂O₃₉, riche en bismuth.

La diffraction indique donc la formation de la phase BiFeO₃, sans formation de phase secondaire détectable en diffraction X, pour une valeur Xs légèrement inférieure à la valeur déterminée lors de l'étalonnage RBS.

Figure 4.2.7 : Profils de diffraction X $\theta/2\theta$ des films obtenus pour des ratio de précurseurs Xs compris entre 1 et 1,2. αF correspond à la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, γF à la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et BF à Bi₂₄Fe₂O₃₉, * indique les pics du substrat STO et A les artefacts du diffractomètre. Les raies de diffraction de la phase BiFeO₃ sont données au dessus des spectres expérimentaux



4.2.2.3 Caractérisation des films de BiFeO₃

Nous présentons dans ce paragraphe les caractérisations structurales et microstructurales des films. Nous avons de plus mesuré les propriétés magnétiques des films. Nous n'avons pas pu effectuer de mesures ferroélectriques sur les films de BiFeO₃, car ils ont été déposés directement sur SrTiO₃ qui est isolant. Il aurait fallu faire croître les films sur une couche électrode comme SrRuO₃, ou sur substrat STO dopé, pour pouvoir mesurer les caractéristiques électriques des films. L'instabilité des précurseurs de bismuth, même lorsque la solution est

livrée directement dissoute, nous a conduit à limiter notre étude. En effet, la conservation des précurseurs est difficile, une fois que le bulleur est ouvert. Pour l'équipement MOCVD du LTM, une solution est actuellement à l'étude, afin de pouvoir connecter directement le bulleur aux injecteurs, en évitant tout contact avec l'atmosphère.

Analyses par diffraction X

Les paramètres cristallins hors du plan, pour les films avec $X_s=1$, $X_s=1,1$ et $X_s=1,2$ ont été déduits des analyses de diffraction X de la Figure 4.2.7. On mesure $2\theta_{003}=69,970^\circ$ pour $X_s=1$, $2\theta_{003}=69,875^\circ$ pour $X_s=1,1$, $2\theta_{003}=69,61^\circ$ pour $X_s=1,2$, ce qui conduit aux paramètres $d_{001}=0,403$ nm, $d_{001}=0,404$ nm, $d_{001}=0,405$ nm (respectivement pour $X_s=1$, $X_s=1,1$ et $X_s=1,2$). Les films apparaissent donc contraints car $d_{001, \text{BFO}}=0,3960$ nm (soit une différence de paramètre de maille de 2% selon l'axe c pour le film en comparaison du matériau massif). Selon l'axe [001], on observe une dilatation de la maille cristalline de BiFeO₃, le film semble donc contraint de façon compressive dans le plan du film, ce qui est cohérent avec le fait que le substrat présente un paramètre d_{001} inférieur à celui de BiFeO₃ ($d_{001, \text{STO}}=0,3905$ nm).

Morphologie du film - Analyses en microscopie électronique à transmission

Les caractérisations en microscopie électronique à transmission du film obtenu pour $X_s=1,1$ sont présentées sur la Figure 4.2.8. Le film a une épaisseur totale comprise entre 23 nm et 30 nm, soit une vitesse de croissance estimée à 55 - 72 nm.hr⁻¹. Il est texturé dans la direction <001>. Sur le cliché MET présenté, on ne distingue pas de joint de grains et le film semble constitué de façon homogène de BiFeO₃ texturé. L'image ne permet cependant pas de distinguer clairement la qualité de l'interface. Le cliché de diffraction est pris selon une direction parallèle au plan du substrat. Son analyse mène aux paramètres de maille suivants: $d_{001}=0,403$ nm et $d_{010}=0,393$ nm. Cela révèle que le film est soumis dans le plan à une contrainte hétéroépitaxiale avec dilatation de la maille selon l'axe c, et contraction des paramètres dans le plan. Les analyses du cliché de diffraction électronique concordent avec les mesures effectuées sur le diagramme de diffraction X de la Figure 4.2.7-b. Le film est rugueux (rms~2,4 nm ; voir l'image AFM présentée sur la). L'image AFM témoigne de la présence de différents grains. L'image MET ne permet pas de distinguer les différents grains car les orientations cristallines entre deux grains voisins sont très proches. On parle alors de sous joints de grains.

Analyses XPS

L'état de valence du cation fer a été analysé par spectroscopie XPS. Le spectre du niveau de cœur Fe2p pour un film de BiFeO₃ de ~30 nm est présenté sur la Figure 4.2.9. La déconvolution du spectre Fe2p est plus complexe à interpréter pour le composé BiFeO₃, (par rapport aux spectres de γ -Fe₂O₃ ou Fe₃O₄). Nous avons vu dans le § 4.1.2.1 qu'au sein du cristal de BiFeO₃, il y a deux distances Fe-O différentes. Nous avons donc déconvolué le spectre XPS Fe2p en tenant compte de cela, soit en utilisant 2 pics pour la contribution des ions Fe³⁺, et 1 pic pour la contribution des ions Fe²⁺. Les différentes contributions Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} pour les cations Fe²⁺ et Fe³⁺ sont présentées selon les données du tableau de la Figure 4.2.9-a. La nécessité d'utiliser le pic 1 (ions Fe²⁺) et le pic 2 (ions Fe³⁺) pour déconvoluer convenablement le flanc droit du pic principal Fe2p_{3/2} traduit de façon fiable la présence d'ions Fe²⁺. Le film présente donc une valence mixte de cations Fe³⁺/Fe²⁺, qui est différente de la valence Fe³⁺ simple du composé massif.

Figure 4.2.8 : Analyse en microscopie électronique à transmission du film de BiFeO₃ obtenu à X_s=1,1. Sur le cliché de diffraction, l'indice S correspond au substrat et l'indice B à BiFeO₃.

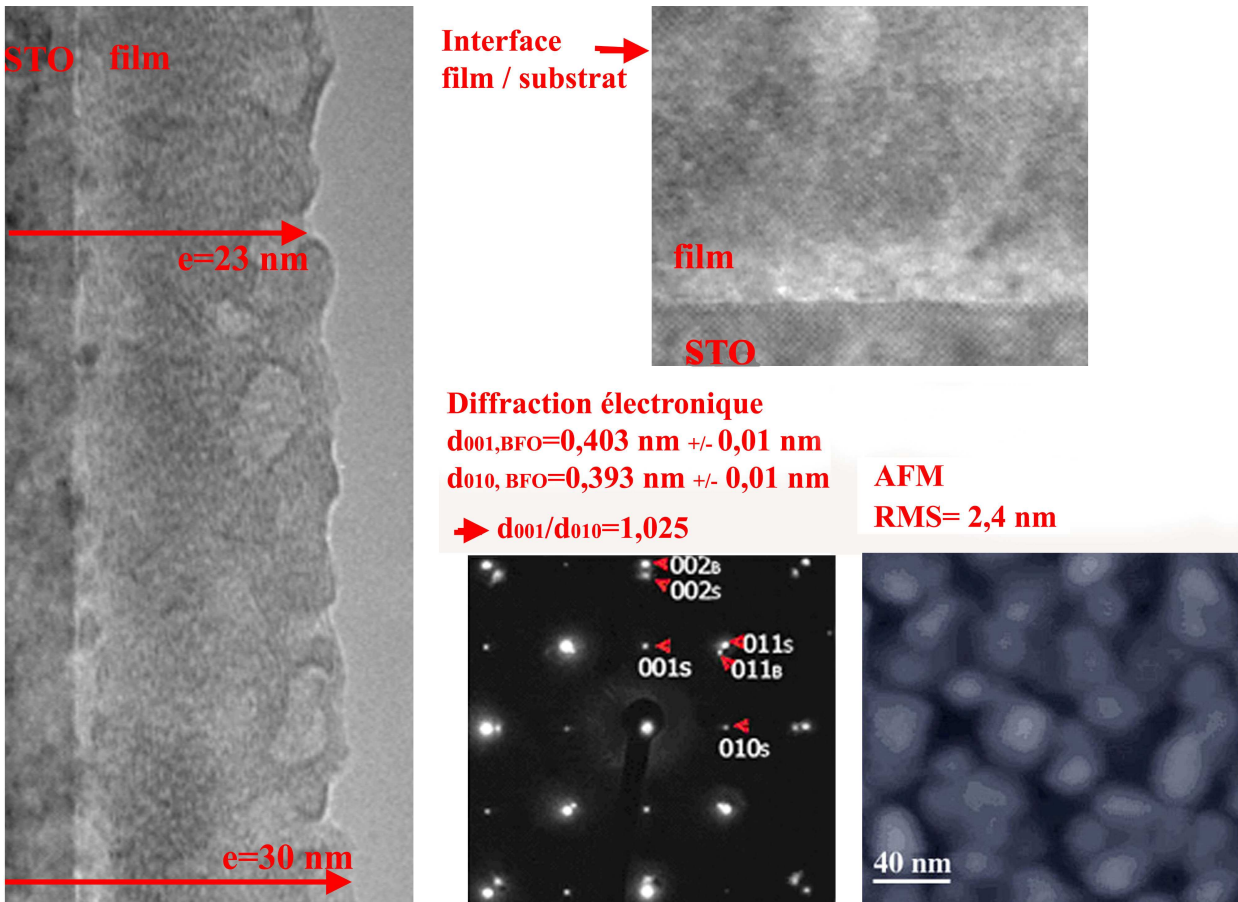
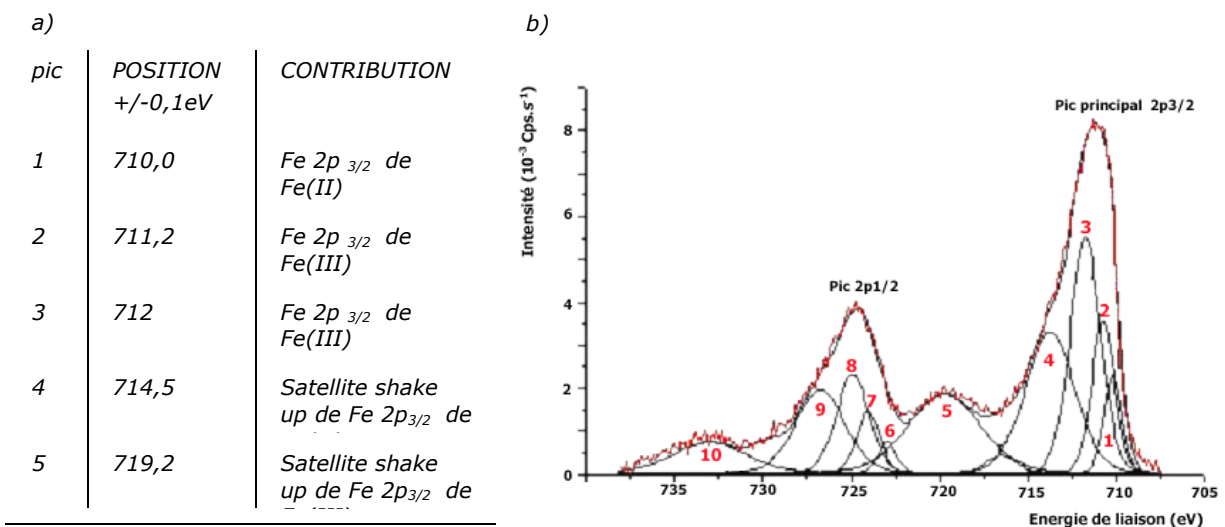


Figure 4.2.9: a) Données utilisées pour la déconvolution ; b) Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p effectué pour un film de BiFeO₃ (épaisseur ~ 30 nm)



Pour les dépôts de BiFeO₃ en couches fines ($e < 120\text{nm}$), d'autres auteurs ont déjà émis la possibilité de cette valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺. L'explication la plus simple pour la présence des ions Fe²⁺ est qu'il y a formation de lacunes d'oxygène pour les fines épaisseurs [EER2005, EDE2005b]. Dans ces conditions, BiFeO₃ doit perdre son potentiel ferroélectrique. Cependant, Wang et al. ont obtenus des films de BiFeO₃ sur SrTiO₃, d'une épaisseur comprise entre 70 nm et 120 nm, avec une valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺, mais qui présentent de façon inattendue des propriétés électriques élevées.

Nos mesures XPS montrent que la valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺ dans les films minces de BiFeO₃ ne semble pas liée à la technique de dépôt. Il est difficile cependant d'exclure totalement la présence d'une seconde phase Fe₃O₄ dans nos films de BiFeO₃. Sa présence n'apparaît ni sur le cliché de diffraction électronique, ni sur les spectres de diffraction X, cependant, il faut noter que comme les paramètres de maille de Fe₃O₄ et de BiFeO₃ sont relativement proches ($d_{001, \text{BFO}} = 0,396 \text{ nm}$ et $d_{002, \text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,419 \text{ nm}$), la présence minoritaire de Fe₃O₄ n'est pas forcément évidente à détecter.

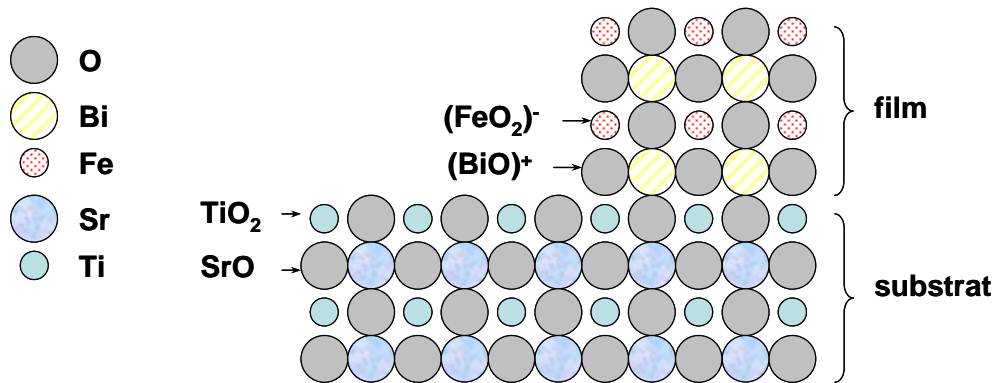
Par contre, les dépôts de BiFeO₃ ont été effectués en atmosphère très oxydante ($P_{\text{O}_2} = 3,3 \text{ mbar}$). Dans ces conditions, nous avons vu au chapitre III que la phase Fe₃O₄ est totalement oxydée en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ainsi, il nous semble que la valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺ soit plutôt liée à des effets d'interface.

Nous pensons à deux mécanismes distincts permettant d'expliquer l'apparition de cette valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺ :

- Le premier est lié aux interactions électrostatiques entre le substrat STO et le film de BiFeO₃ en croissance. Matjivestik et al. [MAT1996] ont déjà souligné que pour les premières monocouches d'un dépôt, la stœchiométrie des cations dépend de la surface du substrat et est différente de la stœchiométrie du massif. Les auteurs pensent que les interactions électrostatiques entre les plans de surface du substrat et du dépôt semblent pouvoir déterminer la structure à l'interface. Dans le cas présent, les substrats de STO ont été préparés de façon à contrôler un état de surface de type -TiO₂. Si on considère les valences chimiques selon une description ionique de STO et BiFeO₃, le substrat STO est constitué de couches non polaires de SrO et TiO₂, alors que BiFeO₃ est constitué d'un empilement de couches polaires (BiO)⁺ et (FeO₂)⁻. Durant les premières étapes de la croissance, il y a donc formation d'une interface fortement polarisée. Pour satisfaire les conditions de neutralité des charges à l'interface, il peut y avoir une redistribution des charges, avec formation de lacunes, d'oxygène, de bismuth ou de fer. Cet argument est renforcé par le fait que le bismuth est connu pour être volatil.

- Le second argument est lié de façon directe aux mécanismes de croissance. Dans le cas de la croissance d'un film de Fe_{3- δ} O₄ sur substrat STO et sur substrat MgO, nous avons observé que lorsque les films sont fins ($e < 7-10 \text{ nm}$), l'environnement chimique du fer est perturbé. Nous avons attribué cette perturbation à l'augmentation de la proportion des ions Fe²⁺. Dans le cas de la croissance de Fe_{3- δ} O₄, la formation d'ions Fe²⁺ est vraisemblablement liée à des lacunes d'oxygène plutôt qu'à des effets électrostatiques d'interface. Nous pensons donc que l'oxydation des premières monocouches d'oxyde de fer est difficile. Les constatations d'autres auteurs pour la croissance des oxydes de fer, sur différents substrats, vont dans ce même sens car ils observent la formation d'une première couche sous stœchiométrique en oxygène. Il semble en conséquence que les mécanismes pour l'oxydation sont modifiés lors de la croissance des premières monocouches. Il est possible que cela soit lié à une adsorption difficile de l'oxygène sur les substrats, ou à une cinétique d'oxydation limitée.

