THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : **Physique du Solide**

présentée par

Florin Cristian BEURAN

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Croissance de films de cuprates supraconducteurs par épitaxie par jets moléculaires

Soutenue le 11 Février 2005, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Jean-Pierre CONTOUR : *Directeur de Recherche au CNRS, Orsay*

Alain SCHUHL : *Professeur, Université H. Poincaré – Nancy*

Examinateurs :

Julien BOK : *Professeur, Université Paris 6 – ESPCI*

Alain KREISLER : *Professeur, Université Paris 6 – SUPELEC*

Directeur de thèse :

Michel LAGUES : *Professeur, Université Paris 6 – ESPCI,*

Croissance de films de cuprates supraconducteurs par épitaxie par jets moléculaires.

Ce travail concerne l'épitaxie par jets moléculaires de films de BiSrCaCuO. On y présente un dispositif de pilotage de la croissance grâce à la diffraction d'électrons rapides RHEED, comprenant également des logiciels d'analyse permettant de corréler l'évolution du diagramme RHEED, avec les propriétés physiques (composition, structure et morphologie, transport …). Cette analyse, appliquée au cas de *films appauvris en Bi*, permet de les décrire comme une nanostructure d'intercroissance, en partie ordonnée suivant un modèle « mur de briques » où deux types de nanophases alternent en quinconce : Bi-2212 et Bi-2PRQ d'épaisseur double. Selon la composition moyenne des films, trois familles de nanophases 2PRQ sont identifiées, qui correspondent à des modèles structuraux spécifiques : *stoechiométriques* Bi-2267, *riches en Sr* Bi-2446, *riches en Cu* Bi-2429 comportant des plans Cu_2O_3 de type échelles. Les conditions physiques pour la synthèse de chaque famille nanostructurée sont décrites.

Growth of superconducting cuprate films using molecular beam epitaxy

The present study is devoted to growth by molecular beam epitaxy of BiSrCaCuO films. Tools and methods for real time monitoring of the growth by RHEED electron diffraction are described, including software for post-growth analysis of correlations between the evolution ot the RHEED pattern and the physical properties (composition, structure and morphology, transport). This analysis, applied to the special case of "Bi poor" compounds, allows to describe them as an intergrowth nanostructure, partly ordered following a brick-wall scheme in which two different types of nanophases alternate : Bi-2212 and Bi-2PRQ with a double thickness. Depending on the overall composition of the film, three 2PRQ nanophase families are identified which correspond to specific structural compounds : *stoechiometric* Bi-2267, *Sr rich* Bi-2446 and *Cu rich* Bi-2429 based on ladder Cu_2O_3 layers. The physical conditions corresponding to the growth of each nanostructured family are described.

Croissance de films

de cuprates supraconducteurs

par épitaxie par jets moléculaires

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire *Spectroscopie en Lumière Polarisée* (UPR 05 du CNRS) dirigé par Madame **D. Fournier** au sein de l'équipe *Surface et Supraconducteurs* de l'*Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la ville de Paris* (ESPCI).

Je tiens à remercier à ***Wintici S.A***. pour le soutien financier et à l'***ESPCI*** et ses laboratoires dont le soutien matériel et scientifique m'ont été indispensable pour effectuer ce travail de recherche. Plus particulièrement je dois mentionner les laboratoires ***Surfaces et Supraconducteurs***, ***Electricité Générale*** et ***Physique Quantique*** qui ont assuré le cadre nécessaire pour mon travail expérimental.

Je remercie Monsieur **J. Bok** de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.
Je remercie également Messieurs **J-P. Contour** et **A. Schuhl** pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs ainsi que pour toutes leurs suggestions concernant la forme finale de ce document.
En égale mesure je suis reconnaissant à Monsieur **A. Kreisler** pour avoir accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Monsieur **M. Laguës** m'a accueillit dans son équipe et je le remercie de m'avoir fait profiter de son savoir et de son expérience au cours du travail sur des projets de recherche divers et pendant la rédaction de cette thèse.

La collaboration étroite avec Madame **X. Z. Xu** m'a été très utile pour m'approprier les techniques de croissance par MBE, de l'ultra vide et également de la caractérisation des films par diffraction de rayons X. En plus sa thèse a été une précieuse source d'inspiration.
Les thèses de **V. Mairet**, **C. Partiot**, **B. Eustache** et **J-B. Moussy** avec qui j'ai collaboré durant leurs travaux, m'ont inspiré par leurs résultats et leurs conclusions.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé dans l'activité de caractérisation des films :

- Monsieur **I. Vickridge** et les membres de son équipe (*GPS – Safir*) pour les mesures RBS, indispensables à mon travail.
- Monsieur **C. Frétigny** du laboratoire *Physique Quantique* pour m'avoir initié aux mesures AFM.
- Monsieur **N. Lequeux** du laboratoire de *Céramiques et Matériaux Minéraux* pour sa collaboration à l'analyse crystallographique des couches par diffraction RX.
- Monsieur **D. Marchand** du laboratoire *Physique Quantique* pour les discussions scientifiques et sa précieuse aide technique.
- Monsieur **J-Y. Laval** pour les discussions concernant la HRTEM des films réalisés par notre équipe.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé dans le projet *Dispositifs Supraconducteurs à Effet de Champ* :

- Monsieur **F. Chavaudrait** de *Wintici* pour les discutions riches en idées sur ce projet.
- Monsieur **F-R. Ladam** de l'*Ecole Normale Supérieure* pour sa précieuse aide, son assistance et ses conseils concernant surtout le dépôt de l'alumine par sputtering.
- Monsieur **S. Holé** du laboratoire *Electricité Générale* pour sa collaboration aux dépôts d'électrodes métalliques par sputtering.
- Madame **D. Morisseau** et Monsieur **E. Géron** du laboratoire *Electricité Générale* pour leurs contributions sur les filtres supraconducteurs très hautes fréquences.

- Mademoiselle **C. Colin** avec qui j'ai étroitement collaboré sur toutes les étapes du projet.

La collaboration scientifique avec Monsieur **J-L. Domnage** du laboratoire *Modélisation Appliquée à la Chimie* de *l'ENSCP* sur la théorie de la croissance a été fructifiée par la création de nombreux modèles de simulations numériques de dynamique de gaz de réseau.

Je remercie également Monsieur **I. Bozovic** de m'avoir faire part d'une partie de son expérience concernant l'épitaxie des films de BiSrCaCuO durant ses passages à l'ESPCI.

Notations et abréviations

MBE	***M***olecular ***B***eam ***E***pitaxy	
RHEED	***R***eflection ***H***igh ***E***nergy ***E***lectron ***D***iffraction	
LEED	***L***ow ***E***nergy ***E***lectron ***D***iffraction	
RX	***R***ayons ***X***	
AFM	***A***tomic ***F***orce ***M***icroscopy	
HRTEM	***H***igh ***R***esolution ***T***ransmission ***E***lectron ***M***icroscopy	
FM	***F***ranck van der ***M***erwe	(modèle de croissance)
VW	***V***olmer – ***W***eber	(modèle de croissance)
SK	***S***transki – ***K***rastanov	(modèle de croissance)
EW	***E***dwards – ***W***ilkinson	(équation)
KPZ	***K***ardar, ***P***arisi et ***Z***hang	(équation)
TLK	***T***errasse, ***L***isière, Coin ou ***K***ink	
$(BiO)_2$	Plans doubles de **BiO** translatées entre eux de $(a+b)/2$	
BSCCO	**$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$**	
Bi-22(n-1)n	**$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$**	
22(n-1)n	**$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$**	
OPS	***O***xygen ***P***lasma ***S***ource	
PE	***P***orte-***E***chantillon	
EC	***E***tat(s) des ***C***aches à un moment donné : certains caches de l'ensemble de caches sont ouverts et les autres fermés.	
TF	***T***ransformée de ***F***ourier	
SR, S-R	***S***uper – ***R***éseau	

I	**INTRODUCTION**	1
I.1	*CONTEXTE SCIENTIFIQUE*	5
I.2	*OBJECTIFS de l'ETUDE*	7
I.3	*MODELES de CROISSANCE*	8
I.4	*SIMULATIONS NUMERIQUES de CROISSANCE*	28
II	**METHODES**	33
II.1	*CROISSANCE*	37
II.2	*ANALYSE ET CONTROLE DE LA CROISSANCE*	61
II.3	*LA CARACTERISATION EX-SITU*	84
III	**SYSTEME de CONTROLE de l'EPITAXIE**	97
III.1	*SYSTEME de CONTROLE de L'EPITAXIE*	101
III.2	*LOGICIEL de PILOTAGE de L'EPITAXIE UTILISANT la DIFFRACTION ELECTRONIQUE RHEED*	105
III.3	*LOGICIEL de CONTROLE des SOURCES THERMIQUES*	115
III.4	*LOGICIEL de CONTROLE du CANON à ELECTRONS – SOURCE d' EVAPORATION du CUIVRE*	118
III.5	*OUTIL d'ANALYSE POST CROISSANCE*	120
IV	**EXEMPLES d'UTILISATION de l'EPITAXIE par JETS MOLECULAIRES pour les CUPRATES**	131
IV.1	*PROPRIETES des CUPRATES sans COUCHES « RESERVOIR de CHARGE »*	135
IV.2	*PROPRIETES des COMPOSES BiSrCaCuO STANDARDS*	142
IV.3	*SIMILITUDES et DIFFERENCES STRUCTURALES entre les COMPOSES Bi* – 22(n-1)n *et* 02(n-1)n	149
IV.4	*PROPRIETES des COMPOSES BiSrCaCuO NANOSTRUCTURES*	151
V	**CRISTALLOGRAPHIE et MORPHOLOGIE de SURFACE**	
V.1	*RESULTATS des SIMULATIONS*	187
V.2	*CORRELATIONS : RESULTATS EXPERIMENTAUX*	192
VI	**CONCLUSIONS**	207
VII	**ARTICLES et BREVETS**	
	ANNEXES	

I. INTRODUCTION

I.1	**CONTEXTE SCIENTIFIQUE**	5
I.1.1	Le dépôt couche atomique par couche atomique	5
I.1.2	La croissance bidimensionnelle	6
I.1.3	La diffraction électronique RHEED	6
I.2	**OBJECTIFS DE L'ETUDE**	7
I.2.1	Des composés du type Phase Infinie $(Sr,Ca)CuO_2$.	7
I.2.2	Des composés à *Echelle de Spin* $(Sr,Ca)Cu_2O_3$	
I.2.3	Des composés BiSrCaCuO - *Nanostructurés*	
I.3	**MODELES de CROISSANCE**	8
I.3.1	Généralités	8
I.3.1.A	Compétition entre croissance 2D et 3D	8
I.3.1.B	Contrainte d'épitaxie	9
I.3.1.C	La nucléation	9
I.3.1.D	Cas des substrats structurés	9
I.3.1.E	Croissance et rugosité des interfaces	10
I.3.2	Modèles discrets, équations continues	11
I.3.2.A	Les exposants caractéristiques de la croissance	11
I.3.2.B	Corrélations	13
I.3.2.C	Le modèle de croissance aléatoire	14
I.3.3	Approche linéaire incluant une relaxation	15
I.3.3.A	Etude des symétries	15
I.3.3.B	L'équation d'Edwards-Wilkinson	16
I.3.4	L'équation de Kardar-Parisi-Zhang	19
I.3.4.A	Construction de l'équation KPZ à partir d'arguments physiques	19
I.3.5	L'épitaxie par jets moléculaires - MBE	21
I.3.5.A	Équation MBE linéaire	22
I.3.5.B	L'équation MBE non linéaire	24
I.3.6	La transition rugueuse	25
I.3.6.A	La transition rugueuse hors d'équilibre	26
I.3.6.B	Les classes d'universalité de la croissance	26
I.4	**SIMULATIONS NUMERIQUES de CROISSANCE**	28
I.4.1	Généralités	28
I.4.1.A	Classification des simulations numériques	28
I.4.1.B	Les simulations – un outil simple de compréhension des expériences	29
I.4.2	Modèle de simulation - gaz de réseau (2D)	29
I.4.2.A	Mécanismes de la croissance couche par couche atomique – cas idéal	30
I.4.2.B	Modèle développé	31
	Références	32

I.1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Dans l'état supraconducteur découvert en 1911 par Holst et Kammerling Onnes, la matière présente des propriétés très particulières, que les physiciens n'ont réussi à décrire que près de 50 ans plus tard. L'origine du nom "état supraconducteur" exprime la disparition brutale et complète de la résistance électrique lorsque la température est inférieure à une certaine valeur, la température critique.

Depuis 1986, la découverte des cuprates supraconducteurs dont la température critique dépasse 100K permet d'imaginer des applications à grande échelle (transport de fortes puissances, stockage d'énergie, électrotechnique, champs magnétiques intenses...) et à petite échelle (télécommunications, magnétométrie, informatique rapide, informatique quantique …). Les premières nécessitent la fabrication de câbles supraconducteurs, tandis que les secondes passent par la réalisation de couches minces d'excellente qualité.

On peut s'interroger sur l'avantage lié à l'utilisation de films d'épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans les composants électroniques courants à base de silicium, seule une épaisseur bien inférieure à un micron est électroniquement active. Le reste du cristal de silicium, épais par exemple de 500 microns, sert de support mécanique et de radiateur thermique. Dans certains composants, la couche électroniquement active est d'une autre nature : de l'arséniure de gallium GaAs pourra par exemple être déposé sur un substrat de silicium qui ne joue aucun rôle électronique. Le dépôt sur le substrat est effectué par épitaxie, technique qui permet de conférer au film des qualités cristallines et électriques excellentes, souvent bien supérieures à celles que l'on peut obtenir pour des cristaux massifs. Ce procédé utilise l'ordre cristallin du substrat comme germe pour la cristallisation du film.

I.1.1 Le dépôt couche atomique par couche atomique

On peut classer les techniques de dépôt en deux familles, les dépôts continus et les dépôts séquentiels. Lorsque les constituants sont déposés simultanément (dépôts continus), à partir de sources élémentaires ou à partir de cibles que l'on pulvérise, la stoechiométrie est réglée par l'intensité des flux ou par la composition des cibles.
Dans la méthode séquentielle d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) qui nous intéresse ici, les constituants sont déposés par séquences correspondant à un plan atomique du composé à réaliser. Chaque source est munie d'un cache dont la durée d'ouverture permet d'ajuster la quantité de matière déposée. Cette dernière méthode permet de *forcer la croissance* d'une structure cristallographique, et de synthétiser des composés impossibles à réaliser par d'autres méthodes. Bien que cette technique soit plus lente et donc plus coûteuse que d'autres, elle permet pourtant de fabriquer en série à un coût très raisonnable (quelques euros pièce) les microlasers utilisés dans les lecteurs de disques compacts.
Dans le cas des cuprates supraconducteurs, la structure lamellaire paraît a priori bien adaptée à un dépôt couche atomique par couche atomique. C'est hélas le contraire qui a été observé durant les premières études. Si les films de cuprates réalisés par MBE sont parfaitement plans, qualité indispensable pour une utilisation en électronique, les propriétés supraconductrices des films de composés cuprates conventionnels élaborés par les méthodes continues sont souvent meilleures : leur température critique est plus élevée, la transition plus nette, et le courant critique plus important. Les raisons de cette différence sont encore mal comprises, même si l'on a quelques pistes sérieuses qui tiennent à la réactivité des éléments déposés, et notamment aux conditions d'oxydation. Une difficulté essentielle est de choisir des conditions de dépôt, température du substrat, pression du gaz oxydant, flux des sources, telles que la croissance du film s'effectue bien couche atomique par couche atomique. A le considérer de près, cet objectif semble difficile à atteindre, sinon paradoxal : il s'agit d'obtenir une cristallisation parfaite dans le plan de la couche, et donc se placer dans des conditions où la diffusion de surface est aisée, en évitant simultanément toute interdiffusion avec les couches déjà déposées.

I.1.2 *La croissance bidimensionnelle*

L'agitation thermique doit permettre aux atomes déposés de cristalliser parfaitement. La température doit donc être suffisamment élevée, pour permettre la diffusion superficielle des atomes déposés. On veut par ailleurs éviter que les atomes déposés ne pénètrent dans les couches déjà déposées. La température ne doit donc pas non plus être trop haute pour limiter la diffusion dans le volume. Cependant, la satisfaction de ces deux conditions ne garantit nullement que la couche déposée soit stable : il faut aussi que la couche atomique déposée *mouille* le film. Dans le cas contraire, on observe la nucléation de grains tridimensionnels (3D), qui diminuent la surface de contact avec le film. Cette difficulté est aggravée par la grande diversité de composés 3D qui peuvent nucléer lorsque plusieurs types d'atome sont en jeu -cinq pour le système BiSrCaCuO : il existe nombre de phases tridimensionnelles plus stables que les couches atomiques que l'on cherche à réaliser. N'y a-t-il alors que peu d'espoir de réunir les conditions d'une croissance bidimensionnelle (2D) parfaite ?
Un élément joue en faveur de la croissance 2D : on peut montrer que la nucléation 2D est en général plus rapide que les nucléations 3D. Il est ainsi possible de « prendre de vitesse » la croissance tridimensionnelle en faisant suivre le dépôt de chaque couche atomique par la suivante en un temps qui ne permette pas la nucléation d'un composé 3D. Pour mener à bien cette course contre la montre, il est nécessaire de disposer d'un outil qui détecte en temps réel la formation de rugosité élémentaire à l'échelle de quelques couches atomiques. Cet outil existe: c'est la diffraction d'un faisceau d'électrons rapides par la surface du film, la technique de RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

I.1.3 La diffraction électronique RHEED

Depuis l'expérience de Davisson et Germer en 1927, on sait que la nature ondulatoire des électrons prévue par la théorie quantique, peut être mise à profit pour observer la structure de la surface d'un cristal. La longueur d'onde associée à un électron accéléré par un potentiel de 100 V est d'environ 0,1 nm , l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Si une telle longueur d'onde est comparable à celle des rayons X, une différence essentielle est utilisée pour la diffraction : tandis que les rayons X pénètrent des millimètres de matière, les électrons ne pénètrent que sur quelques couches atomiques en raison des interaction coulombiennes. Dans la géomètrie utilisée par le RHEED, un faisceau d'électrons rapides (plusieurs dizaines de keV) atteint la surface à observer sous un angle rasant de l'ordre de 1 degré. L'image produite sur un écran fluorescent par les faisceaux diffractés – essentiellement par la première couche atomique- permet de caractériser la planéité de la surface: une surface cristallisée parfaitement plane se traduit par une série de lignes perpendiculaires à la surface –transformée de Fourrier d'un cristal plan 2D dans notre espace à 3D- , tandis qu'une surface comportant des précipités cristallisés fait apparaître des points. L'image de diffraction observée pendant le dépôt renseigne ainsi à chaque instant sur la qualité cristalline de la couche déposée.
La diffraction d'électrons fournit également une information précieuse sur la quantité d'atomes déposés. L'image formée par les électrons diffractés caractérise essentiellement l'ordre cristallin de la toute première couche atomique. Lorsque celle-ci est complète l'ordre est le plus grand, ce qui se traduit par une intensité diffractée maximale. Ainsi, si l'on mesure l'intensité de diffraction pendant le dépôt d'un élément, on observe des oscillations dont les extrema correspondent à des couches atomiques complètes. Cette technique dite des *Oscillations RHEED,* permet ainsi de calibrer précisément le temps nécessaire au dépôt d'une couche atomique. Grâce à la diffraction RHEED, la croissance d'un film peut ainsi être contrôlée en temps réel: la structure cristalline par la forme du diagramme de diffraction, et la composition par son intensité.

I.2 OBJECTIFS de l'ETUDE

Je suis entré au Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs en 1994 ou j'ai travaillé à la synthèse par MBE de cuprates de la famille BiSrCaCuO. Ma mission était double : mettre au point un système informatique de contrôle et d'enregistrement de la croissance, adapté à l'équipement MBE existant, puis mettre en œuvre ce dispositif pour étudier les mécanismes de croissance de différents composés. Je présente dans cette thèse les outils développés dans ce sens, ainsi que ceux destinés à analyser a posteriori les enregistrements RHEED effectués durant le dépôt. J'ai également largement participé à la mise en forme et à la caractérisation des films réalisés, de leur structure, de leur morphologie, de leur composition et de leurs propriétés électriques et magnétiques. Enfin, nous avons mis en œuvre une technique de réalisation de dispositifs à effet de champ sur lesquels quelques résultats très préliminaires ont été obtenus.

Trois familles de composés appartenant au systèmes BiSrCaCuO ont été étudiés par ces techniques :

I.2.1 Des composés du type *Phase Infinie (Sr,Ca)CuO_2* .

Les familles de cuprates supraconducteurs synthétisées depuis 1987 comportent des blocs Ca_{n-1}(CuO2)n de n plans CuO2 séparés par n-1 plans Ca, où se trouve localisée la supraconductivité. La température critique augmente avec le nombre de plans CuO2 par cellule jusqu'à n = 3, le record étant actuellement détenu depuis 1993 par HgBaCaCuO (135K, et 160K sous haute pression). Des composés du type Phase Infinie, nommés en référence au composé CaCuO2 qui correspond à n infini, ont été synthétisés par différents laboratoires entre 91 et 96 avec l'objectif d'augmenter la température critique. L'utilisation de très hautes pressions, typiquement 6 GPa, permet de synthétiser en volume des composés qui présentent une supraconductivité encore mal expliquée autour de 110K. Le laboratoire a synthétisé de tels composés (Sr1-xCax)CuO2 dans toute la gamme de composition x, sans observer de supraconductivité. L'hypothèse que nous favorisons dans l'article de revue que nous avons rédigé sur ce sujet[1], est que la supraconductivité observée est due à des phases secondaires, les phases [0 2 n-1 n] étudiées notamment par Adachi.

I.2.2 Des composés à *Echelle de Spin* (Sr,Ca)Cu_2 O_3

Notre équipe a été la seule à préparer les composés les plus intéressants CaCu2O3 - sans strontium. Nous avons démontré l'anisotropie du transport dans ces phases, le caractère 1D de leur bande de conduction, ainsi que la possibilité de contrôler le dopage de ces composés dans une large gamme de transfert de charge.

I.2.3 Des composés BiSrCaCuO - *Nanostructurés*

Les nanostructurés sont réparés à partir d'une séquence de dépôt Bi-2212 où l'on diminue le temps de dépôt du Bi. Je ne présenterai des exemples de croissance que pour ces derniers composés. Leur structure semble déterminée essentiellement par la nucléation de *doubles plans BiO qui couvrent partiellement la surface du film*. Ceci conduit à une *nanostructure* – régions « 2212 » alternées avec des régions « Adachi »- à l'échelle typique de 10nm . Le modèle de structure proposé est en excellent accord avec le comportement de croissance observé. Ces composés présentent dans certaines conditions des propriétés de transport compatibles avec un comportement supraconducteur à température ambiante. L'objet de cette thèse étant le contrôle des mécanismes de croissance, je n'évoquerai ces résultats que très rapidement.

I.3 MODELES de CROISSANCE

I.3.1 Généralités

A. Compétition entre croissance 2D et 3D

La forme d'équilibre d'un adsorbat dépend du bilan des énergies libres de surface de l'adsorbat et du substrat [15]. En fonction de leurs valeurs relatives, on observe trois modes de croissance classiques :

- Dans le premier mode dit ***couche par couche*** (ou *Franck van der Merwe*, ***FM***), la croissance d'une nouvelle couche ne démarre qu'après la complétion de la précédente.
- Dans le mode de croissance ***en îlot*** (ou *Volmer-Weber*, ***VW***), des agrégats tridimensionnels nucléent directement sur la surface.
- Dans un mode intermédiaire de croissance (ou *Stranski-Krastanov*, ***SK***) la croissance 2D d'une première couche atomique est suivie d'une croissance 3D du type précédent.

Ce dernier mode de croissance est un cas particulier de la situation générale où l'énergie d'interaction entre un atome adsorbé et la couche varie dans de façon significative avec l'épaisseur du film déposé. Une transition du type SK est observée pour la croissance de plusieurs systèmes métalliques ou semiconducteurs après le dépôt de quelques monocouches. On peut effectuer un bilan des énergies libres **g** de l'adsorbat, du substrat et de celle de leur interface, et exprimer les conditions thermodynamiques qui régissent les différents modes de croissance (voir par exemple [14] et [15]).
Si

$$\mathbf{g}_{\text{substrat}} > \mathbf{g}_{\text{adsorbat}} + \mathbf{g}_{\text{interface}}$$

la première couche tend à mouiller le substrat. Deux cas sont possibles pour la suite de la croissance :

- soit les atomes adsorbés constituent une nouvelle couche – mode de croissance couche-par-couche ou ***FM***
- soit l'énergie libre du substrat a déjà été réduite (et/ou l'énergie due à un désaccord de maille rentre en jeu) et la croissance se poursuit sous forme d'îlots – mode de croissance ***SK***

Si le bilan énergétique correspond à

$$\mathbf{g}_{\text{substrat}} < \mathbf{g}_{\text{adsorbat}} + \mathbf{g}_{\text{interface}}$$

l'adsorbat formera directement des îlots tri-dimensionnels – mode ***VW***. Ce mode est couramment observé si un matériau réactif est déposé sur un substrat inerte, par exemple un métal de transition sur un métal noble ou un oxyde.

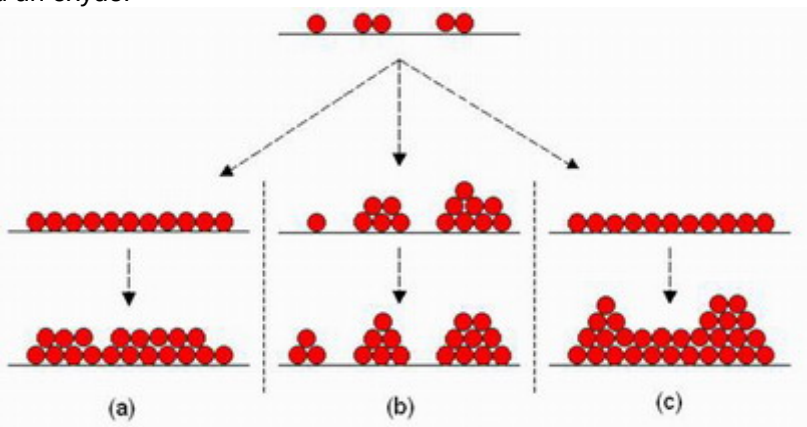


Fig. 1. : Les modèles de croissance d'un film sur une surface plane cristalline
(a) *Frank - van der Merwe*, (b) *Volmer – Weber*, (c) *Stranski - Krastanov*.

B. Contrainte d'épitaxie

En pratique, dans le mode ***SK***, la nucléation des agrégats résulte surtout de la compétition entre l'énergie de surface qui apparaît sur leurs faces et de l'énergie élastique ou plastique relaxée dans l'agrégat et le substrat en raison du désaccord de maille cristalline [17]. On distingue (fig. 2.) :

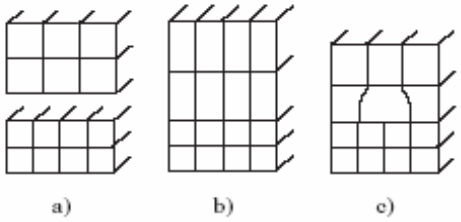


Fig. 2. Accord des mailles film – substrat

- une croissance totalement indépendante – *relaxée* – de l'adsorbat (a)
- une croissance épitaxiale de l'adsorbat sur le substrat appelé aussi croissance *pseudomorphe*, l'adsorbat épouse le paramètre du substrat dans le plan de croissance ce qui entraîne une grande contrainte élastique lorsque les paramètres de maille des matériaux purs sont très différents. (b)
- une croissance intermédiaire, partiellement relaxée. (c)

Les deux derniers modes de croissance mettent en jeu des dislocations qui permettent de faire coïncider les deux réseaux et de relaxer au moins partiellement l'énergie élastique. Ces différentes situations sont observées expérimentalement. Par exemple dans le cas des semiconducteurs InAs/GaAs (III-V) ou Ge/Si (IV-IV). Les dislocations coûtent une énergie élastique élevée, et les agrégats sont en épitaxie avec le substrat. Au contraire, la croissance des semi-conducteurs CdTe/ZnTe ou CdSe/ZnSe (II-VI) conduit d'abord à une relaxation plastique avec dislocations, puis à une relaxation 3D élastique après une certaine épaisseur critique. Dans le cas des alliages SiGe déposés sur Si (001), les premiers stades du dépôt font apparaître de petits objets présentant des facettes [105] puis, en augmentant la quantité de matière déposée, on obtient des objets plus gros avec des facettes de type [113] (voir [16]).

C. La nucléation

Nous avons considéré une surface homogène, ce qui détermine de façon précise les mécanismes de nucléation, et donc le mode de croissance. Sur une surface cristalline plane et homogène chimiquement, les atomes de la surface sont équivalents, et on aura une croissance homogène. Les atomes adsorbés se déplacent par diffusion d'un site à l'autre. Si deux atomes se rencontrent, on suppose dans le modèle le plus simple qu'il se forme un dimère qui ne diffuse plus : c'est la phase de nucléation. À partir d'un certain recouvrement, ce mécanisme conduit à un nombre d'îlots fixé, et chaque nouvel atome adsorbé s'agrége aux îlots existants ou re-désorbe. Ce processus de nucléation fait apparaître une distance caractéristique entre îlots et une taille moyenne d'îlots liées au flux des atomes déposés, à la température du substrat, et aux défauts de surface [16]. La distribution de taille des îlots est large, car les sites de nucléation sont aléatoires et les aires de capture fluctuent beaucoup.

D. Cas des substrats structurés

Si le substrat présente des structures à grande échelle, il est nécessaire de faire une description macroscopique de la croissance. On prend en compte les effets de courbure et de contrainte des motifs de surface pour minimiser l'énergie libre du système. Celle-ci comprend :

- l'énergie de surface des corps purs et de l'interface, ainsi que leurs anisotropies qui peuvent donner lieu à l'apparition de facettes.
- l'énergie élastique emmagasinée dans le volume des objets et les milieux avoisinants (substrat, couche déposée ...).

D'un point de vue plus quantitatif, il est utile de considérer le potentiel chimique de surface qui est en toute rigueur une grandeur d'équilibre : on utilise ici son extension à un équilibre local afin de décrire des conditions de croissance réelle [18]. On peut montrer que la force motrice de la diffusion est le gradient de potentiel chimique. Les travaux de Herring [19] et Mullins [20] permettent d'exprimer le potentiel chimique en fonction de la courbure locale de la surface. Dans le cas d'une homo-épitaxie, ce modèle montre que:

- le terme de courbure de surface favorise la diffusion des adatomes dans la direction du fond d'une morphologie concave (trous, tranchées...)
- le terme élastique favorise la croissance dans des zones convexes (arrêtes, crêtes...) où il se produira une relaxation importante de l'énergie élastique.

La croissance épitaxiale d'un élément différent du substrat dépend également de ces deux ingrédients. Le terme élastique devra de plus prendre en compte le désaccord paramétrique entre les éléments.

E. Croissance et rugosité des interfaces

L'épitaxie par jets moléculaires est destinée à permettre une croissance bidimensionnelle. Nous décrivons ici la situation opposée d'une croissance rugueuse, ou tridimensionnelle. Cette approche qui permet de faire l'inventaire des mécanismes qui interviennent lors de la croissance d'une couche mince, est donc fort utile pour définir les conditions d'une croissance de qualité.

La morphologie d'une interface dépend en général de l'échelle à laquelle on les observe. Nous décrivons brièvement ci-dessous des *approches d'échelle* de la forme des interfaces, de leur formation et de leur évolution dans des situations de croissance, donc hors d'équilibre. Nous nous intéressons ici à la position $h(\mathbf{r},t)$ d'une interface entre deux milieux (Fig. 3.), par exemple, au cours d'un *processus de croissance* par agrégation à l'un des deux de matière provenant de l'autre.

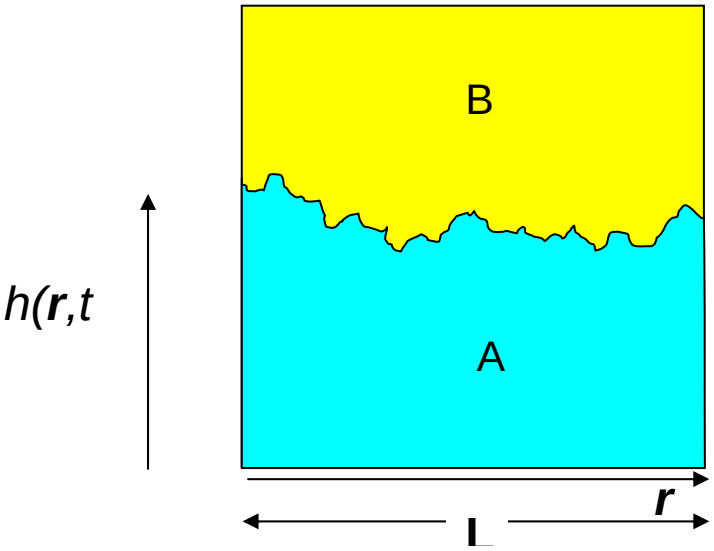


Fig. 3. : Évolution de l'interface entre deux milieux : de la matière provenant du milieu *B* peut s'agréger au milieu *A*, celui-ci peut au contraire être érodé par le milieu. *A* peut être un incendie qui ravage le milieu *B*, ou bien un liquide qui se propage dans le milieu poreux *B*.

Nous ne nous intéressons pas ici à la forme détaillée de l'interface ou de son évolution, mais à ses propriétés asymptotiques d'invariance d'échelle. On suppose que l'interface reste statistiquement auto-affine, c'est-à-dire qu'elle présente les mêmes propriétés lors de changements d'échelle de rapports différents, k pour h et k' pour $\mathbf{r}$ **:** $h(r)$ et $kh(k'r)$ ont les mêmes propriétés statistiques. L'auto-affinité est effective tant que le champ d'observation de l'interface ne dépasse pas une taille égale à une longueur caractéristique dite *longueur de cohérence* $\xi_{//}$.
Dans les situations simples, $\mathbf{r}$ n'a qu'une composante : c'est par exemple la croissance, atome par atome, à la lisière d'une « marche atomique » rectiligne au départ (fig. 4). Cette description où $\mathbf{r}$ n'a qu'une composante s'applique ainsi à la croissance d'une couche atomique sur un substrat plan.

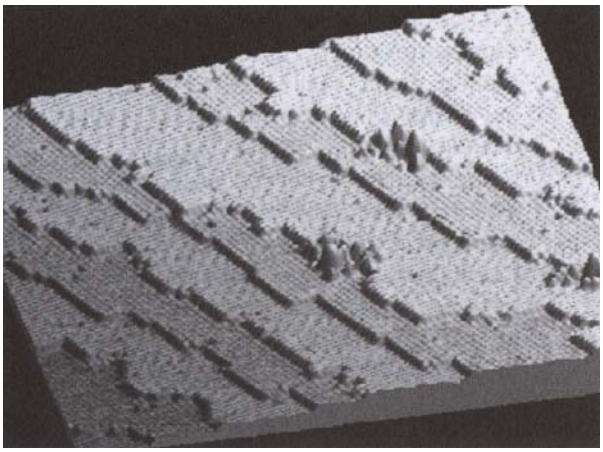


Fig. 4. *: Croissance le long de marches atomiques sur un monocristal de silicium* (M.Lagally).

I.3.2 Modèles discrets, équations continues

De nombreuses situations physiques sont bien décrites par des modèles discrets : un atome s'agrège, un arbre prend feu, une bactérie naît …De tels modèles sont bien adaptés à des simulations numériques qui peuvent partir d'une description simplifiée à l'échelle élémentaire. En effet, les comportements asymptotiques sont plus sensibles à la façon dont les propriétés changent avec l'échelle qu'aux détails microscopiques du modèle. Aux grandes échelles, on peut négliger ces détails et utiliser des équations d'évolution stochastiques du type suivant :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G + \eta \qquad (1)$$

où *G* représente la partie déterministe de la croissance et η le bruit auquel elle est soumise. Une équation de ce type a d'abord été introduite par Langevin pour décrire le mouvement brownien.
Il existe essentiellement deux approches pour établir de telles équations : soit on traduit une situation particulière de croissance en caractérisant ses mécanismes par des expressions appropriées pour *G* et η , soit ce sont les *symétries* de la situation que l'on traduit par ces expressions. On reprend dans ce cas le type d'approche que Landau et Ginzburg ont utilisée pour la description des transitions de phase. Exemple : la croissance étant indépendante de l'origine prise pour repérer la position de l'interface – invariance par translation, les premiers termes pertinents dans *G* seront des dérivées spatiales de *h.* La technique de renormalisation permet ensuite de trier les termes *pertinents* et *non pertinents* en fonction de leur effet sur le comportement asymptotique. Cette approche d'échelle (expression des symétries + renormalisation) permet dans la plupart des cas d'établir des équations continues *minimales* représentatives chacune d'une *classe d'universalité*. Nous introduisons ci-dessous trois modèles de croissance de complexité croissante, puis nous abordons le cas particulier de la croissance MBE.

A. Les exposants caractéristiques de la croissance

Nous allons illustrer les propriétés générales des mécanismes de croissance sur le modèle simple de *dépôt balistique*. Sur un réseau carré, des atomes provenant de la région B (fig. 1) sont agrégés par simple contact à l'interface avec la région A. Ce modèle est simple à simuler numériquement, en utilisant la règle :

$$h(i,t+1) = \max[h(i,t)+1,\, h(i-1,t),\, h(i+1,t)] \qquad (2)$$

où *i* est un site sur lequel est adsorbé un atome, un site choisi de façon aléatoire avec une distribution de probabilité uniforme. Les termes d'indice *i*-1 et *i*+1 dans l'équation (2) traduisent la possibilité d'une agrégation latérale, telle qu'elle est schématisée sur la fig. 5 (carré rouge).