Figure 4.2.10: Schéma proposé pour la séquence d'empilement des premières monocouches de BiFeO₃ sur un substrat (001) STO préparé de façon à sélectionner les plans TiO₂ en surface. Les charges des plans sont déduites du modèle ionique.



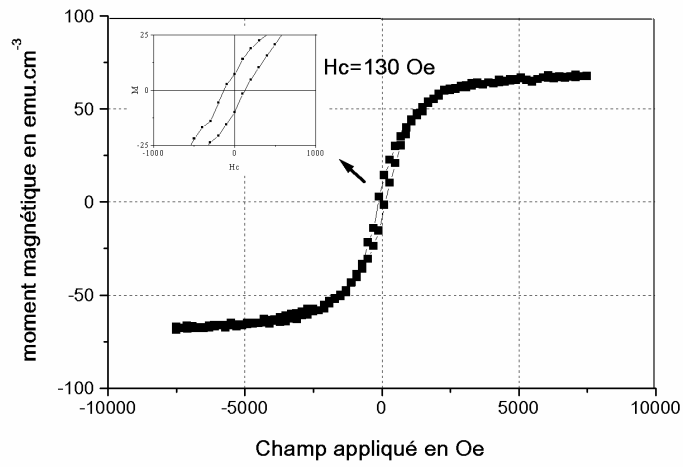
Mesures magnétiques

Nous avons effectué des mesures du comportement magnétique par VSM. Les variations du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué sont présentées sur la Figure 4.2.11. Le film présente une aimantation à saturation de 70 emu.cm⁻³ (0,35 μ_B/Fe) et un faible champ coercitif de 130 Oe. Ce comportement magnétique est proche de celui relevé par Wang et al. [WAN2005] qui mesurent un moment magnétique de ~150 emu.cm⁻³ (0,7μ_B/Fe) et un champ coercitif de ~ 200 Oe pour des films de BiFeO₃ d'une épaisseur de 70 nm. Nous rappelons que pour BiFeO₃ massif, on attend un moment magnétique de 0,05 μ_B [EDE2005a] (en considérant l'absence de la spirale cycloïdale).

Comme nous l'avons expliqué (§ 4.1.3), les raisons pour le magnétisme important dans les couches minces, comparé au massif, ne sont pas clairement déterminées. Différentes explications peuvent être avancées :

- la présence dans nos films de phases parasites telles que Fe₃O₄ peut être une hypothèse, néanmoins, on n'en détecte pas la trace sur le cliché de diffraction des électrons, ni sur le spectre de diffraction des rayons X et nous sommes dans des conditions oxydantes qui favoriseraient plutôt la croissance de Fe₂O₃ (Cf. Chapitre III).
- Selon Eerstein et al. c'est la présence de lacunes d'oxygène qui est responsable de l'apparition de la valence mixte Fe²⁺/Fe³⁺, et un arrangement ferrimagnétique entre les ions Fe²⁺ et les ions Fe³⁺ mène à l'apparition d'un moment magnétique spontané. Il est certain que dans les composés perovskites, il y a facilement formation de lacunes en oxygène.
- Enfin, Wang et al. ainsi que Ruetter et al. [WAN2005, RUE2004] estiment qu'il est possible que les spins sont inclinés plus fortement lorsque BiFeO₃ est déposé en couches minces, soit car il est contraint hétéroépitaxialement, soit à cause de lacunes d'oxygène (ou les deux mécanismes simultanés), en supposant que la spirale cycloïdale est détruite pour BiFeO₃ contraint. Cet argument a récemment été remis en cause dans [EDE2005b].

Figure 4.2.11 : Mesures magnétiques effectuées sur des films de BiFeO₃ d'une épaisseur de 30 nm



4.3 Les dépôts de BiFeO₃ par pulvérisation magnétron

La pulvérisation est une technique de dépôt physique très largement utilisée car elle est simple de mise en œuvre, elle permet un transfert stœchiométrique des éléments de la cible vers le substrat, même dans le cas de structures complexes telles que les oxydes. Elle est très pratique car il est possible de déposer quasiment tous les matériaux inorganiques [RIC1995] et avec des vitesses de dépôt relativement élevées. En outre, les dépôts peuvent être réalisés sans chauffer le substrat. En microélectronique, ce point peut être crucial, car pour certains dépôts, effectués dans les dernières étapes de réalisation de circuits intégrés, le budget thermique doit être fortement restreint. La gamme des vitesses de dépôt possible est très large, elle peut aller de plusieurs centaines de microns par heure, pour les applications tribologiques par exemple, à quelques centaines de nanomètres par heure, pour les couches minces texturées.

La principale limitation est liée au fait que les dépôts par pulvérisation ne présentent pas une bonne conformité. En outre, l'homogénéité des dépôts est liée à la taille de la cible pulvérisée : pour des dépôts sur des substrats de grande dimension, il est nécessaire d'utiliser une cible de grande taille. Enfin, l'utilisation de cibles confère certains inconvénients spécifiques : par exemple, il peut y avoir localement une modification de la stœchiométrie de la cible qui mène à une dérive du procédé de dépôt ; si l'on désire varier la composition d'un dépôt, il est nécessaire de synthétiser une nouvelle cible.

La technique utilisée dans ce travail est la pulvérisation réactive DC pulsée magnétron. Nous décrivons le principe de cette technique dans le premier paragraphe. Nous verrons ensuite quelles ont été les conditions optimales pour les dépôts de BiFeO₃ sur substrat silicium. Enfin, nous présentons des caractérisations Raman pour la compréhension des propriétés magnétoélectriques des films.

4.3.1 Principe du dépôt par pulvérisation magnétron

De manière générale, la pulvérisation consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide (appelé cible) par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée par l'ion incident à l'atome de la cible au moment du choc ; l'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé et l'arrachage d'atomes superficiels se produit lorsque l'énergie effectivement transférée dépasse l'énergie de liaison des atomes. Les atomes éjectés sont redéposés sur un substrat, convenablement positionné.

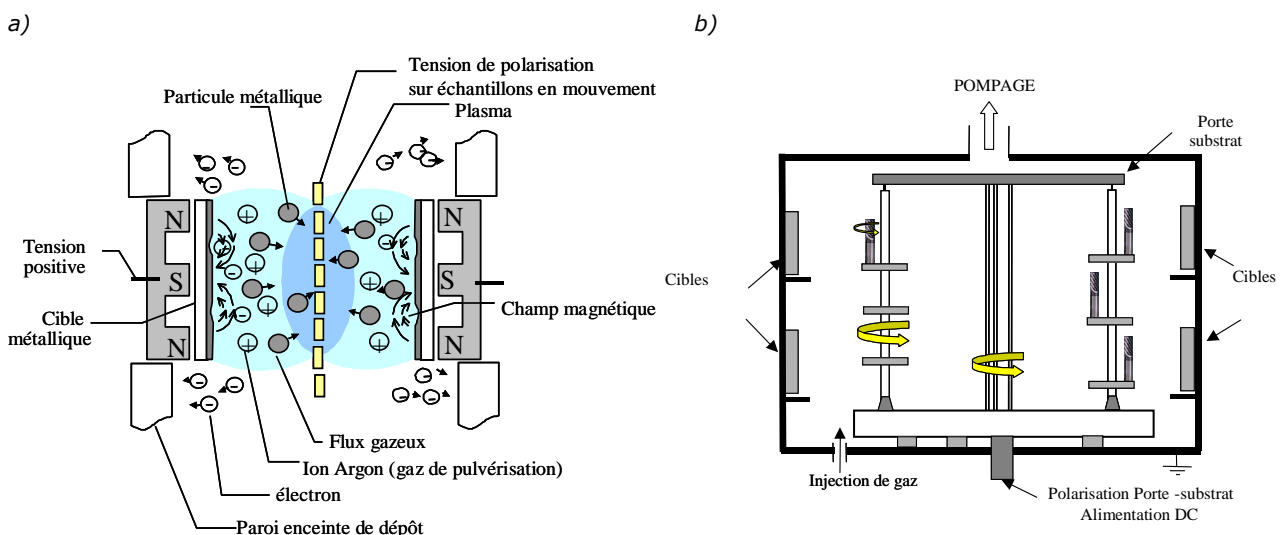
Les paramètres gouvernant un dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte
- La composition des gaz résiduels

- La puissance appliquée sur la cible
- La tension de polarisation du porte-substrats
- La densité de courant
- La géométrie de l'ensemble
- La présence ou non d'un champ magnétique (pulvérisation magnétron).

La configuration de l'équipement sur lequel ont été déposés les films de Bi-Fe-O est dite magnétron. Le terme « magnétron » signifie que des aimants sont placés derrière la cible comme présenté sur la schéma de la Figure 4.3.1-a. Le champ magnétique produit par ces aimants est utilisé pour piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées : les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome de gaz au voisinage de la cathode ; les vitesses de pulvérisation, et donc de dépôt s'en trouvent améliorées. Le schéma de l'enceinte de dépôt est présenté sur la Figure 4.3.1-b. Cet équipement se trouve au LTS (Laboratoire des Technologies des Surfaces, CEA Grenoble).

Figure 4.3.1 : a) principe « magnétron » ; b) schéma de principe du réacteur de pulvérisation magnétron



4.3.2 Dépôts à partir d'une cible de BiFeO_3 et recuits de recristallisation

4.3.2.1 Présentation des conditions expérimentales

Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation réactive DC pulsée magnétron. Le porte-substrat est fixé à 90° de la cible et à une distance de 7 cm. La cible de BiFeO_3 , d'un diamètre de 7,6 cm est polarisée par un générateur DC pulsé. La puissance du générateur DC est comprise entre 100 et 500 W. La cible est pulvérisée en mode réactif, c'est-à-dire que les gaz utilisés sont constitués d'un mélange $\text{Ar} + \text{O}_2$. La pulvérisation de la cible est suivie au cours du dépôt par mesures des espèces du plasma en spectroscopie d'émission optique. Le substrat n'est pas

chauffé, ce qui conduit à la croissance de films amorphes. Afin de cristalliser les films, ils ont été soumis après dépôts à des recuits en atmosphère contrôlée. Les conditions des dépôts et des recuits de cristallisation sont récapitulées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Conditions de dépôts et des recuits pour la pulvérisation de BiFeO₃

DEPOTS	Cible	BiFeO ₃ – Ø 7,6 cm
	Substrat	Si (100)
	Pression totale	5.10 ⁻³ mBar
	Débit d'argon	100 sccm
	Débit d'oxygène	0 – 50 sccm
	Puissance DC	200 W
	Distance substrat/cible	7 cm
RECUITS	Température	400°C – 900°C
	Atmosphère	100% N ₂ ou 90% N ₂ /10% O ₂
	Durée	1h à 8h

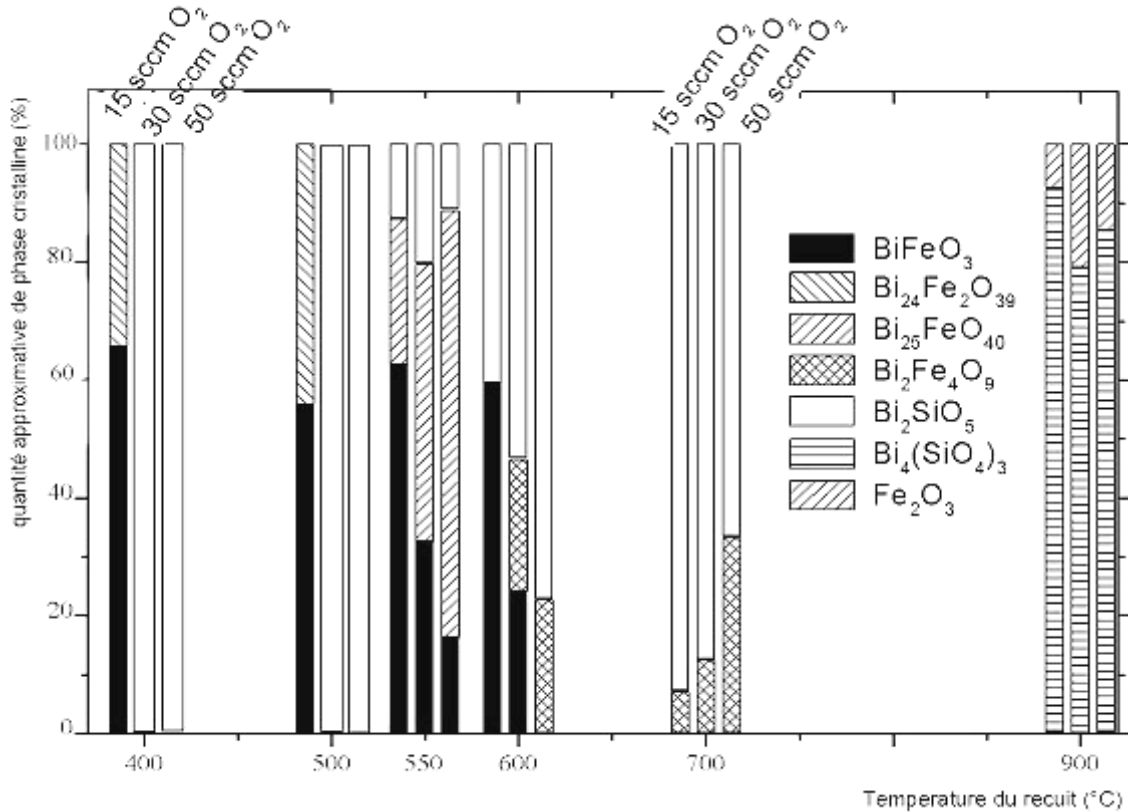
4.3.2.2 Détermination des conditions pour l'obtention de la phase BiFeO₃

Afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour l'obtention de BiFeO₃, les phases cristallines induites par les recuits de recristallisation ont été étudiées par diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$, en fonction du débit d'oxygène pendant la croissance (0 – 50 sccm) et en fonction de la température du recuit (400 – 900°C) (l'atmosphère de recuit est un mélange d'azote et d'oxygène - 90% N₂/10% O₂).

Les phases cristallines détectées en diffraction X sont variées: BiFeO₃, Bi₂₄Fe₂O₃₉, Bi₂₅FeO₄₀, Bi₂Fe₄O₉, Bi₂SiO₅, Bi₄(SiO₄)₃ et Fe₂O₃. La Figure 4.3.2 récapitule la proportion de chaque phase en fonction de la température de recuit, et du débit d'oxygène pendant la croissance. Pour des températures de recuits élevées, on favorise la cristallisation de phases secondaires telles que Bi₂₄Fe₂O₃₉, Bi₂₅FeO₄₀ et Bi₂Fe₄O₉. De plus, pour une température de recuit élevée de 900°C, il y a réaction à l'interface avec le substrat silicium pour former une phase cristalline de silicate de bismuth.

En conclusion, selon ces résultats, les meilleurs conditions expérimentales pour l'obtention de la phase BiFeO₃ sont 15 sccm d'O₂ durant le dépôt, et une température de cristallisation de 400°C. Dans tous les cas, nous n'obtenons pas de films composés uniquement de la phase BiFeO₃.

Figure 4.3.2 : phases cristallines présentes dans le film en fonction du flux d'oxygène pendant le dépôt et de la température de recuit. Les recuits ont été effectués sous atmosphère 90% N₂ / 10% O₂. La quantité relative est déduite de l'intensité relative des pics de diffraction. Pour des flux d'oxygène inférieurs (0 – 10 sccm O₂), les films sont amorphes ou nanocristallisés (cristallites de dimensions inférieures à la longueur de cohérence des rayons X).



4.3.2.3 Effet de la durée et de l'atmosphère du recuit

La Figure 4.3.3 présente les spectres de diffraction des rayons X selon l'atmosphère de recuit et la durée de recuit (pour un flux d'oxygène de 15 sccm durant le dépôt et une température de recristallisation de 400°C). Sans oxygène durant le recuit, les films sont clairement déficitaires en oxygène, ce qui conduit à la formation majoritaire de la phase Bi₂₄Fe₂O₃₉. Cet effet est classique pour les dépôts par pulvérisation. L'ajout d'oxygène pendant le recuit favorise la cristallisation de la phase BiFeO₃.