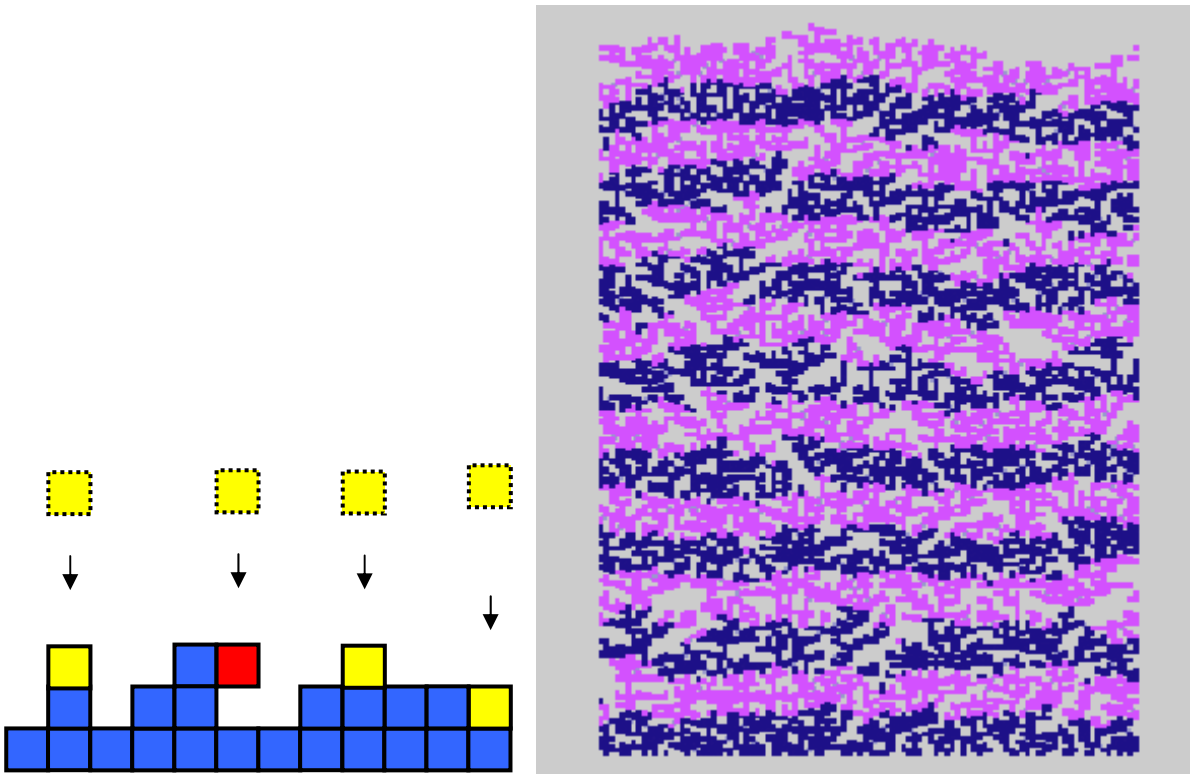


Fig. 5. Dépôt balistique : à gauche, mécanisme d'agrégation des atomes ; à droite, résultat d'une simulation sur une interface de L=100 sites, sur laquelle sont déposés 12 800 atomes. La couleur est modifiée chaque fois que 800 atomes ont été déposés.

La hauteur moyenne <*h*> à l'instant *t* est donnée par :

$$< h(t) >= \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} h(i,t) \qquad (3)$$

La dénomination de *dépôt balistique* signifie que la trajectoire des particules dans le gaz s'interrompt brutalement au *contact* du premier site de l'interface, et tout mouvement ultérieur de diffusion est interdit. Lorsque le flux d'atomes déposés est constant, <*h*> est proportionnelle à *t*. La rugosité de l'interface est caractérisée par une épaisseur caractéristique *w(t),* qui mesure l'écart moyen à la hauteur moyenne :

$$w(L,t) = \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L} \left[h(i,t)^2 - < h(t) >^2 \right] \right]^{1/2} \qquad (4)$$

Au début du dépôt, la rugosité est nulle. Lorsque *L* et *t* sont grands, on observe expérimentalement le comportement suivant :

- initialement, $w(L,t)$ croît avec le temps comme une loi de puissance t^{β} ,
- pour des temps très longs, $w(L,t)$ sature à une valeur qui dépend de la taille comme L^{α},
- le changement entre ces deux régimes se produit pour un temps t_x qui varie comme L^z.

La croissance est donc caractérisée par les trois exposants α, β, et z. Dans le cas du dépôt balistique à une dimension, l'expérience fournit les valeurs α = 0,47±0,02, β = 0,33±0,006 et z = 1,42±0,09. Il est important de remarquer que ces trois exposants ne sont pas indépendants comme l'on peut s'en convaincre en déterminant le temps limite t_x dans chacun des deux régimes :

$$w(L,t_x) \sim {t_x}^{\beta} \sim L^{\alpha} \qquad (5)$$

Ce qui conduit à la loi d'échelle :

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \qquad (6)$$

Une relation universelle relie ainsi *w, L* et *t* :

$$w(L,t) \sim L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{z}}\right) \qquad (7)$$

B. Corrélations

Lorsque l'on examine le processus de croissance par dépôt balistique de la fig. 5, on observe des branches et des pores grossièrement orientés à 45 degrés de l'interface. D'où peuvent provenir de telles structures dans un mécanisme totalement aléatoire ? Simplement de la règle fixée telle qu'elle est illustrée sur la même figure. Suivant la colonne où s'agrège l'atome, celui-ci provoquera le développement ''vertical'' (atome n°1) ou ''latéral'' (atome n°2 en rouge) d'une irrégularité. Une expérience simple consiste à partir d'une interface contenant une colonne unique haute (fig. 6).

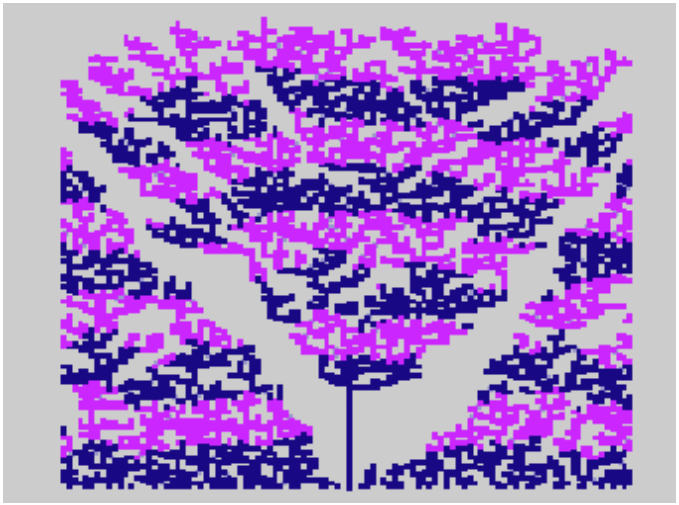


Fig. 6.. Croissance balistique à partir d'une interface comportant initialement une irrégularité ponctuelle. L'interface comporte 100 sites et une colonne de taille initiale 35. La couleur est modifiée chaque fois que 800 atomes ont été déposés.

L'irrégularité se développe latéralement jusqu'à occuper toute la largeur de l'interface. Ceci illustre l'existence de *corrélations* dans le processus de croissance. La largeur caractéristique de l'arbre de la fig. 6 est une *longueur de corrélation* $\xi_{//}$ dans la direction parallèle à l'interface. On peut également définir une longueur de corrélation $\xi_{\perp}$ *perpendiculaire* à l'interface qui présente le même comportement d'échelle que l'épaisseur caractéristique *w*. La fig. 6 illustre bien que la saturation de *w* se produit lorsque la longueur de corrélation $\xi_{//}$ est de l'ordre de *L*. Par ailleurs, l'équation (7) nous permet de prévoir le comportement d'échelle de $\xi_{//}$ avant la saturation :

$$w(L,t) \sim L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{z}}\right) \sim L^{\alpha} f\left(\frac{L}{\xi(t)}\right) \qquad (8)$$

Ce qui conduit à : $\xi(t) \sim t^{1/z}$ pour $t << t_x$ (9)

C. Le modèle de croissance aléatoire

Dans ce paragraphe, nous présentons la résolution du modèle de dépôt aléatoire. Ce mécanisme illustré sur la fig. 7. est le plus simple que l'on puisse imaginer. La règle est simplement de choisir de façon aléatoire avec une distribution uniforme une colonne *i* et d'incrémenter sa hauteur.

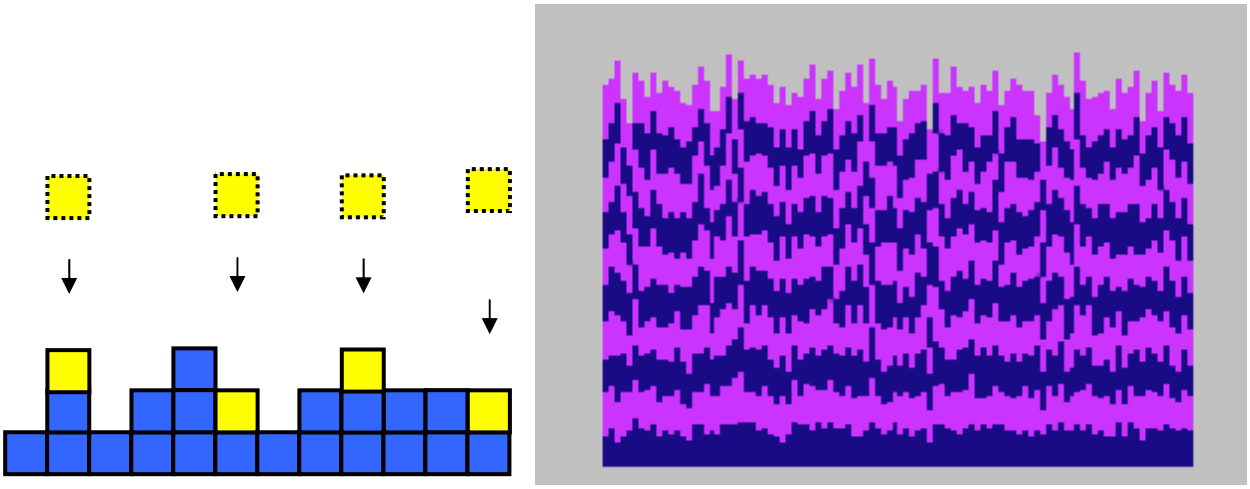


Fig. 7. Dépôt aléatoire : à gauche, mécanisme d'agrégation des atomes (par rapport au mécanisme balistique illustré sur la fig. 5. il n'y a pas de croissance latérale) ; à droite, résultat d'une simulation sur une interface comportant 100 sites sur laquelle sont déposés 50 000 atomes. La couleur est modifiée chaque fois que 5 000 atomes ont été déposés.

Étant donné qu'il n'y a aucune corrélation entre les colonnes, chacune croît avec une probabilité *p*, à chaque instant. La probabilité *P(h,N)* qu'une colonne ait la hauteur *h* lorsque *N* atomes ont été déposés est donnée par la loi binomiale. On en tire directement la valeur de w^2 (indépendante de *L* puisque les colonnes sont sans corrélation) :

$$w^2(t) = Np(1-p) \tag{10}$$

Si le flux est constant, on obtient ainsi que *w* est proportionnelle à $t^{1/2}$ et β=1/2 . La longueur de corrélation restant nulle dans ce modèle, la rugosité ne se sature jamais. L'interface ne présente pas non plus de propriétés d'auto-affinité puisqu'il n'existe aucune échelle caractéristique parallèlement à l'interface.
L'équation continue qui décrit le comportement asymptotique de ce modèle est :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = p + \eta(x,t) \tag{11}$$

Le terme η de moyenne nulle exprime le caractère aléatoire du dépôt. Son second moment exprime l'absence de corrélations spatiales et temporelles :

$$< \eta(x,t)\eta(x',t') >= 2D\delta(x-x')\delta(t-t') \tag{12}$$

L'intégration de l'équation d'évolution conduit à une valeur de $<h>=pt$ et :

$$< h^2\ x,t) >= \left\langle \left[pt + \int_0^t dt' \eta(x,t') \right]^2 \right\rangle = p^2\ t^2 + 2Dt \tag{13}$$

Nous obtenons ainsi la valeur de w^2 :

$$w^2(t) = < h^2 > - < h >^2 = 2Dt \tag{14}$$

L'interface se comporte en moyenne comme une marche aléatoire unidimensionnelle biaisée par un déplacement moyen proportionnel au temps.

I.3.3 Approche linéaire incluant une relaxation

Le modèle qui nous intéresse ici est une situation de dépôt aléatoire, qui inclut une *relaxation* de la position de l'atome déposé *vers le plus proche puits de potentiel* , c'est à dire le site *j* le plus proche de *i* qui présente un minimum local de *h* (fig. 8).

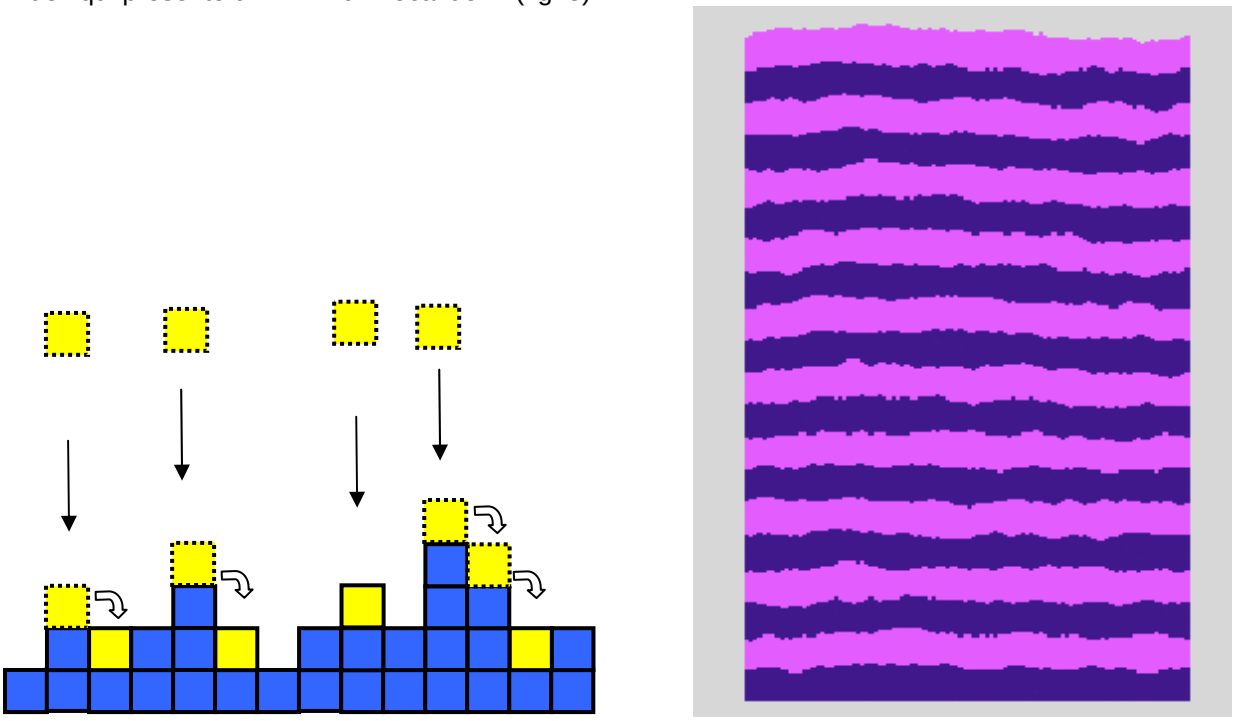


Fig. 8. Dépôt aléatoire avec relaxation : à gauche, mécanisme d'agrégation des atomes (par rapport au mécanisme aléatoire illustré sur la fig. 7.) à droite, résultat d'une simulation sur une interface comportant 100 sites sur laquelle sont déposés 30 000 atomes. La couleur est modifiée chaque fois que 1500 atomes ont été déposés.

La surface est lissée par ce processus de relaxation, et toute porosité disparaît (fig. 8). À une dimension, l'expérience conduit aux valeurs des exposants : α = 0,48 et β = 0,24. Nous avons pour premier objectif d'établir une équation continue reflétant le processus ci-dessus : notre première étape sera d'étudier les symétries de ce modèle de croissance, symétries auxquelles l'équation doit obéir.

A. Etude des symétries

Contrairement aux mécanismes de dépôt balistique ou aléatoire, le mécanisme de relaxation introduit dans le dernier modèle implique une situation d'*équilibre local*. Ceci signifie par exemple que les propriétés de l'interface sont les mêmes si l'on échange les milieux A et B (fig. 1). Ceci devient plus clair si nous formulons autrement le processus vu de chacun des milieux :

- Vu *du milieu A* comme nous l'avons fait jusqu'ici : i) choix aléatoire d'une colonne *i* ii) recherche du minimum local *j* le plus proche iii) dépôt d'un atome sur ce site.
- Vu *du milieu B* : i) choix aléatoire d'une colonne *i* ii) recherche du *maximum* local *j* le plus proche iii) retrait d'un atome en ce site.

Ceci est un processus de *lissage* de l'interface, qui conduit à des minima et des maxima qui ont une géométrie statistiquement symétrique. Outre des situations de croissance, cette interface pourra également représenter la frontière entre deux domaines magnétiques, par exemple. Nous allons discuter successivement l'invariance du mécanisme – et donc de son équation - par translation spatio-temporelle, par rotation autour de l'axe de croissance et par changement du signe de *h* (échange des deux milieux).

A.1 Translation dans le temps

Nous reprenons la forme générale de la relation (1) qui décrit l'évolution de l'interface en incluant les dépendances que nous attendons *a priori* :

$$\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial t} = G(h,\mathbf{r},t) + \eta(\mathbf{r},t) \qquad (15)$$

où G exprime la partie déterministe et η la partie stochastique du mécanisme d'évolution. L'invariance du processus par changement de l'origine des temps $t \to t+t_0$ interdit toute dépendance explicite en fonction du temps. Par contre, les dérivées par rapport au temps telle que $\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial t}$ sont en accord avec cette symétrie.

A.2 Translation parallèlement à l'interface

De même, la croissance est indépendante de l'origine choisie pour repérer la position $\mathbf{r}$ dans les directions parallèles à l'interface. L'équation est donc invariante lors d'une transformation $\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{r_0}$. Les dépendances explicites en $\mathbf{r}$ sont ainsi interdites, et G ne peut contenir que des combinaisons de formes différentielles telles que : $\frac{\partial}{\partial r_x}$, $\frac{\partial^2}{\partial r_x^2}$, $\frac{\partial^3}{\partial r_x^3}$, $\ldots \frac{\partial^n}{\partial r_x^n}$

A.3 Translation dans la direction de croissance

L'équation doit également tenir compte du fait que la croissance est indépendante de l'origine choisie pour repérer la position de l'interface. Elle est donc invariante lors d'une transformation $h \to h + h_0$. Les dépendances explicites en h sont ainsi interdites, et G ne peut contenir que des combinaisons de formes différentielles telles que : ∇h , $\nabla^2 h$, $\ldots \nabla^n h$

A.4 Inversion de la direction de croissance

Dans le cas particulier de la croissance avec relaxation, chaque atome incident se place à une position d'équilibre. Nous avons vu que ceci conduit à une forme d'interface où les milieux A et B peuvent être échangés. L'équation doit être invariante lors d'une inversion de l'interface $h \to -h$. Étant donné que le premier membre $\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial t}$ de l'équation d'évolution est impair en h, les termes de degré pair sont ainsi interdits, et G ne peut contenir que des combinaisons de formes différentielles comme :

$$\nabla h \,,\quad \nabla^2 h \,,\, (\nabla h)^3 \,,\, (\nabla^2 h)^3 \quad \ldots (\nabla^n h)^{2p+1}$$

A.5 Rotation autour de la direction de croissance

La symétrie sous rotation exclut toute forme différentielle d'ordre impair, et G ne peut donc contenir que de termes tels que : ∇h , $\ldots \nabla^{2n} h$

B. L'équation d'Edwards-Wilkinson

À partir des règles du paragraphe précédent, on obtient la forme générale des équations qui respectent les symétries de la croissance aléatoire avec relaxation :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{t}} = a_1\nabla^2 h + a_2\nabla^4 h + \ldots + a_n\nabla^{2n} h \\ &+\left[b_1\nabla^2 h + b_2\nabla^4 h + \ldots + b_p\nabla^{2p} h \right]\left[c_1(\nabla h)^2 + c_2(\nabla h)^4 + \ldots + c_q(\nabla h)^{2q} \right] + \ldots + \eta(\mathbf{r},t) \end{aligned} \qquad (16)$$

Les propriétés asymptotiques ($t \to \infty$ et $L \to \infty$) sont plus sensibles aux termes de degré et d'ordre les plus bas. Un calcul de renormalisation permet de montrer rigoureusement que seul le terme de degré et d'ordre les plus bas est *pertinent* : cela signifie qu'il est le seul à influer sur la valeur des exposants caractérisant la croissance. On obtient ainsi l'équation d'Edwards-Wilkinson [2], la plus simple pour décrire le mécanisme de relaxation aléatoire d'une interface :

$$\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{t}} = \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{r},t) \qquad \text{[Edwards-Wilkinson]} \qquad (17)$$

Les principales caractéristiques de cette équation sont les suivantes :

- elle conserve la hauteur moyenne <*h*>. Pour décrire le mécanisme de croissance de la fig. 8 il faut ajouter un terme *F(**r**,t)* qui mesure le flux d'atomes adsorbés au point ***r*** et à l'instant *t* ;
- lorsque le flux *F* est uniforme et constant, il n'affecte pas les propriétés asymptotiques de la rugosité. La relation (17) contient toute la physique de la croissance dans ce modèle à la variation de <*h*> près. Elle suffit pour représenter la classe d'universalité correspondante ;
- elle présente la même forme que l'équation de diffusion si l'on omet le terme de bruit. Comme celle-ci, elle gomme progressivement les irrégularités de l'interface ;
- le coefficient ν joue le rôle d'une tension de surface : le processus de lissage de l'interface est d'autant plus rapide que ν est grand ;
- elle décrit bien la croissance aléatoire avec relaxation, à condition que la pente ∇h de l'interface reste faible. Ceci signifie que :
$$|\delta h| << |\delta \mathbf{r}|, \text{ où } |\delta h| \qquad (18)$$
- nous savons également que $|\delta h| \sim |\delta \mathbf{r}|^{\alpha}$ par définition de α. Pour les grandes distances, cette condition entraîne donc que $\alpha < 1$. Cela est effectivement vérifié (voir le paragraphe suivant).

B.1 Résolution par des arguments d'échelle

Il est possible de calculer exactement les exposants de croissance par des arguments d'échelle, mais nous présentons également une résolution exacte, au paragraphe suivant. On suppose que l'interface est auto-affine et qu'on la soumet à un changement d'échelle de paramètre *b* :

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r'} = b\mathbf{r} \qquad h \to h' = b^{\alpha} h \qquad \text{et} \qquad t \to t' = b^{z} t \qquad (19)$$

L'interface obtenue par une telle transformation doit être statistiquement identique à l'original. Ceci signifie que l'équation doit être invariante lors de cette transformation. Nous devons également évaluer le comportement d'échelle du bruit η. On suppose ici que ce bruit est sans corrélations :

$$< \eta(\mathbf{r},t)\eta(\mathbf{r}',t') >= 2D\delta^{d}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(\mathbf{t} - \mathbf{t}') \qquad (20)$$

À partir de cette relation, nous pouvons obtenir le comportement d'échelle du bruit :

$$\eta(b\mathbf{r}, b^{z}t) \sim b^{-\frac{d+z}{2}} \eta(\mathbf{r},t) \qquad (21)$$

En reportant les équations (19) et (21) dans l'équation ***EW***, on obtient :

$$b^{\alpha - z} \frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{t}} = \nu b^{\alpha - 2} \nabla^2 h + b^{-\frac{z+d}{2}} \eta(\mathbf{r},t) \qquad (22)$$

Après avoir divisé les deux membres par $b^{\alpha - z}$, on exprime que cette équation est indépendante de la valeur de *b* c'est-à-dire que les exposants correspondants aux termes en *b* sont nuls :

$$z-2=0 \quad et \quad z/2-\alpha-d/2=0$$

on obtient ainsi les valeurs des exposants : $\alpha = 1 - \frac{d}{2}$ $\beta = 1/2 - \frac{d}{4}$ $z = 2$ (23)

On remarquera que $\alpha = 0$ et $\beta = 0$ pour la dimension critique $d = d_C = 2$. Cette situation limite est précisément la situation de croissance d'une interface bidimensionnelle dans notre espace tridimensionnel !

B.2 Résolution exacte

L'équation étant linéaire, il est possible de la résoudre exactement. Pour cela, on passe dans l'espace de Fourier ($\boldsymbol{r}$, t) $\rightarrow$ ($\boldsymbol{q}$,ω) :

$$h(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{\eta(\boldsymbol{q},\omega)}{\nu \boldsymbol{q} - i\omega} \tag{24}$$

Il faut exprimer dans cet espace l'absence de corrélations du bruit :

$$< \eta(\boldsymbol{q},\omega)\,\eta(\boldsymbol{q}',\omega') >= 2D\,\delta^{d}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')\,\delta(\omega-\omega') \tag{25}$$

En combinant ces deux dernières équations, et en revenant dans l'espace réel, on obtient :

$$< h(\boldsymbol{r},t)h(\boldsymbol{r}',t') >= \frac{D}{2\nu}\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right|^{2-d} f\left(\frac{\nu\left|t-t'\right|^{1-\frac{d}{2}}}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right|^{2-d}}\right) \tag{26}$$

où la fonction *f(x)* est proportionnelle à *x*, aux temps courts, et sature à 1, aux temps longs.

Cette expression permet de retrouver les exposants obtenus au paragraphe précédent par de simples arguments d'échelle. À une dimension, les valeurs des exposants sont α =1/2 et β=1/4, très proches des valeurs α =0,48 et β=0,24 observées expérimentalement dans le cas du mécanisme de dépôt aléatoire avec relaxation. Nous obtenons ici une confirmation que l'équation ***EW***, construite sur la base d'arguments de symétrie, appartient bien à la même classe d'universalité que le modèle discret dont nous sommes partis.

Notons que pour d = 2 on obtient α = 0 et β = 0, ce qui correspond à des variations logarithmiques de h en fonction de t et L. Ces exposants sont négatifs à partir du moment où l'interface est à 3 dimensions, c'est-à-dire quand la croissance a lieu dans un espace à 4 dimensions. Ceci signifie que toute irrégularité introduite par le bruit est lissée très rapidement par la tension superficielle : l'interface est plate.

La caractéristique essentielle de l'équation ***EW*** est d'être linéaire, et donc invariante par inversion de la direction de croissance. Elle décrit bien les mécanismes proches de l'équilibre, mais elle est incapable de décrire des mécanismes fortement hors d'équilibre comme le dépôt balistique. Il faut pour cela inclure des termes non linéaires : Kardar, Parisi et Zhang [3] ont été les premiers à introduire une équation non linéaire qui porte leur nom (***KPZ***).

I.3.4 L'équation de Kardar – Parisi – Zhang

Nous souhaitons maintenant construire une équation qui obéisse aux mêmes symétries que l'équation ***EW*** excepté l'invariance par inversion de la direction de croissance. Il nous suffit d'inclure dans l'équation ***EW*** le terme de degré le plus bas qui est interdit par cette symétrie, soit le terme en $(\nabla h)^2$. On obtient ainsi l'équation ***KPZ*** :

$$\frac{\partial h(\boldsymbol{r},t)}{\partial \boldsymbol{t}} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(\boldsymbol{r},t) \qquad (27)$$

A. Construction de l'équation KPZ à partir d'arguments physiques

Nous souhaitons rendre compte, entre autres mécanismes, de la croissance balistique dans une description continue plus générale que le modèle sur réseau carré présenté ci-dessus : les atomes sont gelés dès qu'ils sont au contact de l'interface. Nous supposons que l'axe qui passe par les deux atomes en contact peut avoir une composante parallèle à l'interface (atome rouge sur la fig. 5) contrairement au mécanisme de dépôt aléatoire (fig. 7). Ce mécanisme microscopique entraîne une croissance *latérale* dont nous tentons de caractériser les effets dans cette nouvelle équation. Le mécanisme de croissance par dépôt balistique peut être transposé dans une description continue où un incrément δh de croissance à la *normale* à la direction moyenne de l'interface comporte deux composantes relatives à la *normale locale à l'interface*, l'une $F\delta t$ *parallèle à la normale locale,* et l'autre $|\nabla h| F\delta t$ latérale, perpendiculaire à la normale locale (fig. 9) .

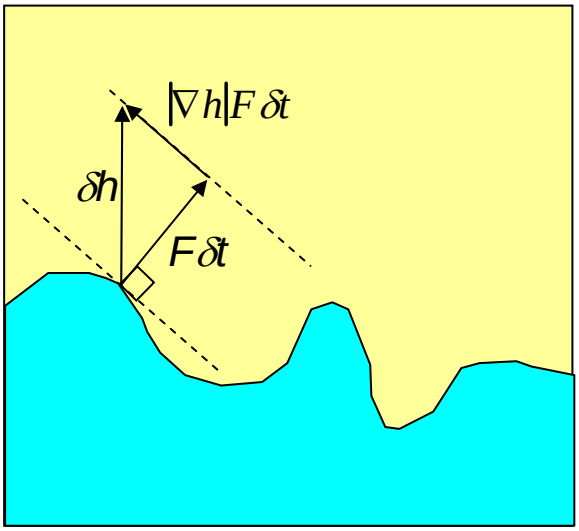


Fig. 9. Transposition dans une situation de croissance continue du mécanisme de croissance balistique : l'incrément de croissance comporte une composante normale ainsi qu'une composante parallèle à la normale locale de l'interface

On en tire l'expression de δh :

$$\delta h = F\delta t\left[1+(\nabla h)^2\right]^{1/2} \sim F\delta t\left[1+\frac{(\nabla h)^2}{2}\right] \qquad (29)$$

qui illustre que la croissance latérale peut être prise en compte par un terme du type $(\nabla h)^2$. Si $\lambda > 0$ dans l'équation de ***KPZ***, ce terme a pour effet de renforcer la pente locale de l'interface. Cet effet est à l'opposé de celui du ∇h qui lisse les irrégularités.

A.1 Les exposants KPZ à partir d'arguments d'échelle : une difficulté

Comme pour l'équation ***EW*** nous pouvons utiliser le fait que l'équation ***KPZ*** doit être invariante par changement d'échelle :

$$\frac{\partial h(\boldsymbol{r},t)}{\partial \boldsymbol{t}} = \nu b^{z-2}\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{\alpha+z-2}(\nabla h)^2 + b^{-\alpha+\frac{z-d}{2}}\eta(\boldsymbol{r},t) \qquad (30)$$

où les deux membres ont été divisés par $b^{\alpha z}$. Nous avons maintenant trois relations, pour déterminer deux exposants. Le terme non linéaire dominant sur le terme linéaire, une attitude consiste à négliger ce dernier, ce qui conduirait à $\alpha = \frac{2-d}{3}$ et $\beta = \frac{2-d}{4+d}$, résultat malheureusement erroné car l'on

ne doit pas négliger le terme linéaire ! La raison en est que l'on doit prendre en compte ici les variations couplées des coefficients ν, λ et D lors du changement d'échelle. Une approche de renormalisation permet de lever cette difficulté. En particulier elle montre que le terme non linéaire tel qu'il apparaît dans la relation 30), est réellement invariant par le changement d'échelle et que donc :

$$\alpha + z = 2 \qquad (31)$$

Cette relation reste valide quelle que soit la dimension.

A.2 KPZ à 1D

Une application du théorème fluctuation-dissipation permet de montrer que α = 1/2 à une dimension, c'est-à-dire que l'interface évolue au cours du temps comme une marche aléatoire non corrélée.
À une dimension, on obtient ainsi :

$$\alpha = 1/2 \quad \beta = 1/3 \quad \text{et} \quad z = 2/3 \qquad [\textbf{\textit{KPZ}}\ 1D]$$

Ce résultat, qui utilise la relation *0-30* établie par renormalisation, est en excellent accord avec les valeurs expérimentales mesurées pour le dépôt balistique à une dimension. Pour étudier le comportement en d'autres dimensions, une approche plus générale de renormalisation est nécessaire. À une dimension, la solution obtenue par renormalisation -le point fixe tel que λ soit non nul- nous intéresse. L'étude par linéarisation de son voisinage conduit aux valeurs exactes des exposants 1D que nous avons obtenues en utilisant le théorème fluctuation-dissipation.

A.3 KPZ à 2D et plus

Nous avons vu que 2 est la dimension d'interface critique de l'équation d'Edwards-Wilkinson. Dans le cas de ***KPZ***, seul un calcul de couplage fort, c'est à dire qui ne suppose pas λ petit, peut permettre d'évaluer les paramètres ν, λ et D du point fixe, et donc d'en déduire les exposants, à d = 2.
Lorsque d > 2, la renormalisation prévoit une transition de phase :

- si la partie non linéaire est faible dans l'équation, alors le système montre un comportement asymptotique identique à celui de l'équation ***EW***, c'est-à-dire une interface plate ;
- si la partie non linéaire est grande dans l'équation, l'effet du terme linéaire devient pertinent, mais le calcul de perturbation ne permet pas d'évaluer les exposants. Dans ce cas, l'équation de ***KPZ*** appartient à une nouvelle classe d'universalité.

Des expériences et des simulations numériques semblent rendre compte de cette transition

Comment se comportent les exposants « ***KPZ*** fort couplage » en fonction de la dimension ? Différentes conjectures ont été proposées pour rendre compte des valeurs d'exposants observées par simulation numérique dans le cas du dépôt balistique ou de ses variantes (modèle d'Eden, modèle « solide sur solide », …). À titre d'exemple, voici ci-dessous la conjecture sur les valeurs d'exposants proposée par Kim et Kosterlitz [6] pour un modèle discret « solide sur solide ». Ce modèle est une version du modèle de dépôt aléatoire modifiée en ce sens que l'on limite la *pente locale* de l'interface à une valeur maximale : choix d'un site au hasard, puis dépôt d'un atome à condition que le décalage de hauteur entre ce site et ses premiers voisins ne dépasse pas une certaine hauteur de N atomes. Kim et Kosterlitz proposent les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{2}{d+3} \qquad \beta = \frac{1}{d+2} \qquad z = 2\frac{d+2}{d+3} \qquad (32)$$

I.3.5 L'épitaxie par jets moléculaires - MBE

Voyons maintenant comment se comporte la croissance dans la situation d'*Epitaxie par jets moléculaires* (***MBE*** pour *Molecular Beam Epitaxy*). Dans ce cas, les atomes arrivent isolément, s'adsorbent, diffusent, s'agrègent dans des sites privilégiés, ou éventuellement désorbent. Nous allons découvrir que malgré sa complexité, ce mécanisme de croissance peut souvent être bien décrit par l'équation ***KPZ***.
De nombreux modèles discrets ont été proposés pour décrire cette méthode de croissance. L'analyse des symétries permet de proposer deux types d'équations continues, linéaires ou non linéaires que nous décrivons successivement. Il faut signaler un paradoxe de cette approche d'échelle des interfaces ***MBE*** : tandis que le praticien est intéressé par l'extrême planéité des interfaces, ce sont les interfaces rugueuses qui intéressent le physicien. En effet, le dépôt de molécules peu énergétiques, dans des conditions de flux faible et de température élevée du substrat, permet une relaxation quasi parfaite de l'interface. La plupart des expériences destinées à vérifier les théories d'échelle ont ainsi été effectuées dans des conditions sans intérêt pratique. L'approche d'échelle de la MBE a pourtant deux champs d'application pratique. Elle permet tout d'abord de guider la recherche des conditions d'une croissance *bidimensionnelle*, c'est-à-dire qui conduit à une interface plate. Ensuite, elle décrit bien la formation des agrégats bidimensionnels lors de la construction d'une couche atomique.
Par rapport aux cas précédents, il faut considérer ici deux nouveaux mécanismes : la *diffusion* des atomes sur l'interface par déplacement de site en site, et leur éventuelle *désorption* c'est à dire leur retour dans la phase gazeuse.

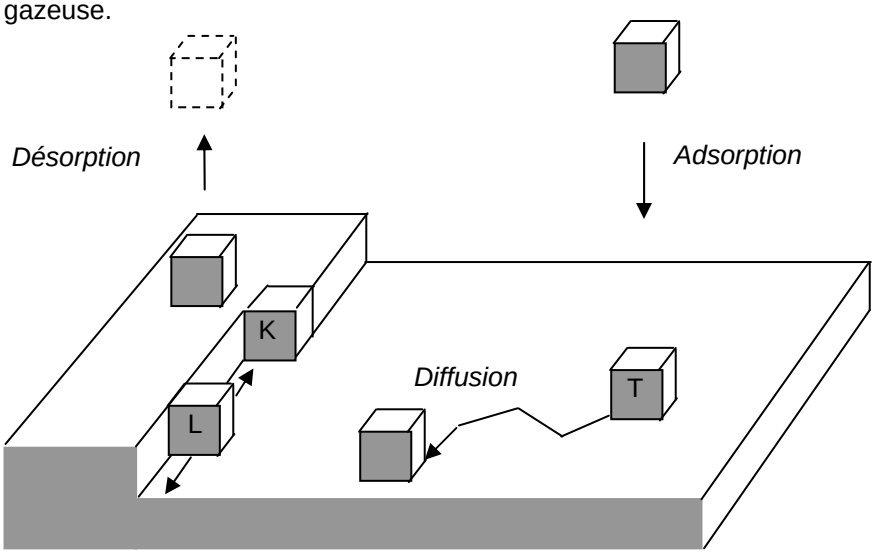


Fig. 10. Les mécanismes microscopiques qui interviennent dans l'épitaxie par jets moléculaires. Par rapport aux cas précédents, il intervient deux nouveaux mécanismes : la diffusion des atomes sur l'interface par déplacement de site en site, et leur éventuelle désorption c'est à dire leur retour dans la phase gazeuse. Dans le modèle ***TLK*** illustré ci-dessus, on distingue trois classes de sites : sites de terrasse (**T**) qui présentent une seule liaison avec le substrat, sites de lisière (**L**) qui présentent deux liaisons et sites de coin (**K** pour *kink*) qui présentent trois liaisons.