La microstructure des films déposés avec 15 sccm d'O₂ a été étudiée par MET et HRMET (voir sur la Figure 4.3.4-b) pour un recuit à 400°C et Figure 4.3.4-b pour un recuit à 600°C, durée de 4h et sous atmosphère O₂/N₂).

A basse température de recuit (a), le film semble formé de deux couches distinctes : la couche à l'interface avec le substrat (couche du bas) est amorphe et la couche du haut est cristalline. Elle contient principalement des cristaux de BiFeO₃ et de Bi₂₄Fe₂O₃₉. Le cliché de diffraction présente les taches caractéristiques de la phase cristalline BiFeO₃, mais pas de Bi₂₄Fe₂O₃₉, présent en trop faible quantité.

Pour une haute température de recuit (b), le film est aussi constitué de deux couches. Les deux couches sont dissociées l'une de l'autre (nous supposons qu'elles sont séparées par

l'intermédiaire d'une bulle d'air). La couche du bas correspond à la phase Bi_2SiO_5 . La couche du haut et la couche du bas contiennent des cristaux de BiFeO_3 , mais le faible contraste rend l'observation difficile. Le cliché de diffraction présente les taches de diffraction caractéristiques des plans (2h00) de Bi_2SiO_5 . Les taches de diffraction de BiFeO_3 sont très diffuses car il y a peu de BiFeO_3 pour cette température de recuit.

Figure 4.3.3: Spectres de diffraction $\theta/2\theta$ pour des films déposés avec 15 sccm d'oxygène, pour une température de recuit de 400°C et des temps de recuits compris entre 1h et 8h et des atmosphères de recuit avec ou sans oxygène. Pour comparaison, les spectres de diffraction des phases BiFeO_3 et $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ sont reportés sur la figure.

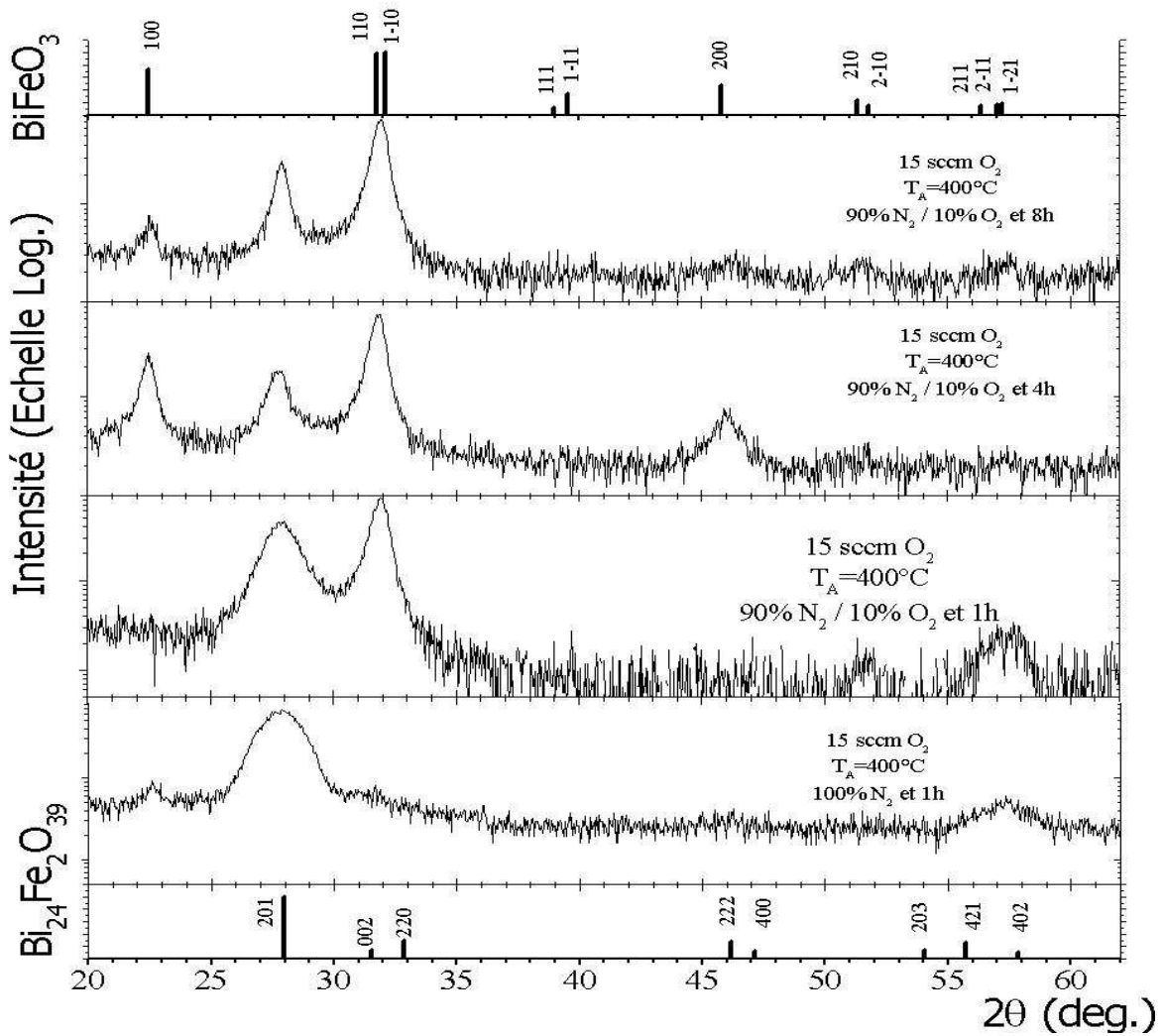
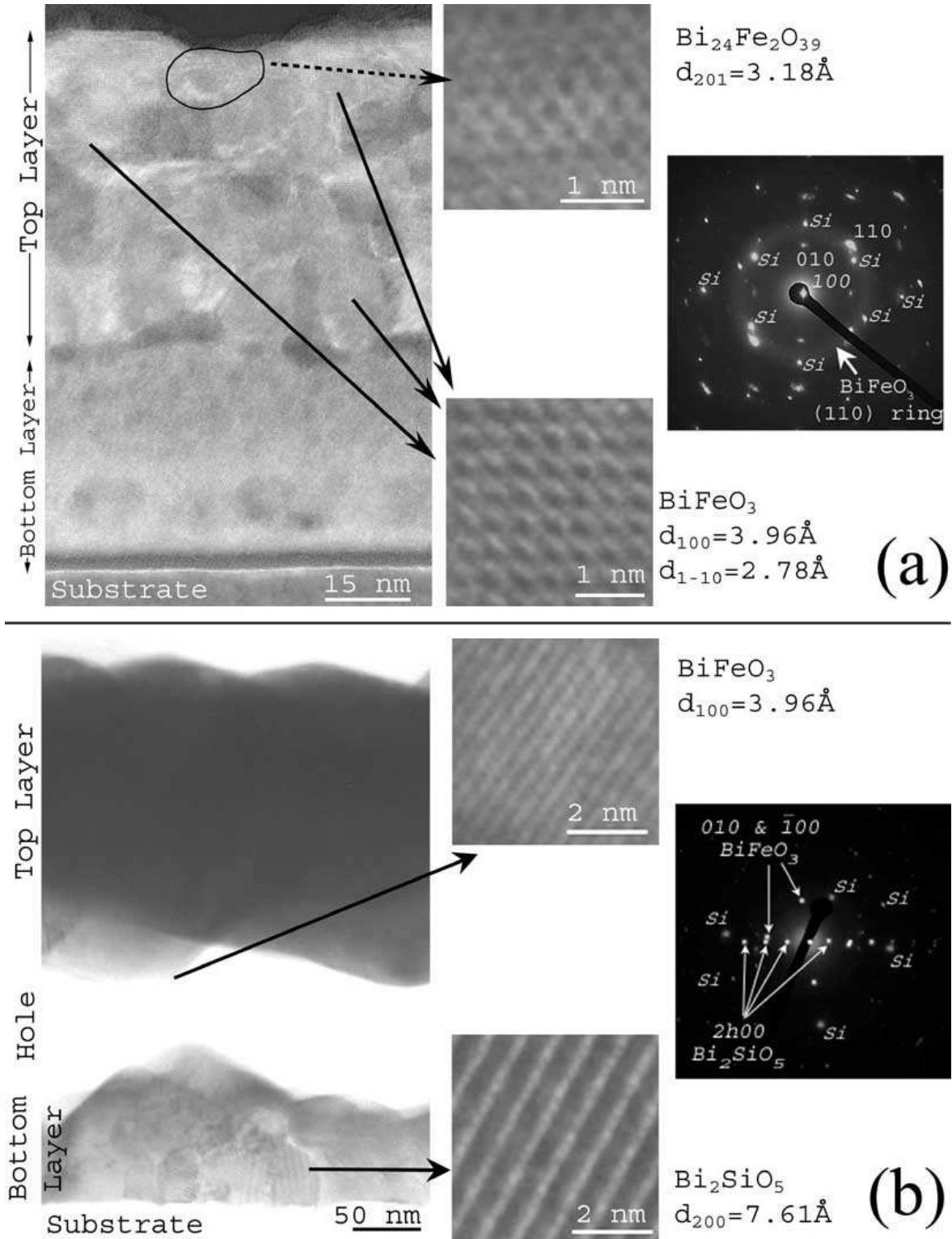


Figure 4.3.4: Images TEM et HREM présentées avec les clichés de diffraction électronique correspondants. Les films ont été déposés avec 15 sccm d'oxygène et ont été recuits sous atmosphère 90%N₂/ 10%O₂ à 400°C (a) et à 600°C (b). La partie à gauche présente le film de façon globale, au centre un zoom sur les cristaux associés. Les clichés de diffraction sont présentés à droite. Sur la figure (a), on peut noter la présence d'anneaux de diffraction (110)_{BFO}, caractéristique de cristaux de BFO orientés de façon aléatoire.

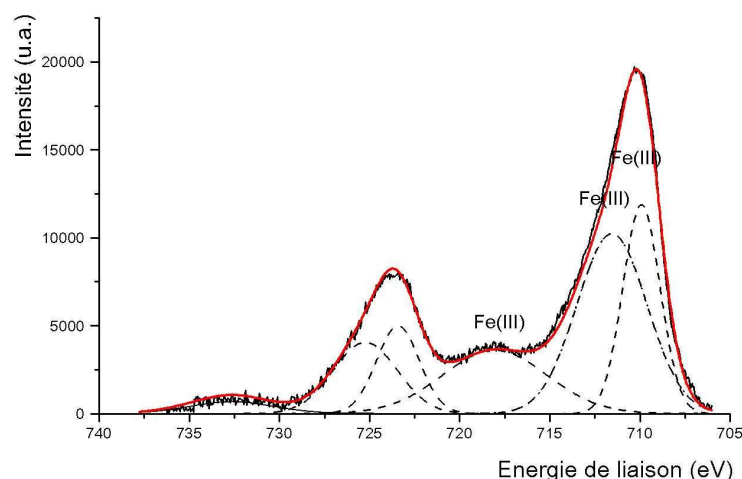


4.3.3 Etude de la composition des films par XPS

L'état de valence des cations fer a été étudié par spectroscopie XPS. La Figure 4.3.5 présente un spectre XPS du niveau de cœur Fe2p, pour un film Bi-Fe-O déposé par pulvérisation avec un flux d'oxygène de 15 sccm, et recuit à 400°C. Les mesures XPS sont des analyses de surface, et la zone analysée correspond à la couche du haut de la Figure 4.3.4-a, soit principalement du BiFeO₃ polycristallin avec une faible quantité de Bi₂₄Fe₂O₃₉, polycristallin. Le spectre Fe2p a été analysé en considérant deux pics distincts pour la contribution des ions Fe³⁺, comme présenté dans le § 4.2.2.3. Il n'est pas nécessaire d'utiliser une contribution d'ions Fe²⁺ pour déconvoluer convenablement le pic principal Fe2p_{3/2}. Ce résultat montre que le film contient uniquement des cations Fe³⁺ contrairement aux films fins de BiFeO₃ hétéroépitaxiés sur SrTiO₃ par MOCVD pulsée § 4.2.2.3.

Comme les films obtenus par pulvérisation contiennent des phases secondaires, dont certaines ont des propriétés magnétiques (Fe₂O₃), les propriétés magnétiques des films n'ont pas été étudiées.

Figure 4.3.5: Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p pour un film composé majoritairement de la phase BiFeO₃ – dépôt par pulvérisation sur substrat silicium avec 15 sccm d'oxygène, recuit sous flux N₂ / O₂ à 400°C pendant 4 heures.



4.3.4 Spectroscopie RAMAN

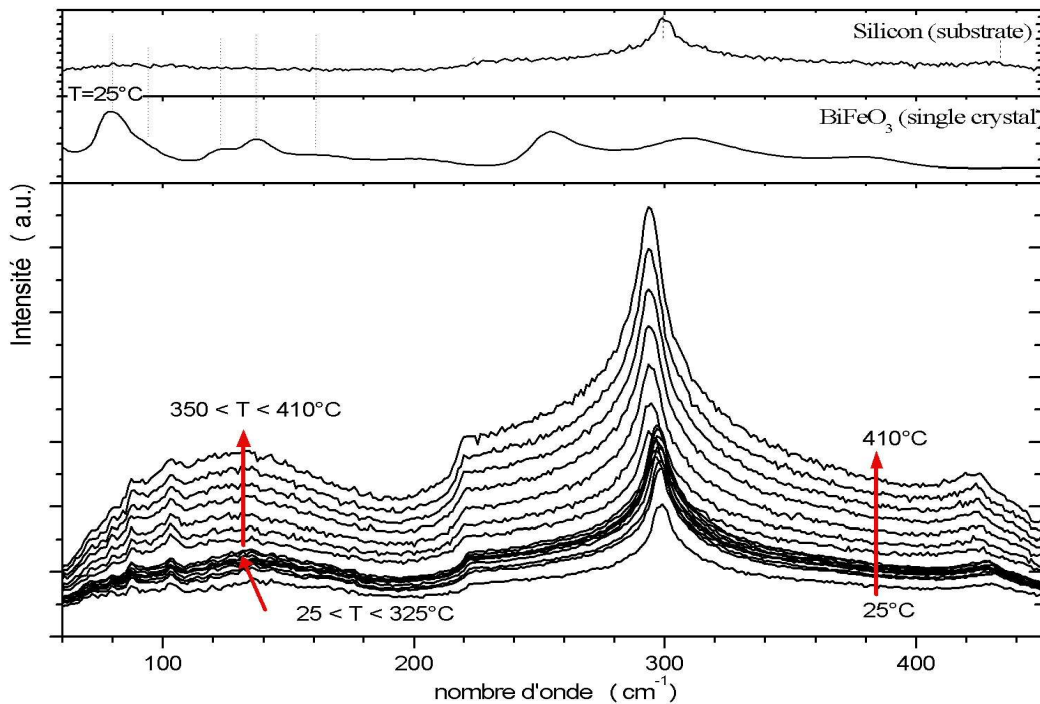
Dans le cadre de l'étude du couplage magnétoélectrique (ME) des composés multiferroïques, il est intéressant d'étudier le comportement des phonons. En effet, la majorité des études des mécanismes du couplage ME actuelles portent sur des mesures de génération de second harmonique, des mesures diélectriques, magnétiques ou des études de la structure cristallographique [FIE2002, LOR2004, KIM2003a, GOT2004]. Par contre, peu d'études font référence au comportement des phonons dans les matériaux magnétoélectriques, alors qu'ils ont permis de comprendre les transitions des composés ferroélectriques et qu'ils sont

fortement influencés par les interactions avec les électrons et donc par les corrélations de spins [SOU2003].

Nous avons étudié l'évolution de la signature Raman des films constitués majoritairement de la phase BiFeO₃ (avec une faible quantité de phase secondaire Bi₂₄Fe₂O₃₉) en fonction de la température. La Figure 4.3.6 présente l'évolution du spectre Raman en fonction de la température, pour un film déposé par pulvérisation avec un flux de 15sccm O₂ et recuit à 400°C sous flux O₂/N₂, pendant 4 heures.

Les spectres présentent une superposition des signatures du substrat de silicium et du cristal BiFeO₃. Pour BiFeO₃, les intensités relatives des bandes sont différentes de celles du monocristal, ce qui est probablement un effet de la structure en couche mince. La signature reste la même de 25°C à 410°C, ce qui concorde avec le fait que le cristal BiFeO₃ conserve sa structure cristallographique jusqu'à plus de 410°C. Avec l'augmentation de la température, les bandes se décalent vers les basses longueurs d'onde. Ce comportement est classique d'une dilatation thermique. A 350°C, il y a une modification importante des intensités, qui peut être reliée à une transition de phase magnétique, proche de la température de transition de phase de BiFeO₃ (T_N~370°C). Des observations similaires ont déjà été relatées pour d'autres oxydes [KIR1995 GRA1999 KIM1996] et aussi pour des monocristaux de BiFeO₃ [HAU2005]. Ces mesures révèlent une influence du comportement magnétique sur les phonons.

Figure 4.3.6: Spectre Raman en fonction de la température pour un film déposé par pulvérisation avec 15 sccm d'oxygène durant le dépôt et recuit à 400°C pendant 4 heures sous flux N₂ / O₂. Les acquisitions des spectres ont été effectuées tous les 25°C entre 25°C < T < 350°C et tous les 10°C pour 350°C < T < 410°C. Les spectres Raman de référence pour un monocristal de BFO et pour du silicium sont donnés au dessus des spectres Raman en fonctions de la température [HAU2005]



4.4 BILAN pour le chapitre 4

4.4.1 Croissance de BiFeO₃ par MOCVD pulsée

Nous avons montré que la croissance du composé BiFeO₃ par MOCVD pulsée, sur substrat SrTiO₃ est réalisable. La croissance de la phase BiFeO₃ est obtenue pour les conditions suivantes :

- Température du substrat : 500°C +/-10°C
- Température de la source : 230°C
- Pression : 6,6 mbar
- $Q_{Ar}=Q_{O_2}=300$ sccm soit $P_{O_2}=3,3$ mbar
- Fréquence d'injection : 2Hz
- Temps d'ouverture : 2ms
- Précurseurs : solution de Fe(tmhd)₃ 0,2 M et de Bi(mmp)₃ 0,2 M dans de l'octane, mélangé avec un ratio molaire de Bi/Fe en solution (Xs) égal à 1,1

Les films alors obtenus sont texturés dans la direction <001>. Les analyses de diffraction et en microscopie électronique ne montrent pas la présence de secondes phases. Pour une épaisseur de ~ 30 nm, le film est contraint de façon compressive dans le plan du substrat. Les analyses magnétiques montre que le film présente alors un moment magnétique ($M_s=0,35 \mu_B/Fe$) supérieur au moment magnétique du composé massif ($M_s=0,05 \mu_B/Fe$). Ces résultats sont en accord avec les mesures de Wang et al. [WAN2003]. Le moment magnétique anormalement élevé est attribué à la présence d'ions Fe²⁺, présence qui est confirmée par des mesures XPS. La formation pourrait avoir lieu notamment en début de croissance, à l'interface avec le substrat.

Cette étude a en outre souligné différents points concernant les précurseurs de bismuth :

- Premièrement, les précurseurs de bismuth sont extrêmement difficiles à mettre en solution car ils sont très réactifs à l'air. Il est possible de contourner ce problème en achetant les précurseurs directement solvatés par les fournisseurs. Cependant dans ces conditions, une fois que le bulleur (flacon dans lequel le précurseur est stocké) est ouvert, la conservation des précurseurs est problématique (même sous boîte à gant). En outre, ces solutions « prêtes à l'emploi » sont extrêmement coûteuses (prix multiplié par 500 en comparaison des précurseurs en poudre).

- Sans considérer les problèmes liés à la stabilité des précurseurs de bismuth, les précurseurs Bi(mmp)₃ et Fe(tmhd)₃ sont bien assortis. Les composés présentent tous deux des vitesses de dépôt optimales autour de 550°C.

- Enfin, nous avons montré que l'incorporation du bismuth est plus efficace avec le précurseurs Bi(mmp)₃ qu'avec le précurseur Bi(tmhd)₃. Lorsque l'on utilise Bi(mmp)₃, le bismuth est incorporé quasiment aussi bien que le fer (la stoechiométrie BiFeO₃ est obtenue pour un ratio molaire Bi/Fe en solution $X_s=1,1$).

4.4.2 Croissance de BiFeO₃ par pulvérisation magnétron.

Nous avons étudié les dépôts par pulvérisation magnétron, sur substrat silicium non chauffé, à partir d'une cible de BiFeO₃, pour différentes pressions partielles en oxygène. Comme le substrat n'est pas chauffé, les dépôts obtenus sont amorphes. La cristallisation des films est obtenue par des recuits effectués après les dépôts. L'influence des conditions de dépôt et de recuit sur les phases cristallines a été étudiée.

Il ressort de cette étude que la formation de la phase BiFeO₃ est optimale pour un flux d'oxygène de 15 sccm durant le dépôt, indépendamment du recuit de cristallisation. Pour des flux d'oxygène supérieurs, il y a réaction avec le substrat silicium et formation de silicates à l'interface. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir la phase BiFeO₃ pure. La température du recuit de cristallisation doit être inférieure ou égale à 600°C pour l'obtention de la phase BiFeO₃. De plus, pour une température de recuit supérieure ou égale à 550°C, il y a aussi réaction avec le substrat de silicium à l'interface. L'atmosphère du recuit influence aussi la cristallinité des films : sans oxygène durant le recuit, les films sont clairement déficients en oxygène, ce qui conduit à la formation majoritaire de la phase Bi₂₄Fe₂O₃₉.

Les conditions optimales pour l'obtention de la phase BiFeO₃ sont :

- Q_{O₂}, dépôt = 15 sccm
- Atmosphère du recuit = 10% d'oxygène
- T recuit = 400-500°C

Dans ces conditions, les films ne sont pas constitués uniquement de BiFeO₃. On relève aussi la présence de la phase cristalline Bi₂₄Fe₂O₃₉.

Les analyses en spectroscopie Raman, sur une couche constituée de 65 à 70% de BiFeO₃ révèlent une transition à une température de 350°C, proche de la température de transition magnétique du massif (T_N~370°C). Ces mesures révèlent une influence du comportement magnétique sur les phonons, et donc sur le comportement électrique du matériau.

CONCLUSION GENERALE

La première étape du travail de thèse a consisté à mettre en place un réacteur MOCVD à injection pulsée, couplé à un AFM/STM sous ultravide. Il s'agit d'un équipement unique en France, qui permet d'étudier les premiers stades de la croissance de composés, déposés par MOCVD. Le fonctionnement de cet équipement a été validé avec une étude du démarrage de la croissance d'oxydes de fer. A terme, avec cet équipement, les objectifs sont de pouvoir contrôler la croissance de nano-objets. En parallèle, nous avons aussi étudié la croissance de couches minces d'oxydes de fer et de BiFeO_3 . Nous reprenons ici les principales conclusions effectuées.

Mise en place du réacteur

La croissance par MOCVD se fait à une pression telle que les techniques ultraviolettes d'analyse in situ des démarrages de croissance (RHEED, spectroscopie Auger, spectroscopie XPS) ne peuvent pas être envisagées. Au cours de ce travail, nous avons validé le fonctionnement du réacteur MOCVD pulsée installé durant la thèse, et nous avons montré que l'arrêt momentané de la croissance d'un film, pour une caractérisation par AFM sous ultravide, sans remise à l'air, semble être un bon moyen pour étudier les mécanismes CVD de la croissance.

Les oxydes de fer

Nous avons étudié l'effet des paramètres de dépôt sur la microstructure et la morphologie des films, ainsi que sur les mécanismes de nucléation et de croissance, pour des films de Fe_2O_3 sur SrTiO_3 ou MgO .

▼ Température

Nous avons mis en évidence l'influence importante de la température sur la diffusion de surface et donc sur la morphologie des films :

- à une température de 500°C , il y a nucléation d'une couche de mouillage, uniforme, puis il y a croissance de grains.
- lorsque la température augmente, comme la diffusion de surface augmente, le rassemblement des espèces en îlots est favorisé dès la nucléation.
- à une température de 600°C , nous observons la nucléation préférentielle de grains au niveau des bords de marche, car la longueur de diffusion est supérieure à la longueur de marches.

Nous observons un décalage de la température de transition thermodynamique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (qui est attendue à 400°C pour le composé massif) car la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est stabilisée par « hétéroépitaxie » sur MgO et même sur SrTiO_3 . Ainsi, sur SrTiO_3 , à 500°C , il y a croissance de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et à 550 et 600°C , les films sont constitués des phases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sur substrat MgO (qui présente un désaccord de maille extrêmement faible avec $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), il y a stabilisation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jusqu'à 600°C .

↘ Pression

La principale constatation effectuée pour les démarrages de croissance, lorsque la pression augmente de 2 mbar à 13 mbar, c'est que la nucléation est plus lente. Nous pensons que ces observations sont reliées à une diminution de la mobilité de surface. Lorsque la pression totale augmente, la pression partielle des réactifs augmente et simultanément, la pression partielle de solvant et des gaz vecteurs augmente. La limitation de la mobilité des espèces en surface du substrat peut être liée à l'adsorption en surface du substrat de molécules du solvant et / ou des gaz vecteurs.

Parallèlement, à haute pression de dépôt (13 mbar), nous observons la croissance de la phase α -Fe₂O₃. La croissance de cette phase, thermodynamiquement stable à la température de dépôt, peut aussi être liée à la diminution de la mobilité de surface lorsque la pression augmente.

↘ Fréquence

Lorsque la fréquence d'injection augmente, la vitesse de croissance (en nm.hr⁻¹) augmente aussi, néanmoins, cette augmentation n'est pas linéaire car simultanément, le taux de croissance par goutte diminue.

Nous pensons qu'à basse fréquence, entre deux injections, il y a suffisamment de temps entre deux injections successives de précurseur pour une consommation totale des espèces réactives en surface du substrat. Pendant un temps Δt , la surface est alors balayée par un flux d'argon et d'oxygène, qui « nettoie » la surface en libérant des sites réactifs. Lors de l'injection suivante, l'adsorption d'espèces réactives est en conséquence optimisée. A haute fréquence d'injection, la densité d'espèces réactives en surface du substrat atteint un seuil dès les premières injections. Les étapes d'adsorption des réactifs et de « nettoyage » des sites réactifs par les flux d'argon et d'oxygène sont donc simultanées. Le taux de croissance par goutte est en conséquence inférieur.

Cette interprétation est en accord avec les études des démarrages de croissance car pour une fréquence d'injection de 0,1Hz, la nucléation est plus rapide que pour une fréquence d'injection de 1Hz.

Nous avons en outre observé que lors des démarrages de croissance, la morphologie des films diffère de façon importante selon la fréquence d'injection. Aux fréquences de 0,1 et 1 Hz, on observe la nucléation uniforme d'une couche de mouillage puis la croissance de grains alors qu'aux hautes fréquences d'injection (5Hz), il y a nucléation directement sur les bords de marche et selon des directions cristallines préférentielles. Nous pensons qu'à haute fréquence d'injection, la densité des espèces réactives en surface du substrat atteint dès les premières injections un seuil suffisant pour une adsorption préférentielle des réactifs au niveau des sites de basse énergie.

En ce qui concerne la microstructure des films, elle est influencée de façon notable par la fréquence d'injection : aux basses fréquences d'injection, donc aux forts taux de croissance par injection, l'ordre cristallin est de moins bonne qualité qu'aux hautes fréquences d'injections. Pour une croissance épitaxiale, il semble donc qu'il faut une vitesse de croissance suffisamment basse, et simultanément, un faible taux de croissance par goutte. Ce faible taux de croissance est paradoxalement favorisé par les hautes fréquences d'injection. En outre le mécanisme de nucléation en bord de marches observé à 5Hz peut aussi favoriser l'ordre cristallin épitaxial.

BiFeO₃

Nous avons optimisé la croissance de films de BiFeO₃ par MOCVD à injection pulsée. Nous avons été les premiers à reporter la croissance de ce composé par dépôt chimique en phase vapeur (conférence ECS, Montreal, 2003). La croissance du composé stoechiométrique est difficile quelle que soit la technique de dépôt car des phases secondaires (oxydes de fer ou oxyde de Bi) sont susceptibles de se former. En MOCVD, une difficulté supplémentaire est liée à la très faible stabilité du précurseur de Bi.

Nous avons montré que l'incorporation de bismuth à partir du précurseur Bi(mmp)₃ est supérieure à l'incorporation de bismuth avec Bi(tmhd)₃. Cela est vraisemblablement lié au fait que Bi(mmp)₃ présente une pression de vapeur supérieure à Bi(tmhd)₃. Des films stoechiométriques de BiFeO₃ ont été obtenus, sans présence de phases secondaires détectables en diffraction des rayons X et en microscopie électronique en transmission. Nous avons mis en évidence la présence de cations Fe²⁺ par mesures XPS (épaisseur des films de 30 nm). Nous avons attribué la présence de ces cations Fe²⁺ à des phénomènes de relaxation de contrainte et de compensation de charges à l'interface entre le film et le substrat. Nous avons exclu la présence de la phase Fe₃O₄ du fait des conditions très oxydantes pendant le dépôt. Le moment magnétique à saturation des films stoechiométriques est de 0,35 μ_B/Fe alors que le matériau massif présente un moment à saturation maximal de 0,05 μ_B/Fe. Nous attribuons ce résultat à la présence des ions Fe²⁺. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Wang et al. [WAN2003] pour des dépôts de BiFeO₃ par PLD et soulignent donc que la présence des cations Fe²⁺ ne dépend pas de la technique de dépôt.

De manière générale, il est important de souligner que la reproductibilité des dépôts par MOCVD à injection pulsée est fortement liée à la stabilité des précurseurs de bismuth. Dans le cas du précurseur de fer Fe(tmhd)₃, sa dissolution est immédiate dans la plupart des solvants, et l'injection est très reproductible (pas de variation de la masse injectée après plusieurs mois d'utilisation des injecteurs). Par contre, dans le cas des précurseurs de bismuth, une dissolution convenable ne semble pas possible avec les moyens disponibles en laboratoire. Nous avons effectué la même constatation pour plusieurs précurseurs de bismuth (Bi(Ph)₃, Bi(tmhd)₃ et Bi(mmp)₃) et dans ces conditions, il est nécessaire d'utiliser des solutions dissoutes fournies par les fournisseurs, qui sont très coûteuses. Le stockage de ces solutions reste cependant très critique et nous avons observé leur dégradation au cours du temps (même lors d'un stockage dans une boîte à gant sous un flux constant de gaz neutre). En plus, nous avons systématiquement observé une variation de la masse injectée au fur et à mesure des dépôts, car les injecteurs se bouchent. Pour ce type de composés, il semble nécessaire de développer des précurseurs plus stables. Une autre solution consiste à adapter l'équipement MOCVD afin de pouvoir connecter directement les bulleurs hermétiques, qui contiennent les précurseurs dissous, en évitant tout contact de la solution avec l'air, et en protégeant aussi la solution de toute source lumineuse. L'équipement MOCVD développé au LTM est actuellement modifié afin de permettre une telle connection.

PERSPECTIVES

Les perspectives ouvertes lors de cette thèse sont multiples. En ce qui concerne les études du composé BiFeO₃, une fois que l'équipement aura été adapté à l'injection de composés sensibles (sans remise à l'air du bulleur dans lequel ils sont livrés), il sera nécessaire d'effectuer des dépôts sur substrats conducteurs, comme SrTiO₃ dopé Nb par exemple, afin de pouvoir

caractériser les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films et valider ainsi les conditions de croissance de BiFeO_3 . Il peut être ensuite particulièrement intéressant d'étudier le démarrage de croissance d'un tel composé, surtout que son comportement ferroélectrique et magnétique en couche mince est actuellement très controversé. En outre, en étudiant la croissance sur différents types de substrats, il est envisageable de contrôler la croissance de nanostructures de BiFeO_3 . Comme le microscope AFM peut aussi fonctionner en mode EFM (Electric Force Microscopy), il est possible aussi d'étudier les propriétés électriques locales des films ou nanostructures.

De manière générale, un tel équipement présente un intérêt pour l'étude de la croissance des oxydes, pour le contrôle de la croissance de nano-objets et l'étude des propriétés électriques locales.