Par ailleurs, la mobilité des atomes peut ici dépendre de leur état de liaison. Dans le modèle classique TLK représenté sur la fig. 10, on supposera par exemple que seuls sont mobiles les atomes en site de *terrasse* (T) qui présentent une seule liaison, ou les atomes en site de *lisière* (L) qui présentent deux liaisons. Les atomes en site de *coin* (K pour *kink*) présentent trois liaisons et seront supposés immobiles. Contrairement à tous les modèles de croissance *numériques* que nous avons évoqués jusqu'à ce point, le modèle TLK est un modèle de croissance microscopique *réaliste* dont les caractéristiques physiques peuvent en principe être calculées si l'on connaît la nature des atomes et des liaisons. Les prévisions de ce modèle peuvent ainsi être confrontées à des mesures physiques.

Dans la suite, nous n'évoquons plus le cas de *molécules* : par souci de simplification nous emploierons le mot *atomes.* Ceci ne restreint pas la généralité de la situation s'il ne se produit pas de réaction chimique telles que des dissociations.

A. Équation MBE linéaire

Nous allons successivement aborder les deux nouveaux mécanismes dont nous devons tenir compte, la désorption puis la diffusion. Nous discuterons ensuite la pertinence des termes additionnels correspondants dans l'équation d'évolution de *h* que nous nous apprêtons à construire.

A.1 Le terme de désorption

Dans la description microscopique illustrée sur la fig. 10, l'énergie de liaison de l'atome détermine la probabilité de désorption. On suppose que la désorption peut être caractérisée par une énergie d'activation nE_1 , où *n* est le nombre de liaisons de l'atome adsorbé et E_1 l'énergie d'une liaison. Le terme correspondant dans l'équation d'évolution est ainsi de la forme :

$$\left.\frac{\partial h}{\partial t}\right|_{désorption} = -B\exp\left(-\frac{nE_1}{kT}\right) \qquad (33)$$

Dans une description continue de l'interface, on remplace le nombre de liaisons *n* par la courbure locale $\nabla^2 h$: si l'atome est dans un creux il se désorbera moins facilement que s'il est au sommet d'une pointe. Si l'énergie de liaison nE_1 est de l'ordre ou inférieure à kT , on peut linéariser l'exponentielle (on remarquera également que le nombre de liaisons *n*, et donc sa transposition $\nabla^2 h$, correspondent au signe près au potentiel chimique local) :

$$\exp(-\frac{nE_1}{kT}) \approx 1-\frac{nE_1}{kT} \approx 1-a\nabla^2 h \approx 1+b\mu(\mathbf{r},t) \qquad (34)$$

Au premier ordre, et à une constante près, le terme de désorption s'écrira :

$$\left.\frac{\partial h}{\partial t}\right|_{désorption} = B\nabla^2 h \qquad (35)$$

et se comportera comme le terme de relaxation dans l'équation *Edwards-Wilkinson*.

a. Le terme de diffusion

Pour évaluer le terme de diffusion nous utilisons l'expression générale de l'équation de diffusion lorsque le potentiel chimique n'est pas simplement lié à la quantité qui diffuse :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D_{diff}\nabla^2\mu \qquad (36)$$

En reportant la valeur de μ telle qu'elle est donnée par l' équation (34), on obtient la valeur du terme de diffusion :

$$\left.\frac{\partial h}{\partial t}\right|_{diffusion} = -K\nabla^4 h \qquad (37)$$

Si nous ajoutons le terme de bruit η et le flux *F* d'atomes incidents, nous obtenons une équation de croissance avec diffusion, mais sans terme de relaxation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta \qquad (38)$$

Cette équation étant linéaire nous pouvons la résoudre en exprimant son invariance d'échelle, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2. On obtient les expressions suivantes pour les exposants :

$$\alpha = \frac{4-d}{2} \qquad \beta = \frac{4-d}{8} \qquad z = 4 \qquad (39)$$

Il faut remarquer que la valeur de l'exposant de rugosité α est élevée. Des rugosités élevées impliquent une pente locale qui peut être élevée et cela semble contradictoire avec une équation linéaire comme point de départ, qui suppose des variations douces de *h*. En pratique, si la rugosité est importante on ne peut pas négliger les termes de relaxation et/ou de désorption.

I.3.5.1.1.b L'équation linéaire

En ajoutant à l'équation (38) le terme de relaxation nous obtenons une expression linéaire qui tient compte de tous les mécanismes présents dans l'épitaxie :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu\nabla^2 h - K\nabla^4 h + F + \eta \qquad (40)$$

Résumons la signification de chacun des termes :

$\nu\nabla^2 h$ correspond à la *relaxation* de l'équation *Edwards-Wilkinson*, ainsi qu'à la *désorption*. Ces deux mécanismes ont tendance à lisser l'interface dont la courbure est $\nabla^2 h$. Le paramètre ν est l'analogue d'une tension de surface ;

$-K\nabla^4 h$ traduit la *diffusion* des atomes à l'interface. Son ordre 4 provient pour une part du potentiel chimique local μ, également proportionnel à la courbure locale, et pour l'autre du mécanisme de diffusion proprement dit caractérisé par $-\nabla^2\mu$. Le paramètre *K* joue le rôle d'un coefficient de diffusion ;

F donne les échanges avec la phase gazeuse, il mesure le *flux incident* moins le *flux désorbé* moyen ;
η est le terme de bruit. Physiquement, celui-ci provient par exemple de l'adsorption et de la désorption stochastiques.

Lors d'un changement d'échelle de facteur *b* on obtient :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2}\nabla^2 h - K b^{z-4}\nabla^4 h + F + b^{(z-d-2\alpha)/2}\eta \qquad (41)$$

À partir des deux premiers termes, on peut définir une longueur L_{MBE} qui caractérise leur poids relatif :

$$L_{MBE} = \left(\frac{K}{\nu}\right)^{1/2} \qquad (42)$$

Le comportement de ces deux termes lors du changement d'échelle permet d'identifier deux régimes :

aux petites échelles ($b \to 0$), c'est-à-dire aux temps courts, le terme b^{z-4} domine :

Régime de diffusion pour $\xi(t) < L_{MBE}$: *comportement diffusif* (39)

aux grandes échelles ($b \to \infty$), c'est-à-dire aux temps longs, le terme b^{z-2} domine :

Régime de désorption pour $\xi(t) > L_{MBE}$: *comportement type* ***EW***

La règle étant de ne nous intéresser qu'aux comportements asymptotiques, nous devrions simplement ignorer le régime de diffusion et constater que le terme correspondant n'est pas pertinent.
Cette attitude, conforme au principe de départ, n'est cependant pas toujours en accord avec les situations pratiques : il faut comparer la longueur L_{MBE} de changement de régime avec la taille caractéristique *L* des systèmes réels considérés. Chacun des deux mécanismes en compétition – désorption et diffusion- est *thermiquement activé,* c'est à dire qu'il est contrôlé par des barrières énergétiques caractérisées par une énergie d'activation. La longueur caractéristique l'est ainsi également :

$$L_{MBE} \sim \exp\left(\frac{E_{des} - E_{diff}}{2kT}\right) \qquad (43)$$

Le sens de la dépendance thermique de cette longueur est lié à la différence entre les énergies d'activation caractéristiques E_{des} de la désorption et E_{diff} de la diffusion. Un raisonnement simple consistant à dire qu'il est par définition plus facile de franchir une barrière de diffusion qu'une barrière de désorption (dans le cas contraire les atomes désorberaient avant de pouvoir diffuser) permettrait de parier sur une différence positive, et donc sur une augmentation de L_{MBE} avec la température. Cependant pour comparer les flux correspondants, il faut prendre en compte la nature des sites pour les atomes qui dominent la désorption et la diffusion : ces sites ne sont pas nécessairement les mêmes.

B. L'équation MBE non linéaire

Nous connaissons déjà un terme non linéaire général qui est celui de l'équation ***KPZ***. Rappelons que ce terme rend compte du caractère irréversible du dépôt au sens où l'interface n'est pas invariante par échange des deux milieux.. Il peut décrire le caractère non linéaire des mécanismes de croissance impliqués dans la MBE, à l'exception de la diffusion. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la diffusion est le seul mécanisme nouveau dont il faut tenir compte pour la MBE, et il faut donc identifier les termes non linéaires associés.

B.1 Le terme de diffusion non linéaire

Les termes non linéaires susceptibles d'être pris en compte doivent respecter la conservation de la matière, ils doivent donc pouvoir être considérés comme la divergence d'un courant. À l'ordre 4 pour la différentielle de ces termes non linéaires, on peut identifier deux contributions possibles :

$$\nabla^2(\nabla h)^2 \qquad \text{et} \qquad \nabla(\nabla h)^3 \tag{44}$$

Les effets du premier terme ont été étudiés par différents auteurs, à la différence de ceux du second. En effet, aucune situation physique ne semble correspondre à ce dernier terme, pertinent aux temps courts. Nous allons donc prendre en compte le premier pour constituer l'équation non linéaire suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + \lambda_1 \nabla^2(\nabla h)^2 + F + \eta \tag{45}$$

Cette équation doit être résolue par la méthode de renormalisation dynamique tout comme l'équation ***KPZ*** au paragraphe I.3.4. On obtient un seul point fixe non trivial, qui conduit aux valeurs suivantes pour les exposants :

$$\alpha = \frac{4-d}{3} \qquad \beta = \frac{4-d}{8+d} \qquad z = \frac{8+d}{3} \tag{46}$$

Comparaison avec le régime diffusif linéaire

Dans la pratique l'interface a deux dimensions : $d = 2$. Le

Tableau 1.3.1 présente les valeurs des exposants du régime diffusif ($\xi(t) < L_{MBE}$), obtenus par le modèle linéaire et celui non linéaire.

Exposant	α	β	z
Equation MBE linéaire (régime diffusif)	1	¼	4
Equation MBE non linéaire (régime diffusif)	2/3	1/5	10/3

Tableau 1.3.1. Comparaison des exposants du régime diffusif tels qu'ils sont prévus par la théorie linéaire et la théorie non linéaire.

Les résultats de la théorie qui inclut le terme non linéaire sont plus convaincants que ceux de la théorie linéaire : l'exposant α est plus faible et la pente caractéristique de la rugosité qui en résulte est plus faible. La relation (45) décrit bien la réalité expérimentale d'une croissance MBE sans désorption. On peut en effet l'obtenir à partir des modèles discrets tels que le modèle TLK illustré sur la fig. 10. En conclusion, nous pouvons retenir que :

si la désorption domine ($\xi > L_{MBE}$), c'est l'équation ***EW*** qui décrit bien la MBE,
si la diffusion domine ($\xi < L_{MBE}$), c'est l'équation (45) qui décrit la croissance

I.3.6 ***La transition rugueuse***

Ce que l'on nomme couramment *transition rugueuse* a trait à la rugosité de la surface d'un solide tridimensionnel, à l'*équilibre*. Il s'agit ainsi d'une parenthèse importante dans ce chapitre consacré aux *mécanismes hors d'équilibre*. Le sujet est d'un grand intérêt pratique comme nous le verrons plus loin, mais sa description demande un traitement particulier en raison du caractère *bidimensionnel* de l'interface, et de la nature *discrète* de ses fluctuations. Le terme énergétique moteur de la croissance est lié à la *courbure* locale de la surface, linéaire en h : la combinaison d'un paramètre d'ordre à *variation continue* et de la nature discrète des fluctuations simulée par un *potentiel périodique*, conduit à une situation du type XY, où le paramètre d'ordre présente deux composantes. Plutôt qu'avec le modèle d'Ising, on peut établir une analogie avec le modèle de fusion bidimensionnelle décrite par Nelson et Halperin [7]. Cette situation a été résolue en détail par Kosterlitz et Thouless pour le modèle XY 2D. Les propriétés qui en résultent sont :

- une transition, la transition rugueuse, à la température T_R
- loin en dessous de cette température, l'interface est plate, tandis que la rugosité diverge au voisinage de T_R , indépendamment de la taille L du système, comme :

$$w(T \to T_R) \sim (T_R - T)^{-1/4} \tag{47}$$

- dans la région de température $T<T_R$, la longueur de corrélation $\xi(T<T_R)$ reste infinie. Cette particularité du modèle XY signifie qu'il reste *critique* tant que la température n'atteint pas la température de transition. Dans la situation XY 2D il n'existe jamais d'ordre à grande distance, à température finie : la transition fait basculer le système d'un état d'ordre à distance finie contenant peu de défauts, à un état totalement désordonné ;
- lorsque la température est très proche de la transition, la rugosité sature à une valeur constante qu'elle conserve au-delà de la température de transition. Le système retrouve alors le comportement logarithmique prévu par l'équation ***EW*** :

$$w(T > T_R) \sim Ln(L) \tag{48}$$

- dans cette région ($T \geq T_R$), la longueur de corrélation diverge de façon inhabituelle :

$$\xi(T > T_R) \sim \exp\left(\frac{B}{(T - T_R)^{1/2}}\right) \tag{49}$$

Ce comportement complexe est bien vérifié par les simulations numériques comme l'illustre la fig 11.

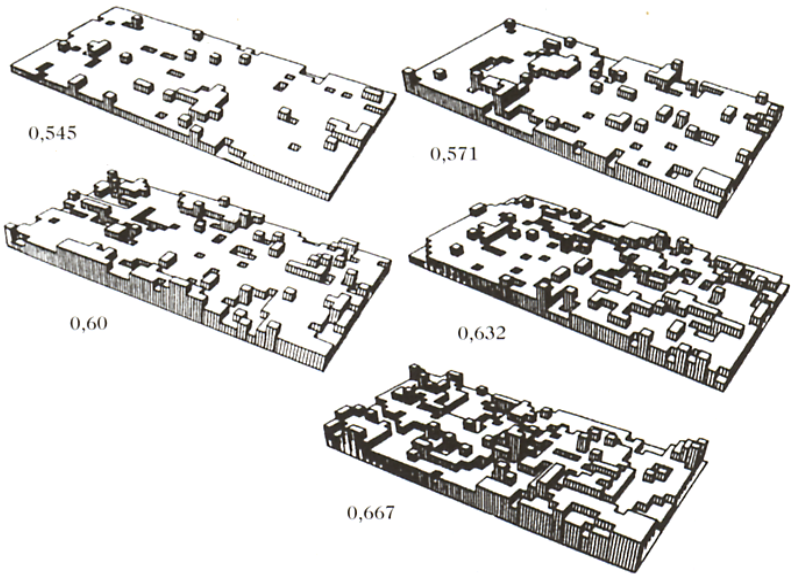


Fig. 11. *Évolution de la rugosité de surface en fonction de la température pour une simulation du type « solide sur solide » [8]. Les nombres représentent la température réduite à l'énergie de liaison caractéristique* J. *La transition (saturation de la rugosité) est attendue pour* T/J *=O,62 .*

Outre les simulations numériques, plusieurs résultats expérimentaux confirment bien l'existence de la transition rugueuse. L'expérience ne peut pas être pratiquée sur n'importe quel solide : pour de nombreux matériaux la température T_R est voisine de, ou supérieure à la température de fusion, ce qui interdit l'observation de la transition. Parmi les observations fiables [9], on peut citer le cas de l'indium (110) (T_R = 290 K), celui du plomb (110) (T_R = 415 K), et celui de l'argent (110) (T_R = 910 K). Les techniques utilisées sont diverses, mais elles utilisent le plus souvent la diffraction RHEED. On notera que les propriétés et notamment la température de transition dépendent de l'orientation de la face cristalline observée, les tensions superficielles associées n'ayant aucune raison d'être les mêmes pour des faces différentes.
Un autre système physique donne des informations fort intéressantes : des études détaillées ont été effectuées sur l'hélium 4 solide [10], qui présente une transition rugueuse à 1,28 K. Les expérimentateurs ont mesuré la vitesse de croissance du cristal autour de cette transition. Celle-ci est très faible en dessous de 1,2 K , augmente rapidement puis sature au-dessus de 1,3 K. Lorsque l'interface est plate ($T<T_R$), la seule façon pour les atomes incidents de se fixer irréversiblement est la *nucléation,* c'est à dire la formation d'un amas de taille minimale pour qu'il soit stable : ce processus est lent et rare. En revanche, lorsque l'interface est rugueuse, les atomes incidents trouvent facilement des sites d'adsorption où ils sont irréversiblement fixés (par exemple les sites de coin *K* de la fig. 10). La transition rugueuse entraîne ainsi des modifications profondes de la dynamique de l'interface que nous décrivons brièvement dans le paragraphe suivant.

A. La transition rugueuse hors d'équilibre

Maintenant que nous connaissons la pertinence – dans le cas *non* universel de cette transition- du terme de potentiel périodique qui simule la périodicité cristalline, nous pouvons l'inclure dans une équation d'évolution telle que ***KPZ*** :

$$\frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{t}} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 - \frac{2\pi V}{a}\sin\left(\frac{2\pi h}{a}\right) + F + \eta(\mathbf{r},t) \qquad (50)$$

L'analyse par renormalisation dynamique montre que le terme $(\nabla h)^2$, caractéristique de ***KPZ***, est pertinent. Cependant, en pratique, il ne change que très peu les prévisions obtenues en posant $\lambda = 0$. En se plaçant dans cette hypothèse, on peut étudier la vitesse de croissance et la caractériser par sa mobilité μ_{Interf} :

$$\mu_{Interf} = \frac{1}{F}\left\langle \frac{\partial h}{\partial t} \right\rangle \qquad (51)$$

L'analyse distingue alors deux régimes :

- *régime de dépôt : F fini.* Dans ce cas, la transition rugueuse est *gommée* par l'effet du dépôt, et l'on retrouve bien les régimes de croissance proposés précédemment (***EW*** par exemple pour la MBE aux grandes échelles de temps) ;
- *régime d'équilibre : F fini ou très faible.* Dans ce cas, la transition rugueuse existe :
  - à haute température ($T > T_R$), l'interface est rugueuse et sa mobilité élevée ;
  - à basse température ($T < T_R$), l'interface est plate et sa mobilité faible. C'est le régime de *croissance par nucléation bidimensionnelle* qui a été étudié en 1951 par Burton, Cabrera et Frank [11]. Le régime de nucléation, fortement non linéaire, a été décrit quantitativement par de nombreux auteurs [12] auxquels nous renvoyons le lecteur.

B. Les classes d'universalité de la croissance

Nous résumons dans ce paragraphe les résultats obtenus grâce aux équations continues qui décrivent des mécanismes de croissance. Les équations sont regroupées par classes d'universalité en fonction de leurs symétries. Pour plus de détails sur cette classification, nous renvoyons le lecteur au superbe ouvrage de Barabasi et Stanley [13].

La forme générique des équations de croissance contient deux termes :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G + \eta \qquad (52)$$

le terme *déterministe G* et le terme *stochastique* η. Ces deux termes présentent deux types de propriétés caractéristiques :

- linéarité (L) ou non linéarité (N) du terme déterministe *G*. Nous avons rencontré deux types de termes linéaires : le terme linéaire $\nabla^2 h$ de ***EW*** que nous notons (L2) et le terme linéaire $\nabla^4 h$ lié à la diffusion (L4). Nous avons également rencontré deux termes non linéaires : $(\nabla h)^2$ de ***KPZ***, noté (N2), et $\nabla^2\left[(\nabla h)^2\right]$ pour la diffusion, noté (N4) ;

- conservation (C) ou non conservation (D) du nombre d'atomes à l'interface pour chacun des deux termes *G* et η. Pour ce qui concerne *G,* seul le terme non linéaire de ***KPZ***, $(\nabla h)^2$, ne conserve pas le nombre d'atomes. Il n'existe donc pas de classe d'universalité du type LD pour une équation linéaire qui ne conserverait pas les atomes. Pour ce qui concerne le bruit, nous avons rencontré deux sources de bruit : le bruit η, lié au processus de dépôt atomique (D = non conservatif), et le bruit lié à la diffusion (C = conservatif), que nous notons η_d .

Equation	***d* = 1**			***d* = 2**			***d* = 3**		
	α	β	*z*	α	β	*z*	α	β	*z*
EW	1/2	1/4	2	0	0	2	-1/2	-1/4	2
KPZ	1/2	1/3	3/2	0,38	0,24	1,58	0,30	0,18	1,66
MBE 2 avec dépôt (N4CD)	1	1/3	3	2/3	1/5	10/3	1/3	1/11	11/3
MBE 3 sans dépôt (N4CC)	1/3	1/11	11/3	0	0	4	-1/2	-1/8	4

Tableau 1.2.2. Valeurs numériques des exposants pour d=1, 2 et 3 pour les principales équations.

Les valeurs des exposants que l'on en déduit, pour les équations que nous avons étudiées dans ce chapitre, sont réunies dans le ***Tableau 1.2.2***.

En conclusion, nous soulignons que le cas d'une interface bidimensionnelle est à la fois « la » situation la plus courante en pratique, et la situation la plus délicate théoriquement. Deux effets se combinent en effet pour rendre difficile la tâche des théoriciens : d'une part, *d*=2 est la dimension critique de l'équation de base *Edwards-Wilkinson*, et d'autre part la transition rugueuse intervient spécifiquement à deux dimensions, avec ses caractéristiques non universelles complexes. Cela conduit à une grande diversité de comportements possibles [13] comme le confirment les expériences et les simulations numériques. Lorsque l'interface présente une seule dimension, les exposants α et β ont une valeur importante, et l'interface est le plus souvent rugueuse. Si l'on se place par la pensée dans un espace à 4 dimensions, où l'interface est à 3 dimensions, les exposants sont petits ou négatifs, ce qui conduit à une interface plate. Nous espérons avoir convaincu le lecteur que notre espace à trois dimensions réserve la plus grande variété de mécanismes de croissance.

I.4 SIMULATIONS NUMERIQUES de CROISSANCE

I.4.1 Généralités

A. *Classification des simulations numériques*

La compréhension de la morphologie des films et de leurs propriétés demande l'intégration des informations à l'échelle atomique comme la diffusion des atomes sur les surfaces et les liaisons établies dans l'évolution de la croissance des films. La fig. 12 présente une large gamme d'échelles de temps et de longueurs qui commence avec la dynamique moléculaire quantique et classique qui permet une résolution temporelle de l'ordre de la période des vibrations atomiques alors que les temps typiques pour la croissance d'une couche atomique est de l'ordre 1 – 100 secondes.
Il en résulte que le problème central des simulations numériques liées à l'épitaxie est d'incorporer les informations atomiques dans des algorithmes de calcul pour des échelles mésoscopiques ou macroscopiques.

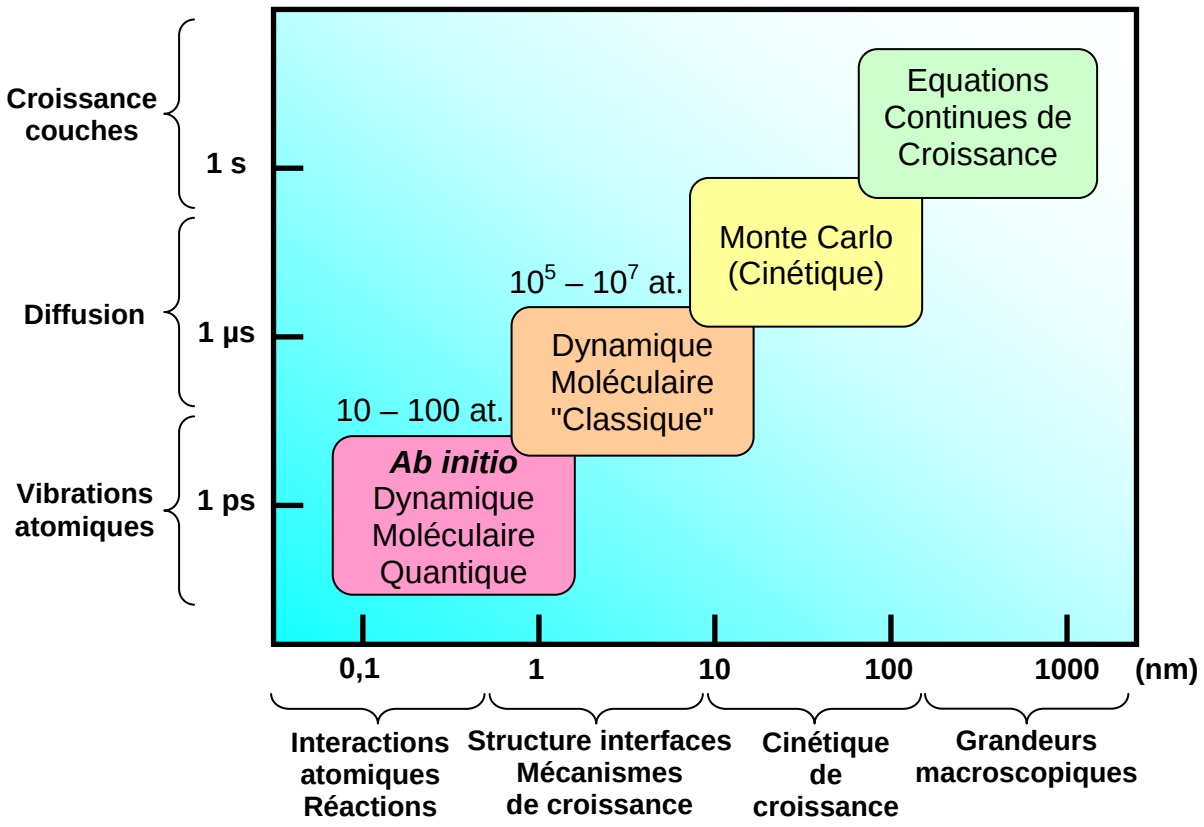


Fig. 12. Schéma des méthodes théoriques utilisées pour l'étude de la croissance avec les échelles de temps et de longueurs pour lesquelles elles sont applicables. A chaque échelle correspond des phénomènes spécifiques.

Les techniques de simulations présentées dans la figure sont :

- *ab initio* qui permet d'obtenir des informations détaillées pour des configurations atomiques précises par le calcul de l'énergie totale du système. Permet de décrire les barrières de potentiel et les parcours de diffusion de chaque type d'atome dans la configuration donnée ainsi que les conditions d'équilibre d'un *cluster* composé d'un nombre relativement réduit d'atomes : 10 – 100. Cette méthode utilise des Hamiltoniens où les coordonnées électroniques et nucléaires sont séparées. Le résultat de ces calculs du Hamiltonien est l'énergie potentielle du système en

fonction de la position des noyaux atomiques. Les minima locaux de l'énergie totale correspondent aux structures stables du système.

- *La dynamique moléculaire* utilise l'énergie totale en fonction des positions des atomes exprimée en thermes de potentiels et le mouvement des atomes est gouverné par des forces. L'évolution du système est déterminée par le choix des expressions des barrières de potentiel. En principe cette méthode est la plus appropriée pour décrire une croissance de couches minces. Ses inconvénients sont : le choix des potentiels utilisés dont les valeurs exacte sont difficiles à déterminer et l'unité de temps utilisée (proche de la période des oscillations atomiques) qui empêche de réaliser des simulations longues et sur des dimensions grandes. Ce type de simulations permet d'analyser des systèmes contenant 10^5 - 10^6 atomes sur quelques couches atomiques.
- *La méthode Monte Carlo* utilise les phénomènes à l'échelle atomique mais d'une manière implicite incorporés dans des moyennes sous la forme de paramètres cinétiques. Cette méthode doit être adaptée au type particulier de croissance à analyser et chaque processus physique impliqué doit être introduit "manuellement" dans la simulation. Elle permet de mesurer à une plus grande échelle les conséquences de l'utilisation d'un type précis de potentiel. L'unité de temps utilisée est réglable selon la taille et le nombre d'atomes impliqués.
- *Les modèles continus* utilisent les équations appartenant à la descriptions théorique faite par Burton, Cabrera et Frank et à tous les modèles qui lui ont suivi. Ces modèles ne contiennent aucun détail au niveau atomique, ni de la dynamique moléculaire or de la méthode Monte Carlo. Les modèles continus permettent d'étudier la croissance à un plus grande échelle et de faire la liaison avec les grandeurs thermodynamiques.

B. Les simulations – un outil simple de compréhension des expériences

Les simulations numériques de dépôt permettent de visualiser et ensuite de comprendre les mécanismes de base de l'épitaxie et de l'évolution de la croissance. L'avantage des simulations est de pouvoir suivre d'une manière interactive, la dynamique de la croissance ce qui permet une meilleure compréhension de l'influence des paramètres macroscopiques expérimentaux sur le comportement au niveau atomique.

Les avantages de cette démarche sont :

- il est possible de construire des modèles de simulation différents, certains simples, d'autres complexes, selon les modèles théoriques qui les inspirent.
- pendant l'exécution de ces simulations, les paramètres physiques (flux, température, etc.) peuvent être variés entre des limites très larges et qui en pratique sont pas atteintes. Toutes les combinaisons de valeurs sont possibles. Le pas utilisé pour changer les paramètres physiques simulés est variable selon les besoins.
- on peut refaire un certain nombre de fois la même simulation (les mêmes conditions physiques) pour obtenir des statistiques sur certains paramètres concernant la croissance des films : temps de germination, densité et taille moyenne des îlots, etc.

La limitation principale dans les simulations de croissance épitaxiale vient du nombre de calculs à effectuer, tenant compte que l'évolution du système est approximée comme un enchaînement de pas élémentaires (ou unité de temps) et à chaque pas les calculs sont effectués sur tout le système, atome par atome.

Le modèle de simulation choisi a été celui de la dynamique moléculaire où on étudie les phénomènes collectifs par des moyens statistiques. Simplifiant au maximum les calculs liés aux interactions entre les atomes, il est possible d'élargir l'ensemble d'atomes à 10^5 – 10^6 particules. Dans cette situation le comportement statistique devient prédominant, et ce type de simulation devient très utile à la compréhension de la dynamique du processus de croissance, malgré l'imperfection des calculs concernant les liaisons inter-atomiques

I.4.2 Modèle de simulation - gaz de réseau (2D)

A. Mécanismes de la croissance couche par couche atomique – cas idéal

Nous avons développé plusieurs modèles de simulations numériques qui reproduisent les régimes de croissance à un caractère 2D prédominant.

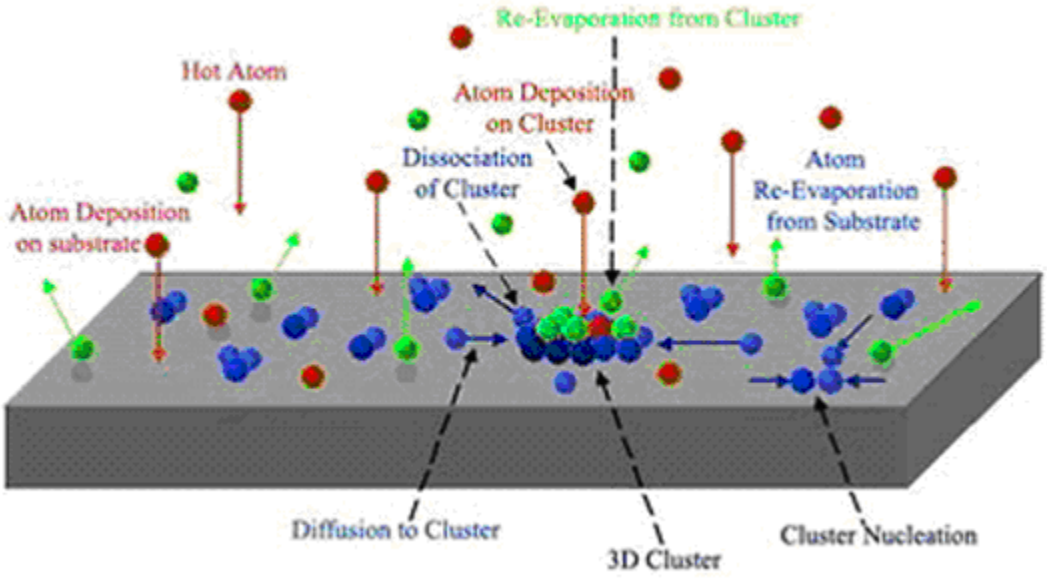


Fig. 13. Les phénomènes de base impliqués dans la croissance épitaxiale d'une couche atomique sur une surface plane parfaite – sans défauts et plane (représentation à l'échelle atomique).

Les processus physique fondamentaux pendant la croissance d'une couche atomique sont :

- *l'adsorption des atomes* composant le *flux incident* – dans la fig. 13 les atomes qui subissent ce processus sont rouges. Un atome adsorbé ne peut occuper que certaines positions sur la surface. On distingue deux situations dont les conséquences sont différentes :
  - l'adsorption par la surface du substrat ou de la couche atomique complète précédente. Les atomes concernés participent à la croissance 2D de la couche. C'est le processus d'adsorption dominant durant le dépôt de la première moitié de couche atomique.
  - l'adsorption par la couche atomique supérieure des îlots. Les atomes concernés participent à la croissance 3D de la couche, créant des aspérités. C'est le processus dominant durant le dépôt de la deuxième couche atomique.

  La croissance des amas est une compétition continue entre la croissance 2D, où les amas grandissent principalement en diamètre, et la croissance 3D où le diamètre et la hauteur grandissent en parallèle.
- *la diffusion des atomes adsorbés*. C'est le phénomène physique fondamental pour la germination des premiers *clusters* qui s'agrandiront par la suite pour compléter la couche atomique et également pour assurer une bonne qualité du film. La température est le paramètre qui gouverne la diffusion en surface.
  Les atomes qui diffusent forment un gaz 2D et les collisions entre les atomes libres sont à l'origine de la formation des premiers clusters. Les atomes arrêtent de diffuser dès qu'ils rencontrent d'autres atomes. Si les atomes sont déjà liés dans des *clusters*, les nouveaux arrivés augmentent la taille du cluster.
- *l'évaporation* ou *la désorption* sont le phénomène contraire à l'adsorption. Les atomes les plus soumis à ce processus sont les atomes qui sont peu liés : les atomes liés à la surface seulement et qui diffusent sur celle-ci, et les atomes se trouvant sur la lisière des îlots 2D et qui sont liés à leurs voisins et à la surface. Deux types de désorption sont possibles :
  - l'atome casse toutes ses liaisons qui l'immobilisent et quitte définitivement le film.
  - l'atome casse seulement les liaisons latérales, avec ses voisins, mais il reste lié à la surface se trouvant en dessous. Dans ce cas il recommence à diffuser sur cette surface.

B. Modèle développé

Chaque modèle doit pouvoir décrire les mécanismes de base qui mène à la croissance d'une couche :

- la diffusion 2D
- l'adsorption et la désorption des atomes.
- l'établissement et la rupture des liaisons entre les adatomes dans le plan de la couche.

Les hypothèses de base du modèle le plus simple sont :

1. La surface d'épitaxie est cristalline à symétrie carrée et dépourvue de tout défaut.
2. Les atomes déposés sont identiques et la cadence de leur arrivée définit le flux incident. Le flux est constant durant la simulation.
3. Seules les interactions au I-ère voisin sont prises en compte, ainsi que celles avec le substrat. Une liaison s'établit entre deux atomes dès qu'ils deviennent voisins.
   La probabilité de casser les liaisons dans le plan d'un atome est isotrope et a la valeur :

$$p = e^{-n\frac{W_o}{kT}} \tag{53}$$

   où n est le nombre de liaisons et W_o est l'énergie par liaison.

   Pour la liaison de l'atome avec le substrat la probabilité d'évaporation est :

$$p = e^{-\frac{W}{kT}} \tag{54}$$

4. La croissance dans la deuxième couche est interdite dans cette première description. Un atome qui tombe sur un site libre établi automatiquement une liaison avec le substrat et avec les voisins éventuels. Dans le cas où le site est occupé, il faudrait utiliser un modèle 3D en plusieures couches pour déterminer l'état final de l'atome adsorbé. Suite à la diffusion dans la duxième couche l'atome peut :
   - descendre dans le plan de la première couche adsorbée sur la surface du substrat
   - établir des liaisons latérales avec d'autres atomes arrivés dans la deuxième couche.
   - se désorber.

   On a dévéloppé deux modèles simplifiés :

   I. *Le modèle à <u>temps de séjour nul</u> en deuxième couche* où les atomes adsorbés sur des sites occupés sont désorbés immédiatement. Ces atomes ne contribuent pas à la croissance.

   II. *Le modèle à <u>temps de séjour infini</u> en deuxième couche* où les atomes ainsi adsorbés vont diffuser en deuxième couche jusqu'au bord des amas où ils sautent sur un site libre du substrat, contribuant ainsi à la croissance de la première couche.

   Un modèle simple plus proche de la réalité aurait été le cas du temps de séjour limité où les atomes diffusent un certain temps en deuxième couche avant de se désorber ou arriver à la lisière
5. Tant qu'un atome n'a pas des liaisons, il est libre de diffuser en surface. On considère qu'à la température de travail, la barrière de potentiel pour la diffusion est négligeable par rapport à celle d'une liaison entre deux voisins. Les sauts de ces atomes se passent dans le plan de la surface et sur 8 directions équiprobables. Les sauts sont unitaires et ils ont lieu que si les sites d'arrivée sont libres. Les atomes sans liaisons latérales forment un gaz 2D sur la surface du substrat. Dans le modèle proposé, le gaz 2D échange des atomes avec le volume extérieur par adsorption et désorption. L'échange a lieu, également, avec les amas, nourrissant en atomes leurs lisières ou recevant les atomes qui quittent les amas pour diffuser en surface.
6. Le système évolue librement.