ANNEXES

Annexe 1 : Etalonnages initiaux des injecteurs

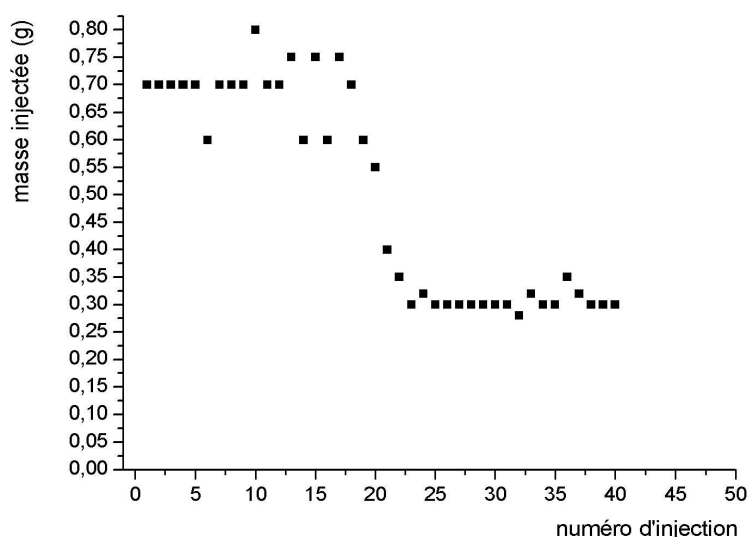
Le comportement d'un injecteur est susceptible d'évoluer au fur et à mesure de son utilisation, principalement si la présence de dépôts au niveau du nez de l'injecteur modifie le volume des gouttes injectées (cela peut aller jusqu'à boucher complètement un injecteur dans le cas de précurseurs très réactifs). Ce phénomène s'observe lorsque les précurseurs utilisés sont très réactifs. On rappelle que le nez des injecteurs se situe au niveau de la source (qui est chauffée à 250°C) ; le corps de l'injecteur est refroidi par une circulation d'eau, afin d'éviter une décomposition des précurseurs, cependant, si les précurseurs sont très réactifs, il arrive qu'ils se décomposent et réagissent au niveau du nez de l'injecteur.

Afin de vérifier le comportement des injecteurs, nous mesurons la courbe de masse injectée, soit l'évolution de la masse injectée en fonction du nombre d'injection. A chaque numéro d'injection, nous injectons 100 gouttes d'octane, avec une fréquence de 10 Hz et un temps d'ouverture de 2ms.

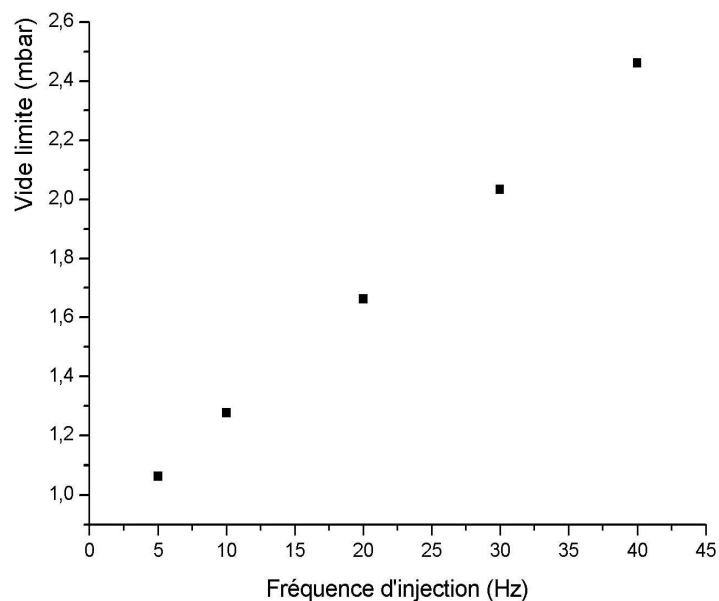
Pour le réacteur MOCVD du LTM, l'étalonnage initial a été effectué sur l'injecteur 3, utilisé pour les dépôts d'oxyde de fer (pour les dépôts effectués au LMGP, les mesures de masse injectée sont effectuées systématiquement avant et après un dépôt).

Etalonnage de l'injecteur 3 : a) Mesure de la masse injectée (pour 100 gouttes avec une fréquence de 1Hz et un temps d'ouverture de 2ms), en fonction du numéro d'injection (à chaque fois, on injecte 100 gouttes) ; b) Mesure du vide limite en fonction de la fréquence d'injection (injection d'octane, avec un temps d'ouverture de 2ms)

a)



b)



Il est aussi possible de vérifier le comportement de l'injection de façon plus directe (sans déconnecter le système d'injection du réacteur) en mesurant l'évolution du vide limite (vanne de régulation complètement ouverte) en fonction de la fréquence d'injection. La courbe b) de la figure ci-dessus présente ces mesures pour l'injecteur 3.

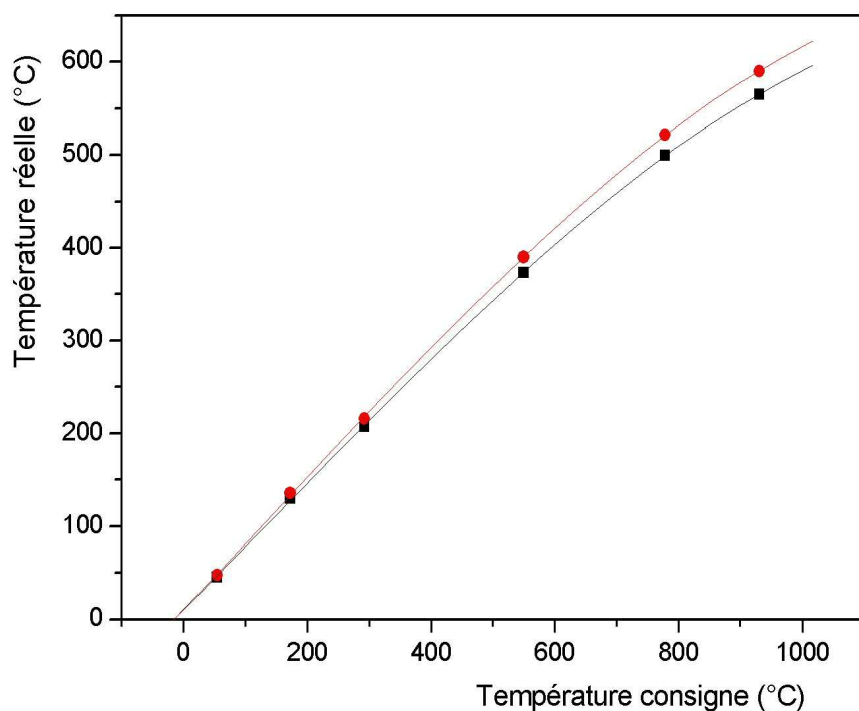
ANNEXE 2 : Etalonnages en température

Nous avons étalonné la température du substrat en mesurant la température en surface du porte-substrat, à une pression de 6,5 mbar, sous flux de 600 sccm d'argon. Le thermocouple était fixé entre un échantillon de silicium et le porte-substrat. L'étalonnage a été effectué pour les deux types de porte-substrat. On remarque que, à consigne égale, la température du petit porte-substrat est inférieure à la température mesurée sur le gros porte-substrat.

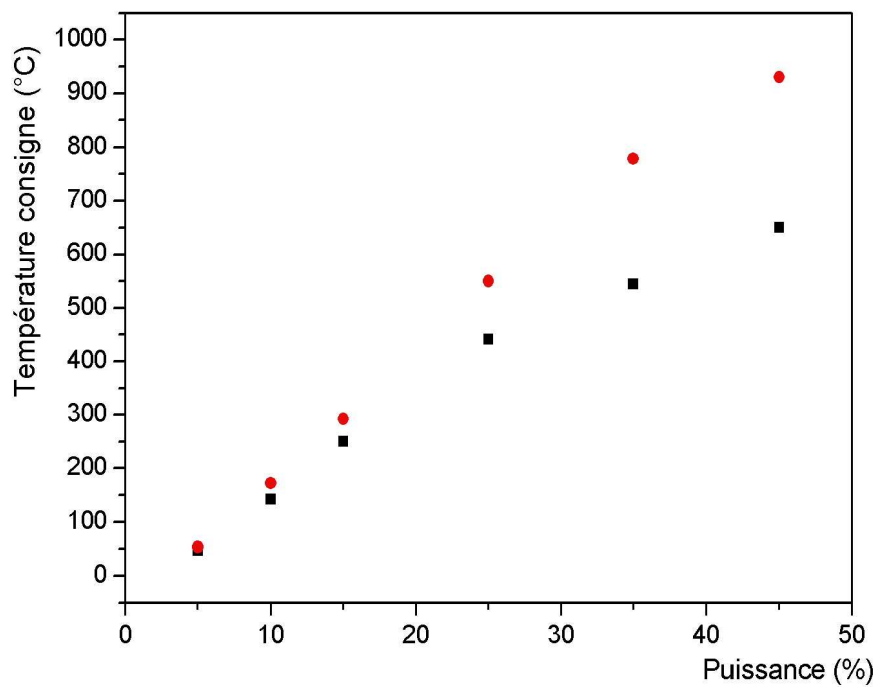
Pour un suivi du système de chauffe, nous joignons aussi dans cette annexe les courbes de fonctionnement du four résistif, soit l'évolution de la température en fonction de la puissance de chauffe et l'évolution de la puissance en fonction de la tension et le courant dans le filament.

Courbes d'étalonnage de la température du substrat

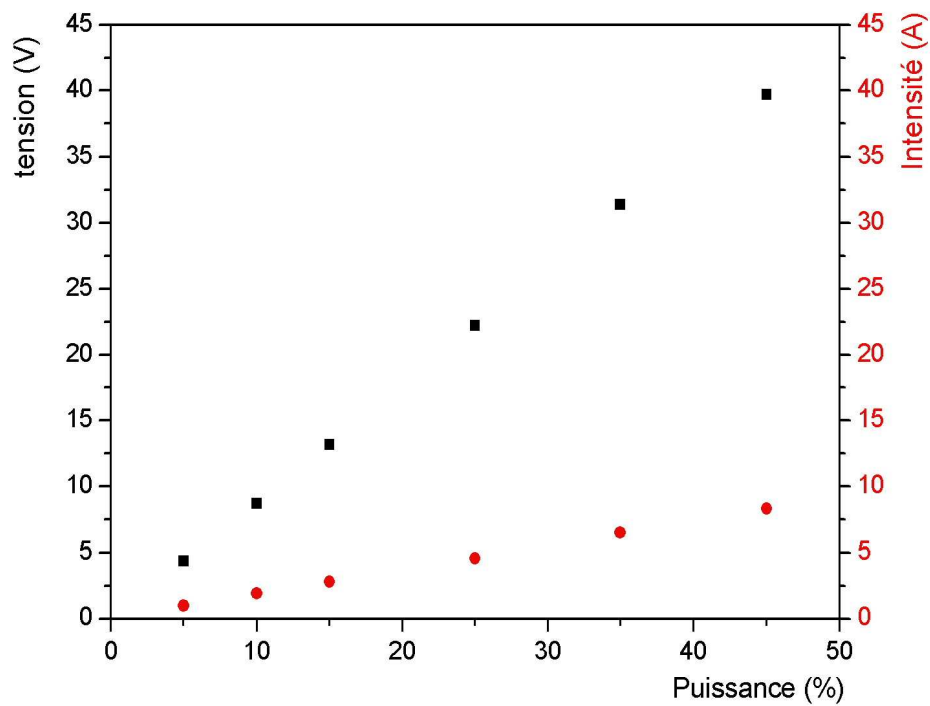
a) Evolution de la température réelle en fonction de la température de consigne (symbole • pour la température réelle du petit porte-échantillon et ■ pour la température du grand porte-échantillon)



b) Evolution de la température de consigne en fonction de la puissance fournie (• à P_{atm} et ■ à $P=6,5$ mbar)



c) Evolution de la puissance fournie en fonction de la tension et de l'intensité

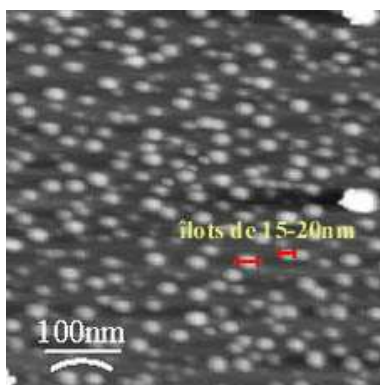


Annexe 3 : Modification de l'état de surface d'un film extrêmement mince de Fe_2O_3 , lors de son exposition à l'air

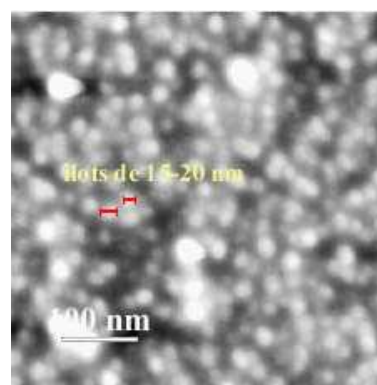
Nous avons regardé comment évoluait la surface d'un film très fin d'oxyde de fer (20 gouttes injectées, soit une épaisseur équivalente* de 5-7 Å). La figure a correspond à une image en AFM in situ pour 20 gouttes de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ 0,02M injectées. La même surface a été étudiée plus tard en AFM à l'air, après une exposition de quelques heures à l'air. On distingue toujours la présence de nanostructures de Fe_2O_3 d'un diamètre compris entre 15 et 20 nm, néanmoins, les îlots sont bien moins bien définis. Il est difficile de dire si cette modification de la morphologie est réelle ou si elle est liée à une éventuelle contamination de la couche (par des hydrocarbures par exemple).

a) image AFM d'îlots de Fe_2O_3 déposés sur un substrat de STO (20 gouttes injectées) ; b) image de la même surface effectuée par AFM à l'air, après une exposition à l'air de la surface de 5 heures (précurseurs $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, $C=0,02\text{M}$, $T=550^\circ\text{C}$, $P=6,5\text{ mBar}$, $Q_{\text{Ar}}=Q_{\text{O}_2}=300\text{ sccm}$)

a)



b)



* Comme le film n'est pas continu, il n'est pas possible de parler d'épaisseur réelle. L'épaisseur équivalente correspond à l'épaisseur pour 20 gouttes injectées, si on tient compte des mesures de vitesse de croissance effectuée sur des films plus épais. Il faut noter que la valeur est faussée par le temps de retard à la nucléation : pour un temps de retard à la nucléation important, plus le film est mince, plus on sous-estime la vitesse de croissance réelle.

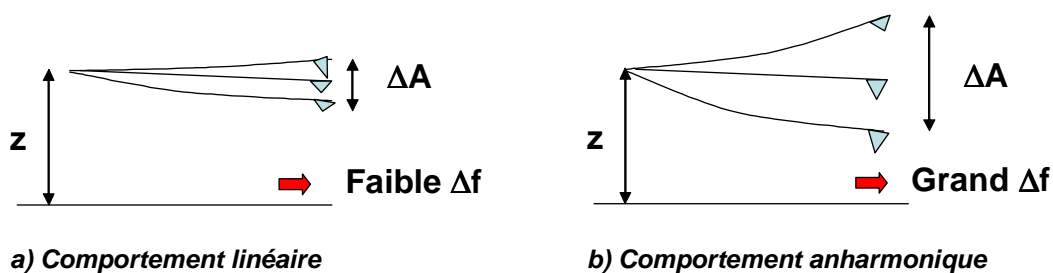
ANNEXE 4 : REGULATION AFM SOUS ULTRA-VIDE

Sous ultra-vide, la sensibilité de mesure est meilleure car on s'affranchit des forces de capillarité (dus à la présence de mono-couches d'eau adsorbées en surface). Pour obtenir des images avec la résolution atomique, il est nécessaire de travailler en mode non contact. Dans ce cas, sous ultravide, les temps de réponse de l'oscillation du cantilever à une perturbation sont tellement importants qu'il n'est plus possible de réguler en amplitude. Il est nécessaire alors de réguler le signal en modulation de fréquence.