Références

[1] Mantegna *et al*., *Phys.Rev. Lett*., **73**, (1994) 3169
S. Havlin *et al*., *Physica A*, **273**, (1999) 46

[2] S.F. Edwards et D.R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London A***, 381, (**1982) 17

[3] M.Kardar, G.Parisi et Y.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett*., **58**, (1986) 889

[4] P.C. Hohenberg et B.I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.,* **49**, (1977) 435
D.Forster, D. Nelson et M. Stephen, *Phys. Rev. A,* **16**, (1977) 732

[5] K. Moser, D.E. Wolf et J. Kertész, *Physica A***, 178**, (1991) 215

[6] J.M. Kim et J.M. Kosterlitz, *Phys.Rev. Lett*., **62**, (1989) 2289

[7] D.R.Nelson et B.L. Halperin *Phys Rev. B* **19**, (1979) 2457

[8] J.D. Weeks et G.H. Gilmer, *Adv. Chem. Phys*., **40**, (1979) 157

[9] J. Lapujoulade, *Surf. Sci. Rep*., **20**, (1994) 19

[10] F. Gallet, S. Balibar et E. Rolley, *J. Physique***, 48**, (1987) 369.

[11] W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank, *Phil Trans. R. Soc.*, **243A**, (1951) 299.

[12] P. Nozières et F. Gallet, *J. Physique***, 48**, (1994) 1232.

[13] A.L. Barabasi et H.E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, (1995).

[14] KERN R., LE LAY G. et MÉ TOIS J.J., *Current Topics in Materials Science* Vol 3, ed. E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam, (1979), p. 139

[15] VENABLES J.A., SPILLER G.D.T. et HANBÜCKEN M., *Rep. Prog. Phys*. **47**, (1984) 399.

[16] ZHANG Z. et LAGALLY M., (éditeurs), *Morphological Organization In Epitaxial Growth and Removal*, Series on Directions in Condensed Matter Physics, Vol. 14, World Scientific (1998).

[17] TINJOD F., ROBIN I.-C., ANDRÉ R., KHENG K., et MARIETTE H., *Journal of Alloys and Compounds*, (2003).

[18] VILLAIN J. et PIMPINELLI A., *Physique de la croissance cristalline*, Collection Aléa-Saclay, Eyrolles (1995).

[19] HERRING C., *J. Appl. Phys*. **21**, (1950) 437

[20] MULLINS W. W., *J. Appl. Phys*. **28**, (1957) 333

[21] D. SANDER et H. IBACH, *Surface free energy and surface stress*, Springer-Verlag, Berlin, (2002).

[22] Landolt-Börnstein, *Physics of Covered Solid Surfaces,* ed. H. P. Bonzel, Springer-Verlag, Berlin, (2002).

II. METHODES

II.1	**CROISSANCE**	37
	Techniques d'épitaxie des couches minces	37
II.1.1	Le réacteur d'épitaxie par jets moléculaires (MBE)	39
II.1.1.A	Le système de pompage	39
II.1.1.B	L'enceinte de croissance et les systèmes extérieurs	41
II.1.2	Conditions de croissance	46
II.1.2.A	Généralités	46
II.1.2.B	Paramètres expérimentaux	54
	Références	59
II.2	**ANALYSE et CONTROLE de la CROISSANCE**	61
II.2.1	La diffraction d'électrons rapides (RHEED) - principe et théorie	61
II.2.1.A	Introduction	61
II.2.1.B	Eléments de la théorie générale de la diffraction et du RHEED	66
II.2.1.C	La diffraction RHEED en situation réelle	74
II.2.2	Utilisation du RHEED	77
II.2.2.A	Régime statique – Diagramme RHEED	77
II.2.2.B	Régime dynamique – Oscillations d'intensité du RHEED	78
	Références	83
II.3	**La CARACTERISATION *EX-SITU***	84
II.3.1	La Microscopie à Force Atomique (*AFM*)	84
II.3.1.A	Principe	84
II.3.1.B	Imagerie AFM	85
II.3.1.C	Présentation générale des principaux modes de l'AFM	86
II.3.2	Caractérisations structurales	87
II.3.2.A	Diffraction de Rayons X en géométrie de *Bragg-Brentano* (θ-2θ)	87
II.3.2.B	Diffraction de Rayons X quatre cercles	87
II.3.3	Analyse de la composition chimique	89
II.3.3.A	Introduction	89
II.3.3.B	Principe de la rétrodiffusion Rutherford (RBS)	89
II.3.4	Microscopie électronique à très haute résolution (*HRTEM*)	92
II.3.5	Caractérisations physiques	93
	Références	96

II.1 CROISSANCE

Techniques d'épitaxie des couches minces

Toutes les techniques d'élaboration de matériaux en couches minces ou microstructures (quelques angströms à plusieurs centaines de nanomètres) reposent sur la notion fondamentale de croissance épitaxiale. Epitaxier un matériau sur un autre, c'est réaliser la croissance cristalline d'un matériau sur l'autre. Ceci est possible si les matériaux en présence, différents par la chimie, sont très proches par la géométrie : même type de réseau cristallin, même taille de la cellule élémentaire.

La coévaporation

Dans cette technique, les éléments à déposer sont placés dans des creusets. Les atomes ou les agrégats d'atomes de chaque élément sont ensuite évaporés soit par effet Joule (chauffage des creusets à l'aide de résistances), soit par bombardement électronique (évaporation des éléments à l'aide de canons à électrons). Le contrôle de la quantité de matière déposée sur le substrat est déterminé soit par la puissance des canons à électrons soit par les températures des creusets. Les flux des éléments sont mesurés à l'aide d'une balance à quartz située à proximité du substrat. Cette méthode assez simple et peu coûteuse permet de réaliser des films supraconducteurs 2212 épais (plusieurs milliers d'angströms) dont les propriétés supraconductrices sont assez bonnes : $T_{c\ off}$ = 85°K et $J_{c\ ab}$ (4,2 K) = 10^5 A/cm^2 [17].

La pulvérisation

La pulvérisation par faisceaux d'ions
Le matériau cible, qui présente le plus souvent la même stœchiométrie que le film à réaliser, est soumis à un bombardement d'ions énergétiques produits par une source auxiliaire qui lui arrachent un ou un ensemble d'atomes, qui se redéposent sur le substrat.

La pulvérisation cathodique réactive.
Les ions servant à la pulvérisation (le gaz le plus souvent utilisé est l'argon) sont générés par un plasma induit par une décharge électrique créée entre la cible et le substrat[18]. La cible est polarisée négativement (cathode) soit en continu (pulvérisation DC) soit en alternatif (pulvérisation AC ou RF) par rapport au substrat (anode). On peut également appliquer un champ magnétique pour augmenter l'efficacité de ionisation du gaz. On parle alors de pulvérisation DC ou AC - magnétron. Ces différentes variantes ont rapidement permis l'obtention de couches minces supraconductrices in situ (sans traitement thermique après dépôt) de bonne qualité. On peut citer les travaux de P. Wagner et al. [19], [20] qui ont réalisé des films de 2212 par pulvérisation DC. Ces films, dont l'épaisseur est comprise entre 2000 Å et 4000 Å, $T_{c\ off} \approx 80$°K. Beaucoup d'autres équipes utilisent la pulvérisation AC magnétron. T. Hatano, K. Nakamura et al. [21] ont réussi à synthétiser des films 2223 ($T_{c\ on}$ = 64 K) et des super-réseaux 2234/2212 [22] ou 2245/2201 [23]. Une autre équipe japonaise [24] a obtenu de meilleurs résultats en mesurant $T_{c\ off}$ = 102,5 K dans un film 2223 de 740 Å d'épaisseur. Pour les phases 2201 et 2212, les résultats les plus reproductibles ont été obtenus par le groupe de H. Raffy [25], [26]. Les films 2212 synthétisés, d'épaisseur 1500 Å, possèdent $T_{c\ off}$ = 80 K. Les films 2201 sont quant à eux supraconducteurs ($T_{c\ off}$ = 18 K), métalliques ou semi-conducteurs en fonction du degré d'oxydation. Des super-réseaux 2212/2201 ont aussi été élaborés et ont permis de nombreuses études physiques [27], [28].

Les méthodes CVD et MOCVD

Ces deux techniques sont basées sur le procédé de dépôt chimique en phase vapeur. Les éléments à déposer issus de sources volatiles réagissent chimiquement avec un autre gaz présent dans l'enceinte afin de libérer l'élément désiré à la surface du substrat. Pour les phases 22(n-1)n, les sources utilisées sont par exemple $BiCl_3$, SrI_2, CaI_2, $CuBr_2$ dans le cas de la CVD et $Bi(C_6H_5)_3$, $Sr(DPM)_2$, $Ca(DPM)_2$ et $Cu(DPM)_2$ dans le cas de la MOCVD. Les vitesses de dépôt sont élevées (plusieurs microns par heure). K. Endo et al. ont synthétisé avec succès des films 2223 d'épaisseur comprise entre 240 Å et 960 Å [29], [30]. La température critique de résistance nulle augmente avec l'épaisseur et atteint 97 K dans les films les plus épais [31], [32] et [33].

L'ablation laser

La technique de dépôt par ablation laser est basée sur la présence d'un faisceau laser pulsé qui est focalisé sur la cible à évaporer. La cible dont la composition chimique est déterminée au préalable est localement vaporisée : un plasma est alors formé et les particules qui le constituent viennent se condenser sur le substrat. La vitesse de dépôt atteint plusieurs microns par heure. Les résultats obtenus sont assez différents d'une équipe à l'autre. G. Poullain et al. [34] ont réussi à synthétiser des films 2212 de 2000 Å et $T_{c\ off} \approx 80$ K. L'équipe de J. Perrière [35], [36] a elle obtenu des températures critiques plus faibles ($T_{c\ off} = 50$ K pour un film 2212 d'épaisseur 1000 Å) en raison de nombreux problèmes d'intercroissance entre les phases 2201, 2212 et 2223.

Toutes les techniques décrites ci-dessus reposent sur le principe d'un dépôt simultané des éléments qui vont constituer la couche mince. Les composés BiSrCaCuO sont spontanément formés bloc par bloc, chaque bloc correspondant à une séquence ou demi-cellule élémentaire 22(n-1)n. Une autre méthode de croissance consiste à déposer séquentiellement les éléments. La structure cristalline est alors réalisée couche atomique par couche atomique. Les cuprates de par leur structure lamellaire apparaissent très adaptés à ce type de croissance. La principale technique basée sur cette méthode est la technique de l'épitaxie par jets moléculaires, technique utilisée dans ce mémoire.
La méthode de l'ablation laser peut également être modifiée pour réaliser une telle croissance. C'est l'épitaxie par jets moléculaires en ablation laser pulsée développée par T. Kawai et al. [37], [38] et [39]. Il faut remarquer cependant que les espèces étant fortement activées dans ce cas (quelques dizaines d'électronvolts), les conditions de croissance sont très différentes de celles de l'épitaxie par jets moléculaires.

l'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE)

La technique de l'épitaxie par jets moléculaires ou *Molecular Beam Epitaxy* en anglais (MBE) a été développée initialement pour la croissance des semi-conducteurs. Il s'agit d'une technologie basse pression ($P < 10^{-3}$ Torr) basée sur l'évaporation des constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen.

Pour les techniques présentées précédemment la croissance s'effectue spontanément cellule cristalline par cellule cristalline lors d'un dépôt continu, ce qui en principe est favorable à de vitesse de croissance relativement élevées. La différence de cette technique par rapport aux autres est que la cellule de base du film est construite couche par couche atomique séquentiellement ce qui offre les possibilités suivantes :

- modifications de la stoechiométrie de la cellule favorisant certaines substitutions cationiques.
- le dopage contrôlé par l'introduction d'impuretés à différents niveaux dans la cellule cristalline.
- la création de nouvelles phases ou de phases métastables qui ne peuvent pas être obtenues par les techniques qui favorise la croissance cellule par cellule cristalline.
- le dépôt de films constitués de super-réseaux par l'empilement répétitif de cellules cristallines différentes.

Le dépôt séquentiel des éléments est assuré par le contrôle individuel des caches disposés devant chaque cellule qui sont successivement ouverts et fermés. L'avantage principal de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation in situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED. Cette technique d'analyse de surface nécessite une pression relativement basse ($P < 10^{-3}$ Torr), condition qui n'est pas réalisée dans les méthodes de croissance telles que la pulvérisation, la CVD ou la MOCVD.

Les équipes qui utilisent la technologie MBE actuellement sont cependant peu nombreuses car les propriétés de transport (T_c, J_c) des SHTC synthétisés par cette technique se sont avérées moins bonnes que celles obtenues par d'autres méthodes (MOCVD ou pulvérisation) souvent plus simples et moins coûteuses. Les principaux résultats sur les composés BiSrCaCuO synthétisés par MBE sont rappelés maintenant. M. Nakao et al. [40] ont réussi à réaliser des phases 22(n-1)n d'environ 1000 Å d'épaisseur avec n variant de 1 à 5 ainsi que des super-réseaux 2212/2201. Leurs films présentent les températures critiques suivantes : $T_{c\ off} = 60$ K pour 2212, $T_{c\ off} = 70$ K pour 2223, $T_{c\ off} = 65$ K pour la phase 2234 et $T_{c\ off} = 40$ K pour la phase 2245. De meilleurs résultats ont été obtenus par I. Bozovic, J. N. Eckstein et al. sur des films d'épaisseur comprise entre 300 Å et 1000 Å [3]. Les températures critiques mesurées sont : Tc off = 20 K pour la phase 2201, Tc off = 90 K pour la phase 2212 [41], [42] et Tc off= 86 K pour la phase 2223 [2]. La synthèse de la phase 2278 (Tc off $\approx$ 60 K) et de structures artificielles (super-réseaux, jonctions Josephson) ont également été réalisées avec succès [27].

II.1.1 Le réacteur d'épitaxie par jets moléculaires (MBE)

Nous utilisons un système d'épitaxie Riber EVA 32, dédié traditionnellement à la croissance du silicium et des couches métalliques et adapté à la croissance des films de BiSrCaCuO.
Cet équipement possède deux chambres :

- la chambre d'introduction qui sert de sas entre l'enceinte et l'extérieur.
- la chambre de dépôt ou l'enceinte où est effectuée la synthèse des couches céramiques. Elle comporte (fig. II.1.1) :
  - le manipulateur qui met l'échantillon en position de dépôt et qui le chauffe à la température nécessaire par un four électrique placé derrière le porte-échantillon (PE).
  - les sources de Bi, Sr et Ca montées sur une bride. Ces sources sont des cellules Knudsen qui chauffent des creusets céramiques remplis avec les éléments à évaporer.
  - un système de caches montés sur la même bride. Chaque cache est actionné par un moteur pas à pas et commandé individuellement pour le contrôle du dépôt de chaque élément. Un cache général permet de couper les flux des trois sources simultanément.
  - un creuset de cuivre et un canon à électrons pour l'évaporation du Cu par bombardement électronique. Ce système est monté sur une bride spéciale qui comporte aussi un système de refroidissement à eau courante du creuset et du canon.
  - une cellule à plasma continu (OPS) produisant de l'oxygène atomique.
  - le canon à électrons du RHEED et un écran fluorescent monté sur le coté diamétralement opposé au canon. Le filament du canon est protégé par un pompage différentiel.
  - le système de pompage de la machine qui comporte plusieurs pompes de différents types auquel il faut ajouter la jauge de mesure de la pression dans la chambre de dépôt.

L'utilisation d'oxygène atomique produit par la source à plasma et le choix du canon électronique pour évaporer le cuivre par constituent un réacteur d'épitaxie qui fonctionne dans des conditions très particulières. C'est cette configuration qui a permis de synthétiser les composés de type phase infinie, de type échelles de spin, et BiSrCaCuO nanostructurés dans des conditions de croissance spécifiques qui seront décrites et discutées dans les chapitres IV.4 et V.
Il faut noter que le remplacement de l'évaporation du canon cuivre par une cellule de Knudsen ne nous a absolument pas permis d'obtenir le même type de croissance. Une des contraintes de ces croissances est de fonctionner avec un flux de cuivre incident le plus élevé possible sans déclenche une croissance tridimensionnelle. Lors de l'utilisation de la cellule de Knudsen, le régime de croissance 3D apparait pour un flux deux fois plus faible. Une explication possible est que l'évaporation du cuivre par canon (sous pression d'oxygène élevée d'environ 10^{-4} Torr) s'accompagne d'une oxydation : l'espèce déposée dans ce cas serait déja pré-oxydée, et permettrait des croissances de cuprates plus efficaces.

A. Le système de pompage

A.1 Calcul du vide nécessaire

Pour le vide, deux paramètres importants sont le libre parcours moyen λ et la concentration de gaz ***n***. D'après la théorie cinétique des gaz idéals, nous avons une formule: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$ (1)

Ici, ***d*** est la diamètre de molécule, ***n*** est la concentration moléculaire du gaz . Cette concentration dépend de la pression ***P*** et la température ***T*** : $n = \frac{P}{kT}$ (2)

où ***k*** est la constante Boltzmann. Si les unités de température, de pression et de longueur sont Kelvin, torr et centimètre, cette relation devient: $\lambda = 4{,}1 \cdot 10^{-14} \frac{T}{Pd^2} \quad (cm)$ (3)

Pour les molécules d'azote qui sont à la température ambiante, nous avons: $\lambda \approx \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P} \quad (cm)$

Pour la MBE il est important que les atomes des espèces à déposer ne subissent pas des collisions sur le chemin vers la surface du substrat et donc λ de chaque espèce doit être supérieur à la distance source - échantillon. Introduisant une distance de 25 cm pour λ dans (4) on obtient une pression *P* = 2 10^{-4} Torr pendant le dépôt donc avec la source d'oxygène en fonctionnement.

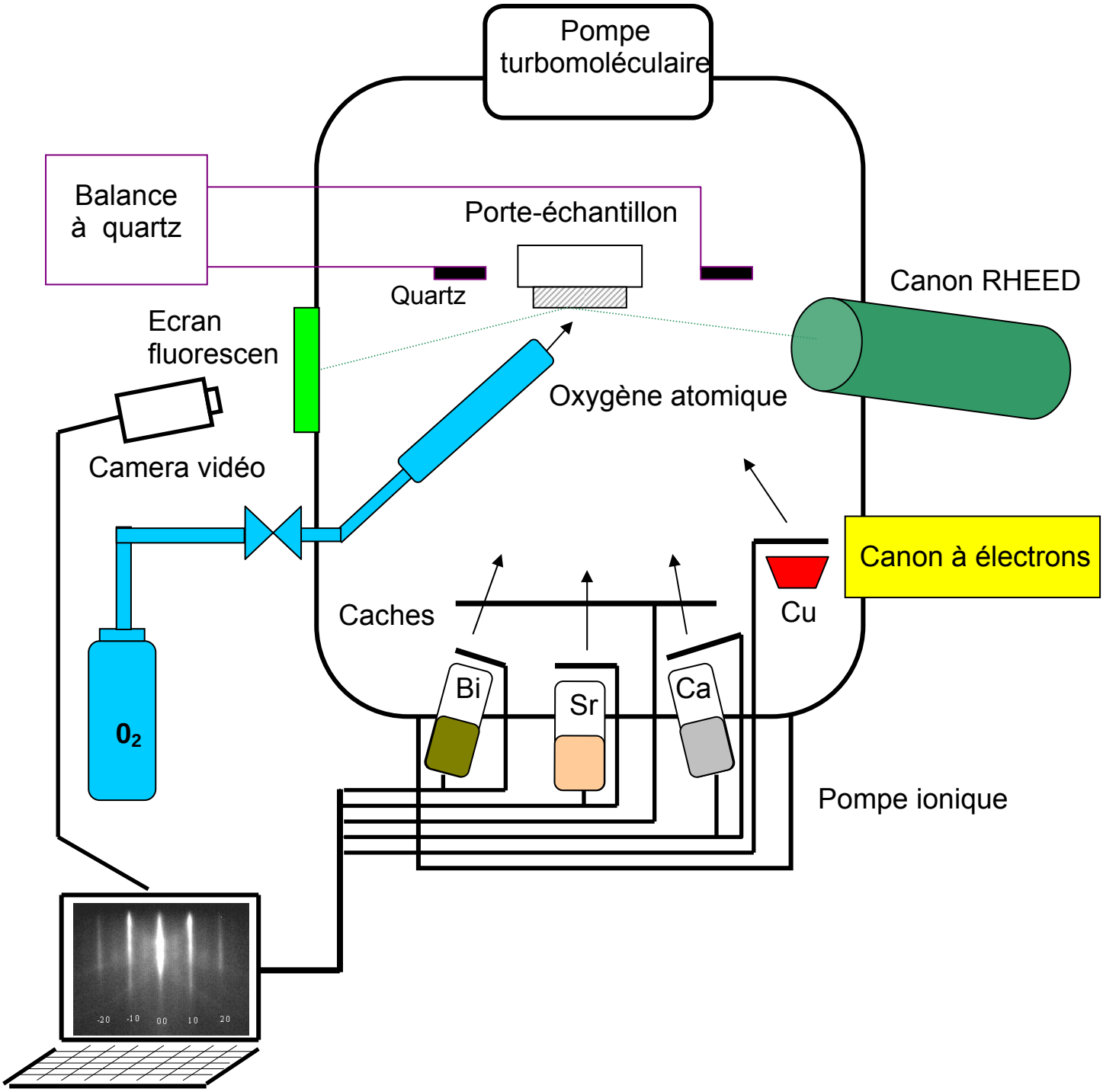


Fig. 1 : Schéma de principe de la chambre de dépôt.

A.2 La chambre de dépôt

Cette chambre est munie de deux système de pompage :

- un pompage pour la durée du dépôt et également pour le dégazage des substrats et l'étuvage de la chambre quand il faut assurer des débits élevés. Il est constitué d'une pompe turbo-moléculaire de 750 ls^{-1}. En dehors des dépôts et des dégazages ce pompage permet d'obtenir une pression de 10^{-8} Torr
- un pompage pour les périodes ou le bâti est en attente, entre deux dépôts consécutifs. Il est constitué d'une pompe ionique (400 ls^{-1}) et un sublimateur de Ti.

Les pompages offrent une excellente propreté de la chambre de dépôt. La pression est mesurée par une jauge Bayard Alpert qui se trouve en bas de la chambre. Par ailleurs, des panneaux cryogéniques placés autour de la bride de sources et le long des parois de la chambre permettent améliorer le vide

d'un ordre de grandeur. Ils sont utiles surtout pendant la période de dépôt. La chambre d'introduction et celle de dépôt sont très propres du point de vue du vide.
Durant le dépôt la pression globale est maintenue inférieure à $1,5x10^{-4}$ torr. La condition de régime moléculaire est donc bien remplie.

A.3 La chambre d'introduction

Entre deux ouvertures de la porte du sas la chambre d'introduction est pompée par une pompe ionique. La pression dans cette chambre est maintenue à 10^{-8} torr. Le vide est limité par les ouvertures fréquentes. Un système de pompage turbo-moléculaire relié à cette chambre permet d'atteindre la gamme de pression où la pompe ionique peut être maintenue.

B. L'enceinte de croissance et les systèmes extérieurs

B.1 Le manipulateur

Le manipulateur joue deux rôles majeurs pour la croissance : permet de positionner l'échantillon dans la position optimale de dépôt et d'amener le substrat à la température de dépôt.
Pour accomplir son rôle de positionnement le manipulateur est pourvu d'un système mécanique à 5 degrés de liberté :

- une rotation de 270° dans le plan vertical qui permet d'amener le PE de la position de transfert dans la position de dépôt et l'inverse (pour introduire ou sortir le substrat). Dans cette position l'échantillon se trouve exposé aux flux des sources, au flux d'oxygène et à l'incidence nécessaire pour l'obtention du diagramme RHEED. La même rotation permet de positionner le PE pendant le dégazage des sources ou du substrat sans que la surface de celui-ci soit polué.
- une rotation de 360° en azimut pour orienter un des axes cristallins du substrat parallèlement au faisceau d'électrons de RHEED. Le même degré de liberté permet une rotation à une vitesse de quelques tours par secondes pendant le dépôt afin d'améliorer l'homogénéité du film.
- trois degré de liberté de translation suivant les axes X, Y et Z (limités à 15 – 20 mm) pour des ajustements de position autant pendant la croissance que pendant le transfert.

B.2 Le four

Le manipulateur comporte un four à filament de platine permettant de chauffer l'échantillon à 800°C sous une atmosphère d'oxygène. Le chauffage du PE est uniforme si la température de substrat est inférieure à 750°C. Un thermocouple se trouvant derrière le PE mesure la température du substrat mais la mesure est imprécise (elle n'est pas reproductible).
La température du substrat est un paramètre très important pour déposer un film supraconducteur. Elle joue un rôle très sensible pour la qualité de cristallisation et sa mesure et un contrôle précis sont indispensables.
Il est possible de mesurer les températures par des méthodes optiques utilisant un pyromètre qui mesure l'intensité de la lumière émise par la surface du substrat en IR ou visible qui est proportionnelle à sa température. On ne peut pas, dans la configuration de notre montage, mesurer en permanence la température à l'aide d'un pyromètre (à cause de la différence de position pour le dépôt et la mesure). Aussi nous utilisons le pyromètre pour faire un étalonnage de la température en fonction de la tension ***V*** appliquée au filament de platine. Pendant le dépôt, la valeur de ***V*** permet de connaître la température [43].
En effet, la température du substrat dépend de la puissance du four $P_i = VxI$, où ***I*** est le courant passant dans le filament. Lorsque le système comportant le four et le PE sont en équilibre thermique, la puissance fournie P_i est égale à la puissance dissipée P_O, on a: $P_i = P_O$.
Dans le vide, la puissance P_O comporte deux parties: la puissance dissipée par conduction P_{OC}

$$P_{oc} = \frac{T - T_a}{R_t} \tag{5}$$

et la puissance dissipée par radiation P_{Or}

$$P_{or} \sim \sigma(T^4 - T_a^4) \tag{6}$$

Ici, ***T*** et T_a correspondent à la température du substrat et celle de l'ambiance respectivement, R_t est la résistance thermique du système (K/W). Donc on a:

$$P_i = V \cdot I = \frac{V^2}{R} = a(T - T_a) + b(T^4 - T_a^4) \qquad (7)$$

R est la résistance du four à la température ***T***, ***a*** et ***b*** sont deux constantes. Une équation similaire :

$$\frac{V^2}{T - T_a} = A + B\frac{(T^4 - T_a^4)}{T - T_a} \qquad (8)$$

Nous avons utilisé deux types de pyromètres infra-rouge et visible pour étalonner la température du substrat. L'utilisation de deux longueurs d'onde bien différentes permet de mesurer l'émissivité de la surface, et donc d'obtenir des valeurs fiables de température. La fig. 2 présente la relation entre la température et V selon les relations (7) et (8) respectivement. Pour notre système, les constantes sont : A = 9,46x10^{-2} et B = 1,56x10^{-10} .

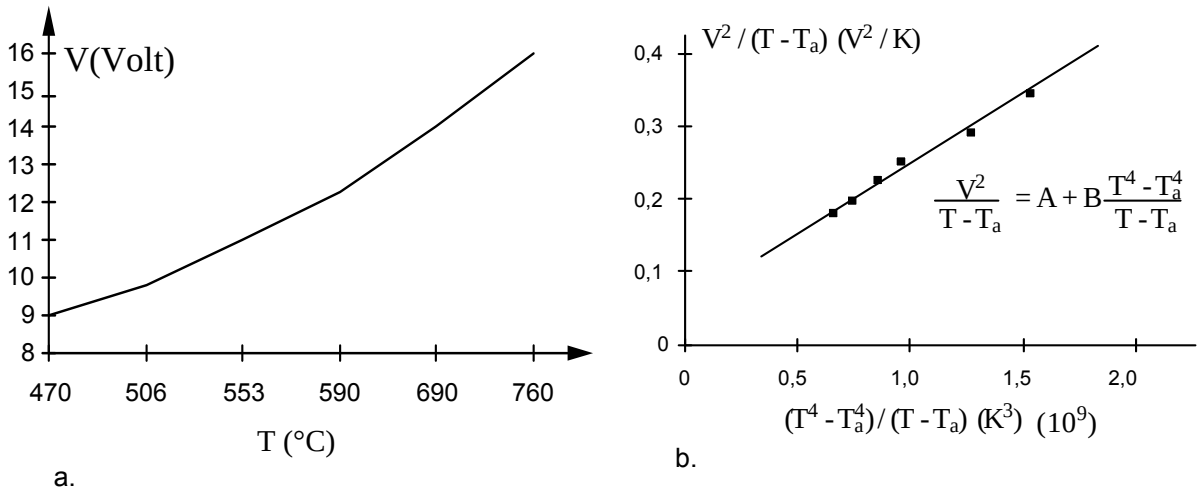


Fig. 2 : La tension V en fonction de la température T : a) une courbe V-T. b) une relation linière

La puissance du four est fournie par une alimentation de courant continu 0-30 V et 0-20 A.

B.3 Le porte-échantillon

Pendant la période de manipulation, surtout pendant le dégazage, il est nécessaire de chauffer le substrat à haute température, par exemple 800 °C sous vide. Il est important de choisir le matériau du PE du point vue de sa stabilité chimique. Nous utilisons un porte-échantillon en alliage Haynes un inox spécial qui est un alliage de Fe(3%), Cr(22%), Ni(56%), W(14%) et Co(5%), très stable lorsqu'il est chauffé à haute température sous oxygène.
Le molybdène n'est pas du tout stable sous oxygène : à une température supérieure à 600 °C il s'oxyde facilement et l'oxyde résulté est très volatil (la pression de vapeur atteind 1 torr à 734°C).

B.4 Les cellules de Knudsen (Bi, Sr et Ca)

La bride des sources comporte trois cellules à effusion Knudsen creusets en nitrure de bore chargés des matériaux: bismuth, strontium, et calcium. Chaque creuset est chauffé par un filament et la température de la source est contrôlée avec une précision de 1°C par des régulateurs de température ***Eurotherm 820***. Ces régulateurs sont commandés par un ordinateur (chap. II.3.1.2 et II.3.3).

Les flux générés sont contrôlés par des caches qui peuvent être ouverts ou fermés par un moteur pas à pas contrôlé par ordinateur. La quantité déposée peut ainsi être réglée par la durée d'ouverture du cache ainsi que par le flux de la source.
Les moteurs pas à pas sont commandés par le contrôleur de caches ***Riber IC-12***. Son pilotage par un ordinateur apporte une importante amélioration autant au niveau de la facilité de commande des jets moléculaires qu'au niveau de la précision et de la reproductibilité (chap. II.3.1.2 et II.3.2).

B.5 Le bombardement électronique pour évaporer le cuivre

Le bombardement électronique est réalisé par le faisceau d'un canon à électrons de 10 kV et à un courant d'émission de 0,2 – 0,8 A. Le matériau est chauffé dans la zone d'impact du faisceau et des atomes isolés ou des clusters d'atomes sont arrachés et envoyés dans toutes les directions. La valeur du flux évaporé dépend de l'intensité du faisceau envoyé par le canon, la haute tension étant un paramètre de fonctionnement maintenu constant.
Le canon est très sensible à la pression environnante : pour des pressions supérieures à 10^{-5} Torr des décharges parasites (ayant à l'origine la très haute tension) sont signalées. Ces décharges ont plusieurs effets :

- la métallisation des céramiques isolantes, ce qui par la suite augmente la probabilité des ces décharges.
- une augmentation brusque de la puissance de sortie de l'alimentation du canon peut déclancher les sécurités qui arrêtent le système dans le meilleur des cas, ou peut engendrer des oscillations dangereuse pour le système canon-alimentation.
- ces décharges sont accompagnées à l'extérieur du bâti de parasites électriques surtout dans le circuit des masses ce qui peut perturber le fonctionnement d'autre appareils se trouvant dans le voisinage voir aller jusqu'à la destruction des plus sensibles. Des précautions spéciales doivent être prises pour assurer le bon fonctionnement du reste du matériel électronique.

L'alimentation ***Temescal CV-6S*** est contrôlable à distance par un signal analogique, ce qui permet de construire une boucle de contrôle du flux du Cu utilisant un PC (chap. II.3.1.2 et II.3.4).

B.6 La source d'oxygène atomique

Pour oxyder le film, nous utilisons un système de plasma continu (OPS) qui produit de l' oxygène atomique. Voir le schéma du plasma (fig. 3).
La cellule de plasma comporte deux parties: l'une est en verre (près de la bride), et l'autre est en quartz (la tête) qui peut supporter une température beaucoup plus haute que le verre ordinaire. Le système ***BARATRON*** mesure et contrôle la pression de l'oxygène introduit dans la cellule de plasma. Une tension continue V_{OPS} est appliquée entre deux électrodes en platine. Une résistance nécessaire pour stabiliser le courant de décharge est montée entre la cathode et l'alimentation. Une tension de polarisation V_P est utilisée pour régler le potentiel de la cellule de plasma par rapport à celui de l'échantillon.

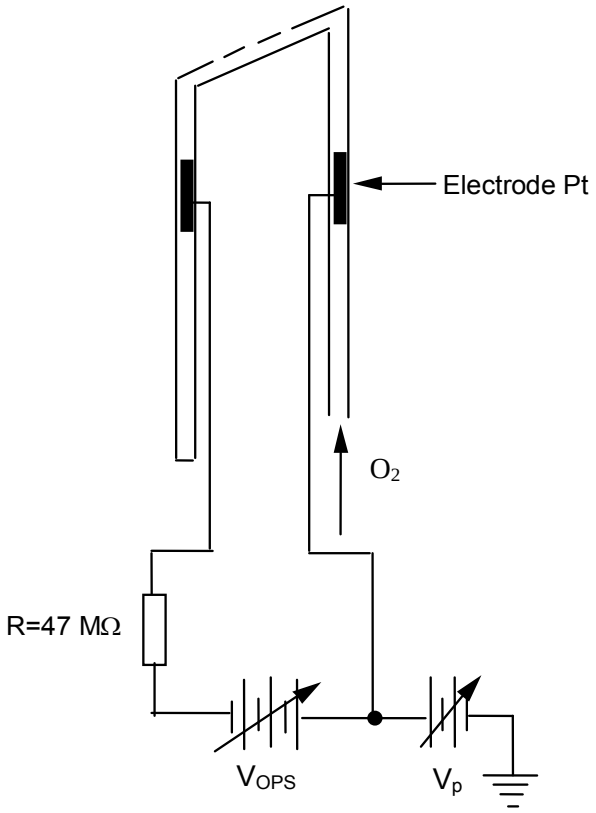


Fig. 3 : Le schéma de la source d'oxygène atomique OPS

La tête de la cellule comporte trois trous de forme conique de diamètres différents : 0,4 ; 0,5 ; 0,6 mm. En position de dépôt le trou de petit diamètre est situé le plus près de la surface du PE afin d'assurer un flux uniforme en direction longitudinale. La distance entre deux trous voisins est de 7 mm. La distance entre la cellule de plasma et le porte-échantillon (d_{OPS}) peut être réglée. Lors de la décharge, les molécules d'oxygène gazeux se dissocient en atomes d'oxygène:

$$e + O_2 \rightarrow O + O + e$$

A part les atomes et les molécules d'oxygène, des ions positifs et négatifs, et des molécules excitées [44] sont présents dans la décharge. Le rapport de la quantité de particules actives sur celle de molécules d'oxygène [O]/[O_2] est supérieur à 10% [45], et bien sûr il est proportionnel au courant de décharge [46]. Mais ce courant est limité [47] par l'effet de chauffage sur les électrodes en platine. Cette source d'oxygène atomique a une efficacité d'environ 10%, c'est à dire qu'elle fournit un mélange contenant 90% de O_2 et 10 % de O.

a. La puissance appliquée

Figure fig. 4 présente la puissance du plasma en fonction de la pression dans la cellule de plasma, le courant de décharge étant fixé à 21 mA .La tension entre les deux électrodes dépend de la pression dans la cellule de plasma. Nous mettons typiquement la pression à 0.5 – 1.5 torr, la tension étant fixée à 1300 Volts environ, donc la puissance de plasma est de 27 watts.

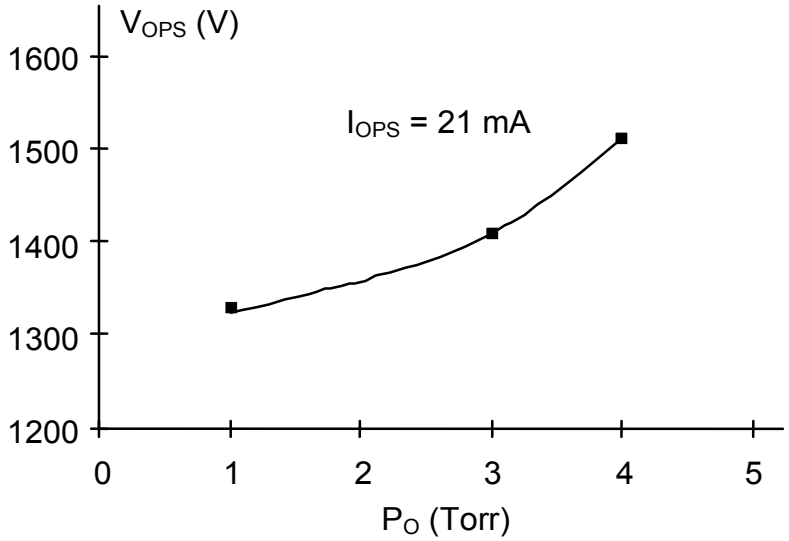


Fig. 4 : La puissance en fonction de la pression d'oxygène.

La tension de plasma dépend également de la pureté de l'oxygène introduit dans la cellule. Si l'oxygène n'est pas propre à cause d'une fuite, ou de l'azote (l'air) qui restait avant, pour une même pression dans la cellule de plasma , la tension est plus haute. (par exemple, $V_{P(O) = 1\ torr}$ = 1200 volts, mais $V_{P(O+N) = 1\ torr}$ = 1300 Volts. De plus, s'il y a de l'azote dans la cellule de plasma, la couleur du plasma change. Lorsque il est propre, le plasma se présente sous forme d'un nuage blanc, tandis que s'il est contaminé, la couleur varie du rose clair au rose foncé suivant la pureté de l'oxygène.

b. Les conditions de polarisation

Lorsque la pression d'oxygène dépasse 1,8 torr, si la tête de la cellule de plasma est assez proche du PE, un plasma peut être déclenché entre la tête de la cellule de plasma et l'échantillon. Nous utilisons cette décharge pour préparer la surface des substrats.

Ce plasma entre le substrat et la cellule peut servir à nettoyer le substrat par l'effet du bombardement ionique. En ce cas là, le potentiel de la cathode est inférieur à -1400 volts. Pendant le processus de dépôt, pour éviter l'effet de pulvérisation par des ions sortant du plasma de la cellule et éviter de déclencher un plasma dans l'espace entre le substrat et la cellule, il faut mettre une tension de polarisation pour que la tête de la cellule soit à la masse, ou que son potentiel soit très proche de la masse.

En mesurant le courant qui passe de la cellule au substrat en changeant la tension de polarisation, nous pouvons observer une tension correcte [46]. Dans notre cas, nous utilisons une tension de polarisation de 250 – 300 V.

c. Le flux d'oxygène atomique et sa réactivité

La pression globale est inférieure d'un facteur environ 100 à la pression locale au voisinage du substrat pour une distance de 8 à 10 mm entre celui-ci et la sortie de la cellule de plasma [47]. Lorsque la pression d'oxygène globale est stable, il y a un équilibre entre le flux d'oxygène introduit dans la chambre de dépôt et la vitesse de pompage de la pompe:

$$\frac{dN}{dt} = nV_{pompage} = \frac{P}{kT}V_{pompage} \qquad (9)$$

où ***dN/dt*** est le nombre de molécules pompées par la pompe pendant une seconde, ***P*** est la pression globale dans la chambre de dépôt, ***n*** est la densité d'oxygène correspondant à cette pression ***P***, ***V*** est la vitesse de pompage. Si la pression d'oxygène dans la cellule de plasma est de 1 torr, la pression d'oxygène globale dans la chambre de dépôt est de 10^{-4} torr. Pour notre système de pompage, nous obtenons un flux d'oxygène total $\sim$ 10^{18} s^{-1}, et le flux d'oxygène atomique est supérieur à 10^{17} s^{-1}.
Sur un substrat de taille 5x10 mm^2 se trouvant en face de ces trous, le flux d'oxydant est très uniforme si la distance entre le substrat et la cellule de plasma dépasse 10 mm. Nous pouvons estimer simplement que le flux d'oxygène sur le substrat est inversement proportionnel au carré de la distance entre le substrat et la cellule de plasma. Si la pression d'oxygène dans la cellule et le flux total sont ***P*** et ***F*** respectivement, on a:

$$F_S \sim F_0 / d_{OPS} \sim P_C / d_{OPS} \qquad (10)$$

La croissance de films de CuO est une méthode idéale pour tester la performance de la source d'oxygène [48] - [51]. Par des dépôts de cuivre sous différentes conditions, nous avons observé que si le rapport du flux d'oxygène atomique sur celui de cuivre est de 10, avec une température de substrat de 450 °C, le cuivre peut être oxydé en CuO [52]. Si la vitesse de cuivre est inférieure à 0,1 Å/s correspondant un flux environ 6x10^{13} cm^{-2} s^{-1} un flux d'oxygène atomique 10^{16} cm^{-2} s^{-1} sur le substrat est assez fort pour oxyder le cuivre.

B.7 Le canon de RHEED, le pompage différentiel

Un canon d'électrons est utilisé pour contrôler l'état de surface du substrat et la croissance du dépôt. L'énergie du faisceau d'électron peut atteindre 35 KeV. Le faisceau peut être focalisé et placé sur un point du substrat ou du film avec un diamètre d'environ 0,2 mm. L'angle d'incidence peut être réglé électriquement entre 0 et 3 degrés. Nous avons monté un pompage différentiel du canon pour pouvoir utiliser le RHEED pendant le processus de dépôt sans oxyder excessivement le filament. Ce pompage différentiel permet d'abaisser la pression au niveau du filament du canon d'au moins deux ordres de grandeurs.

B.8 Les têtes à quartz

Dans la chambre de dépôt sont montées deux têtes à quartz pour la mesure des flux.
Une tête est destinée au calibrage des flux de Bi, Sr et Ca. Elle placée dans l'axe commun de ces sources et pratiquement au même endroit que l'échantillon afin d'assurer la sensibilité de mesure la plus élevée. Cette tête est munie d'un cache pneumatique, afin de la protéger des dépôts métalliques pendant la croissance et éviter un vieillissement accéléré du cristal de quartz.
La deuxième tête est placé à un endroit où elle peut mesurer correctement le flux de Cu. Cette tête est destinée à une mesure continue durant tout le dépôt.
Les deux têtes sont branchées en alternance au contrôleur à quartz

II.1.2 Conditions de croissance

A. Généralités

A.1 Le substrat

Le choix du matériau du substrat utilisé pur l'épitaxie d'un cristal par hétéro-épitaxie doit répondre aux exigences suivantes :

- faible désaccord des paramètres de maille entre les deux matériaux pour diminuer les contraintes mécaniques. Ce désaccord s'exprime par la relation :

$$D = \left| \frac{a_s - a_f}{a_s + a_f} \right| \qquad (1)$$

où $\mathbf{a_s}$ et $\mathbf{a_f}$ sont respectivement les paramètres de maille du substrat et du film épitaxié.
Le désaccord peut déterminer l'orientation du film épitaxié sur le substrat et la qualité de croissance. Lorsque le désaccord est petit, il est possible de garder un seul état d'épitaxie et le film est monocristallin. Si la différence de maille dépasse un certain seuil (env. 10%), le film déposé présente plusieurs états d'épitaxie, et il est impossible de faire croître un monocristal unique sur le substrat. Donc un substrat dont le paramètre de maille est le plus proche possible de celui du cristal déposé est nécessaire surtout lorsque l'on veut déposer un film très mince ou ultra mince, car ce sont les premières couches qui sont les plus difficiles à croître. Pour les composés au bismuth ainsi que pour les composés d'yttrium, et de thallium, le paramètre $\mathbf{a_f}$ n'est pas exactement égal au paramètre $\mathbf{b_f}$, donc une petite différence entre les paramètres $\mathbf{a_s}$ et $\mathbf{b_s}$ du substrat joue probablement un rôle important pour déterminer l'orientation cristalline dans le plan $\mathbf{a_f}$, $\mathbf{b_f}$ par des nucléations préférentielles en début de croissance [1]. Les constantes cristallines des premières couches du film sont en général différentes des constantes des monocristaux obtenus par d'autres méthodes, sous l'influence de la proximité du substrat. Les différences diminuent dans les couches plus éloignées du substrat. Il faut en général une épaisseur de quelques cellules cristallines pour que ces différences disparaissent. Dans le cas des films de Bi sur $SrTiO_3$ cette épaisseur est $\geq 3\mathbf{c}$.

- l'orientation du plan de la surface du substrat par rapport aux axes cristallins doit assurer une densité de marches optimale. Si le plan de cette surface coïncide avec un plan cristallin principal la densité de marches est théoriquement nulle. Dans certains cas la présence des marches d'une densité et orientation contrôlée aide à la croissance de films monocristallins. Ainsi un substrat de $SrTiO_3$ désorienté de 4° peut limiter le maclage d'une couche mince de BiSrCaCuO [2].

- absence de défauts cristallins (macles, dislocation étendues) afin d'obtenir un film de bonne qualité cristalline. Ces défauts se propagent dans le film sur une épaisseur de l'ordre de plusieurs cellules cristallines et donc pour les films minces ou ulta-minces ils constituent de défauts majeurs. Pour les films supraconducteurs la continuité du film ou de certains plans atomiques du film est indispensable pour assurer les bonnes propriétés de transport électrique.

- la qualité de la surface (planéité) joue un rôle déterminant sur la germination et donc sur la qualité du film. La rugosité est donnée par l'usinage du substrat et elle ne doit pas dépasser la moitié de la hauteur de la cellule cristalline du film déposé (1-2 nm). Dans le cas contraire la première couche cristalline déposée présente une densité de défauts élevée et l'évolution ultérieure de la croissance du film est affectée par leur présence.

- constantes de dilatation thermique proches pour le substrat et le film et suivant des variations semblables en température afin d'éviter l'apparition de tensions mécaniques supplémentaires menant à une dégradation de la couche pendant les traitements thermiques.

- faible réactivité chimique de manière à limiter, lors de la croissance, la diffusion d'éléments à l'interface du film et du substrat. Les impuretés provenant du substrat peuvent détruire les propriétés supraconductrices du film. Pour éviter ce type de contamination il est préférable d'utiliser des substrats qui ont dans leur composition un ou plusieurs des éléments chimiques contenus dans le film. Dans le cas contraire si le substrat n'est pas chimiquement inerte il faut déposer une couche

Pour les applications à très haute fréquence la constante diélectrique détermine la perte d'énergie :

$$\varepsilon = \varepsilon_R(1+\tan(\delta)) \qquad (2)$$

Une constante diélectrique élevée limite les applications microélectroniques à haute fréquence.

Pour calculer le désaccord de maille entre les films supraconducteurs de BSCCO et le substrat il faut utiliser soit les constantes **a** et **b** de chaque phase si le substrat présente des constantes qui dépassent 5 Å soit **a** / $\sqrt{2}$ et **b** / $\sqrt{2}$ si les constante ont des valeurs proches de 4 Å :

	a / $\sqrt{2}$ (Å)	**b** / $\sqrt{2}$ (Å)
Bi-2201	3,791	3,797
Bi-2212	3,810	3,810
Bi-2223	3,817	3,828

Le tableau ci-dessous donne les principales caractéristiques des substrats le plus fréquemment utilisés pour la croissance des films BiSrCaCuO :

Substrat + Orient.	**Réseau Cristallin + *Structure***	**Param. (Å)**	**α ($10^{-6}K^{-1}$)**	**ε/ε₀**	**tan(δ)**	**D (%)**		
						2201	**2212**	**2223**
$SrTiO_3$ (100)	Cubique *Pérovskite*	a= 3,905	9	> 300	$2\ 10^{-2}$	2,92	2,5	2,25
MgO (100)	Cubique *Pérovskite*	a= 4,212	13	13.6	$1\ 10^{-2}$	10	9,5	9,38
$LaAlO_3$ (100)	Rhombohédriq. *Pérovskite*	a= 3,788 α= 90° 4'	10	16	$6\ 10^{-4}$	0,3	0,6	0,77
$NdGaO_3$ (100)	Orthorhombique *Pérovskite*	a= 3,830 b= 3,888	9 - 10	26	$3\ 10^{-4}$	1	0,5	0,34
$LaGaO_3$	Orthorhombique *Pérovskite*	a=5,519 b=5,494 c=7,77	10,6	25	$2\ 10^{-4}$	2,6	2,3	1,9
$BaTiO_3$	Tétragonal *Pérovskite*	a=3,99 c=4,03	13	>20000		4,8	4,5	4,1
YSZ	Cubique *Fluorite*	a=5,16	10	27		4,1	4,4	4,8
Al_2O_3	Trigonal	a=5,154 α= 55° 6'	6,2	9-12	$<10^{-4}$	4,2	4,5	4,9
Si	Cubique *Diamant*	a=5,43	2,6	12		1,9	0,7	0,2

Tableau 1 Caractéristiques des substrats utilisés pour la croissance des films BiSrCaCuO.

Aucun substrat ne répond simultanément à toutes les qualités requises :

- les substrats $LaAlO_3$ et $NdGaO_3$ présentent de très faibles désaccords de paramètre de maille mais les problèmes de diffusion sont fréquents et altèrent beaucoup les propriétés supraconductrices des films.
- les substrats de Si et Al_2O_3 présentent les mêmes problèmes de diffusion d'impuretés vers le film qui altère les propriétés supraconductrices des films.
- le substrat $SrTiO_3$ possède une constante diélectrique élevée (ε_r = 300 à 300°K et $\varepsilon_r \approx$ 2500 à 77°K) qui interdit toute mesure et toute application dans le domaine des hyperfréquences. Dans la même situation se trouve $BaTiO_3$ dont la constante diélectrique est encore plus grande.

A.2 Les conditions de croissance

La croissance des films minces par MBE nécessite l'ajustement de très nombreux paramètres : température du substrat, flux d'oxygène, flux des sources (Bi, Sr, Ca et Cu), durée d'ouverture des caches, durées des pauses entre les couches atomiques, traitement thermique de refroidissement, etc. L'obtention de couches épitaxiées de bonne qualité demande une optimisation de tous ces paramètres en fonction du diagramme de phase des éléments chimiques qui composent le film et des mécanismes de croissance favorables à une croissance couche par couche atomique. La valeur de chaque paramètre doit être établie en fonction des valeurs des autres.

a. Température du substrat

La température du substrat est un paramètre qui joue un rôle déterminant sur la croissance du film. Une variation importante de la température du substrat modifie considérablement les coefficients de collage des éléments, la qualité de la cristallisation de la couche et le mode de croissance du film.
Pour que l'épitaxie séquentielle soit purement bidimensionnelle (2D) il faut que :

- la température de dépôt doit être suffisamment élevée pour permettre une diffusion superficielle rapide et une bonne cristallisation des espèces déposées. La diffusion rapide permet aux atomes situés à la surface du film d'occuper les sites qui leur correspondent dans le réseau cristallin avant que la couche suivante se complète et les immobilise. Si la diffusion en surface n'est pas suffisante les atomes n'occuperont pas ces sites et le film sera mal cristallisé, voire amorphe.
- la température de dépôt ne doit pas dépasser un certain seuil. Un température trop grande engendre une croissance et une diffusion 3D. La croissance 3D favorise généralement d'autres phases que celles souhaitées ou crée une rugosité de la surface. La diffusion 3D mène à des substitutions cationiques qui détériorent les qualités en transport du film.

Ces situations sont présentées dans la Fig. 1. Le diagramme de diffraction RHEED est un outil indispensable pour mesurer en TR l'effet de la température sur la croissance du film. Chaque type de croissance engendre un RHEED spécifique (paragraphes II.2.1. et II.2.2.) : pour un film amorphe il est flou et il peut présenter les cercles Debye – Scherrer ; pour la croissance 3D des points sont présents sur le diagramme RHEED.

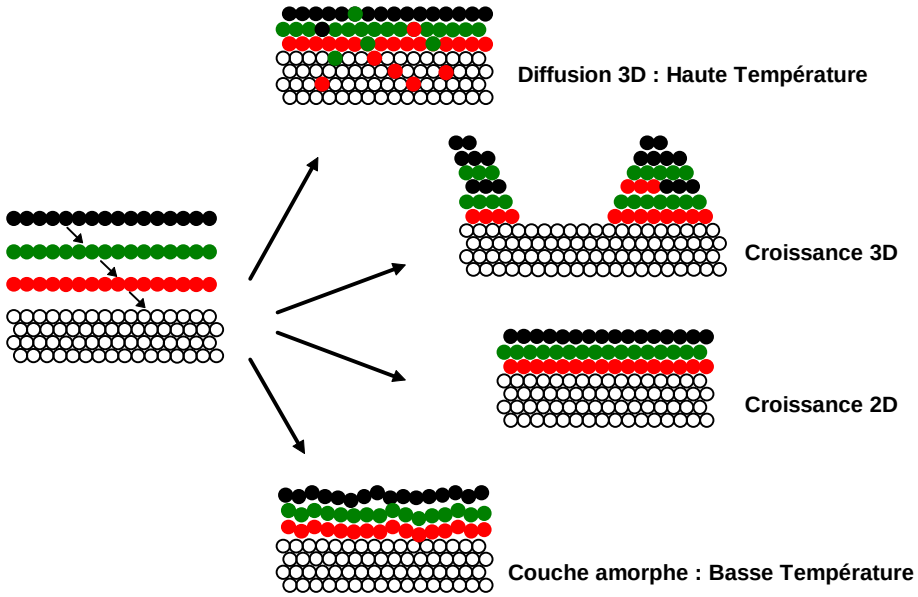


Fig. 1 : Influence de la température du substrat sur les mécanismes de croissance.

b. Espèce oxydante

Pour la croissance des supraconducteurs céramiques par la technique MBE ou par d'autres techniques il faut assurer un flux continu d'oxygène qui soit intégré dans le réseau cristallin. Le choix du facteur oxydant est limité par la pression minimale nécessaire pour assurer les conditions d'oxydation du film. Une pression élevée dans l'enceinte n'est pas acceptable pour les raisons suivantes :

- le principe même de la technique MBE impose le fonctionnement en régime moléculaire : le libre parcours moyen des espèces évaporées doit être supérieur à la distance entre les sources et le substrat. La pression globale dans l'enceinte est donc limitée ($P < 10^{-3}$ Torr).
- la présence dans l'enceinte de filaments chauds est une autre cause de limitation de l'espèce oxydante. Les plus sensibles sont les filaments des canons à électrons du RHEED et des systèmes d'évaporation par faisceau électronique. La présence des systèmes de pompage différentiel permet d'agrandir la valeur de la pression dans la chambre de croissance, à condition que la condition du régime moléculaire soit respectée. Les filaments de chauffages des cellules Knudsen sont également sensibles à l'oxydation.
- l'oxydation des sources métalliques est une source d'instabilité des flux évaporés et de diminution de leurs durées de vie.

Les solutions utilisées pour éviter ces problèmes sont :

- l'utilisation d'une espèce oxydante très réactive afin d'abaisser le plus possible la pression dans l'enceinte.
- l'utilisation d'une source directionnelle qui génère un jet oxydant concentré sur la surface de croissance. La pression locale au niveau de l'échantillon dépend de la distance qui le sépare de la source et elle reste plus élevée que la pression moyenne dans l'enceinte. Selon la géométrie le rapport entre les deux pressions peut dépasser un ordre de grandeur. Le problème de la source directionnelle est que la zone d'oxygénation homogène est restreinte.

Les espèces oxydantes les plus réactives pour la croissance des oxydes supraconducteurs sont :

- O_3 (l'ozone) qui en état pure est l'espèce la plus réactive dans une gamme très large de températures (1000 fois plus réactif que O_2) . Il y a un danger élevé d'explosion pendant la manipulation. Pour cette raison il est souvent mélangé avec O_2 [11], [12], [13].
- O (atomique) est l'espèce la plus oxydante après l'ozone. Il est généré par plasma continu ou RF.
- NO_2 (dioxyde d'azote), N_2O (peroxyde d'azote) et NO (oxyde d'azote) qui sont stables à des températures inférieures aux températures utilisées pour la synthèse des oxydes supraconducteurs. A partir de 600 – 700°C ils se décomposent libérant l'oxygène. Cette réaction a lieu au contact de la surface de l'échantillon.

Calcul de la pression de l'espèce oxydante

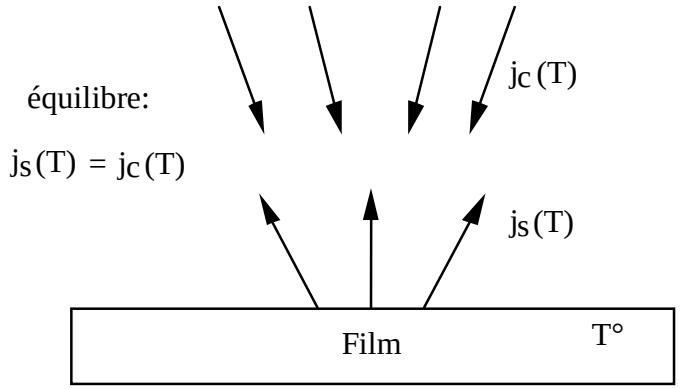
Pression d'équilibre Ps(T)

Supposons qu'un film soit chauffé sous vide à une température T, et que le flux d'oxygène désorbé par le film soit $j_s(T)$. Pour que le film soit à l'équilibre il faut établir une pression d'oxygène qui compense le flux désorbé:

$$j_c(T) = \frac{P(O_n)}{\sqrt{2\pi mkT}} \qquad (3)$$

où ***m*** est le masse de l'atome d'oxygène et ***k*** la constante de Boltzman. A l'équilibre :

$$j_s(T) = j_c(T) \qquad (4)$$



Libération d'oxygène quant le film est chauffé sous vide

Fig. 3 : L'équilibre entre le flux d'oxydant incident et les désorptions de l'oxydant.

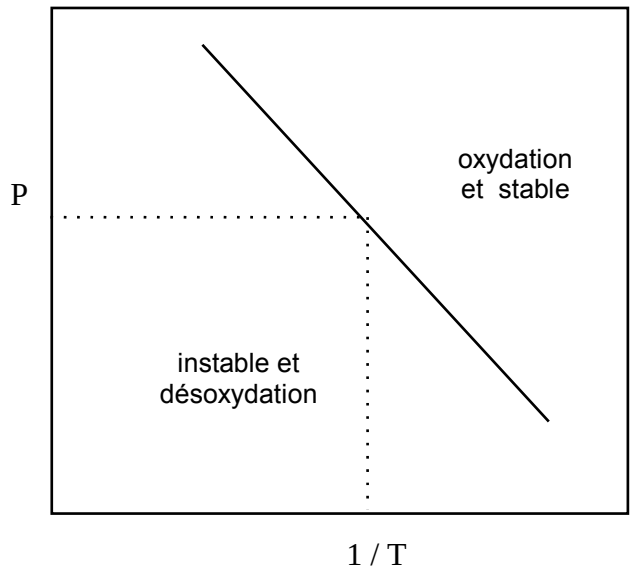


Fig. 4 : La pression d'oxydant et la température de substrat.

Si l'on trace la variation de la pression d'oxygène $P_s(T)$ en fonction de la température, on obtient un diagramme de phase du composé (fig. 4). Si les conditions correspondent à un point situé au dessous de la ligne d'équilibre (qui correspond à la condition (4)) le film n'est pas stable, il se désoxyde. Si les conditions correspondent à un point situé au dessus de cette ligne le film est stable, et il peut même s'oxyder. La pression $P_s(T)$ et le flux correspondant $j_s(T)$ présentent une dépendance exponentielle caractérisée par une énergie d'activation **Qs**, enthalpie de désorption de l'oxygène.

Pression $P_r(T)$ nécessaire à la réaction d'oxydation

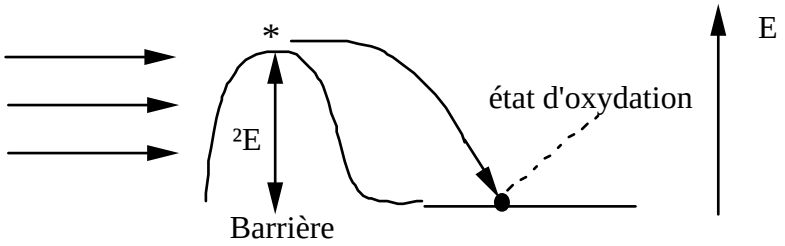


Fig. 5 : L'oxydation d'une particule sur la surface de substrat.

Lorsqu'une molécule O_n arrive à la surface du film, pour oxyder un atome du film, elle doit d'abord franchir une barrière d'activation E_a pour réagir avec les éléments à oxyder. Suivant le formalisme du complexe activé, la vitesse de réaction est donnée par :

$$j_r^*(T) = nF_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (5)$$

où ***n*** est la concentration superficielle de molécules O_n à proximité de la barrière et F_0 une fréquence de vibration caractéristique. La concentration locale ***n*** est donnée par le produit du flux incident $j_r(T)$ par le temps de séjour moyen t_s. Le flux efficace $j_r^*(T)$ de molécules O_n qui réagissent est donc réduit par un facteur important si la barrière E_a est supérieure à quelques dixièmes d'eV:

$$\frac{j_r^*(T)}{j_r(T)} = F_0\, t_s\, e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (6)$$

C'est l'oxydation du Cu qui limite la réaction. Si F_{Cu} est le flux d'atomes de cuivre déposés, on souhaite qu'ils soient tous oxydés, et donc que $j_r^*(T)$ soit au moins égal à F_{Cu}. Finalement, le flux nécessaire $j_r(T)$ et la pression $P_r(T)$ nécessaire à cette oxydation valent :

$$j_r(T) = \frac{F_{Cu}}{F_0\, t_s}\, e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (7)$$

$$P_r(T) = \frac{(2P_i mkT)^{1/2}}{F_0\, t_s}\, F_{Cu}\, e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (8)$$

En conclusion, le flux $j_{On}(T)$ de molécules de l'espèce oxydante doit assurer simultanément les deux fonctions et donc être au moins la somme des deux flux ci-dessus:

$$j_{O_n}(T) = j_r(T) + j_s(T) \quad (9)$$

Suivant les valeurs respectives de Q_s et E_a, l'un ou l'autre des flux dominera à basse température et inversement à haute température. La valeur de Q_s, connue depuis les mesures de R.Bormann et al. [14], dépasse 2 eV. Les valeurs de E_a auxquelles on s'attend sont sensiblement plus faibles avec des espèces oxydantes bien réactives. A haute température la pression de l'espèce oxydante est ainsi déterminée par la pression de dissociation du matériau tandis qu'à basse température, c'est la nécessité de réagir avec tous les atomes de cuivre incidents qui domine. Il est donc particulièrement intéressant d'utiliser une espèce très réactive à basse température car ceci permet d'abaisser la pression globale dans la chambre de dépôt.
Les calculs précédents démontrent que la pression de l'espèce oxydante et la température du substrat sont corrélées pendant la croissance pour obtenir un film stable correctement cristallisé et oxydé. Expérimentalement R. Bormann et J.Nölting [15] ont déterminé le diagramme critique de oxygène dans $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. (fig. 6)

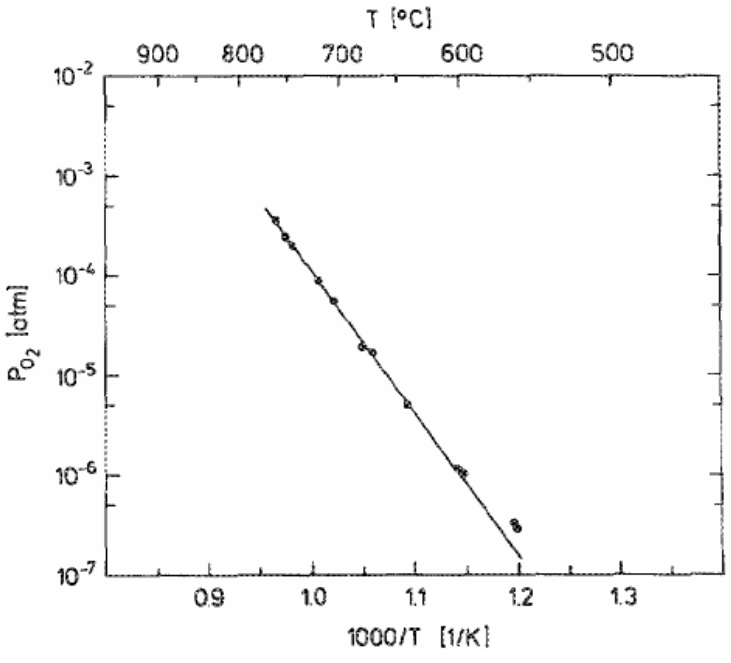


Fig. 6 : Diagramme critique de stabilité de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (x = 0.95).

En abscisse l'inverse de la température absolue et en ordonnée la pression partielle de l'oxygène dans le mélange Ar-O utilisé pendant le traitement thermique de l'échantillon. La phase perd de l'oxygène des que l'état de l'échantillon est situé en dessous de la droite.

Dans ces conditions il est possible d'utiliser des pressions basses de l'espèce oxydante à condition que la température de croissance soit suffisamment basse. Un inconvénient de cette possibilité est le fait qu'à basse température de croissance la diffusion des atomes à la surface du front de croissance est lente et la cristallisation du film final

c. Flux atomiques

Les flux émis par les différentes sources sont contrôlés par les températures des creusets. La pression de vapeur saturante P_0 au-dessus d'une source métallique chauffée à une température T est donnée par la formule :

$$log\,(P_0) \approx A - \frac{B}{T} \qquad (10)$$

où A et B sont des constantes positives qui dépendent de la source métallique considérée.
D'après la théorie cinétique des gaz, le nombre d'atomes émis par unité de surface et par unité de temps s'écrit alors :

$$F_0 = \frac{P_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad (11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et m est la masse atomique de l'élément métallique à évaporer.

Ce flux se disperse dans tout l'espace, selon un lobe d'émission que l'on peut déterminer approximativement en déplaçant la tête de mesure de la balance à quartz.
Lorsque la distance entre la source et le substrat (perpendiculaire à l'axe de la source) est $(x^2 + y^2)^{1/2}$, la pression de vapeur au dessus du substrat P_s et le flux F_s sont plus petits que P_0 et F_0 respectivement. Si nous prenons en compte ce facteur géométrique, le flux F_s est donné par la formule (12) [16] :

$$F_s = C\,\frac{h^2}{(h^2 + x^2)^2}\,\frac{P_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \qquad (12)$$

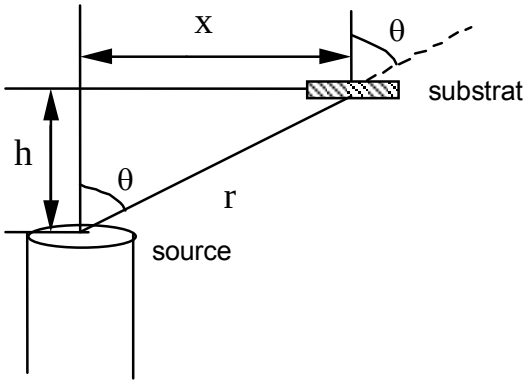


Fig. 7 : Géométrie d'un système source – substrat.

où conformément à la Fig. 7 h est la distance du centre du substrat au point correspondant à l'orifice de la cellule par rapport à la normale, x est la distance du point visé sur le substrat au point correspondant à l'orifice de la cellule par rapport à la parallèle, C'est une constante. Le rapport x/h détermine l'uniformité du flux sur le substrat. Si ce rapport est petit (par exemple inférieure à 0,3), le film déposé est uniforme.

La valeur absolue et la distribution du flux dans l'espace évolue avec le temps de fonctionnement de la source. Deux phénomènes sont à l'origine de cette évolution :

- la baisse du niveau du métal dans le creuset. Au fur et à mesure que le creuset se vide le flux devient de plus en plus directionnel et la zone d'homogénéité est de plus en plus restreinte. Une solution pour ce problème est l'utilisation de creusets de grande capacité et gros

diamètres pour lesquels cette évolution est moins prononcée. La forme des creusets joue également un rôle important et les sources utilisant des creusets coniques au lieu de ceux cylindriques, sont moins directionneles.

- le métal (en état liquide ou en état solide sous forme de grains ou poudre) s'oxyde en surface suite au contact prolongé avec l'espèce oxydante. L'épaisseur de la couche d'oxyde dépend de la pression de l'espèce oxydante et de la durée de contact avec celui-ci. Cette couche diminue la pression des vapeurs métalliques pour la même température. Pour compenser cette diminution il faut augmenter la température de la source afin d'obtenir le même flux. L'utilisation d'un pompage différentiel dans le voisinage de la source permet de diminuer son oxydation augmentant ainsi leur stabilité et leur durée de vie.

Le flux des sources fait partie des paramètres physiques qui déterminent directement les mécanismes de croissance comme le font la température et la nature de la surface du substrat. Tous ces paramètres sont liés si on souhaite privilégier un mécanisme par rapport à un autre.
Pour une bonne qualité de la cristallisation il faut que les flux choisis corrélés à la température du substrat mènent à une croissance 2D (couche par couche atomique). Dans le cas des couches d'oxydes cette corrélation doit être étendue au flux de l'espèce oxydante.

Dans les chapitre I.4.2.B.2 sont présentés les résultats expérimentaux concernant la corrélation entre les flux des sources de Sr et Ca et la qualité de la cristallisation des échantillons de phase infinie et des films de Bi – 2201.

B. Paramètres expérimentaux

B.1 Le substrat

a. Nature et propriétés du substrat

Les substrats utilisés durant ce travail pour la majorité des dépôts sont $SrTiO_3$ d'orientation (100) pour les films et MgO comme témoins pour les analyses RBS. La rugosité mesurée des substrats de STO utilisés est de l'ordre de 3-4 Å.
Les axes **a** et **b** des films 22(n-1)n sont orientés à 45° des axes du substrat $SrTiO_3$ [3]. Pour le substrat MgO, il existe deux orientations d'épitaxie :
- la phase 2201 dont les axes **a** et **b** sont à 45° des axes du substrat [4].
- la phase 2212 dont les axes **a** et **b** sont parallèles aux directions [100] du substrat MgO [5].

b. Préparation des substrats

Les deux substrats $SrTiO_3$ ($10\times5\times0{,}5$ mm^3) et MgO ($5\times5\times0{,}5$ mm^3) sont nettoyés dans un bain d'acétone froid puis rincés à l'alcool. Ensuite ils sont collés sur le porte-échantillon avec de la laque d'argent qui assure à la fois la fixation des substrats et un bon contact thermique. Le porte-échantillon est introduit dans la chambre de dépôt après le séchage de la laque d'argent.

Les substrats sont chauffés sous ultra-vide respectant une rampe de température de ~10°C/min. jusqu'à 800 °C suivie d'un palier de 30 minutes à cette température. Ce traitement est destiné à éliminer la composante organique de la laque (durant la rampe) et à éliminer la présence d'impuretés résiduelles en surface (durant le palier). L'état de surface est ensuite contrôlé en utilisant le RHEED.
Après ce traitement les diagrammes RHEED présentent généralement des raies fines et des lignes de Kikuchi traduisant un bon état de surface.
On voit également apparaître sur les diagrammes RHEED des substrats $SrTiO_3$ des raies intermédiaires typiques d'un phénomène de reconstruction de surface. Ces raies intermédiaires s'expliquent par la présence d'un plan de strontium incomplet à la surface du substrat [6].

Dans le cas où le diagramme de diffraction est flou ou présente des points caractéristiques à la présence d'impuretés, les substrats chauds (800 °C) sont soumis au plasma d'oxygène (bombardement ionique) pendant environ 20 minutes.
D'autres méthodes de nettoyage du substrat sont décrites dans la littérature :
- bombardement ionique de la surface par Ar^+ [7].
- dépôt de Bi sur la surface du substrat à 25°C suivie de l'évaporation du Bi déposé à 200°C [8].

B.2 Les conditions de croissance

a. Température du substrat

Les températures imposées par les conditions de croissance diffèrent en fonction des phases que l'on souhaite croître :

$SrCuO_2$, $CaCuO_2$	560°C
$SrCu_2O_3$, $CaCu_2O_3$	560°C
Bi – 2201	670 – 690°C
Bi – 2212, Bi – nanostructuré	720 – 730°C

Tableau 2 Températures de croissance pour les différentes phases

Les températures utilisées pour les films de Bi – 2212 sont les mêmes que celles utilisées par I. Bozovic [2] ainsi que par plusieurs équipes japonaises [9], [10].

b. Espèce oxydante

Nous avons utilisé dans ce travail de l'oxygène atomique généré par une source de plasma continu. La pression globale dans le bâti après introduction de l'oxygène atomique est de l'ordre de 10^{-4} Torr. La pression locale au voisinage de l'échantillon dépend quant à elle de la distance entre le porte-échantillon et la tête de la cellule à plasma. Elle varie entre 10^{-4} Torr et 10^{-3} Torr. Lorsque la tête de la cellule à plasma est très proche du porte-échantillon, le flux d'oxydant est plus intense mais il est homogène sur une zone plus petite du substrat. Il est donc primordial de régler parfaitement la position des deux substrats $SrTiO_3$ et MgO sur le porte-échantillon par rapport à la cellule afin de limiter les gradients de pression d'oxygène atomique.

c. Flux atomiques

Dans nos expériences, les flux des sources sont mesurés avant l'introduction de l'oxygène. Une balance à quartz mesure les vitesses de dépôt des éléments. On détermine ensuite le flux F_i de l'élément i par la relation :

$$F_i = C_i \, v_i \, \rho_i \, \frac{N_a}{M_i} \qquad (12)$$

où :

v_i est la vitesse de dépôt de l'élément i en Å/s.
ρ_i est la densité volumique en g/cm^3.
M_i est la masse molaire en g.
N_a est le nombre d'Avogadro.
C_i est un facteur géométrique lié à la position du substrat par rapport aux cellules de Knudsen.

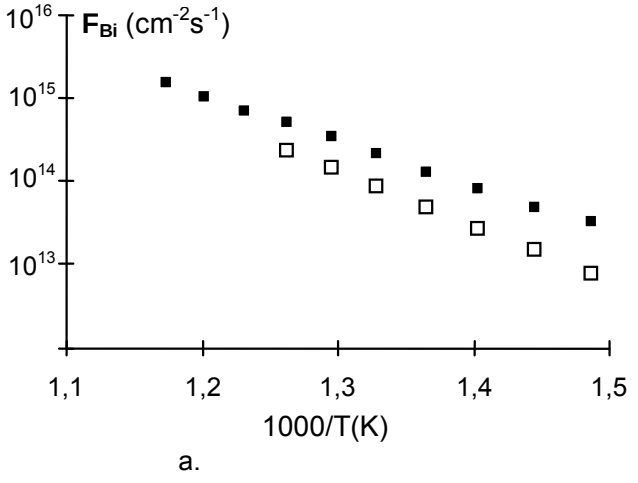
Le facteur géométrique est déterminé par des dépôts à froid et sans oxygène sur des témoins de Si ou MgO mis dans la position de dépôt. Antérieurement au dépôt les vitesses (taux) des sources sont mesurées. La densité superficielle de chaque élément déposé est déterminée par analyse RBS. Le flux réel à la surface des témoins de chaque élément est calculé à partir du temps total de dépôt de chacun. Ensuite la formule (12) permet de calculer les facteurs ***C_i***.