Les études en AFM sous ultravide ont été effectuées en mode contact, plus facile à mettre en œuvre, avec une régulation par mesure de la déflexion quasi-statique du microlevier. Ce mode de fonctionnement a été choisi pour différentes raisons :

- Le mode de régulation en modulation de fréquence n'a pas été développé sur cet AFM. En fait, cet appareil est simultanément utilisé par Mike Gordon, qui étudie les phénomènes d'injection de charges dans des nanostructures de silicium et de germanium [GOR2005]. Pour modéliser le signal, il doit travailler dans des conditions de comportement linéaire de l'oscillation. Ces conditions sont atteintes lorsque l'amplitude maximale d'oscillation du microlevier est bien inférieure à la hauteur z du microlevier (voir sur la figure ci-dessous). Dans ces conditions le shift en fréquence (utilisé pour la régulation en fréquence) est trop faible pour pouvoir être mesuré par le discriminateur de fréquence de la régulation OMICRON. Pour ces raisons, cet appareil est utilisé en mode AM AFM pour des mesures spectroscopiques et les images sont effectuées en mode contact.
- d'autre part, pour notre étude, la résolution atomique n'est pas nécessaire.

Différents comportements de la pointe selon les conditions d'oscillation a) la pointe a un comportement linéaire, b) la pointe a un comportement anharmonique

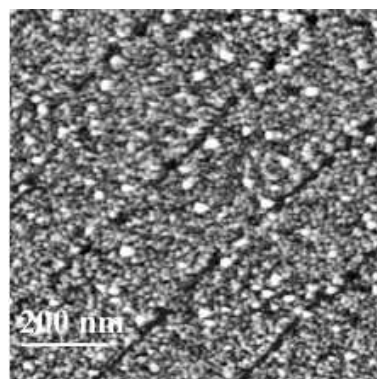
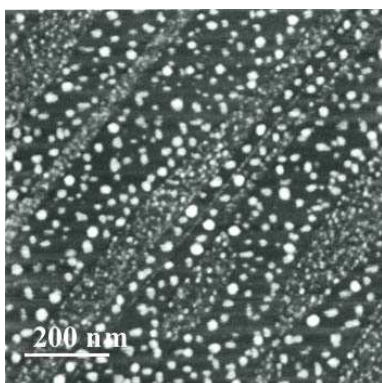


ANNEXE 5 : INFLUENCE DE LA PREPARATION DE SURFACE D'UN SUBSTRAT SrTiO_3 SUR LA MORPHOLOGIE DU DEPOT

Nous avons expliqué dans le paragraphe 3.2.1 du chapitre III que les préparations de surface des substrats perovskites tels SrTiO_3 (STO) permettait de ne sélectionner qu'un type de terminaison surfacique. Pour les dépôts d'oxydes perovskites ABO_3 , selon la terminaison surfacique, un empilement atomique AO ou BO_2 sera ainsi favorisé.

Nous avons évalué l'effet de la préparation de surface du substrat STO, pour le dépôt de Fe_2O_3 . Sur la figure a, on remarque que la préparation de surface a échoué car les largeurs et hauteurs des marches ne sont pas régulières. En conséquence, deux types de terminaisons surfaciques coexistent en surface du substrat et on observe alors deux morphologies de croissance de Fe_2O_3 différentes : des îlots isolés d'une dimension de 10-20 nm et des îlots plus denses et petits (quelques nanomètres). Sur la Figure 1b, les deux tailles d'îlots sont présentes, mais ils sont répartis de façon homogène sur le substrat. Comme les énergies de surface des plans TiO_2 et SrO sont différentes (selon les différents auteurs $E_s=1,665 \text{ J.m}^{-2}$ pour SrO et $1,642 \text{ J.m}^{-2}$ pour TiO_2 [RAV1995] ou $1,36$ pour SrO J.m^{-2} et $1,4 \text{ J.m}^{-2}$ pour TiO_2 [EIF2001]), la morphologie de croissance diffère.

a) image AFM d'îlots de Fe_2O_3 déposés sur un substrat de STO qui présente des terminaisons surfaciques - TiO_2 et - SrO ; b) îlots de Fe_2O_3 déposés sur un substrat de STO qui ne présente que des terminaisons surfaciques - TiO_2 (dans les deux cas, 100 gouttes de solution ont été injectées, précurseurs $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, $C=0,02\text{M}$, $T=525^\circ\text{C}$, $P=6,5 \text{ mbar}$, $Q_{\text{Ar}}=Q_{\text{O}_2}=300 \text{ sccm}$)



Annexe 6 : Evaluation par XPS des vitesses de croissance

Nous avons vu dans § 2.3.1, que la longueur d'échappement des photoélectrons peut être considérée comme égale à 3δ , avec δ le libre parcours moyen des photoélectrons. Nous avons évalué δ à $\sim 2,5$ nm dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme dans Fe_3O_4 (le calcul est effectué avec un software basé sur les équation de Gries, en considérant une densité de 5 g.cm^{-3} car pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la densité vaut $4,856 \text{ g.cm}^{-3}$ et pour Fe_3O_4 , la densité vaut $5,207 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour nos films, on peut donc considérer une longueur d'échappement de 7,5 nm.

Si on compare les spectres XPS pour $E=0\text{-}800$ eV, on note que sur STO comme sur MgO, pour $P_{\text{O}_2}=0$ mBar, on détecte les photoélectrons caractéristiques du substrat (soit des éléments Mg, Sr, Ti). Dans ce cas, le film présente donc une épaisseur inférieure à 7,5 nm (voir la figure ci-dessous).

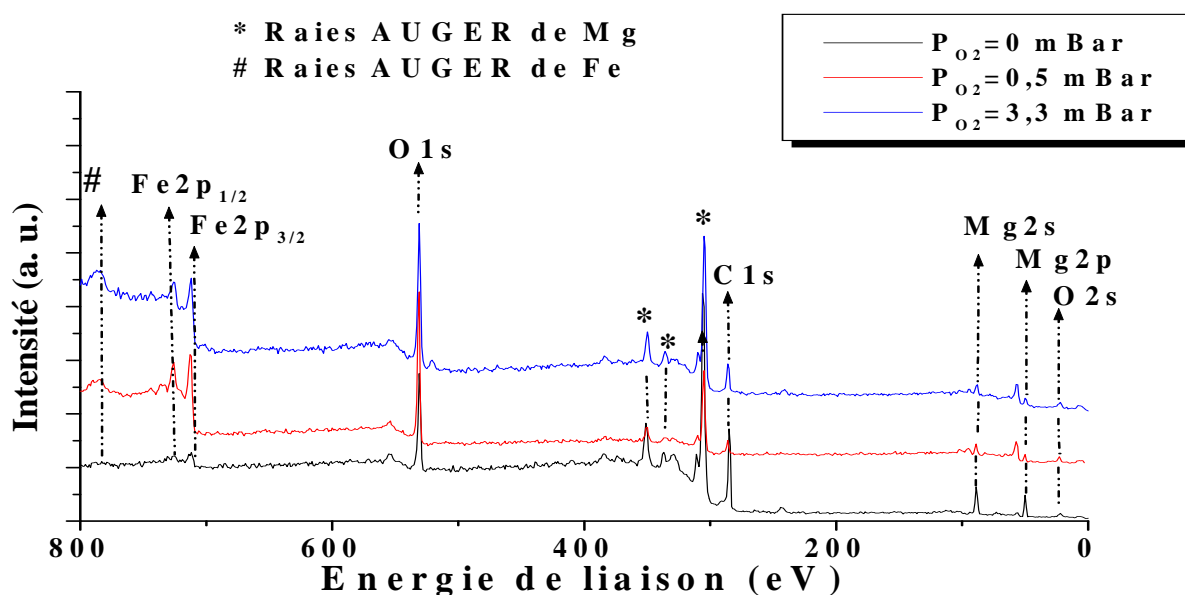
Par contre, pour $P_{\text{O}_2}>0,5$ mBar, alors qu'on détecte encore les pics du substrat pour les films sur MgO ($e<7,5$ nm), ce n'est plus le cas pour les films sur STO ($e>7,5$ nm).

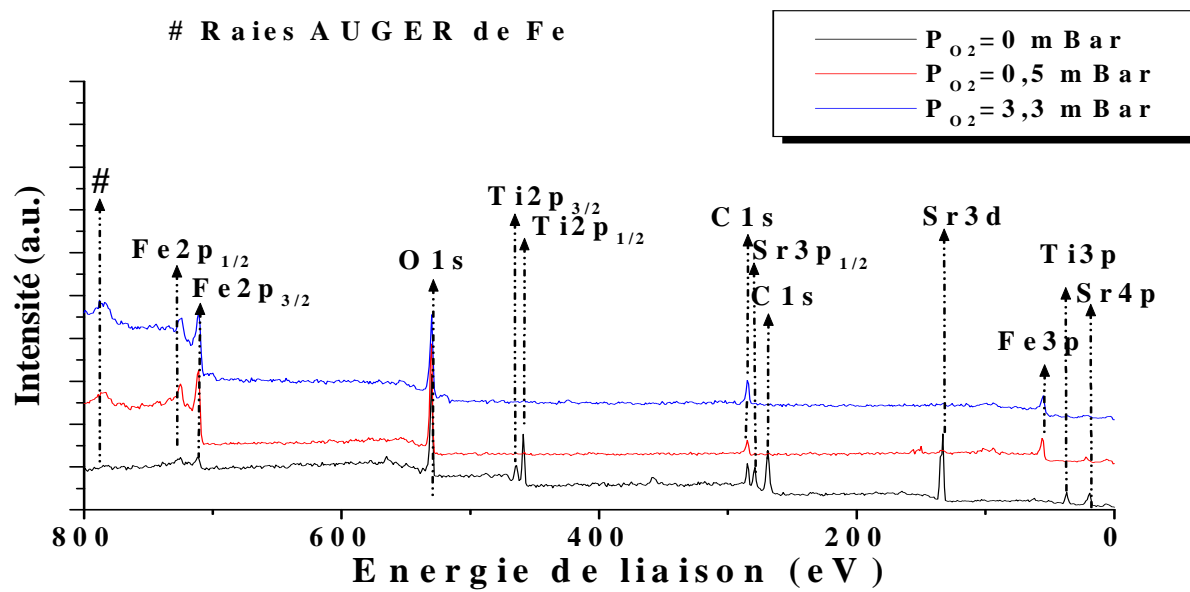
Sur MgO, on peut donc considérer que pour 1500 gouttes injectées, indépendamment du taux d'oxygène, les films ont une épaisseur inférieure à 7,5 nm, soit une vitesse de croissance inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm.goutte}^{-1}$ (18 nm.hr^{-1} car on travaille à une fréquence de 1Hz).

La vitesse de croissance sur STO est bien supérieure car à $P_{\text{O}_2}=0,5$ et $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar, on ne détecte plus les pics dûs au substrat. Pour les films déposés sur substrat SrTiO_3 , les études MET confirme des vitesses de croissance supérieures (voir § 3.7.2, les vitesses de croissance sont de l'ordre de $80\text{-}140 \text{ nm.hr}^{-1}$ sur substrat SrTiO_3 pour $P_{\text{O}_2}=3,3$ mbar, $T_{\text{substrat}}=500^\circ\text{C}$ et $f=1\text{Hz}$).

a) spectre XPS asurvey des films déposés sur substrat MgO, pour différentes pressions partielles d'oxygène (de bas en haut, $P_{\text{O}_2}=0$ mBar, 0,5 mBar et 3,3 mBar ; b) sur substrat STO

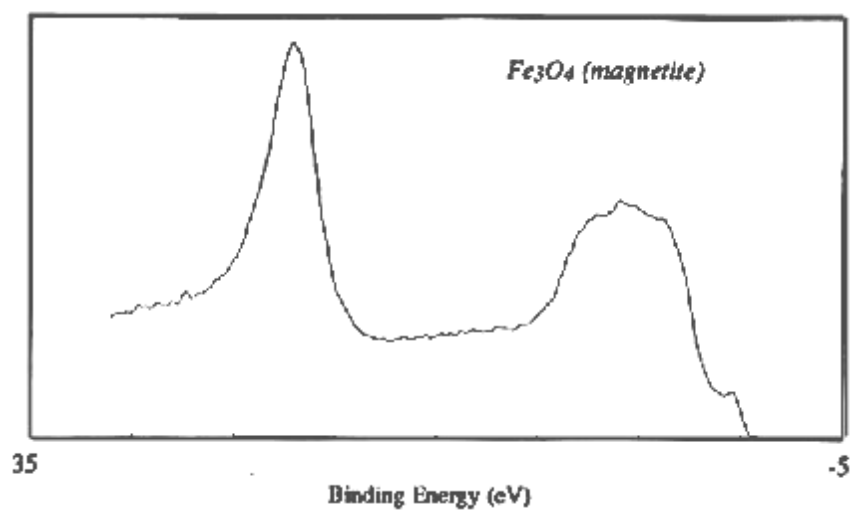
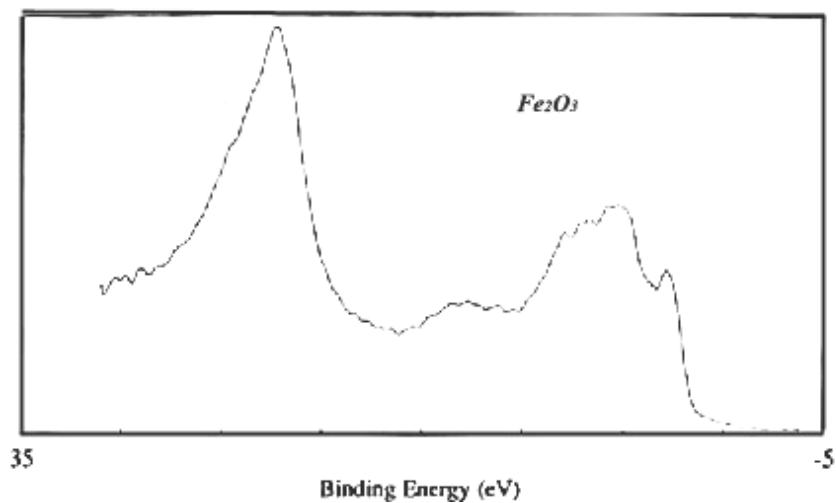
a) films sur MgO



b) films sur SrTiO_3 

Annexe 7 : Signature XPS des bandes de valence pour Fe_3O_4 et Fe_2O_3

Les spectres des bandes de valence pour les oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 , présentés ci-dessous, sont issus de [HAN1992].



Annexe 8 : Mesures magnétiques par VSM (Vibrating Sample Magnetometry pour magnétomètre à échantillon vibrant)

Les mesures magnétiques ont été effectuées par Lucian Prejbeanu, de Spintec VSM. L'appareil utilisé est un VSM de marque ADE, modèle 4. La résolution du magnétomètre est de 2.10^{-6} emu et le champ maximal est de 1,7 Tesla.

Nous présentons systématiquement les mesures des moments magnétiques dans le plan du film. Les mesures magnétiques perpendiculaires au plan du substrat ont montré qu'il n'y avait pas d'aimantation hors du plan, suffisamment élevée pour une détection avec l'appareil utilisé.

La mesure par VSM consiste à mesurer le flux induit F dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon magnétique. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence f et à amplitude constante, un échantillon de moment magnétique M , placé au centre d'un bobinage de mesure.

Le flux induit dans les bobines de détection est obtenu selon:

$$F = (B/I)M$$

où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection.

La tension induite est donnée par la relation suivante :

$$U = -\frac{dF}{dt} = -M \cdot \frac{d(B/I)}{dz} \cdot \frac{dz}{dt}$$

Ces mesures de flux sont effectuées en variant le champ magnétique extérieur. On a ainsi accès aux variations d'aimantation du film, en fonction du champ magnétique.

Le VSM permet une mesure rapide, tout en permettant de positionner l'échantillon selon n'importe quel angle par rapport au champ magnétique.

Annexe 9 : Evolution de la diffusion de surface en fonction de la pression et de la température

Le coefficient de diffusion surfacique D_s dépend très fortement de la température. En ne considérant que la cinétique de surface, Ghaisas et al. aboutissent à la dépendance exponentielle suivant [GHA1992] :

$$D_s = D_{s0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{DS}}{k T}\right)$$

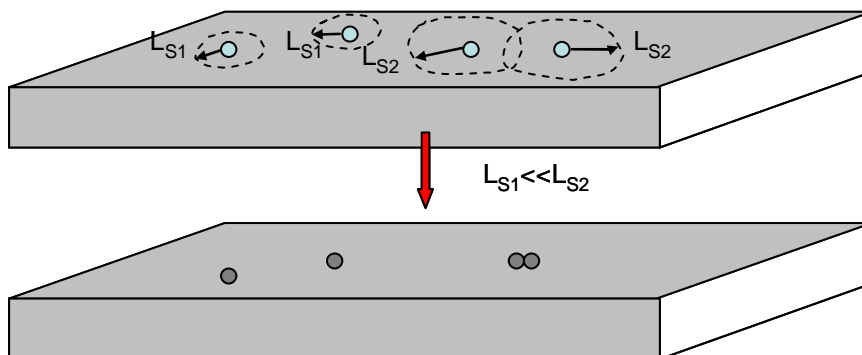
où D_{s0} est une constante de diffusion, E_{DS} est l'énergie d'activation, k est la constante de Boltzman, et T la température.