Les températures des sources et les flux utilisés sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

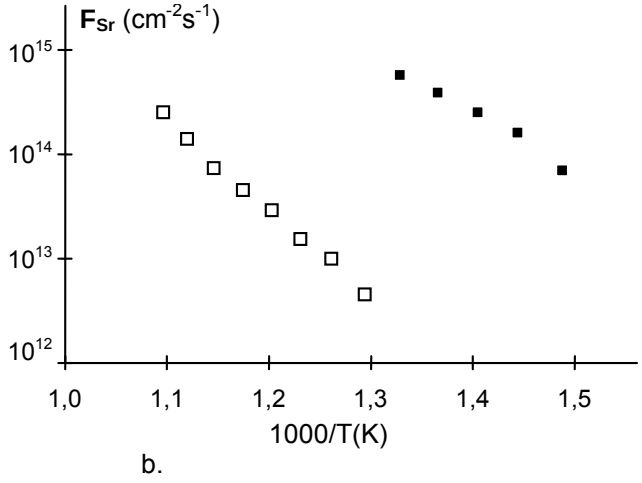
Elément	Température (°C)	Vitesse de dépôt (taux)	Flux (atome/cm^2/s)
Bi	470 < T < 530	300 < v < 320 Å/90 s	1,3 10^{13} < F < 1,4 10^{13}
Sr	480 < T < 630	270 < v < 290 Å/90 s	2,8 10^{13} < F < 2,9 10^{13}
Ca	540 < T < 580	180 < v < 220 Å/90 s	5,4 10^{13} < F < 5,7 10^{13}
Cu	950 < T < 960	1,5 < v < 2,5 Å/ s	3 10^{13} < F < 4,5 10^{13}

Tableau 3 Températures habituelles des sources, les vitesses mesurées par le quartz et les flux pour les différentes sources métalliques.

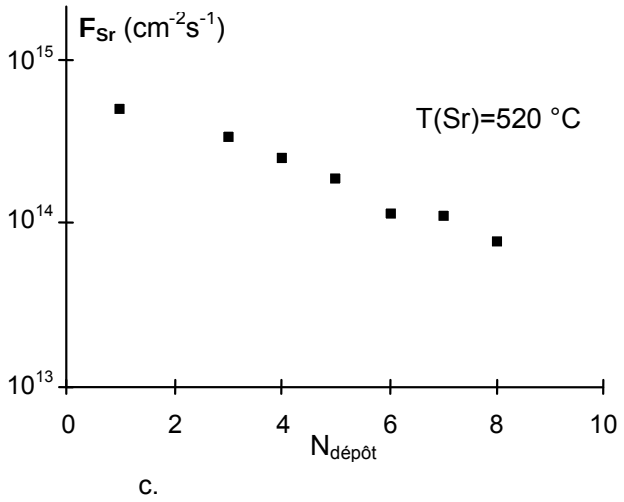
Le Bi est maintenu en état liquide le délai qui sépare deux ouvertures de la chambre de dépôt. Sa solidification (271°C) est accompagnée d'un augmentation de son volume spécifique ce qui demande des précautions supplémentaires : le creuset céramique doit avoir des parois élastiques (comme les creusets à double paroi par exemple).
Le Sr et le Ca sont en permanence en état solide sous forme de dendrites ou gouttelettes. Leur évaporation se fait par sublimation.
Pour le Cu on utilise un système d'évaporation par bombardement électronique. Un canon à électrons amène le faisceau à 10 keV et le focalise sur le centre du creuset. Le Cu (en état solide) est chauffé voire fondu localement et ainsi évaporé dans la zone d'impacte du faisceau.
Les sources s'oxydent durant les dépôts successifs. C'est pourquoi il est nécessaire de réajuster les températures des sources avant chaque nouveau dépôt afin d'obtenir les mêmes valeurs des flux.



a.



b.



c.

Fig. 8. Influence de l'oxydation des sources sur leurs flux :

- Le flux de Bi (a) et Sr (b) en fonction de la température du creuset :
  - points noirs → creuset bien chargé
  - points blancs → même creuset après 30 dépôts.
- Le changement du flux de Sr (b) à cause de l'oxydation progressive (la température de mesure est la même – 520°C)

La source de Sr est la source la plus affectée par l'oxydation, suivie par celle de Ca et ensuite le Bi.

Le calibrage des flux est effectuée une fois avant le dépôt pour Bi, Sr, et Ca (sans oxygène) et en continu (avec l'oxygène) pour Cu. Deux têtes à quartz sont utilisés pour ces calibrages : une pour Bi, Sr, et Ca et une autre pour Cu. Les deux têtes sont branchées en alternance à une balance à quartz ***Inficon IC4+***.

Le calibrage des sources de Bi, Sr, et Ca doit tenir compte de deux effets qui peuvent fausser le résultat des mesures :

- la mesure du quartz est sensible aux régimes thermiques transitoires et donc tout changement brutal de température dans l'environnement de la tête a comme effet l'addition d'une valeur Δv qui satisfait la relation :

$$\Delta v = -\kappa \cdot dT / dt \qquad (13)$$

  Cette valeur diminue graduellement à mesure que l'équilibre thermique s'établit dans les nouvelles conditions. Le mouvement de cache (ouverture ou fermeture) met la tête dans une situation de non-équilibre thermique qui peut perturber la mesure quelque dizaines de secondes. Dans cette situation chaque mesure de flux est accompagnée par deux perturbations de ce type, une à l'ouverture du cache qui peut fausser le résultat de cette mesure et une à la fermeture du cache qui peut perturber la mesure de flux suivante. Pour cette raison il faut respecter une pause de 2-3 min entre deux mesures consécutives de flux.
- le cache isole thermiquement la source du reste du bâti. L'ouverture du couvercle a pour effet le refroidissement de la couche superficielle de la source. Ceci se traduit par une baisse graduelle du flux émis.

L'existence de ces deux effets a imposé une méthode de mesure qui est composée deux étapes : une période d'attente après l'ouverture du cache qui peut varier de 30 à 180 sec. durant laquelle la perturbation thermique relaxe et le flux émis se stabilise, suivie par l'étape de mesure proprement dite de durée égale à la période d'attente.

d. Séquences de dépôt

Différentes séquences de dépôt ont été réalisées au cours de ce travail. Pour synthétiser un film 2201, nous utilisons la séquence :

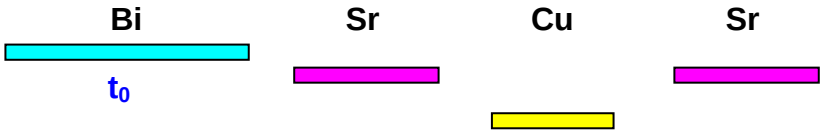


Fig. 9. Schéma de principe d'une séquence 2201. Chaque bloc rectangulaire correspond à la durée d'ouverture d'un cache. L'intervalle entre deux blocs correspond au temps de pause nécessaire à une bonne cristallisation de la surface du film.

L'ouverture du cache du bismuth pendant une durée de 90 - 200 secondes permet le dépôt des deux plans de bismuth BiO. Ensuite le cache du strontium puis celui du cuivre est ouvert pendant 25 secondes pour le dépôt respectivement d'un plan atomique SrO et d'un plan CuO_2. Un temps d'attente entre deux ouvertures successives (de l'ordre de 30 secondes) permet d'améliorer la cristallisation de la couche déposée [15]. Cette séquence qui correspond à une demi-cellule élémentaire de la phase 2201 est ensuite répétée vingt à trente fois pour la réalisation d'un film 2201 d'environ 300 Å d'épaisseur.
La séquence permettant la réalisation de la phase 2212 est quant à elle donnée par le schéma :

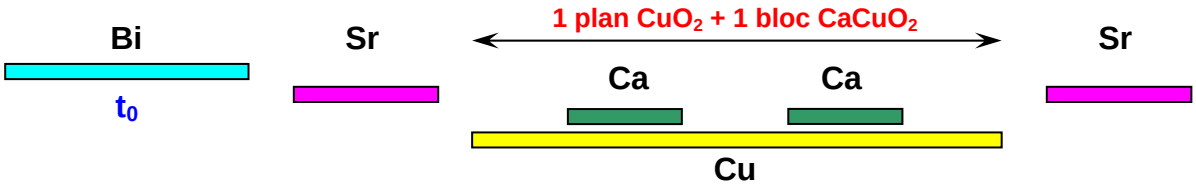


Fig. 10. Schéma de principe d'une séquence 2212. Le dépôt du calcium est fractionné en deux et s'effectue simultanément avec le Cu afin d'éviter la croissance d'agrégats tridimensionnels de CaO.

Plusieurs raisons nous ont amené à utiliser cette séquence. D'une part il est très difficile de maintenir une croissance bidimensionnelle en déposant le calcium seul. J. N. Eckstein et al. [53] ont montré que le codépôt du calcium et du cuivre permettait de s'affranchir de ce problème. D'autre part nous avons remarqué que la division en deux étapes de ce codépôt de calcium et de cuivre améliorait encore davantage la qualité cristalline de la surface du film. La durée d'ouverture du cache du calcium nécessaire à la formation d'un plan de calcium est de l'ordre de 12 - 25 secondes. Cette séquence qui correspond à une demi-cellule élémentaire de la phase 2212 est ensuite répétée une vingtaine de fois pour la réalisation d'un film de 300 Å d'épaisseur.

La synthèse des films 22(n-1)n avec n > 2 est plus complexe. Ce type de films s'obtient théoriquement en répétant (n-1) fois le bloc $CaCuO_2$. Cependant la plupart des films réalisés selon ce procédé présentent le phénomène d'intercroissance.

Dans le but d'étudier l'influence de ce type de défaut sur les propriétés physiques des films, nous avons alors réalisé un certain nombre d'échantillons en réduisant le temps de dépôt du bismuth. Nous nous sommes en effet aperçus que la diminution de la quantité de bismuth augmentait considérablement le phénomène d'intercroissance.
La démarche pour synthétiser ce type de films consiste à utiliser la séquence de dépôt 2212 et à réduire le temps de dépôt t_0 du bismuth déposé par séquence. On ne dépose alors plus en moyenne deux plans de bismuth par séquence mais 2*x* où *x* est inférieur à 1 et représente la quantité de bismuth rapportée à la séquence 2212. Cette procédure donne naissance à une nouvelle famille de films que l'on notera 2*x*212.

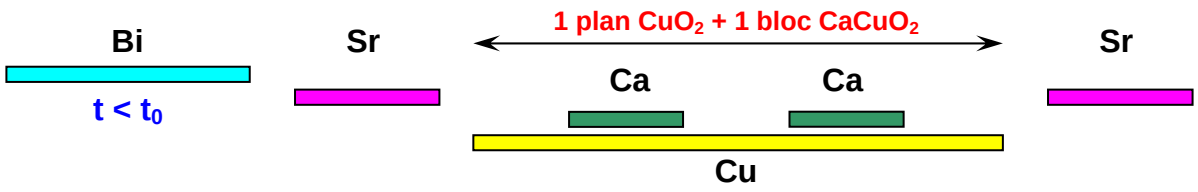


Fig. 11. Schéma de principe d'une séquence 2*x*212. La réduction du temps de dépôt du bismuth augmente considérablement le phénomène d'intercroissance dans le film.

Les composés 2*x*212 ne sont pas seulement caractérisés par un niveau élevé d'intercroissance à l'échelle nanométrique. Ces films sont également susceptibles d'accepter une concentration de cuivre plus élevée que dans les composés conventionnels 22(n-1)n sans pour autant que cela n'affecte leur mode de croissance bidimensionnel. Nous présenterons dans le chapitre IV les mesures structurales qui ont été entreprises pour essayer d'identifier les sites occupés par ce cuivre en excès.
Une quantité non négligeable de films réalisés suivant la séquence 2*x*212 présente un déficit important en strontium et en calcium. C'est pourquoi pour être plus précis dans notre classification, nous introduirons une famille notée : 2*x*(21)*y*2 où la variable *y* correspond à la quantité de strontium et de calcium rapportée à la séquence 2212.
Quelle que soit la séquence programmée, la croissance du film commence toujours par le dépôt de strontium pendant environ 30 secondes afin d'atténuer la rugosité de la surface du substrat $SrTiO_3$. Puis une couche tampon constituée de trois ou quatre séquences de la phase 2201 est déposée. Cette couche est nécessaire pour une bonne épitaxie des films contenant du calcium. Ensuite l'une des séquences décrite ci-dessus est appliquée. La croissance se termine par le dépôt d'un biplan supplémentaire $(BiO)_2$. Ce biplan supplémentaire ou couche de passivation a pour rôle de limiter la désoxygénation de la surface du film.

e. Traitements après dépôt

Oxydation

La grande majorité des films sont maintenus pendant une durée de 30 minutes dans les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène. Cette procédure améliore la qualité du diagramme RHEED (raies plus fines et plus intenses) et permet une meilleure homogénéisation de l'oxygène dans le film.

Procédures de refroidissement

Le processus de refroidissement est fondamental car il conditionne en grande partie les propriétés supraconductrices des films BiSrCaCuO. Il est donc nécessaire de bien choisir la vitesse de refroidissement, la pression d'oxygène pendant ce processus ainsi que la température à laquelle le flux d'oxygène est stoppé. Deux conditions de refroidissement ont été utilisées dans ce travail :

- soit on éteint brutalement le four du porte-échantillon et on laisse l'échantillon se refroidir sous une pression d'oxygène atomique identique à celle utilisée pendant le dépôt. Cette procédure correspond à un refroidissement rapide et à une oxydation non optimale de l'échantillon. Au bout de 45 minutes, la température du four atteint 100 °C et on peut alors arrêter la source d'oxygène car le film n'est plus susceptible d'être oxydé au-dessous de cette température.

- soit on refroidit l'échantillon sous une pression d'oxygène moléculaire plus élevée (1 Torr), la source plasma étant éteinte, durant 20 minutes jusqu'à une température de 250 °C. Puis on éteint le four et on remet en marche la source plasma durant 30 minutes. Cette procédure plus longue permet généralement d'améliorer le degré d'oxydation du film.

Références

[1] I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, H. Watanabe et H. Uchinokura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1683.

[2] J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck et al., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 931.

[3] J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom and J.S. Harris, *J. Crystal Growth* **111** (1991) 973

[4] C. Maréchal, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 7 (1996)

[5] M. Nakao, H. Furukawa, R. Yuasa, et S.Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3929

[6] M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, *Physica C.* **190** (1991) 57

[7] S. Ferrer, et G. A. Somorojai, *Surf. Sci..* **94** (1980) 41

[8] S. Watanabe, T. Hikita, et M. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 2394

[9] K. Uchinokura, Y. Nakayama, I. Tsukada et al., *Science and Technology of Thin Film Superconductor 2*, Plenum Press, New York (1990).

[10] Y. Nakayama, I. Tsukada et K. Uchinokura, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 4371.

[11] H.S.Wang, W.Dietsche, D.Eissler, Y.Kershaw, K.Ploog, A.Fisher and O.Buresch, *High Tc Superconductors Thin Films*, L. Correra, North-Holland, 549(1992)

[12] J.Eckstein, I.Bozovic, K.E.von Dessonneck, D.G.Scholom, J.S.Harris, Jr., S.M.Baumann, *Appl. Phys. Lett*., **57**, 931(1990)

[13] M.Kamei, I.Yoshida, K.Suzuki, T.Morishita, and S.tanaka, *Advances in Supercondctivity III*, 1077(1991)

[14] R.Bormann and J.Mölting, *Physica C* **162,** (1989) 81

[15] R.Bormann and J.Nölting, Appl. Phys. Lett., **54**, (1989) 2148

[16] V.Ruth, J.P.Hirth, "The angular distribution of vapor flowing from a knudsen cell".

[17] B. Vengalis, A. Flodström et A. Brazdeikis, *Physica C* **197** (1992) 64.

[18] J.-P. Contour, *J. Phys. III France* **4** (1994) 21559.

[19] P. Wagner, H. Adrian et C. Tomé-Rosa, *Physica C* **195** (1992) 258.

[20] P. Wagner, F. Hillmer, U. Frey et al., *Physica C* **215** (1993) 123.

[21] T. Hatano, K. Nakamura, H. Narita et al., *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 2141.

[22] T. Hatano, A. Ishii et K. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2566.

[23] T. Hatano, A. Ishii et K. Nakamura, *Physica C* **273** (1997) 342.

[24] K. Ohbayashi, T. Ohtsuki, H. Matsushita et al., *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 369.

[25] H. Raffy, A. Vaures, J. Arabski et al., *Solid State Comm.* **68** (1988) 235.

[26] H. Raffy, S. Labdi, A. Vaures et al., *Physica (Amsterdam)* **162-164C** (1989) 613.

[27] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaures et al., *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 4033.

[28] H. Raffy, S. Labdi, Z. Z. Li et al., *Physica C* **235-240** (1994) 182.

[29] K. Endo, S. Hayashida, J. Ishiai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 294.

[30] K. Endo, S. Hayashida, K. Nakatsuka et al., *Advances in Superconductivity II*, Springer-Verlag, Tokyo (1990) 912.

[31] K. Endo, K. Nakatsuka, S. Misawa et al., *Advances in Superconductivity III*, Springer-Verlag, Tokyo (1991) 1017.

[32] K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa et al., *Nature* **355** (1992) 327.

[33] K. Endo dans *Bismuth-based high-temperature superconductors*, edited by H. Maeda et K. Togano, M. Dekker New York (1996) 523.

[34] G. Poullain, R. Desfeux et H. Murray, *Physica C* **214** (1993) 195.

[35] C. Maréchal, Thèse de doctorat de l'Université Paris 7 (1996).

[36] C. Maréchal, E. Lacaze, W. Seiler et J. Perrière, *Physica C* **294** (1998) 23.

[37] M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1802.

[38] M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, *Physica C* **190** (1991) 57.

[39] M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, *Physica C* **185-189** (1991) 1999.

[40] M. Nakao, H. Furukawa, R. Yuasa et S. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3929.

[41] M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, I. Bozovic et al., *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2806.

[42] I. Bozovic, J. N. Eckstein et G. F. Virshup, *Physica C* **235-240** (1994) 178.

[43] X. Z. Xu, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1993).

[44] G.Gousset, P.Panafieu, M.Touzeau, and M.Vialle, *Plasma Chemistry and PLasma Processing*, **7**, (1987), 409

[45] A.Schuhl, R.Cabanel, S.Koch, J.Siejka, M.Touzeau, J.P.Hirtz and G.Greuzet, *Proceedings of MHTSC Stanford*, CA(North Holland, Amsterdam, 627 (1989).

[46] P.Luzeau, *Thèse de Paris*, Orsay (1989).

[47] M.Touzeau, A.Schuhl, R.Cabanel, P.Luzeau, A.Barski, D.Pagnon, J.P.Hirtz and G.Creuzet, *Proc. of MRS fall meeting*, Boston, Nov. (1989).

[48] H.Holzschuh and H.Suhr, Appl. Phys. A**51**, 486(1990).

[49] J.P.Locquet, J.Less-Common Metals **164-165**, 300(1990).

[50] D.G.Schlom, A.F.Marshall, J.T.Sizemore, Z.J.Chen, J.N.Eckstein, I.Bozovic, K.E.Von Dessonneck, J.S.Harris, Jr., and J.C.Bravman, *J.Cryst. Growth*, **102**, (1990), 361

[51] K.B.Do, S.B.Arnason, G.P.Carey, C.H.ahn, R.H.Hamond, M.R.Beasley, and T.H.Geballe, *APS Spring metting*, Cincinnati, OH (1991)

[52] P.Luzeau, X.Z.Xu, M.Lagues, N.Hass, J.P.Contour, M.Nanot, F.Queyroux, M.Touzeau, and Pagnon, *J.Vac. Sci. Technol.*, A**8**, (1990), 3938

[53] J. N. Eckstein, I. Bozovic, M. E. Klausmeier-Brown et al., *MRS Bulletin* (août 1992) 27.

II.2 ANALYSE ET CONTROLE DE LA CROISSANCE

II.2.1 La diffraction d'électrons rapides (RHEED) - principe et théorie

A. Introduction

Les techniques de diffraction électronique sont bien adaptées à l'étude de la structure atomique des surfaces planes ainsi que des transitions de phase en surface. La longueur d'onde λ d'un électron est directement reliée à son énergie cinétique Ec :

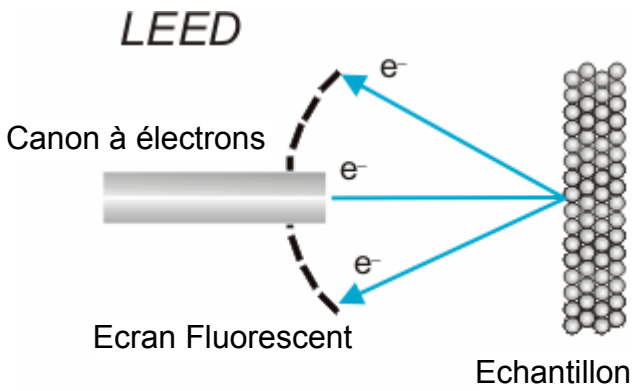
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} \qquad (1)$$

La longueur d'onde associée au faisceau d'électrons est donnée par la formule :

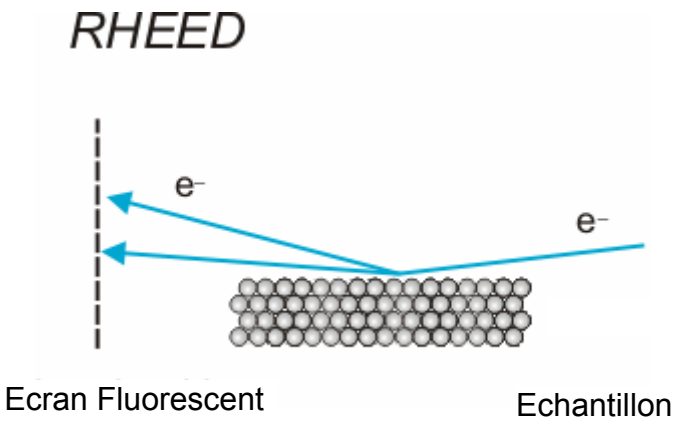
Le tableau suivant permet de comparer les intervalles de longueurs d'onde utilisés pour les principales techniques de diffraction :

U (V)	1	10	100	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000
λ (Å)	12.3	3.89	1.23	0.550	0.389	0.275	0.173	0.122	0.085	0.053	0.036
							RHEED				
		LEED									
			Rayons X (par comparaison)								

Suivant l'énergie cinétique des électrons utilisés comme sonde, on distingue principalement deux familles de techniques :



La technique LEED (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) diffraction d'électrons de basse énergie (10 à 100 eV) dont la longueur d'onde est parfaitement adaptée à la diffraction par un réseau atomique cristallin. Le faisceau incident est en général perpendiculaire à la surface, et la pénétration typique des électrons est de quelques couches atomiques.



La technique RHEED (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) - diffraction d'électrons de haute énergie (5 à 100 keV). Cette technique est la seule qui nous intéresse ici. La longueur d'onde des électrons est de quelques centièmes d'Angstöms, ce qui conduit à des angles de diffraction de l'ordre de 1 degré. En utilisant une incidence rasante, cette technique est elle également sensible à une profondeur de quelques couches atomiques. Elle permet également d'analyser la diffraction en fonction de l'azimut sur la surface d'un cristal.

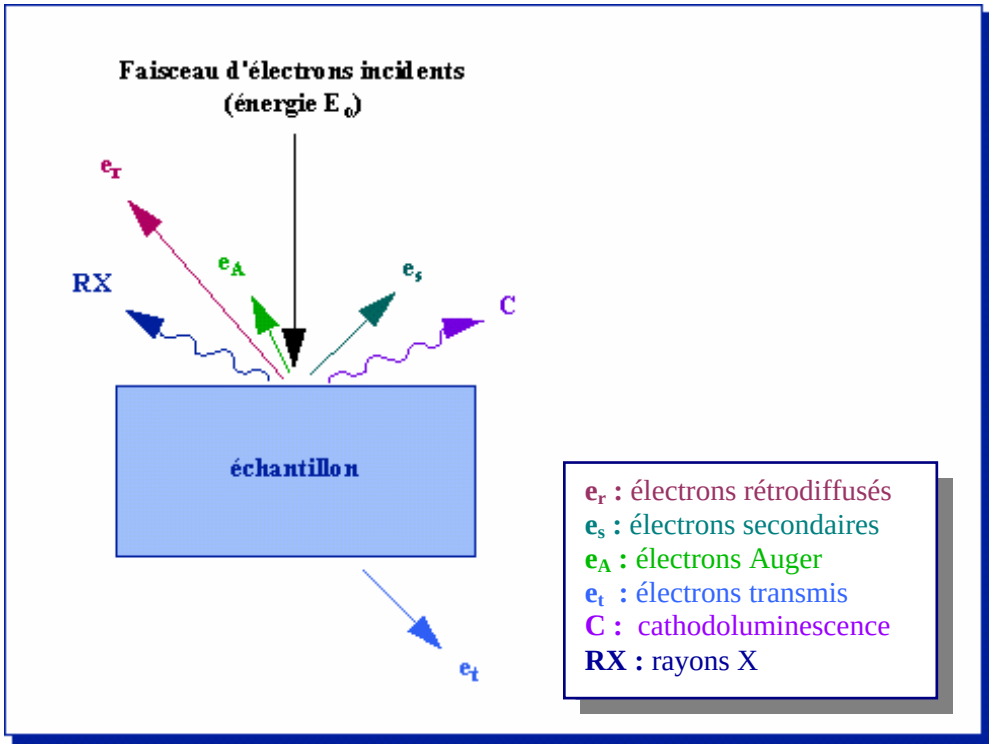


Fig. 1 : Représentation schématique des énergies produites par un faisceau d'électrons en interaction avec la surface d'un solide [5].

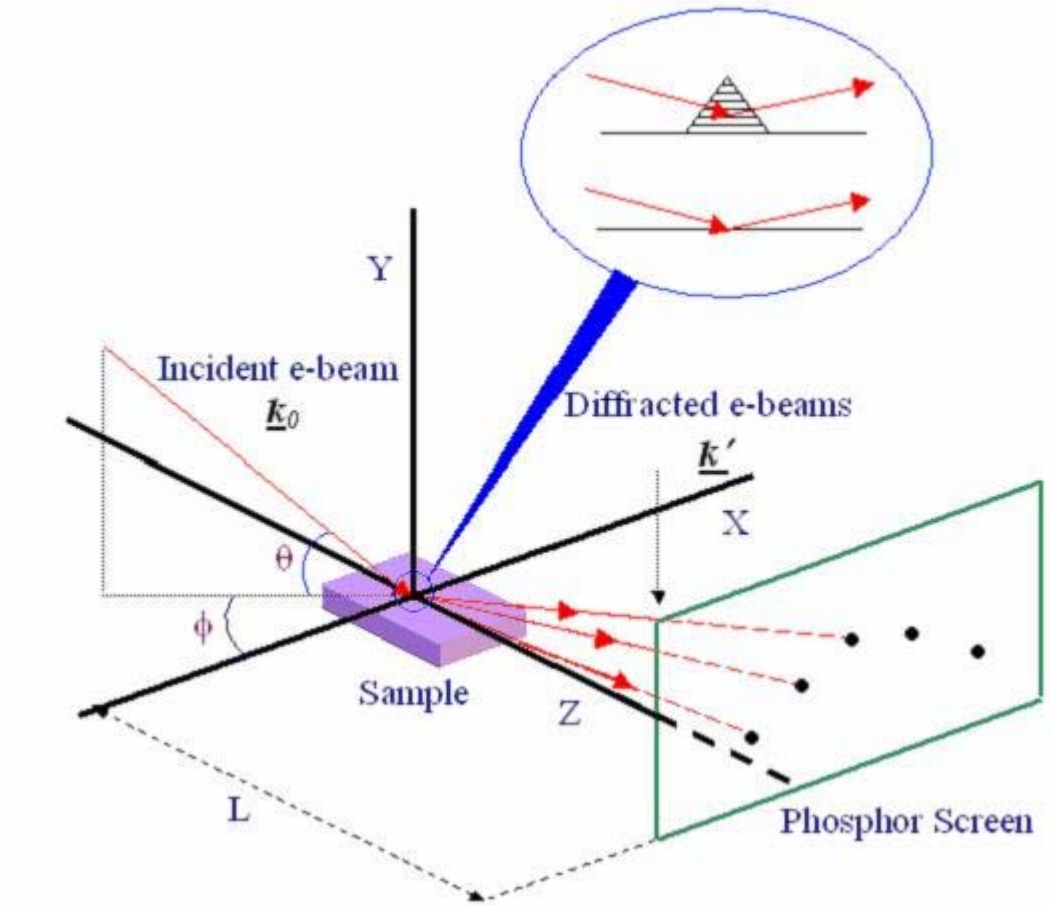


Fig. 2 : Principe du RHEED. En médaillon les principaux types de diffraction :
a. par réflexion sur une surface plate
b. par transmission à travers les aspérités

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus par la méthode RHEED renseignent sur la planéité des surfaces à l'échelle d'une couche atomique, les phases présentes et leurs structures cristallines. Sensible aux modifications de la structure et de la morphologie des surfaces, cette technique est une des plus utilisées pour caractériser et contrôler en temps réel l'évolution des films pendant leur croissance. Des mesures qualitatives et quantitatives sont possibles.

A.1 Interactions électron – solide

Un électron traversant un solide peut subir un nombre varié de collisions avec le réseau cristallin :

- aucune
- une seule
- un nombre réduit
- un nombre important

Chaque collision ou diffusion peut être *élastique* ou *inélastique*.
Les processus responsables des diffusions inélastiques dans un solide sont [1], [5] (voir Fig. 1) :

1. l'émission du *rayonnement de freinage (bremsstrahlung)*
2. *la cathodoluminescence* issue de la recombinaison radiative des électrons (bande de conduction – bande de valence) dans les isolants et les semi-conducteurs. $\Delta E \sim 0{,}1 \div 10$ eV.
3. l'excitation d'un plasmon. $\Delta E \sim 1 \div 10$ eV.
4. l'excitation d'un phonon
5. création d'électrons secondaires par l'expulsion d'électrons appartenant aux bandes de valence ou de conduction. $\Delta E < 50$ eV.
6. l'excitation d'un électron appartenant aux couches électroniques internes de l'atome diffusant. Deux mécanismes alternatifs permettent la relaxation de l'atome ($\Delta E \sim 10^2 \div 10^3$ eV) :
   - l'émission de *rayons X caractéristiques*
   - l'émission d'*électrons Auger* (accompagnée ou non par une émission d'un photon due à l'occupation de la lacune crée dans les couches électroniques supérieures par un électron de la bande de valence).

La probabilité de diffusion peut être décrite en termes de *section efficace d'interaction* σ ou par un *libre parcours moyen* λ.

Pour chaque type de diffusion il y a une section efficace qui dépend principalement de l'énergie de l'électron et le numéro d'ordre **Z** des atomes. De manière générale la section efficace diminue vers les hautes énergies et augmente avec **Z**.

Le même électron peut subir plusieurs collisions (de types différents) si son parcours dans le solide est suffisamment long.

$$\lambda = \frac{1}{\sum \sigma_i}$$

La description d'un diagramme RHEED nécessite la section efficace différentielle ***I(θ,V)*** pour la diffusion élastique où θ est l'angle de diffusion et ***V*** est la tension accélératrice du faisceau d'électrons. On notera ***Ec = e V*** l'énergie cinétique des électrons en eV.

Le rapport ***n*** entre la probabilité de diffusion élastique et la probabilité de diffusion inélastique diminue fortement avec l'augmentation du nombre électronique **Z** (***n* ~ 1/Z** pour ***Ec*** ≈ 10 keV : de 10 à 0,1) mais il dépend peu de l'énergie ***Ec***.

	LEED	**RHEED**	**Rayons X**
Section efficace totale (diffusion élastique)	1 – 100 Å^2	10^{-2} – 1 Å^2 ($Q(V) \sim Z^{4/3}/V$)	6,6x10^{-9} **Z** Å^2

Le nombre d'électrons ayant conservé leur énergie initiale diminue avec le parcours jusqu'à l'atténuation totale pour un parcours long (10 – 100 nm en général).

La connaissance de la profondeur de pénétration est essentielle pour les techniques d'analyse utilisant des faisceaux de particules comme sonde d'exploration des surfaces : elle détermine l'origine des informations obtenues de une à plusieurs couches atomiques à partir de la surface.

La Fig. 3 met en évidence un fait expérimental important : l'anisotropie de la section efficace atomique différentielle [2].

- Dans les conditions de RHEED cette anisotropie est forte et la section efficace devient négligeable au-delà de 7-8°. La diffraction est contenue dans un petit angle solide autour de la direction du faisceau d'électrons. Le diagramme de diffraction est obtenu sur un écran fluorescent plat normal au faisceau incident (Fig 2).
- Dans les conditions de LEED elle est moins accentuée et la section efficace diminue au-delà de 20° sans devenir négligeable. La diffraction a lieu dans un angle solide large. Ecran fluorescent étendu.
- Pour les RX l'anisotropie est faible. Ecran fluorescent étendu.

Dans ce contexte, la géométrie du système d'exploration des surfaces joue un rôle majeur :

- LEED Les faisceaux d'électrons de basse énergie ont une profondeur de pénétration faible même en incidence normale (qq. couches atomiques) ce qui les rend utiles pour l'étude des surfaces.
- RHEED Les faisceaux d'électrons de haute énergie ont la profondeur de pénétration importante (>10 nm) et donc ces faisceaux ne peuvent pas être utilisés en des incidences normales pour étudier les couches atomiques superficielles. L'incidence rasante à la surface (~ 1°) diminue considérablement la profondeur de pénétration à une ou quelques couches atomiques, et donc l'information ainsi obtenue ne concerne que la surface du solide.

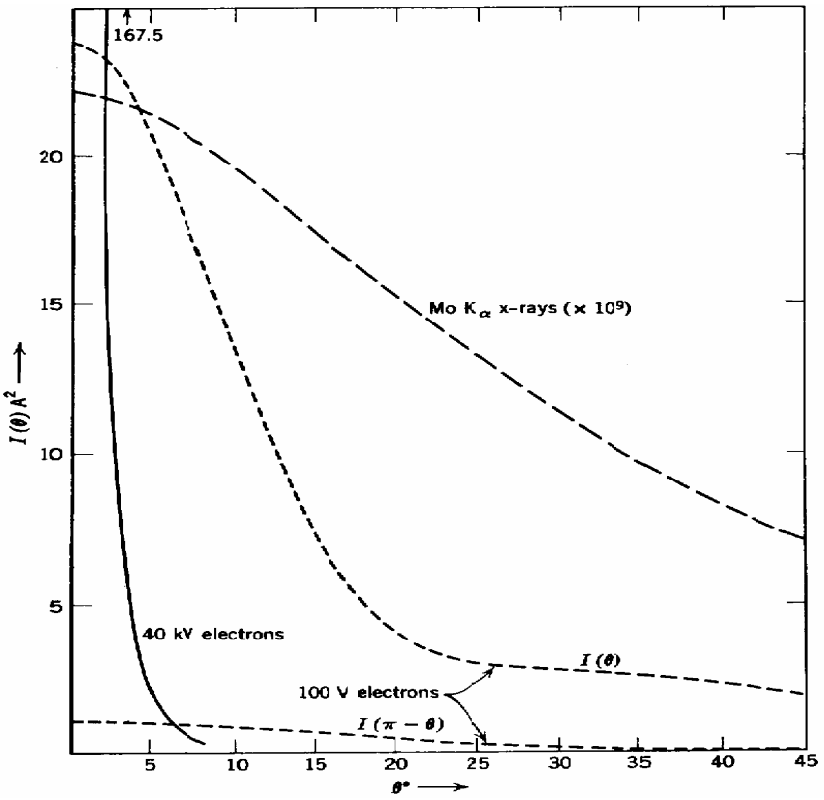


Fig. 3 :
Section efficace différentielle pour la diffusion élastique des atomes de Ni pour trois faisceaux incidents

- 40 keV (typique pour RHEED)
- 100 eV (typique pour LEED)
- Rayons X Mo K_α (λ = 0 ,71 Å) multiplié par un facteur de 10^9

A.2 Description de la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)

Un faisceau fin, parallèle et monochromatique d'électrons accélérés à 5 – 100 keV est en incidence rasante ($\theta < 3°$) par rapport à la surface à analyser, et réfléchi, diffracté ou diffusé vers un écran luminescent (fig. 2).

La profondeur de pénétration des électrons pour des énergies si élevées est grande mais en incidence rasante elle est de une à quelques couches atomiques. Ceci explique la grande sensibilité du RHEED à la nature de la surface.

Après la réflexion les électrons diffractent formant un diagramme qui dépend de la structure et la morphologie de la surface explorée.

Idéalement, pour un faisceau infiniment fin et parfaitement mono-énergétique, et une surface cristalline parfaitement plane et sans défauts, la figure de diffraction devrait être des plots situés sur des cercles (*cercles de Laue*). Les imperfections liées au faisceau et à la surface font que le diagramme de diffraction consiste plutôt en des lignes de diffraction perpendiculaires au plan de la surface plus des points dus à la diffraction par transmission à travers les différentes aspérités.

Il n'existe pas encore une théorie exacte pour le RHEED, mais les modèles existants sont fondés sur des approximations concernant les mécanismes et le nombre de diffusions des électrons durant leur parcours dans les couches atomiques superficielles.
En principe, l'utilisation de faisceaux d'électrons à haute énergie devrait simplifier les calculs théoriques d'intensité des diagrammes RHEED car la section efficace de diffusion d'un électron par un atome diminue avec l'énergie. Dans l'hypothèse des sections efficaces faibles, les calculs de diffraction rentrent dans la théorie cinématique, l'approche théorique la plus simple.

Le cadre théorique est compliqué par le fait que les électrons peuvent subir des collisions multiples et de natures différentes - élastiques ou inélastiques. Le poids de chaque processus dépend des conditions physiques particulières comme l'énergie du faisceau, la nature et la morphologie de la surface, son orientation, etc. Un diagramme de diffraction RHEED est donc le résultat de la superposition de plusieurs faisceaux d'électrons émergeants cohérents ou non entre eux ou avec le faisceau incident.
Il est donc difficile de donner une théorie unitaire qui soit capable de traiter tous les cas expérimentaux.

Le diagramme RHEED de la surface plane d'un monocristal comporte les éléments caractéristiques suivants :

- un fond diffus dû aux collisions inélastiques simples ou multiples

Pour une surface parfaitement plane et bien cristallisée :

- des lignes de diffraction perpendiculaires à la surface dues à la diffusion élastique des électrons par le réseau. L'analyse de ces lignes permet de déterminer l'ordre à courte distance : constantes de réseau dans la plan de la surface, relaxations du réseau à la surface (reconstructions par ex.), la morphologie de la surface (rugosité, terrasses, etc.).
- *les lignes de Kikuchi* (en forme d'hyperboles) qui sont dues aux collisions multiples élastiques et renseignent sur l'ordre à longue distance
- *les cercles de Laue* dont la présence assure que la surface analysée appartient à un monocristal

Pour une surface rugueuse ou mal cristallisée :

- des points lumineux correspondant à une diffraction 3D à travers les aspérités de la surface
- des cercles correspondant à une couche amorphe ou mal cristallisée

B. Eléments de la théorie générale de la diffraction et du RHEED

L'interaction d'une onde incidente de vecteur $\left|\vec{k}_0\right| = k$ et un milieu diffusant est décrite par un potentiel effectif $U(\vec{r})$ et par l'équation de Schrödinger [2] :

$$\left(\nabla^2 + \vec{k}^2 - U(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = 0 \tag{2}$$

ou par l'équation :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} U(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d\vec{r}' \tag{3}$$

où $\psi^{(0)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\cdot\vec{r}}$ est l'onde plane incidente et l'intégrale est calculée sur tout le volume du milieu diffusant. Pour la diffraction électronique et les conditions expérimentales habituelles les distances r sont suffisamment élevées pour que les dimensions du milieu deviennent négligeables :

$$\left|\vec{r}-\vec{r}'\right| \approx r$$

La fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ devient dans cette approximation :

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\cdot\vec{r}} - \frac{e^{ikr}}{r}\,\frac{1}{4\pi}\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'}\,U(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d\vec{r}' \tag{4}$$

L'onde dispersée est une onde sphérique ayant une amplitude complexe :

$$f(\vec{k}) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'}\,U(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d\vec{r}' \tag{5}$$

où l'orientation de $\vec{k}$ est définie par l'angle polaire θ et l'azimut φ par rapport au vecteur d'onde incident et un vecteur arbitraire normal à la direction d'incidence.
L'intensité du faisceau d'électrons dans un angle solide $d\Omega$ dans la direction θ, φ est donné par :

$$I(\theta,\varphi)\;d\Omega = \left|f(\theta,\varphi)\right|^2\,d\Omega \tag{6}$$

Pour connaître la distribution d'intensité dans le diagramme de diffraction il faut intégrer la rélation (?). Le résultat ne peut être qu'approximatif parce que la valeur exacte de $U(\vec{r})$ n'est pas connue.

B.1 Théorie cinématique

L'approximation la plus simple pour $U(\vec{r})$ est celle d'un potentiel (ou section efficace) faible. Dans ce cas la l'onde à l'intérieur du milieu est approximée par l'onde incidente $\psi(\vec{r}') \simeq e^{i\vec{k}_0\cdot\vec{r}'}$ - *la première approximation de Born.* Utilisant (3) on peut l'écrire :

$$\psi(\vec{r}) = \psi^{(0)}(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} U(\vec{r}')\,\psi^{(0)}(\vec{r}')\,d\vec{r}' = \psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) \tag{7}$$

Il est possible d'élargir cette approximation pour des interactions plus fortes utilisant des approximations d'ordre supérieur par itérations successives [4] – *la série de Born* :

$$\psi(\vec{r}) = \psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) + \psi^{(2)}(\vec{r}) + ... + \psi^{(n)}(\vec{r}) \quad (8)$$

avec :

$$\psi^{(n)}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')\,\psi^{(n-1)}(\vec{r}')\,d\vec{r}' \quad (9)$$

Dans le modèle cinématique une supposition supplémentaire est que chaque électron est diffusé suite à une ***collision élastique unique*** avec un atome. Cette approximation ne correspond pas au fait que les électrons interagissent fort avec la matière.
Les phénomènes suivants sont ignorés :

a. l'atténuation du faisceau incident suite à la traversée de plusieurs couches atomiques
b. l'excitation de rayons secondaires
c. l'interférence entre le faisceau incident et celui diffracté

Malgré ces omissions ce modèle permet de comprendre de manière plutôt qualitative les caractéristiques principales des diagrammes de diffraction d'un faisceau d'électron dans un cristal ou sur sa surface :

- la discrétisation des directions des électrons diffusés
- les diagrammes de diffraction spécifiques pour quelques types de morphologies de surface
- l'évolution dans le temps du diagramme pendant la croissance d'une couche mince

La taille minimale des monocristaux pour laquelle ce modèle est valable est de quelques nanomètres. Pour la plupart des cas pratiques, cette théorie suffit pour expliquer les diagrammes de diffraction.

B.2 Théorie dynamique

Ce modèle est destiné à franchir les limites de la théorie cinématique et donc de tenir compte des collisions multiples et des interactions fortes entre le faisceau et le milieu dispersif.

Pour mieux comprendre l'approche théorique de lé théorie dynamique il faut rappeler que :

- l'intensité des ondes diffusées dépend de la section efficace des atomes du cristal dans la direction de l'onde incidente, par rapport aux axes cristallines.
- l'existence des collisions multiples fait que les dimensions du cristal jouent un rôle important dans l'intensité des ondes diffusées.
- la nature physique des ondes incidentes joue un rôle déterminant sur l'approche théorique. Pour les rayons X, neutrons et électrons les calculs théoriques sont différents tenant compte des natures différentes des interactions onde – milieu.
- pour certaines ondes (comme les électrons) la dispersion inélastique joue un rôle important.

Le modèle dynamique a donné des bons résultats pour les conséquences des collisions inélastiques – le fond continu et les lignes de Kikuchi. Pour les collisions multiples la théorie dynamique s'applique à l*a* diffusion Bragg plane, la résonance en surface, etc.

Les approches théoriques sont nombreuses et faites sur des bases diverses [4]. Malgré leur diversité elles n'arrivent pas à éclaircir tous les détails liés à la dispersion des électrons dans des milieux cristallins.

B.3 Notions de base

c. Réseau cristallin 3D

Une structure cristalline est la superposition d'*une base* et d'*un réseau* [3].
Le réseau est un arrangement périodique de points où la position de chaque point est donnée par :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \vec{a}_i \qquad \text{où} \qquad n_i \in \mathrm{N} \qquad (10)$$

La base est le motif minimal d'atomes qui se répète dans l'espace avec la périodicité du réseau. La position de chaque atome de la base est donnée par :

$$\vec{r}_j = \sum_{i=1}^{3} x_{ij} \vec{a}_i \qquad \text{où} \qquad j = 1, ..., N_b \quad \text{et} \quad x_{ij} \in (-1, +1) \qquad (11)$$

Dans (10) et (11) $\vec{a}_i$ sont *les vecteurs fondamentaux du réseau*.
On défini le *réseau réciproque* d'un réseau donné par les formules :

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^{3} n_i \vec{a}_i^{*} \qquad \text{où} \qquad n_i \in \mathrm{N} \qquad (12)$$

$\vec{a}_i^{*}$ sont les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque et ils sont définis par :

$$\vec{a}_i^{*} = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \bullet (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \qquad \text{où} \qquad i \neq j \neq k \qquad (13)$$

ou par les relations :

$$\vec{a}_i \bullet \vec{a}_j^{*} = 2\pi \delta_{ij} \qquad \text{où} \qquad \delta_{ij} \text{ est le symbole de Kronecker} \qquad (14)$$

b. Réseau cristallin 2D

La surface d'un cristal peut également être décrite comme la superposition d'*une base* et d'*un réseau*. Le réseau 2D peut être décrit à l'aide de deux *vecteurs fondamentaux* contenus dans le plan de la surface. Pour le réseau d'une surface on peut définir un *réseau réciproque*.
Si $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normale à la surface, alors les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque sont donnés par les formules :

$$\vec{a}_i^{*} = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{n}}{\vec{a}_i \bullet (\vec{a}_j \times \vec{n})} \qquad \text{où} \qquad i \neq j \quad \text{et} \quad i, j = 1, 2 \qquad (15)$$

Les deux vecteurs fondamentaux du réseau réciproque sont parallèles au plan de la surface.

Le réseau réciproque 2D est un ensemble de droites normales à la surface cristalline (Fig. 4). Ce réseau 2D et le réseau réciproque 3D du volume du cristal sont étroitement liés : les droites du réseau 2D sont en prolongation des rangées des points du réseau réciproque 3D du volume cristallin qui se trouve sous la surface.

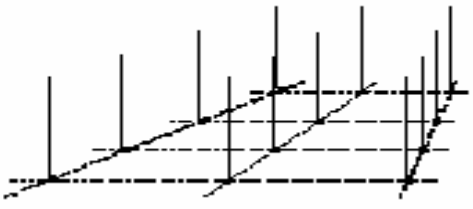


Fig. 4

Dans les conditions physiques du RHEED et pour une surface plate, les électrons sont diffractés surtout par la couche superficielle d'atomes de la surface étudiée. Le réseau 2D constitué par cette couche détermine les principales caractéristiques du diagramme de diffraction. La contribution du réseau 3D situé en dessous peut être négligé en première approximation.

B.4 Théorie élémentaire

Il y a trois méthodes simples qui utilisent l'hypothèse de la diffusion élastique et unique pour déterminer les conditions de maximum d'interférence du faisceau diffracté. Pour deux rayons diffractés cette condition impose que la différence de chemin soit égale à un nombre entier de longueur d'onde λ.

Si $\vec{s}$ est le vecteur unitaire du sens d'avancement d'une onde, alors on définit *le vecteur d'onde* par :

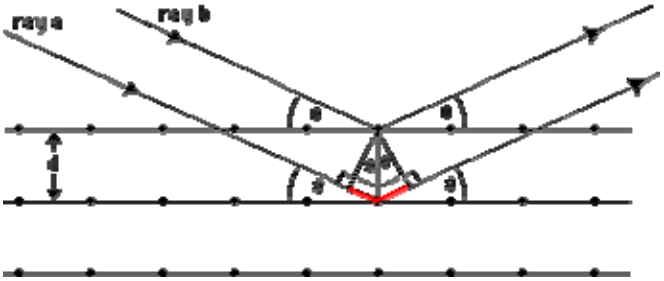
$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s} \qquad (16)$$

a. *L'équation Wulf – Bragg*

La condition de maximum d'interférence pour la famille {h,k,l} de plans du réseau direct dans la géométrie θ - 2θ est :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad n \in \mathrm{N} \qquad (17)$$

où d_{hkl} est la distance entre deux plans voisins de la famille, et θ est mesuré par rapport à ces plans.



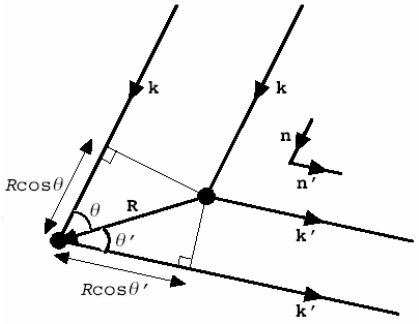
b. *Les conditions de Laue*

Pour deux centres de diffusion (nœuds du réseau direct) séparés par $\vec{R}$ l'équation du maximum d'interférence est :

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2n\pi \qquad n \in \mathrm{N} \qquad (18)$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde incident et $\vec{k}'$ l'émergeant.
Pour les projections sur les axes du réseau direct on obtient :

$$\vec{a}_i \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2n_i\pi \qquad n_i \in \mathrm{N}\,; \quad i = 1,2,3 \qquad (19)$$



c. *La construction d'Ewald*

La sphère d'Ewald est un outil graphique efficace pour prédire la position des maximums de diffraction d'un réseau cristallin dans une géométrie donnée.

- *Réseau 3D*

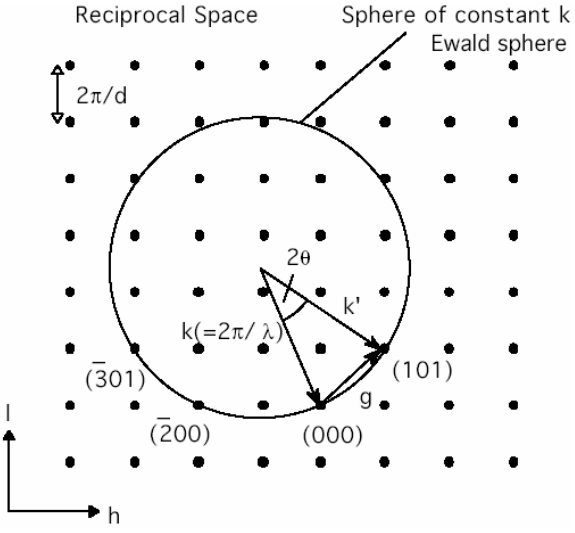


Fig. 5 : La sphère d'Ewald. $R_{Ewald} = \left|\vec{k}\right|$.

La diffusion est élastique $\Rightarrow \left|\vec{k}'\right| = \left|\vec{k}\right|$.

Maximum de diffraction : les pointes des vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ coïncident avec des nœuds du réseau réciproque se trouvant sur la sphère $\Rightarrow$

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g} \qquad (20)$$

La relation ((20) est équivalente à l'équation de Laue. $\vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque.

- *Cas d'un Réseau 2D*

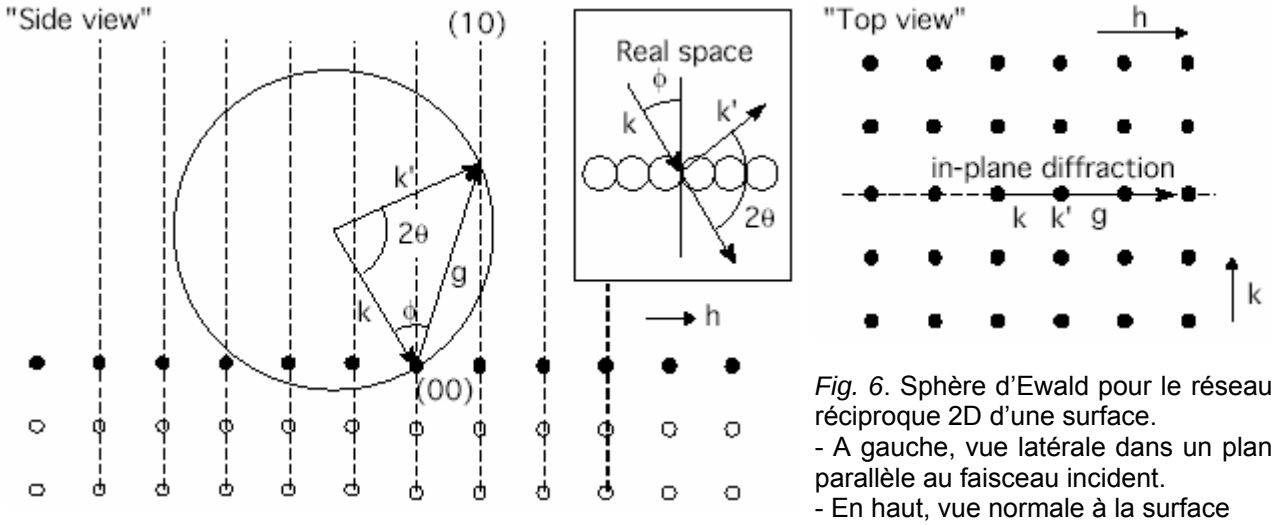


Fig. 6. Sphère d'Ewald pour le réseau réciproque 2D d'une surface.
- A gauche, vue latérale dans un plan parallèle au faisceau incident.
- En haut, vue normale à la surface

La condition de maximum (20) reste valable pour la diffraction sur une surface. Les pointes des vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k'}$ coïncident avec l'intersection des droites du réseau réciproque 2D et la sphère.
Le RHEED est un cas particulier qui se distingue par deux caractéristiques (Fig. 7):

- Le rayon de la sphère d'Ewald est de 1 à 2 ordres de grandeur plus important que les constantes du réseau réciproque 2D.
- L'incidence rasante à la surface.

En conséquence la sphère d'Ewald coupe un grand nombre de droites appartenant au réseau 2D, ce qui engendre un nombre important de points de maximum séparés par des angles de diffraction petits.

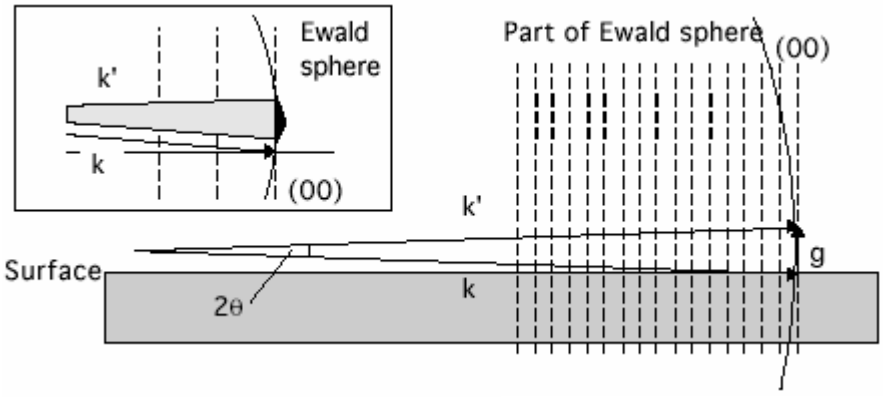
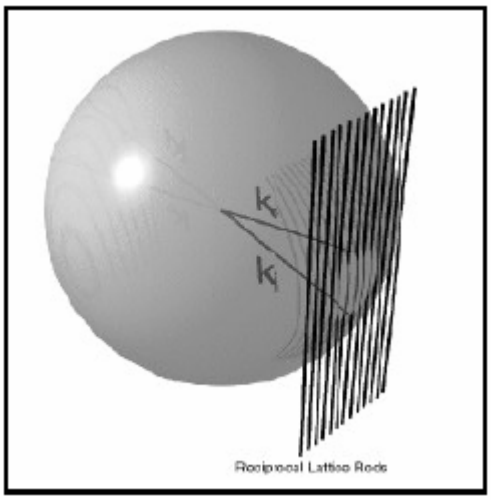


Fig. 7 : La sphère d'Ewald pour le RHEED [6]



Dans le cas idéal d'une surface cristalline parfaitement plane, sans défauts, et un faisceau d'électrons infiniment fin et mono-énergétique, les intersections du réseau réciproque 2D et la sphère d'Ewald sont distribuées sur les *cercles de Laue* (Fig. 8).

Fig. 8 : Formation des cercles de Laue [13].

L'origine du réseau réciproque se trouve à la pointe du vecteur d'onde incident.

Chaque droite du réseau 2D peut être identifiée utilisant deux indices Miller (*hk*).

Les droites ayant le même *k* forment des rangées appelées *zones de Laue* qui sont perpendiculaires au vecteur d'onde incident (Fig. 9).

Chaque zone de Laue crée un cercle sur la sphère d'Ewald (Fig. 10).

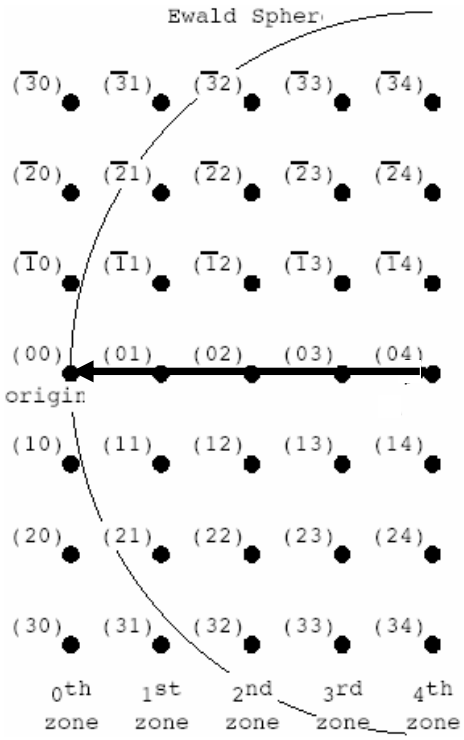
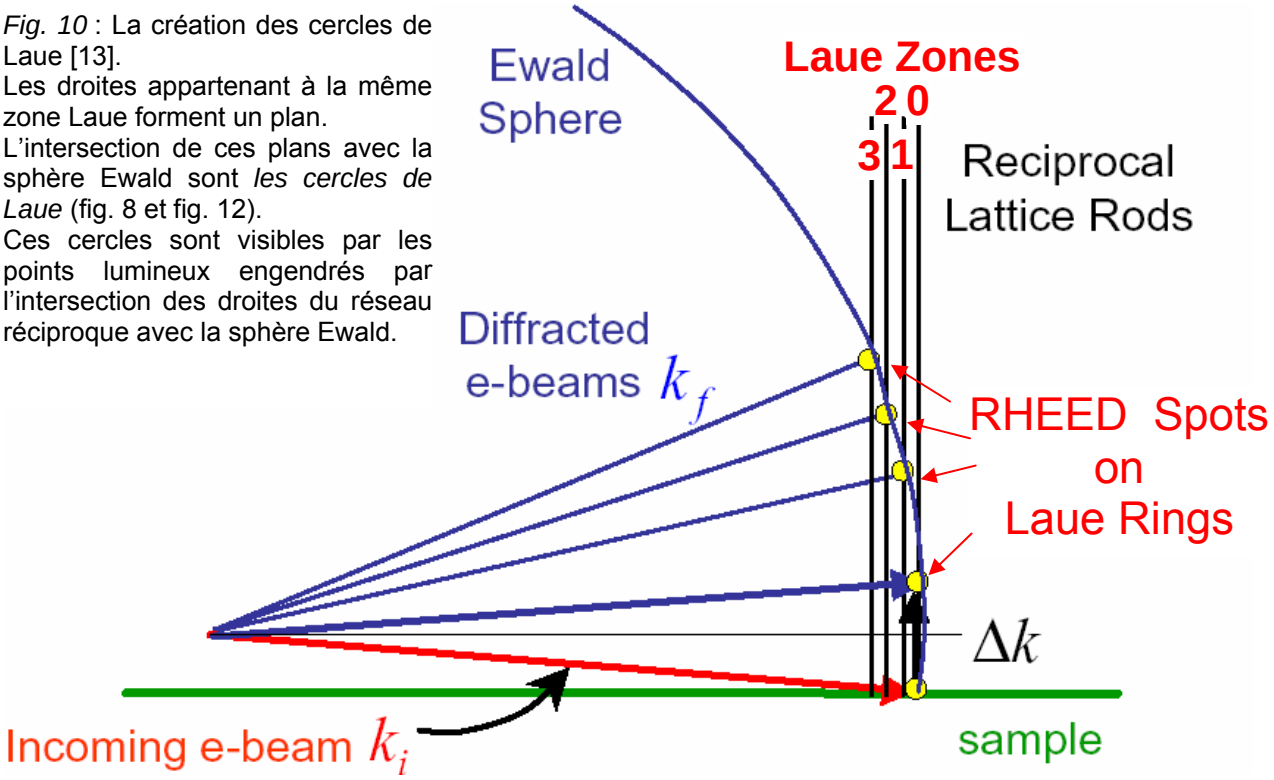


Fig. 9 : Les zones Laue.

Fig. 10 : La création des cercles de Laue [13].
Les droites appartenant à la même zone Laue forment un plan.
L'intersection de ces plans avec la sphère Ewald sont *les cercles de Laue* (fig. 8 et fig. 12).
Ces cercles sont visibles par les points lumineux engendrés par l'intersection des droites du réseau réciproque avec la sphère Ewald.



d. Taille des domaines

Les longueurs d'ondes petites par rapport aux distances inter atomiques font que des cristallites de petites taille (~ 10 atomes) peuvent donner des figures de diffraction. La largeur angulaire du faisceau diffracté correspondant est : $w = \frac{\lambda_e}{Na}$ où N=nombre d'atomes, a=dist. entre atomes (21)

e. Facteur de structure

Un résultat important de la théorie cinématique est la définition du *facteur de structure* qui permet de décrire la diffraction dans un cristal comme la convolution de deux contributions : l'une d'ordre géométrique, celle du réseau cristallin, et l'autre d'ordre physique, qui donne l'amplitude de l'onde diffusée par la *base* du même réseau et qui est donc dépendante de la nature des atomes.

Les directions des faisceaux diffractés sont liées géométriquement à l'orientation des plans de diffraction, donc uniquement à la maille simple du réseau.

La présence des atomes de la base, quelle que soit leur nature ou leur position, n'introduit pas de nouvelles directions de plans de diffraction et par conséquent n'amène pas la formation de nouveaux faisceaux diffractés. Mais l'intensité des faisceaux diffractés sera affectée par la nature et par la position des atomes constituant le motif de la maille.
L'amplitude de l'onde réémise par la maille cristalline est proportionnelle au *facteur de structure* F_G :

$$F_G = \sum_{j=1}^{p} f_j \, e^{-i\vec{r}_j \bullet \vec{G}} = \sum_{j=1}^{p} f_j \, e^{-2\pi i\left(x_j h + y_j k + z_j l\right)} \qquad \text{où} \qquad \vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3 \qquad (22)$$

où f_j est l'amplitude de diffusion de l'atome j des p atomes qui composent la base et h, k, l sont les indices Miller du plan.

f. Utilisation du modèle dynamique

Dans la pratique, les collisions inélastiques se manifestent principalement de deux façons :

- un fond continu et diffus plus intense dans la direction du faisceau incident. Ce fond est produit par la diffusion thermique, les collisions inélastiques de tout sorte et la diffusion par les défauts.
- l'apparition des lignes de Kikuchi dans des milieux cristallins de volumes étendus.

Autres effets :

- *La réfraction* du faisceau d'électrons au passage vide – solide. Cette réfraction est due au changement d'énergie cinétique par une valeur $V_{surface}$ (spécifique au solide) et en direction normale à la surface. La réfraction a comme effet la création de satellites dans les diagrammes de diffraction. Comme le changement d'énergie pendant la réfraction est de l'ordre de 10 eV il est évident qu'en première approximation cet effet peut être négligé, les satellites étant en pratique confondus avec les taches non réfractées.
- Les réseaux réciproques présentés ci-dessus correspondent à des cristaux ayant des tailles beaucoup plus grandes que les constantes du réseau. Dans ces conditions le cristal peut être considéré infini et sont réseau réciproque est également infini et constitué de points.
  Dans le cas où les constantes d réseau ne sont pas négligeables par rapport aux dimensions du cristal, le réseau réciproque sera fini et ses points seront remplacés par des volumes dont les dimensions sont inversement proportionnelles aux dimensions correspondantes du cristal.
  La construction d'Ewald montre que le diagramme de diffraction d'un cristal de petite taille est pratiquement le même que celui d'un cristal étendu à une exception près : les points lumineux seront remplacés par des taches.
- *La diffusion Bragg plane* est un phénomène de diffusion élastique multiple et apparaît quand les conditions de diffraction en 2D et en 3D sont simultanément réunies. Dans ce cas l'onde incidente est diffractée par un plan proche de la surface et l'onde émergeante peut subir plusieurs diffusions entre des plans parallèles au premier avant de quitter le cristal - les plans de diffraction situés sous la surface agissent comme un guide d'ondes. Ce chemin supplémentaire peut renforcer l'intensité de certaines zones du diagramme ou, au contraire, l'affaiblir pour d'autres. D'autre effets peuvent apparaître : si l'onde piégée à l'intérieur du guide d'onde rencontre une marche s'échappe en créant des bandes plus lumineuses parallèles à la surface.
- *La résonance en surface* est le phénomène de propagation des ondes diffusées dans le plan atomique superficiel, si certaines conditions sont réunies. L'onde en surface peut être diffractée une deuxième fois plus loin ce qui a comme effet le renforcement des taches du diagramme.

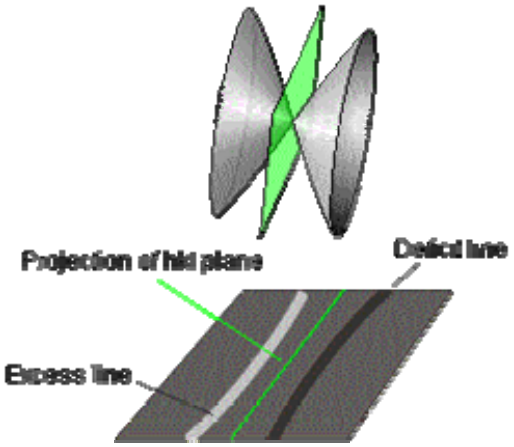
Les lignes de Kikuchi

Ces lignes sont produites par des électrons qui ont subi des diffusions inélastiques et en conséquence la théorie cinétique ne peut pas leur être appliquée. Les ondes électroniques secondaires sont étroitement liées au réseau cristallin et quasiment indépendantes par rapport aux ondes primaires. La structure cristalline et l'orientation du cristal associés à l'énergie des électrons ''secondaires'' détermine totalement la géométrie de ces lignes. L'influence du faisceau initial se voit seulement sur la distribution de l'intensité sur ces lignes : elle est plus intense dans la direction de l'incidence.

Les ondes électroniques secondaires peuvent être diffractées seulement si elles se déplacent sur des incidences Bragg θ_B par rapport au plan (hkl). Deux groupes d'électrons sont créés : $+\theta_B$ et $-\theta_B$. Ces deux groupes sont diffractés sur des directions qui génèrent des cônes d'ouverture $\pi-2\theta_B$ (Fig. 11).
Les électrons diffractés le long des surfaces coniques modifient le fond diffus de diffraction, en formant des arcs d'hyperboles par intersection avec un écran fluorescent plan..
Les deux nappes coniques n'étant pas symétriques par rapport au faisceau incident, elles ne comportent pas le même nombre d'électrons et les lignes de Kikuchi ne sont donc pas égales en intensité.
Les distances entre ces lignes sont les mêmes que celles qui séparent les points de diffraction pour le même plan (hkl).

La position des lignes est particulièrement sensible à l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident : les lignes de Kikuchi sont ainsi utilisées pour optimiser la position et l'orientation de l'échantillon.
Ces lignes renseignent également sur la qualité du cristal exploré. Le mécanisme de diffraction impliqué requiert des longueurs de cohérence élevées. Un cristal de bonne qualité engendre de lignes de Kikuchi fines et intenses. La présence des défauts élargit et affaiblit ces lignes jusqu'à leur disparition.

Fig. 11 : Formation des lignes de Kikuchi



C. La diffraction RHEED en situation réelle

Tous les modèles théoriques présentés ci-dessus ont à la base des conditions idéales. Deux acteurs principaux s'éloignent de ces conditions : la surface à étudier et le faisceau incident.

C.1 Faisceaux Réels

Les principales imperfections d'un faisceau d'électrons sont :
- une largeur finie non négligeable.
- la divergence.
- la dispersion en énergie.

La conséquence principale est une épaisseur finie pour la paroi de la sphère d'Ewald.

C.2 Surfaces réelles

a. Surfaces réelles plates

En pratique les surfaces peuvent présenter des nombreux types de défauts. Même dans le cas où la rugosité est nulle et le nombre de terrasses est réduit, ils reste d'autres types de défauts qui créent du désordre et le réseau réciproque 2D n'est plus celui décrit dans § II.2.1.B.3.b.
Dans le cas réel les droites perpendiculaires au plan de la surface deviennent des cylindres ayant une épaisseur finie – ''barres'' – qui change radicalement la nature de leurs intersections avec la sphère d'Ewald : au lieu des points (distribués sur les cercles de Laue) ces intersections seront des ellipses allongées dans la direction normale à la surface. Ces ellipses seront encore plus allongées pour la sphère d'Ewald épaisse.
D'autres phénomènes comme la diffusion (inélastique) par les phonons, la réfraction en surface participent également à l'épaississement des ''barres'' dans l'espace réciproque.

Lignes de diffraction RHEED

Vue l'anisotropie caractéristique du RHEED, seulement une petite partie de la sphère d'Ewald autour du rayon réfléchi contribue à la diffraction. Cette calotte peut être approximée par un plan.
Les lignes de diffraction spécifiques aux diagrammes de diffraction du RHEED sur des surfaces plates sont en pratique l'intersection des ''barres'' de la zone Laue d'ordre zéro avec le ''plan d'Ewald''.
La distance entre deux lignes voisines est inversement proportionnelle à la constante de réseau perpendiculaire au faisceau incident, pour une configuration donnée.

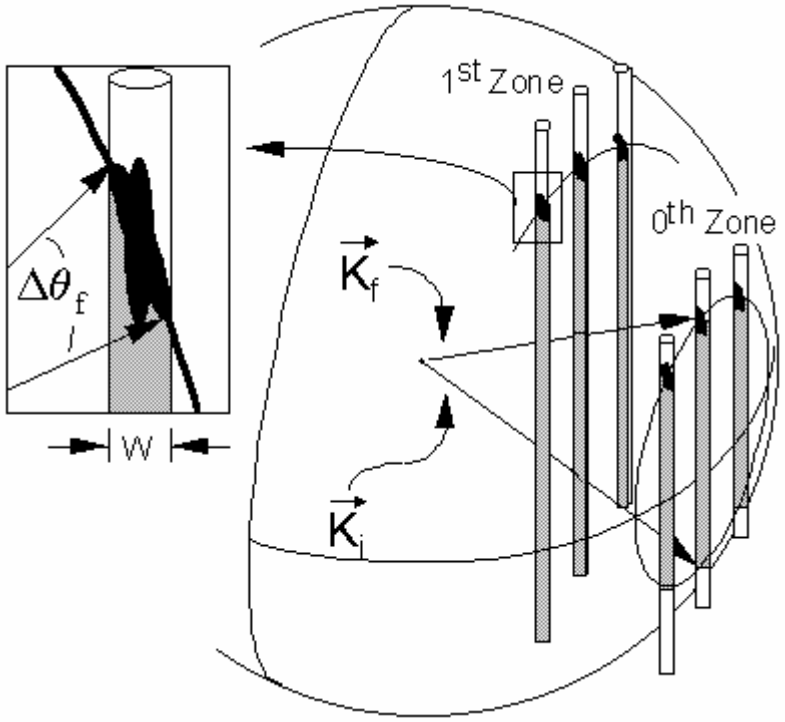
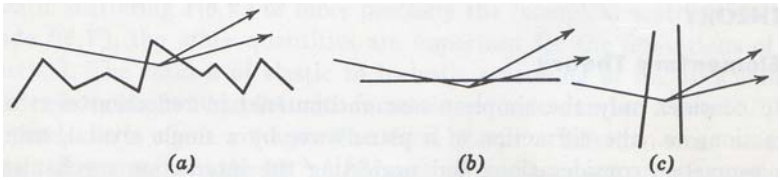


Fig. 12 : Apparition des lignes de diffraction par l'apparition des ellipses à l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque d'une surface plane imparfaite [7]. On peut remarquer l'apparition des cercles de Laue à l'intersection des ''barres'' du réseau réciproque de la surface.

b. Surfaces monocristallines rugueuses

La rugosité des surfaces modifie la nature de la diffraction par le fait que le faisceau d'électrons est parfois obligé de traverser les aspérités. Les aspérités ont toutes le même réseau cristallin et la même orientation que la surface.
Le faisceau peut subir plusieurs types de diffraction : par réflexion sur les zones planes, par transmission - réflexion pour les zones où la rugosité n'est pas élevée et par transmission pour les zones rugueuses (fig. 13). Les réseaux réciproques impliqués seront 2D ou 3D selon la zone explorée par le faisceau. Chaque type de diffraction demande un traitement théorique spécifique.
Le résultat sera une superposition des diagrammes de lignes et de taches ou points.

Fig. 13 : diffractions possibles sur une surface rugueuse [2].
a. transmission – réflexion
b. réflexion
c. transmission



Les marches présentent en surface se manifestent par un chemin supplémentaire dans la diffraction. La figure 14 montre comment le calculer pour une marche de hauteur ***d*** dont le bord est perpendiculaire au faisceau incident. L'angle entre ce faisceau et la surface est θ

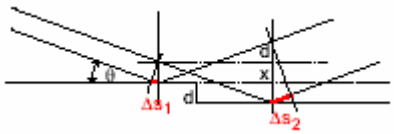


Fig. 14 : Diffraction sur une marche

$$\Delta s = \Delta s_1 - \Delta s_2 = (x + 2d)\sin\theta - x\sin\theta = 2d\sin\theta$$

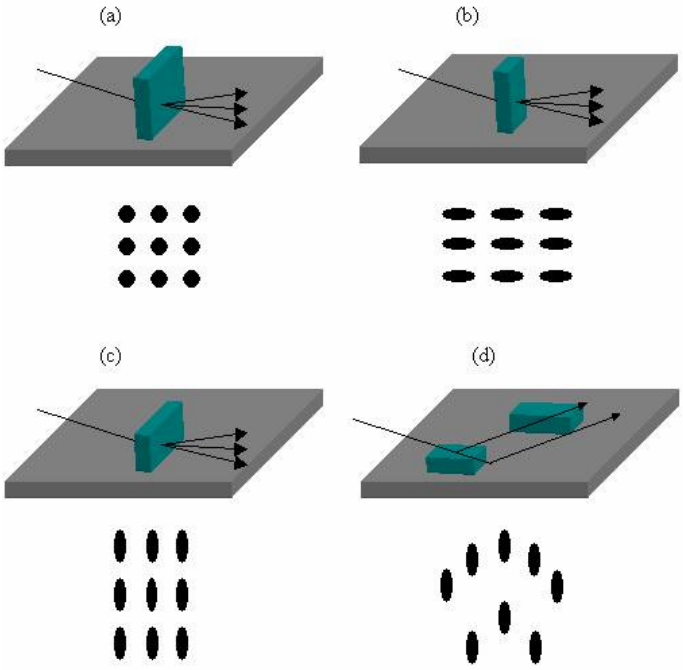


Fig. 15 : diffraction par transmission par des aspérités cristallines [8].