La longueur de diffusion est définie comme la distance maximale que peut parcourir une espèce adsorbée en surface du substrat :

$$L(t) \approx \sqrt{D_s t} \propto \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{E_a}{2k_0 T}\right)$$

Pour les faibles températures, comme la longueur de diffusion est faible, il y a formation de nombreux germes de petite dimension, et donc croissance de nombreux îlots [POR1998]. Pour des températures plus élevées, la longueur de diffusion augmente. Il est alors énergétiquement favorable, pour une espèce adsorbée en surface, de nucléer un germe par regroupement avec une autre espèce adsorbée (voir le schéma de la figure ci-dessous).

Effet de la longueur de diffusion sur la morphologie de croissance



BIBLIOGRAPHIE

A

- AHN2004 C.H. Ahn, K.M. Rabe, J.M. Triscone, *Science* **303**, (2004) 488
- AIM2001 J.P. Aimé, R. Boisgard, L. Nony G. Couturier, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 4945
- AIMcours J.P. Aimé, R. Boisgard, G. Couturier, *Microscopie de Force Dynamique Part B, FM-AFM et AM-AFM, Nanophysique par Sonde Locale de Force au CPMOH Université Bordeaux I*
- ALB1991 T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 668
- ALE1966 S. Alexander, S. Shtrikman, *Solid State Commun.* **4** (1966) 115
- ALL1990 R. Allenspach, M. Stampanoni, A. Bischof, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3344
- ALS1963 B. I. Al'shin, D. N. Astrov *Sov. Phys. JETP* **17** (1963) 809
- AND1950 P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** (1950) 350
- ANI1996 V.I. Anisimov, I.S. Elfimov, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 4387
- ASC1966 E. Ascher, H. Rieder, H. Schmidt, H. Stössel *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1404
- AST1961 D.N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **13** (1961) 729
- ATO1999 T. Atou et al. , *J. Sol. Stat. Chem.* **145** (1999) 639

B

- BAE2006 P. Baettig, C. Ederer, N.A. Spaldin, First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature, soumis
- BAH1995 B. Bahavar, R. J. McCluskey, M. I. Chaudhry, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1996) 1859
- BAI1988 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff , P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas , *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472
- BAY2003 A. Al Bayaz, A. Giani, M. Al Khalfioui, A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer *J. of Crystal Growth* **258** (2003) 135
- BEA2005 H. Béa, M. Bibes, A. Barthelemy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, S. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, M. Viret, *App. Phys. Lett.* **87**, (2005) 072508
- BEL1996 F. H. Bell, O. Joubert, and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** 3 (1996) 1796
- BEN1976 R. J. Bennett, C. Parish, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9** (1976) 2555-2564
- BER1964 C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Physical review* **136A**, (1964) 1030
- BIB2001 Thèse de M. Bibes, Insa Toulouse, Juillet 2001
- BIL1994 I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science* **265** (1994) 1682
- BIL1997 I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *JMMM* **168** (1997) 64
- BOE1997 P. K. de Boer, H. van Lenken, R. A. de Groot, T. Rojo, and G. E. Barberis, *Solid State Commun.* **102** (1997) 621
- BOR2001 R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey *F. Ott Journal of Applied Physics* **89** 7 (2001) 3868-3873

- BOU2005 D. Bouchier, V. Yam, F. Fossard, N. H. Lam, M. Halbwax, Journée des Matériaux Semiconducteur pour Nanostructures, IEMN, Octobre 2005
- BOW2003 M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *App. Phys. Lett.* **82** 2 (2003)
- BRA1995 V. A. M. Brabers, Progress in spinel ferrite research, **8**, Handbook of Magnetic Materials, Elsevier Science, North Holland (1995).
- BRI2002 P. O'Brien, N. L. Pickett, D. J. Otway, *Chem. Vap. Deposition* **8** 6 (2002) 237-249
- BRO2000 J. Brooks et al. *Chem. Vap. Deposition* **6** 2 (2000) 66
- BUR1951 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. R. Soc.* **A243** (1951) 299-358
- BUR1967 J. C. Burfoot, *Ferroelectrics, an introduction to the physical principles*, Ed Van Nostrand (1967)

C

- CAS2002 M.J. Casanove, C. Roucau, P. Baulès, J. Majimel, J.C. Ousset, D. Magnoux, J.F. Bobo, *Appl. Surf. Science* **188** (2002) 19
- CHA1999 S.A. Chambers, S.A. Joyce, *Surface Science* **420** (1999) 111-122
- CHE1984 G.L. Chen, J. M. Siverstsen, J. H. Judy, *IEEE Transactions on magnetics*, **20**, 5 septembre 1984
- CHE2003 J. R. Cheng, N. Li, and E. Cross, *J. Appl. Phys.* **94**, (2003).5153
- CLA2005 S.M. Clark, S.G. Prilliman, C.K. Erdonmez, J. Rockenberger, D.J. Zaziski, J. Kwong, A.P. Alivisatos, Lawrence Berkeley National Laboratory paper 56189 (2005)
- COE1999 J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, (1999) 167
- COH2000 R. E. Cohen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61** (2000) 139
- COR2000 R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides, structure properties Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley VCH (2000)
- COX1995 P.A. Cox, *Transition Metal Oxides, an Introduction to their Electronic Structure and Properties*, Clarendon Press, Oxford (1995)
- CUN1980 R. E. Cunningham and R. J. J. Williams, *Diffusion in Gases and Porous Media* Plenum, New York (1980)
- CZU1999 Thèse de Pascal Czuprynski, Université d'Orléans, 12 Janvier 1999

D

- DEL1963 T. H. O'Dell, *Phil. Mag.* **8** (1963) 411
- DEL1995 N.H. de Leeuw *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 17219
- DHA1992 Sandip Dhara, G.L. Malhotra, A.C. Rastogi, B.K. Das, *Thin Solid Films*, **209** 1 (1992) 116
- DIM2001 A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos, and K. Argyropoulos, *J. Appl. Phys.* **90** 4224 (2001)
- DUB2002 C. Dubourdieu, J.P. Sénateur, F. Weiss, *Crystal Growth in Thin Solid Films control of Epitaxy*, Editors M. Guilloux-Viry and A. Perrin, ISBN 81-7736-095-7, 169-206 (2002)

- DUR1994 C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, Surf. Sci. **302** (1994) 350
 DUR1990 C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, Surf. Sci. **230** (1990)
 DUR2004 Thèse de Christophe Durand, Université Joseph Fourier de Grenoble, soutenue le 24 novembre 2004

E

- EDE2005a C. Ederer and N. A. Spalding, Phys. Rev. B **71** 060401 (2005)
 EDE2005b C. Ederer and N. A. Spalding, Phys. Rev. B **71** 224103 (2005)
 EER2005 W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott, N. D. Mathur, Science **307** (2005) 1303a
 EIF2001 E. Eifets, Phys. Rev. B **65** (2001) 234147

F

- FAR1846 M. Faraday, Philos. Mag. **29** (1846) 252
 FEE1991 R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, and M. D. Galloway, J. Appl. Phys. **69** 9 (1991) 6569
 FIE2002 M. Fiebig, Nature (London) **219** (2002) 818
 FIE2005 M. Fiebig, J. Phys. D - Appl. Phys. **38** (2005) R123
 FIS1972 E. Fisher, G. Gorodetsky, R. M. Hornreich, Solid State Commun. **10** (1972) 1127
 FIS1980 P. Fischer, M. Polomskya, I. Sosnowska, and M. Szymanski, J.Phys. C **13** (1980) 1931
 FLY1991 C. P. Flynn, Mater. Res. Soc. Bull. **16** 6 (1991)
 FOL1961 V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 607
 FON2004 D.D. Fong et al. Science **304** (2004) 1650
 FRA1997 D.G. Fraser, Seventh Annual V. M. Goldschmidt Conference (1997)
 FUJ1989 T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando, and Y. Isozumi, J.Appl. Phys. **666** (1989) 3168
 FUJ1999 T. Fujii, F. M. F. de Groot, and G. A. Sawatzky - Phys. Rev. B **59** 4 (1999)
 FUL1993 E. E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, S.D. Bader, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 3307
 FUN1999 H. Funakuro, N. Nukaga, K. Isikawa, and T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **38** (1999) L199

G

- GAB2004 J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Pailloux, and P. Guerin, Mater.Sci. Eng., B **109**, 34 (2004)
 GAR1998 J. Ch. Garcia – J. of Crystal Growth **188** (1998) 343-348
 GAR2000 P. J. Garcia, G. Subias, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C.Sanchez, et J. F. Bérar, Phys. Rev. Lett, **85** (2000) 578-581

- GAR2001 J. Garcia, G. Subias, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L. Hodeau, et Y. Joly, Absence of charge ordering below the Verwey transition temperature in magnetite, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 054110
- GAR2002 J. Garcia, G. Subias, J. Blasco, M. G. Proietti, *Phys. Rev. Letters*, (2002) soumis
- GAO1997 Y. Gao, Y. J. Kim, and S. A. Chambers, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, (1997) 332
- GEN2002 C. Geneste, *Appl. Surf. Science* **188** (2002) 122
- GEN2003 C. Geneste, *Surf. Science* **532-535** (2003) 508
- GHA1992 S. V. Ghaisas, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B*, **46** 11 (1992) 7308-7311
- GIA1999 A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer, A. Mzerd, *J. Crystal Growth* **204** (1999) 91-96
- GLA1972 A. M. Glazer, *Acta Cryst. B***28** (1972) 3384-3392
- GOL1927 Goldsmith V M 1927, 1928 *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII-VIII*
- GOL1985 L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Mar, M. N. Charasseand, G. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, (1985) 1099
- GON1994 J. Goniakowski, *Surf. Sci.* **319** (1994) 68
- GOR2004 H. Goronkin, Y. Yang, *Bulletin Mat. Res. Soc.* **29** (2004) 805-813
- GOT1999 S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 14387
- GOT2004 S.Gota, *Phys. Rev. Lett.* **92** 25 (2004) 257201
- GRA1996 P. Graat, M. A. J. Somers, *Surface and interface analysis*, **26**, 11 (1996) 773
- GRA1999 E. Granado, P.G. Pagliuso, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, M.A. Subramanian, S.-W. Cheong and S.B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6513
- GRU1967 E.E. Gruber, W.W. Mullins, *J. Chem. Phys. Solids* **28** (1967) 875
- GUO2001 H. Y. Guo, I. H. Wilson, J. B. Xu, E. Z. Luo, W. Y. Cheung, N. Ke, B. Sundaral *Ferroelectrics* **259** (2001) 181

H

- HAA1997 T. Haage, J. Zegenhagen, J.Q. Li, H.U. Habermeier, M. Cardona, C. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl, and H. Kronmüller, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8404
- HAN1992 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*, Ed. Jill Chastain, Pub. Perkin-Elmer Corporation (1992)
- HAN1999 B. Handke, *J. Vac. Science*, **63** (2001) 331
- HAT1979 S. Hattori, Y. Ishii, *IEEE Transactions on Magnetics*, **15** 1 (Nov. 1979)
- HAU2005 R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, (2005) soumis
- HID2003 Thèse de Hervé Hidalgo, de l'université de Limoges, soutenue le 11 septembre 2003
- HIL1999 N.A. Hill and K.M. Rabe, *Phys. Rev. B.* **59** (1999) 8759
- HIL2000 N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 29
- HIL2002 N. A. Hill, P. Battig, C. Daul, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3383
- HOU1986 C. Houtman, D. Graves, K. Jensen, *J. Electrchem. Soc.* **137** 4 (1986) 961-970

- HUA2004 D.J. Huang, C.F. Chang, H.T. Jeng, G.Y. Guo, H.J. Lin, W.B. Wu, H.C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi, C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93** 7 (2004)
- HUR2004 N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S. W. Cheong, *Nature* **429** (2004) 392
- HYD1989 Hyde B.G. et Anderson S., *Inorganic Crystal Structures*, Wiley interscience Ed., (1989)

I

- IIZ1982 M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, et S. Todo, *Acta Cryst. B* **38** (1982) 2121-2133
- INRS1997 Fiche toxicologique INRS N°42 tétrahydrofurane
- ISH1996 K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada, and K. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **35** (1996) 5196
- ISH2000 H. Ishiwara, H., *Handbook of Thin Film Devices*, ed. Framcombe, M.H., Academic Press (2000), *FIT2004 Integrated ferroelectrics* **60** (2004) 45-58

J

- JII2001 Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao, A. Gupta, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5585
- JII2002 Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 012410
- JON2003 A. C. Jones, P. R. Chalker, *J. Phys. D Appl. Phys.* **36** (2003) 80-95
- JUN2003 J. Junquera, P. Ghosez, *Nature* **422** (2003) 506-509

K

- KAD1995 A. Kadomtseva, Yu. Popov, G. Vorob'ev, and A. Zvezdin, *Physica B* **211** (1995) 327
- KAM1997 T. I. Kamins, A. Fisher-Colbrie, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 16
- KAM2004 A. A. Kamenev, O. V. Boytsova, A. V. Mikhaylov, A. R. Kaul and V. L. Svetchnikov, *Mendeleev Communications*, **14** 4 (2004) 131-132
- KAN2001 T. Kanai, S. Ohkoshi, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **7** (2001) 487
- KAT2001 T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 104419
- KAW1994 M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonesawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266** (1994) 1540
- KIM1994 S. KIM, S. Baik, *J. of the American Ceram. Soc.* **77** 1 (1994) 230
- KIM1996 K.H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi, G.W. Park and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **77** 9 (1996) 1877
- KIM2000 D.W. Kim, Dae Ho Kim, Crystal Choi, D.W. Kim, D. H. Kim, Crystal Choi, K. D. Lim, T. W. Noh, D. R. Lee, J.-H. Park, K.B. Lee, *Journal of the Korean Physical Society*, **36** 6 (2000) 444

- KIM2003a T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima et Y. Tokura, *Nature* **426** 55 (2003)
- KIM2003b J. S. Kim, C. I. Cheon, Y. N. Choi, and P. W. Jang, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 9263
- KIR1995 D. Kirillov, Y. Suzuki, L. Antognazza, K. Char, I. Bozovic, T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12825
- KIS1963 S. Kiselev, R. Ozerov, G. Zhdanov, *Sov. Phys. Dokl.* **7** (1963) 742
- KIT1983 C.Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 5ième édition (1983)
- KLE1936 W. Klemm, *Magnetochemie*, AkademischeVerlagsgesellschaft, Leipzig (1936)
- KOB1998 K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y.Tokura, *Nature (London)* **395** (1998) 677
- KOD1984 T. T. Kodas and Mark J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials* Wiley-VCH, New York (1999)
- KOD1999 R.H.Kodama *J. Mag. Mat. Mag.* **200** (1999)359-372
- KOS1927 W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen Math. Phys. K1* **135** (1927)
- KOT1999 D.E. Kotecki, J.D. Baniecki, H. Shen, R.B. Laibowitz, K.L. Saenger, *IBM J. Res. Develop.* **43** (1999) 367
- KRA1934 H. A. Kramers, *Physica* **1** 182 (1934)
- KRI1989 B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, A. G. Selitsky *Ferroelectrics* **49** (1989) 535
- KRU1982 S. Krupicka, P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, **3**, Amsterdam North-Holland,
- KUB1990 F. Kubel and H. Schmid, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci. B* **46** (1990) 698
- KUM1998 M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, and T. Bhimasankaram, *Phys. Status Solidi A* **165** (1998) 317
- KUM2000a M. M. Kumar, A. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 855
- KUM2000b M. M Kumar and V. R. Palkar, K. Srinivas et S. V. Suryanarayana, *App. Phys. Lett.* **76** 19 (2000) 2764

L

- LAI1998 C.H. Lai, R. L. White, C. P. Wang, C. T. Anthony, *J. of Appl. Phys.* **83** 11 (1998) 6816-6818
- LAN1997 L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics Course of Theoretical Physics, Vol.V*, Pergamon, Oxford, (1997)
- LAN1988 P. A. Lane, P. J. Wright, M. J. Crosbie, A. D. Pitt, C. L. Reeves, B. Cockayne, A. C. Jones and T. J. Leedham, *J. of Crystal Growth* **192** (1998) 423-429
- LI1997 C. Li, Z. Hong, *Journal of Solid State Chemistry*, 134 2 (1997), 248-252
- LI2004 J.F. Li, J.L. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5261
- LIC2005 C. Lichtensteiger, J.M. Triscone, J. Junquera, P. Ghosez, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 047603
- LIN1977 M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford (1977)
- LIN2001 J. Lindner, *Advanced Materials for Optics and Electronics* **10** 3-5 (2001) 153

- LON2004 T. Lonkai, D.G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R.W.A. Hendrikx, D.M. Töbrens, J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **69** (2004) 134108
- LOR2004 B. Lorenz et al. , Phys. Rev. Lett. **92** 8 (2004) 87204
- LUH2002 D.A. Luh, T. Miller, J.J. Paggel, T.C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 256802
- LYU2004 I. Lyubnitsky, A. El-Azab, A. S. Lea, S. Thevuthasan, and D. R. Baer, Appl. Phys. Lett. **85** 19 (2004) 4481

M

- MAR1998 T. Maruyama, M. Saitoh, I. Sakay, and T. Hidaka, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3524
- MAT1996 Matijasevic, Phys. Rev. Lett. **76** 25 (1996)
- MCK1994 R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, and J. H. Harding, Phys. Rev. Lett. **72** 17 (1994) 2741
- MEN2004 Thèse de Nicolas Menou soutenue le 12 octobre 2004 – Université de toulon et du Var – Technologie FeRAM : Fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateur ferroélectriques élémentaires et intégrés
- MEY2001 D. Meyer, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **63** (2001) 205426
- MIL1983 P Mills and J L Sullivan, J. Phys. D Appl. Phys., **16** (1983) 723-732
- MOR1960 T. Moriya, Phys. Rev. **120** 91 (1960)
- MOR2004 A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, W. Tian, X. Pan, Y. Jia, N. J. Murphy, J. Lettieri, D. G. Schlom, Appl. Phys. Lett. **84** 1 (2004)

N

- NEE1948 L. Néel, Ann. Phys., **3** 137 (1948)
- NOV2000 Novák, Stepánková, J. Englich, J. Kohout, Phys. Rev. B **61** (2000) 1256–1260

O

- ORR1984 B. G. Orr, H. M. Jaeger, A. M. Goldman, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2046

P

- PAL2000 B. Pal, M. Sharon, Thin Solid Films **379** (2000) 83-88
- PAL2002 V.R. Palkar, J. John, R. Pinto, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1628
- PAL2003 V.R. Palkar et.al. J. Appl Phys., **93** (2003) 4337
- PAU1983 R. Pauthenet, Théorie du magnétisme, Traité de Génie électrique D **175** (1983) (Techniques de l'ingénieur)
- PER1997 S. S. Perry et P. B. Merrill, Surface Science **383** (1997) 268
- PET1996 P.C.J. Graat. M.A.J. Somers, Applied Surface Science **100/101** (1996) 36
- PFE2002 O. Pfennigstorf, A. Petkova, H. L. Guenter, M. Henzler, Phys. Rev. B **65** (2002) 045412

- PRE2005 W. Prellier, M. P. Singh, P. Murugavel, J. Phys. : Condens. Matter **17** (2005) R803-R832
- PIC1996 W.E. Pickett et D.J. Singh, Phys. Rev. B **53** (1996) 1146
- POP1993 Yu F. Popov, A. Zvezdin, G. Vorob'ev, A. Kadomtseva, V. Murashev, and D. Rakov, JETP Lett. **57** (1993) 69
- POP2001 Yu. F. Popov, A. Kadomtseva, S. Krotov, D. Belov, G. Vorob'ev, P. Makhov, and A. Zvezdin, Low Temp. Phys. **27** (2001) 478
- POR1998 J. Porsche, A. Ruf, M. Geiger, F. Scholz, J. of Crystal Growth **195** (1998) 591-595
- POT2004 R. J. Potter, P. A. Marshall, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, P. A. Williams, H. O. Davies, N. L. Tobin, L. M. Smith. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **784** (2004)
- PRI1998 G.A. Prinz, Science **282** (1998) 1660
- PUR1965 E. M. Purcell, Berkeley - Cours de physique, **2**, Electricité et magnétisme, Ed. Armand Colin.

Q

- QI2005 X. Qi, M. Wei, Y. Lin, Q. Jia, D. Zhi, J. Dho, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 071913

R

- RAD1961 G.T. Rado, V.J. Folen, Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 607
- RAD1964 G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 335
- RAD2004 M. Radosavljevic, R. Chau DARPA, Workshop on the Integration of Scalable CMOS Systems with Novel Nanostructures (2004)
- RAJ2005 M. Rajendrana, S. Dekab, P.A. Joyb, A.K. Bhattacharya, J. Mag. Mat. **239** 36 (2005) 1-8
- RAM1997 P. Ramirez, J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 8171
- RAN2002 L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, E. Favre-Nicolin, App. Surf. Science **188** (2002) 170
- RAV1995 V. Ravikumar, Phys. Rev. Lett. **74** 6 (1995) 960
- RESET2003 Roadmap for European research of Smartcard and rELated Technologies, 15 Mai 2003, RESET/2001/39046
- RIC1995 A. Richardt et A.M. Durand, La pratique du vide et des dépôts de couches minces - Paris
- RIC1999 J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M. V. Twigg, J. Appl. Phys. **70** 1 (1991)
- ROB1998 Robach et al., Surface Science **401** (1998) 227
- ROE1999 J. F. Roeder, B. C. Hendrix, F. Hintermaier, D. A. Desrochers, T. H. Baum, G. Bhandari, M. Chappuis, P. C. Van Buskirk, C. Dehm, E. Fritsch, N. Nagel, H. Wendt, H. Cerva, W. Hönlein and C. Mazuré, Journal of the European Ceramic Society **19** (1999) 1463-1466
- ROE2003 Roelofs, Schneller, Szot, Waser, Nanotechnology **14** (2003) 250

- RON1888 W. C. Röntgen, *Ann. Phys.* **35** (1888) 264
 RUE2004 B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 064114
 RYU2006 J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim, *Journal of Electroceramics* **8** (2002) 107-119

S

- SAN1966 R. P. Santoro, D. J. Segal, R. E. Newnham *J. Phys. Chem. Solids* **27**, (1966) 1192
 SCH1994 H. Schmid, *Ferroelectrics* 162, (1994) 317
 SCH1995 T. Schedel-Niedrig, W. Weiss, R. Schlögel, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 24
 SEG2001 A. S. Segal, S. Yu. Karpov, A. P. Sid'ko, Yu. N. Makarov, *J. of Crystal Growth* **225** (2001) 268-273
 SEN1993 J. P. Senateur, F. Weiss, O. Thomas, R. Madar, A. Abrutis *Brevet Français N° 9308838* (1993)
 SHA2000 T. M. Shaw, S. Trolhier-McKinstry, P. C. McIntyre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, (2000) 263
 SHA2003 G. A. Shaw, I. P. Parkin, D. E. Williams, *Journal of Materials Chemistry* (2003) DOI 10.1039/b308683f
 SHE1987 Arthur Sherman, *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics* Noyes, New Jersey, (1987)
 SHE2002 S. Shetty, V. R. Palkar R. Pinto, *Pramana*, **58** (2002) 1027-1030
 SKU2003 V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués; *Nature* **423** (2003) 850
 SMO1963 G. Smolenskii, V. Yudin, E. Sher, Y. E. Stolypin, *Sov. Phys. JETP* **16** (1963) 622
 SMO1982 G. A. Smolenskii, I. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25** (1982) 475
 SOS1982 I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15** (1982) 4835
 SOS1995 I. Sosnowska and A. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** part I (1995) 167
 SOU1998 R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, et J. M. D. Coey, *Science* **282** (1998) 85
 SOU2003 A. B. Souchkov, J. R. Simpson, M. Quijada, H. Ishibashi, N. Hur, J. S. Ahn, S. W. Cheong, A. J. Millis and H. D. Drew, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 27203
 SPA2005 N. A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* **309** (2005) 391
 SPI1958 W. E. Spicer, *Physical Review* **112** 114 (1958)
 STO1934 E. C. Stoner, *Magnetism and Matter*, 1st Edition (Methuen, London, 352)
 STR1982 G. B. Stringfellow, *Epitaxy, Reports on Progress in Physics*, **45** 5 (1982) 469
 STR1984 G. B. Stringfellow, *J. of Crystal Growth* **70** (1984) 133-139
 STR1993 G. B. Stringfellow, *J. of Crystal Growth* **128** (1993) 503-510
 SUG1968 F. Sugawara et al. , *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (1968) 1553

T

- TEA1970 J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, Solid State Commun. **8** (1970) 1073
- TEH1997 M.M.Tehranchi, N.F.Kubrakov, A.K.Zvezdin Ferroelectrics, **204** (1997) 181-188
- TEO1997 G. Teowee, K. McCarthy, F. McCarthy, T. J. Bukowski, T. P. Alexander, D. R. Uhlmann, Integrated Ferroelectrics **18** (1997) 329
- THE2005 J. Thery, T. Baron, C. Dubourdieu, C. TERNON, B. Pelissier, H. Roussel, S. Coindeau, L. Prejbeanu, Proceedings of the ECS 207th (2005) 498, Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films and Other Emerging Dielectrics VIII ISBN 1-56677-459-4
- TOK2000 Y. Tokura, N. Nagaosa, Science **288** (2000) 462
- TRO1994 I.O. Troyanchuke, JETP **78** (1994) 212
- TRO1998 E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, J. Solid. State Chem. **139** (1998) 93
- TYB1999 T. Tybell, C. Ahn, J.M. Triscone, Appl. Phys. Lett. **75**, (1999) 856

U

- UED1999 K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 555

V

- VAL2000 T. Valla et al. , J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) L477
- VEN1984 J. A. Venables, G. D. T. Spiller M. Hanbucken Rep. Prog. Phys., Vol **47**,(1984) 399-459
- VEN1987 Y. N. Venevtsev, V. V. Gagulin, I. D. Zhitomirsky, Ferroelectrics **73** (1987) 221
- VER1941 E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, Physica **8** 979 (1941)
- VER1947 E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijan, J. Chem. Phys. **15** 181 (1947)
- VIL1995 J. Villain, A. Pimpinelli, Physique de la croissance cristalline, coll. Aléa Saclay (1995)
- VOO1995 F. C. Voogt, T. Hibma, G. L. Zhang, M. Hoefman, and L. Niesen, Surf. Sci. **331** (1995) 1508

W

- WAL2002 F.Walz, J. Phys. Condens. Matter **14** (2002) 285
- WAN2003 J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science **299** (2003) 1719
- WAN2004 J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 2574
- WAN2005 J. Wang, B. Ruetter, M. Wuttig, R. Ramesh, and D. Viehland (2005), soumis
- WAT1989 T. Watanabe, K. Kohn Phase trans. **15** (1989) 57

- WEI1907 P. Weiss, Journal de Physique, **2** (1907) 667
- WEI1929 P. Weiss, R. Forrer, Ann. Phys. **12** (1929) 279
- WEI1998 W. Weiss, D. Zscherpel, R. Schlögl, Catal. Lett. **52** (1998) 215
- WEI1999 W. Weiss, M. Ritter, Phys. Rev. B **59** 7 (1999) 5201-5213
- WEI2002 C. M. Wei, M.Y. Chou, Phys. Rev. B **66** (2002) 233408
- WIL1905 H. A. Wilson Phil. Trans. R. Soc. A **204** (1905) 129
- WIL1953 B.T.M. Willis, H. P. Rooksby, Acta Cryst. **6** (1953) 827-831
- WIL2001 P. A. Williams, A. C. Jones, M. J. Crosbie, P. J. Wright, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, G. W. Critchlow, Chem. Vap. Deposition **7** 5 (2001)
- WOL1955 E. Wollan, W. Koehler Phys. Rev. **100** (1955) 545-563
- WRI2001 J. P. Wright, J. P. Attfield, P. G. Radaelli, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 266401
- WU1987 M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 908

Y

- YAN2005 S. Y. Yang, F. Zavaliche, L. Mohaddes-Ardabili, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, Y. J. Lee, Y. H. Chu, M. P. Cruz, Q. Zhan, T. Zhao, R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 102903
- YLI1995 M. YLILAMMI, J. Electrochem. Soc. **142** 7 (1995) 2474-2479
- YUN2003 K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3981
- YUN2004 K. Y. Yun, D. Ricinchi, T. Kanashima, M. Noda, M. Okuyama, Japan. J. Appl. Phys. **43** (part 2) (2004) 647 ; K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, H. Saeki, H. Tabata, K. J. Saito, Appl. Phys. **96** (2004) 3399
- YVA2002 T. L. Ivanova and V. V. Gagulin, Ferroelectrics **265**, (2002) 241

Z

- ZAL2000 A. Zaleskii, A. Zvezdin, A. Frolov, and A. Bush, JETP Lett. **71** (2000) 465
- ZBO2002 R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, Chem. Mater. **14** (2002) 969-982
- ZHA1991 Z. Zhang and S. Satpathy, Phys. Rev. B **44** (1991) 13319
- ZHA1997 Z. Zhang, M. G. Lagally, Science **276** (1997) 377
- ZHA2000 Y. Zhang, I. P. Smorchkova, C. R. Elsass, S. Keller, J. P. Ibbetson, S. Denbaars, U. K. Mishra, J. Singh, J. of Appl. Phys., **87** 11 (2000) 7981
- ZHE2003 H. Zheng, J. Wang, S. E. Lo and, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Science **303** (2003) 661
- ZUR2002 S. Zürcher, M. Morstein, N.D. Spencer, M. Lemberger, A. Bauer, CVD **8** 4 (2002) 171

Elaboration par MOCVD pulsée d'oxyde de fer et de BiFeO₃

Ces quinze dernières années, l'élaboration d'oxydes fonctionnels sous forme de couches minces a connu un essor important. En microélectronique, ainsi qu'en spintronique, il est important de pouvoir synthétiser des films cristallins avec une épaisseur nanométrique et une interface abrupte. Dans cette configuration, les propriétés des films diffèrent des propriétés du matériau massif, notamment de part l'importance des conditions à l'interface entre le film et le substrat. Pour le développement des oxydes fonctionnels, il est particulièrement important de comprendre le rôle des surfaces et des interfaces. Dans cette direction, il est primordial d'analyser les mécanismes de la croissance, et notamment lors des premiers stades de formation d'un film. Cette étude est focalisée sur la croissance par MOCVD à injection pulsée d'oxydes à base de fer : Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ et BiFeO₃. Nous avons étudié la croissance de ces matériaux en couches minces. L'originalité de ce travail découle des études *in situ* des premiers stades de la croissance des films par AFM (microscope à force atomique) sous ultravide : nous nous appuyons sur ces études pour analyser l'influence des paramètres de dépôt sur les premiers stades de la croissance et sur la morphologie des films.

Mots clés : MOCVD, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiFeO₃, (UHV) AFM, couches minces, croissance

Liquid Injection MOCVD growth of iron oxides and BiFeO₃

Growth of functional oxides in thin films has been very important in the last fifteen years. For microelectronic and spintronic applications, it is of interest to synthesise crystalline films, with a thickness of few nanometers and with very sharp interfaces. In that case, properties of thin films are dominated by interface effects. Understanding the role of surfaces and interfaces is a key to the ultimate success of these functional oxides. In that way, studying growth mechanism during the first growth stages may provide lots of informations. This study deals with the Liquid Injection-MOCVD growth of iron based oxides: Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ and BiFeO₃. Thin film growth of these compounds has been investigated. The originality of this work comes from the UHV AFM *in situ* investigations of film growth. We refer to these studies to analyse the influence of growth parameters on the first growth stages and on film morphologies.

Key Words: MOCVD, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiFeO₃, (UHV) AFM, thin films, growth

Thèse préparée au Laboratoire des Technologie de la Microélectronique, en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique

Adresses des laboratoires :

LTM au CEA Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE cedex 09

LMGP à Minatec Bâtiment INPG, 3 Parvis Louis Néel, 38016 GRENOBLE