Les constantes de réseau des aspérités ne sont pas négligeables par rapport à leurs dimensions et donc l'effet d'élargissement des points du réseau réciproque se manifeste. Plus une dimension est réduite, plus la tache de diffraction sera allongée dans la même direction.
Toutes les aspérités sont considérées assez minces dans la direction longitudinale pour que l'atténuation du faisceau soit faible suite à la transmission.

a. aspérités larges et grandes : spots de diffraction ronds et fins.
b. aspérités étroites et grandes : spots allongés parallèlement à la surface.
c. aspérités larges et petites : spots allongés perpendiculairement à la surface. Provoque souvent la modulation des lignes 2D.
d. îlots plats (terrasses): superposition des diagrammes de réflexion et de transmission.

La forme des spots de diffraction de transmission – réflexion permet une appréciation des dimensions des aspérités, mais pas leur densité superficielle. Un calcul exact des dimensions n'est pas possible à cause de deux phénomènes indépendants : l'atténuation du faisceau suite à la transmission et l'ombrage. L'ombrage est de nature purement géométrique. Si la densité des aspérités est grande, elles s'occultent réciproquement autant du côté du faisceau incident que de celui émergeant.

c. Reconstruction des surfaces

Le réarrangement des atomes en surface mène à la construction d'un réseau bidimensionnel ayant une périodicité différente du réseau du volume du cristal. Les périodicités des deux réseaux dans le plan de la surface sont corrélés, le réseau reconstruit ayant les constantes plus grandes. Le faisceau incident diffracte en parallèle sur deux réseaux plans et leurs diagrammes se superposent.
Les constantes du réseau ''reconstruit'' étant plus grandes, ses lignes de diffraction seront plus serrées. Le diagramme résultant présentera les lignes du réseau de base (qui correspondent aux indices entiers) intercalées avec les lignes du réseau associé à la reconstruction (qui correspondent à des indices fractionnaires). La logique présentée ici est à la base de la technique utilisée pour identifier les reconstructions des surfaces des monocristaux utilisant le RHEED.

d. Surfaces désordonnées

Surface amorphe ou quasi-amorphe
Dans ce cas seulement l'ordre à courte distance (d'atome à atome) est présent ou l'ordre à longue distance est limité à des domaines réduits. Le diagramme de diffraction est composé d'un fond continu diffus intense sur lequel on peut distinguer *les cercles Debye-Scherrer* (Fig. 16) d'épaisseur angulaire importante.
Les rayons de ces cercles renseignent sur les distances qui séparent les atomes.

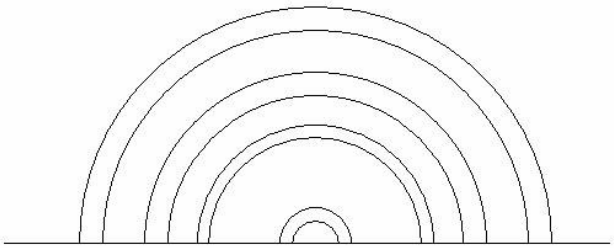


Fig. 16 : Les cercles Debye - Scherrer [8]

Surface poly-cristalline
L'ordre à longue distance est présent sur des domaines suffisamment étendus pour qu'un réseau réciproque soit construit pour chaque grain. L'orientation de ces domaines est aléatoire mais ils ont tous la même structure. Le diagramme de diffraction sera constitué *des cercles Debye-Scherrer, d'épaisseur angulaire plus fine que dans le cas amorphe*.
Le réseau réciproque chaque grain peut être obtenu par la rotation d'un réseau réciproque commun autour de l'origine. De cette façon les réseaux réciproques de tous les grains décrivent ensemble plusieurs sphères concentriques qui croisent ''le plan d'Ewald'' générant les cercles de diffraction.

Surface texturée
Des grains cristallins ayant le même réseau ont tous une direction cristalline commune et parallèle au faisceau incident. Les autres directions sont libres. Les grains forment ainsi des ''fibres''. La figure de diffraction est composée d'arcs de cercles lumineux qui appartiennent aux cercles Debye-Scherrer.
En tournant le réseau réciproque commun autour de la direction commune qui passe par l'origine on obtient des cercles. Leurs intersection avec ''le plan d'Ewald'' génère les arcs lumineux qui sont présents dans le diagramme de diffraction.

Mosaïque de grains avec faible désorientation
La surface est une mosaïque de cristallites qui ont le même réseau. L'orientation des grains est en moyenne la même, mais chaque domaine a une orientation légèrement différente de façon aléatoire par rapport à la verticale. Le réseau réciproque de la surface est constitué de cônes d'ont l'angle est donné par la dispersion angulaire des grains. La figure de diffraction sera obtenue par l'intersection de ces cônes avec la sphère d'Ewald.

Surface rugueuse à facettes
Un cas particulier est celui où les aspérités présentent des facettes inclinées par rapport à la surface. Ces facettes peuvent provoquer la diffraction du faisceau incident sur leurs réseaux 2D. Le résultat est l'apparition dans le diagramme de taches prolongées et inclinées en forme ''d'ailes de mouette''.

II.2.2 Utilisation du RHEED

A. Régime statique – Diagramme RHEED

L'idéal serait de disposer d'une théorie complète du RHEED qui permettrait d'en extraire toutes les informations nécessaires pour comprendre la structure d'une surface étudiée : la structure cristalline des couches superficielles et des aspérités, la présence d'autres phases et en quelle proportion, les paramètres géométriques de la surface (rugosité = aspérités + marches : formes et dimensions moyennes, leur densité, orientation, etc.) ainsi que leur évolution pendant un processus dynamique (recuit, évaporation, corrosion, croissance, etc.). Même dans le cas où une théorie permettrait de calculer des images de diffraction RHEED pour tout type de surface, le *processus inverse* d'extraction des paramètres physiques à partir d'un diagramme donné est une tache impossible pour les techniques habituelles : l'image de diffraction est une image d'intensité où les informations sur la longueur d'onde, d'amplitude et de phase des ondes diffractées sont mélangées et impossible à séparer.
Une telle théorie inverse n'existant pas à l'heure actuelle, l'interprétation complète et précise des diagrammes de diffraction reste donc une tâche difficile dont des informations essentielles restent qualitatives.
Un diagramme RHEED peut contenir un ou plusieurs des éléments suivants :

- Les lignes de Kikuchi qui donnent la qualité de monocristal en volume (présence de tensions mécaniques, défauts ponctuels) ainsi que l'orientation exacte du cristal par rapport au faisceau.
- Les cercles de Laue dont la présence constitue une confirmation de la bonne qualité cristalline de la surface.
- Des lignes normales à la surface. La présence des lignes assure que la surface est cristalline, lisse ou peu rugueuse et les aspérités présentes sont séparées par des zones plates suffisamment larges pour permettre la diffraction par réflexion. Deux types d'informations :
  - les positions des lignes qui permettent de se renseigner sur le réseau 2D (constantes de réseau, orientation, symétrie) et reconstruction de surface.
  - leur distribution d'intensité (largeur, modulations) renseigne de la présence des grains cristallins et des terrasses. Le profile transversal d'intensité d'une ligne permet d'évaluer la taille des grains et la longueur de cohérence.
- Des points ou des taches (organisés en réseau) engendrés par la diffraction par transmission à travers les aspérités cristallines. Les dimensions des taches renseignent sur les dimensions moyennes des aspérités et leurs positions sur les constantes du réseau 3D. Il est possible de détecter la présence de phases différentes dans le relief de la surface, ou des différentes orientations possibles de la même phase.
- Les cercles Debye-Scherrer dont la présence est due à une surface poly-cristalline ou amorphe. Les rayons de ces cercles permettent de se renseigner sur l'ordre à courte distance et leur épaisseur angulaire sur la taille moyenne des cristallites correspondants.
- Des lignes obliques dues au factage. Il est possible d'en extraire des informations sur le réseau 2D associé aux facettes.
- Le fond continu dû aux collisions inélastiques. Permet d'extraire des renseignements sur le désordre

L'analyse de chaque élément présent dans le diagramme de diffraction permet d'extraire :

Informations quantitatives précises
Une certaine partie des paramètres peut être déterminée avec une précision acceptable comme dans le cas de la structure cristalline des couches superficielles : cellule cristalline, reconstruction des surfaces et orientation dans l'espace.
Pour une surface plane parfaite, la géométrie spécifique du RHEED ne permet d'obtenir que des informations 1D : le diagramme de diffraction donne une projection du réseau réciproque de la surface dans la direction du faisceau. Les distances déduites ainsi sont perpendiculaires au faisceau. Pour obtenir toutes les symétries et les constantes du réseau plan il faut un minimum de deux projections dans des orientations (azimuts) différentes.
Pour ce type de mesures il faut effectuer une mesure de calibration pour le système RHEED utilisé : un cristal de constantes de réseau bien connues pour lequel on mesure la distance entre lignes.

Estimations quantitatives
Pour une autre partie des paramètres - la rugosité et l'ordre en surface - le diagramme de diffraction ne permet d'effectuer que des estimations : taille moyenne des grains, leur nature et leurs orientations possibles, taille, forme et structure cristalline des aspérités (dans certains cas particuliers), etc.
Par exemple la mesure de la largeur à demi hauteur (*FWHM*) permet de quantifier la taille des grains dans le plan de la surface ou la longueur de cohérence. Si Δw_0 est la dispersion du système RHEED et Δw est la FWHM d'une ligne donnée, la longueur de cohérence dans le plan et parallèlement au faisceau incident est :

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{a(\Delta w - \Delta w_0)} \tag{23}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau d'électrons et a est la *résolution angulaire* en radian / pixel :

$$a = \frac{1}{t} arctg\left(\frac{S}{L}\right) \tag{24}$$

L = la distance entre le point d'incidence sur l'échantillon et l'écran fluorescent, S = la distance entre deux lignes mesurée sur l'écran fluorescent, t = la séparation en pixels correspondante.

Informations qualitatives
Il reste encore une autre partie pour laquelle on peut avoir seulement des informations qualitatives : planéité, présence des marches et leur nature, densité des aspérités, surface monocristalline/poly-cristalline/amorphe, ordre/désordre.

B. Régime dynamique – Oscillations d'intensité du RHEED

Tout processus dynamique comme le recuit, l'évaporation, la corrosion ou la croissance par épitaxie est accompagné d'une modification du diagramme de diffraction RHEED associée aux changements de la morphologie de la surface.

B.1 Modifications possibles du spectre de diffraction dues à la croissance

Une première information à extraire du spectre RHEED pour la croissance est son type - 2D (van der Merwe), 3D (Volmer-Weber) ou intermédiaire (Stranski-Krastanov) – par l'analyse du spectre.

Une croissance 3D ou intermédiaire sur une surface cristalline et plate se manifeste par la disparition des franges initiales normales au plan et par l'apparition de taches ou de points.

Une croissance 2D est caractérisée par un spectre composé de franges normales à la surface durant tout le dépôt. La figure de diffraction peut évoluer par :
- modifications cycliques de la distribution de l'intensité des franges et du fond continu dont la période est corrélée à la durée de dépôt d'une couche atomique ou moléculaire complète. Dans la majorité des cas les deux durées sont égales.
- l'apparition de franges supplémentaires dues à des reconstructions de la surface ou à l'apparition de domaines cristallins orientés en azimut différemment et organisés en mosaïque.
- le remplacement des franges de départ par d'autres correspondant à des constantes de réseau différentes dans le plan d'épitaxie ou à des orientations du film différentes en azimut par rapport au substrat.

B.2 Oscillations RHEED

Il y a un nombre important d'études sur les oscillations du RHEED qui accompagnent la croissance des films semi-conducteurs (Si, III-V, II-VI) et des films métalliques. En grande majorité ces études concernent surtout les modifications de la tache spéculaire. Malgré le fait que ces couches aient une structure atomique plus simple que les films d'oxydes supraconducteurs, les interprétations théoriques données dans ces cas simples restent en grande partie valides pour ces couches céramiques.

La réflexion cohérente (élastique) et la réflexion diffuse (inélastique) sont maximales dans la tache spéculaire ce qui la rend très sensible à tout changement subi par la surface pendant la croissance.

Il y a 2 modèles théoriques [10] pour expliquer les oscillations d'intensité :
- modèle basé sur la théorie cinématique où l'intensité mesurée est le résultat des interférences des électrons dispersés sur les terrasses de la surface. L'intensité de la tache spéculaire varie selon le taux d'occupation des terrasses pendant le dépôt, si le faisceau d'électrons n'est pas en incidence Bragg [11]. Pendant la croissance le taux d'occupation des terrasses varie cycliquement, d'où les oscillations d'intensité.
- modèle basé sur la théorie dynamique où les marches engendrent une dispersion diffuse. Pendant le dépôt la densité de marches varie cycliquement engendrant des oscillations d'intensité dans la tache spéculaire [12].

Indépendamment du modèle adopté, les oscillations du RHEED peuvent être comprises simplement en termes de réflectivité de la surface qui est liée à sa rugosité. Ainsi, une couche moléculaire complète est plus lisse qu'une couche incomplète où la densité de marches est grande (maximale pour une couche à moitié remplie).

La réflexion diffuse est en première approximation proportionnelle à la densité des marches. Si l'intensité du faisceau incident est constante la somme des composantes cohérente et de celle diffuse est elle aussi constante sur tout le spectre. Ainsi l'intensité de la composante élastique (fig. 17) est au maximum tout au début de la croissance d'une nouvelle couche moléculaire ($\theta = 0$), touche le minimum pour une demi couche ($\theta = 0{,}5$) et revient au maximum pour la couche complète ($\theta = 1$).

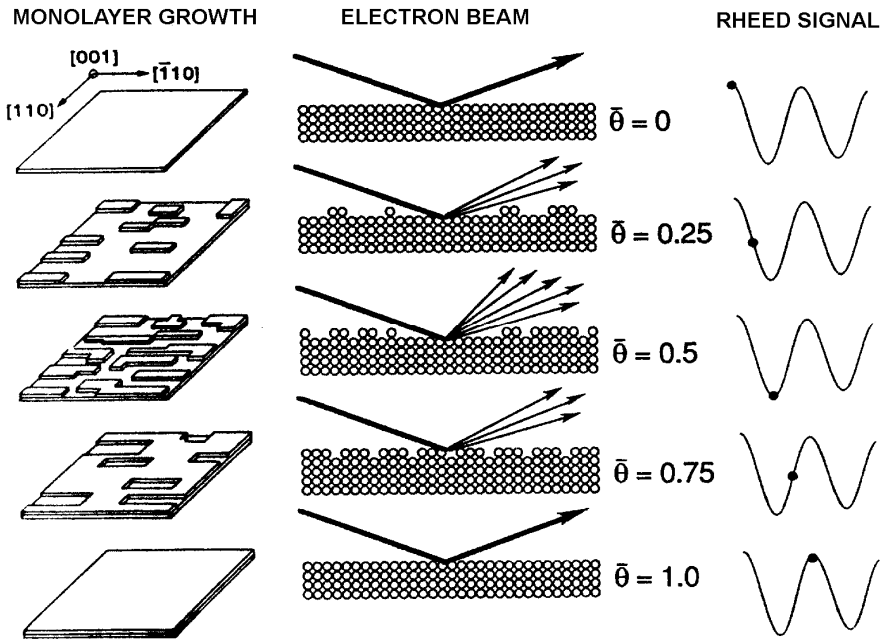


Fig. 17. Représentation schématique de la liaison entre la rugosité de la surface pendant la croissance et les ocillations du RHEED [9].

Les oscillations d'intensité du RHEED peuvent être caractérisées par les mêmes grandeurs que toute autre phénomène cyclique : période, amplitude et phase. Toutes ces grandeurs dépendent des conditions de diffraction ainsi que des conditions physiques de la croissance même [16].

a. Conditions de diffraction

Pour la même longueur d'onde et pour les mêmes conditions de croissance (substrat, température, flux des sources, etc.) il a été trouvé expérimentalement que :

a. L'amplitude et la phase dépendent fortement de l'angle d'incidence et de l'orientation en azimut. Pour le même azimut la phase peut être inversée en changeant l'incidence d'une fraction de degré. L'amplitude peut être maximale pour certaines incidences et pour d'autres elle peut s'annuler. Ceci s'explique par la compétition entre la réflexion cohérente et incohérente.

b. Pour certaines incidences et certains azimuts la période peut se doubler ou se diviser par deux. L'explication se trouve toujours dans la compétition entre la réflexion élastique et inélastique.

c. Les oscillations sont généralement amorties. Ce phénomène s'explique par le passage d'une densité de marches due à l'équilibre statique régnant sur la surface avant le démarrage du dépôt à la densité spécifique à l'équilibre dynamique établi pendant la croissance. L'écart entre la rugosité d'une couche complète et celle d'une demi-couche diminue.

d. Les premières oscillations ont une période plus courte que le reste et surtout la première. Deux phénomènes physiques peuvent expliquer ce comportement :
   - un coefficient de collage plus grand pour ces couches (du aux charges image dans le substrat).
   - le passage assez abrupt de la densité statique de marches à celle dynamique.

e. Après l'arrêt de la croissance, l'intensité du RHEED subit une relaxation qui la fait revenir vers sa valeur d'avant la première couche.

b. Conditions de croissance

La période d'oscillation est la grandeur la plus sensible aux conditions physiques d'une croissance couche par couche atomique : la nature de la surface de départ, les flux atomiques et la température de croissance. Cette corrélation peut s'expliquer par la liaison qui existe entre les conditions de dépôt et l'évolution de la rugosité de l'interface à travers les mécanismes de croissance [14].
Quelques observations expérimentales :

a. Pour la croissance de films contenant plusieurs types d'atomes, la période d'oscillation du RHEED coïncide avec la durée de croissance d'une couche moléculaire.

b. Pour certains films la période d'oscillation du RHEED coïncide avec la durée de dépôt de deux couches atomiques.

c. La croissance 2D de films dont les constantes de réseau sont différentes de celles du substrat engendre deux périodes d'oscillations du RHEED, une pour les premières couches du film qui subissent une forte contrainte due au voisinage du substrat et une autre pour les couches qui suivent à la relaxation plastique (par dislocations) du film.

d. Pour les mêmes conditions de flux et d'orientation du substrat, les oscillations RHEED peuvent disparaître à des températures supérieures à un seuil (fig. 18). Ce seuil de température dépend de l'orientation du substrat et des flux incidents.

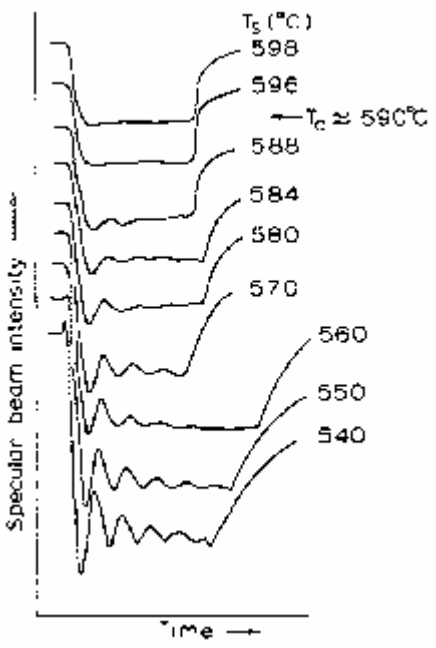


Fig. 18 : Seuil de température pour les oscillations RHEED pour la croissance d'un film de GaAs : présence des oscillations pour T<590° et absence pour T>590°. [14].

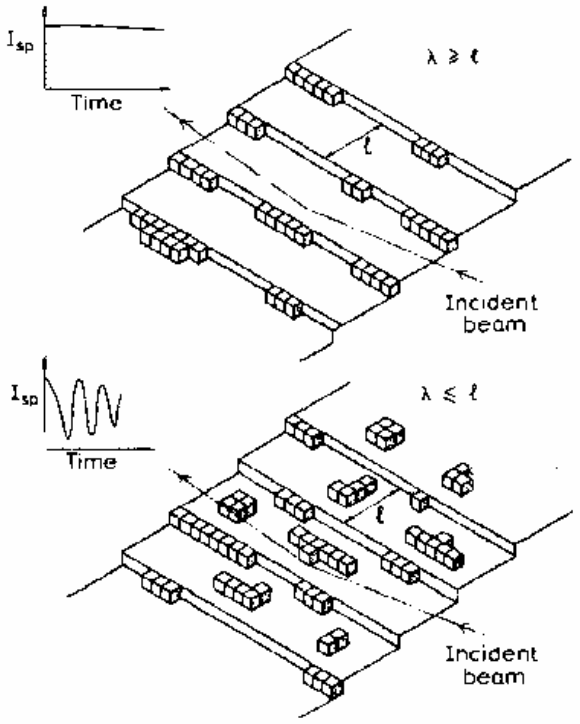


Fig. 19 : Absence d'oscillations RHEED pour la croissance par avancement de marches (haut). Présence d'oscillations pour croissance dominée par la nucléation (bas). [14]

c. Applications

La période d'oscillation permet de calculer ou de calibrer les flux incidents pour un coefficient de collage connu.

Pour des films contenant des atomes A et B la période d'oscillation du mélange permet de calculer la composition du film pendant le dépôt si on connaît la période d'oscillation pour le dépôt de chaque atome séparément et dans les mêmes conditions.

La disparition des oscillations RHEED par l'augmentation de la température de dépôt s'explique par le changement du mécanisme de croissance : à des températures basses le mécanisme prédominant est la nucléation sur les terrasses de la surface alors qu'à des températures élevées le seul mécanisme est la migration des bordures. Dans le premier cas la rugosité de la surface varie de façon cyclique en fonction du taux d'occupation de la surface par la couche en cours, alors que dans le deuxième la rugosité reste pratiquement la même durant tout le dépôt, d'où l'absence des oscillations.
La croissance de couches minces sur des substrats vicinaux dont la taille moyenne des terrasses est connue permet de calculer l'énergie d'activation de la diffusion des atomes en surface à partir de la température à la quelle les oscillations RHEED disparaissent.

d. Oscillations pendant la croissance des couches moléculaires complexes

Une couche moléculaire (bloc) est une couche constituée par une épaisseur unique des atomes ou des molécules constituant(e)s.

Dans le cas le plus simple d'une couche moléculaire composée d'un seul atome les oscillations sont de type sinusoïdal comme celles décrites dans § II.2.2.B.2.a et § II.2.2.B.2.b.

La situation se complique dans le cas des couches moléculaires contenant plusieurs espèces chimiques. Dans ce cas le bloc a l'épaisseur d'une maille cristalline dans l'orientation imposée par la croissance.
La variation de l'intensité des raies de diffractions est fortement dépendante du mode de dépôt :

- dans le cas de la co-déposition de tous les éléments chimiques la variation obtenue est une oscillation de type sinusoïdal (comme pour le dépôt d'une couche atomique), à condition que les mécanismes de croissance soient 2D durant le dépôt d'une couche moléculaire.
  L'intensité part d'une valeur extrême passe par un autre extrême dans le sen contraire et revient à une valeur très proche de celle initiale quand la couche moléculaire est complète. Les sens des extrêmes sont dépendants des conditions de diffraction comme il a été discuté dans § II.2.2.B.2.a. Pour les conditions de croissance il faut que les flux des éléments déposés soient dans les rapports qui assurent la composition souhaitée à travers les coefficients de collage individuels.
- dans le cas du dépôt séquentiel d'une couche contenant les espèces chimiques A, B, C, D, … le caractère périodique de la variation d'intensité se conserve dans un sens plus général d'un bloc à l'autre mais on ne peut plus parler d'une oscillation de type sinusoïdal.
  Dans le cas idéal, un bloc est réalisé couche par couche atomique, chaque couche atomique étant complète et plate.
  Le passage d'une couche atomique à une autre est accompagné d'un changement de la réflectivité de la surface dû au changement de la nature chimique de la dernière couche. Dans le cas idéal, durant le dépôt d'une couche atomique l'intensité change d'une valeur à une autre passant par un extrême correspondant à un taux d'occupation de la surface de 0,5.
  La variation de l'intensité durant le dépôt d'un bloc est l'enchaînement de toutes les variations ‘'atomiques'' d'intensité. A la fin de la croissance du bloc l'intensité revient à sa valeur initiale ou très proche. Dans ces conditions la répétition du même bloc engendre la même variation de l'intensité du RHEED. Si la croissance a lieu suffisamment loin du substrat pour que l'influence du substrat ne se ressente plus, les coefficients de collage sont stables [18] et donc la durée de dépôt du bloc est constante à chaque reprise de la séquence de dépôt. Les variations d'intensité sont donc périodiques d'un bloc à l'autre et la période est égale à la durée du dépôt qui permet de réaliser un bloc complet (fig. 20).
  Cette périodicité peut constituer le critère principal utilisé pour le pilotage de la croissance des films composés de couches moléculaires complexes ou de super-réseaux de blocs par MBE. Cette idée appliquée surtout à la croissance de couches minces d'oxydes supraconductrices a constitué le sujet d'un brevet déposé par M M. Laguës en 1994 [19].

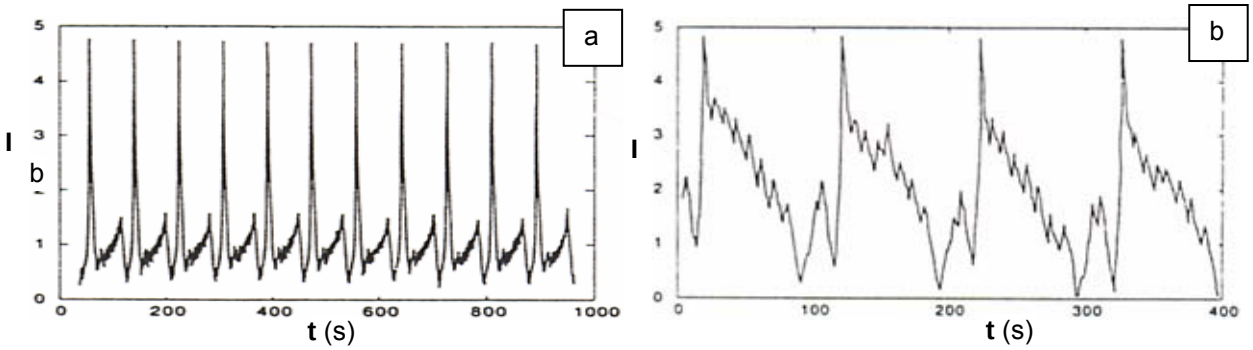


Fig. 20 : Variations périodiques de l'intensité du RHEED durant la croissance d'un film par dépôt répétitif d'une couche moléculaire. a) film de Bi 2212. b) film de Bi 2278 [17].

e. Erreurs

Pour une lecture plus précise des oscillations d'intensité RHEED de la tache spéculaire il faut assurer les conditions de diffraction optimales :

1. L'incidence du faisceau d'électrons doit permettre une bonne séparation de la tache spéculaire des lignes de Kikuchi.
2. L'angle d'incidence ne doit pas être un angle Bragg.
3. Les oscillations doivent avoir une amplitude proche de celle maximale.
4. L'incidence choisie doit assurer la phase nécessaire pour que la fin d'une couche complète coïncide avec un maximum de l'intensité.

Les paramètres physiques de la croissance même peuvent constituer une source d'erreur de la lecture des temps corrects de dépôt pour une couche atomique ou moléculaire utilisant les oscillations RHEED [15] :

1. L'hétérogénéité des flux surtout dans la direction longitudinale au faisceau d'électrons peut engendrer des erreurs de calcul de la durée de dépôt d'une couche atomique. Cette hétérogénéité est la source d'amortissements prononcés des oscillations ou de l'apparition de battements. Dans le spectre de diffraction se superposent des informations provenant de zones ayant des durées de dépôt / couche différentes, ce qui perturbe les variations périodiques d'intensité.
2. Le même type de comportement peut apparaître pour l'hétérogénéité de la température du substrat. Des zones de températures différentes impliquent soit des valeurs locales différentes des coefficients de collage soit des mécanismes de croissance différents.
3. Si la température du substrat est trop élevée les oscillations du RHEED peuvent disparaître, donc un calcul de durée / couche devient impossible.
4. Les variations des flux (régimes transitoires) des sources suite aux ouvertures / fermetures des caches peuvent perturber les calculs de flux en temps réel pendant le dépôt.
5. La taille du substrat est aussi importante. Les substrats larges accentuent les perturbations dues aux hétérogénéités des paramètres physiques du dépôt.

Références

[1] B. Agius, M.Froment – *Surfaces Interfaces et Films Minces –Ch. 2 Microscopie Electronique*, Dunod, 1990

[2] E. Bauer – *Techniques of Metals Research – Vol. II, Ch. 15 Reflection Electron Diffraction (RED)*, Interscience Publishers, 1969

[3] J. Massies - *The Use of RHEED for Real Time Control of Molecular Beam Epitaxy* Ecole Multicouche Métalliques – Aussos1989

[4] J. M. Cowley - *Diffraction Physics* - Elsevier Science Publishers – North Holland 1990

[5] A. Duval, A. Bouquillon - *La Microscopie Electronique à Balayage* - www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm

[6] S. J. Garrett – *Introduction to Surface Analysis – Ch. 7* – CEM 924, 2001 www.cem.msu.edu/~cem924sg/

[7] R**.** Held **-** *MBE Growth of III-Nitride Semiconductors* **-** members.aol.com/RudyHeld/dossier/, 1995

[8] M. Hegazy – *RHEED Theory, RHEED Interpretation* - www.hostultra.com/~mhegazy/rheed_... .htm

[9] Ploog - *Microscopical structuring of solids by molecular beam epitaxy*.- Angewandte Chemie - Int. English ed, 27(5):593-621, 1988.

[10] J. Sudijono, M.D. Johnson, C.W. Snyder, M.B. Elowitz, B.G. Orr – *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2811

[11] P.R. Pukite, C.S. Lent, P.I. Cohen – *Surf. Sci.*, **161**, 39 (1985)

[12] T. Shitara, D.D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, B. A. Joyce – *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1504

[13] D. R. T. Zahn – *Electron Diffraction (wpf01.pdf)* - www.tu-chemnitz.de/physik/HLPH/

[14] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce – *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 100

[15] T. E. Harvey et *al* – *J. Crystal Growth*, **251** (2003) 73

[16] B. A. Joyce, J. H. Neave, J. Zhang, P. J. Dobson – *RHEED Intensity Oscillations during MBE Growth of III-V Compounds – An Overview* 1987

[17] J. Boszovic, J.N. Eckstein – *MRS Bulletin*, **XX**, 5 (1995) 32

[18] X. Z. Xu - *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI* - 1993

[19] M. Laguës – Brevet : *Procédé de dépôt d'un matériau sou forme de couches monomoléculaires*

II.3 LA CARACTERISATION EX-SITU

II.3.1 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

Lees microscopies à champ proche (la microscopie à force atomique, la microscopie à champs proche optique) permet de déterminer in situ localement des propriétés physicochimiques (électriques, magnétiques, vibrationnelles, forces...). Cette technique permet d'obtenir des images 3D et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse.

A. Principe

Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, van der Waals, frictions…) s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixe, et la surface d'un échantillon (fig. 1).

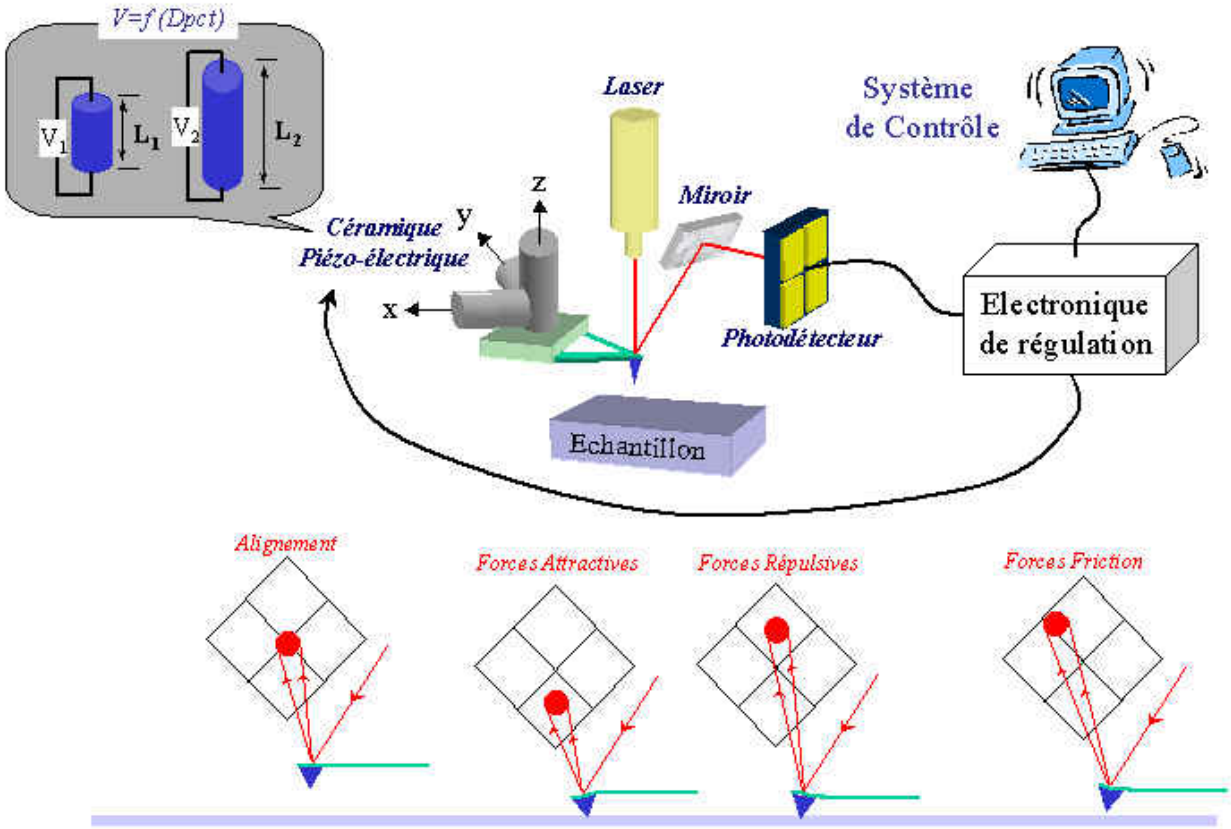


Fig. 1 Principe du microscope à force atomique

La pointe est placée à une distance ***d*** (quelques nanomètres) de la surface de l'échantillon. Elle est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques (céramiques), elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace: **X**, ***Y*** (plan de la surface) et ***Z*** (perpendiculaire à la surface).
La position de la sonde est mesurée par l'intermédiaire d'un laser focalisé à l'extrémité du levier (au dessus de la pointe). La réflexion de ce signal laser est collectée sur un détecteur constitué de quatre cellules photoélectriques. Cette réflexion permet de détecter les variations locales des forces (fig. 1). Cette analyse nécessite un alignement au préalable du spot réfléchi au centre des quatre cellules photosensibles.
Deux modes opératoires sont appliqués pour contrôler la position verticale de la sonde :

- le mode *interaction constante* permet d'acquérir des images en maintenant une force constante entre la pointe et la surface.
- le mode *hauteur constante* permet de mesurer l'intensité des forces à une hauteur donnée et de ce fait d'obtenir les courbes forces en fonction de la distance (pointe - échantillon).

B. Imagerie AFM

Il permet d'acquérir des images 3D de la surface d'un échantillon en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage (fig. 2).

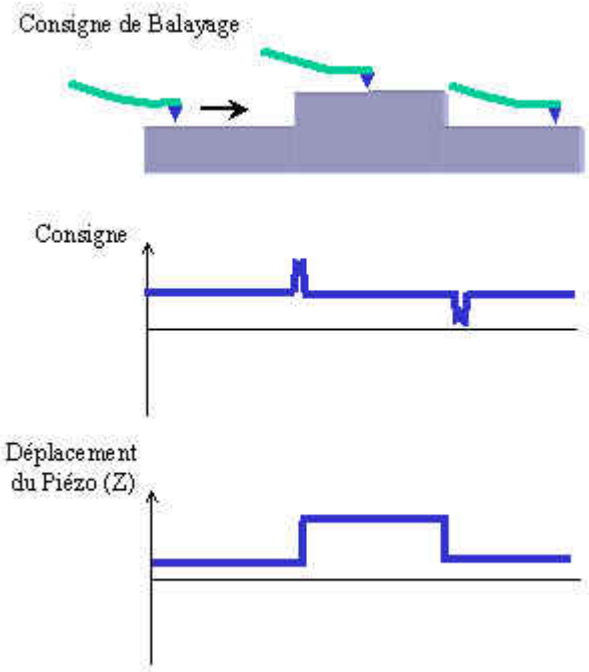


Fig. 2 Principe du système d'asservissement.
Lorsque la consigne n'est plus respectée, par exemple par la présence d'un objet plus haut, le système remonte le levier à l'aide du piézo ***Z*** pour retrouver la consigne initiale. C'est la valeur de ce déplacement du piézo en ***Z*** qui fournit les informations de hauteur de la surface étudiée.

Cette consigne suivant le mode d'imagerie est liée soit à la déflexion du levier (*mode contact*) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (*mode non contact*, *contact intermittent* ou *tapping*). Par conséquent, on distingue :

- les modes vibrants (fig. 3).
- les modes non vibrants

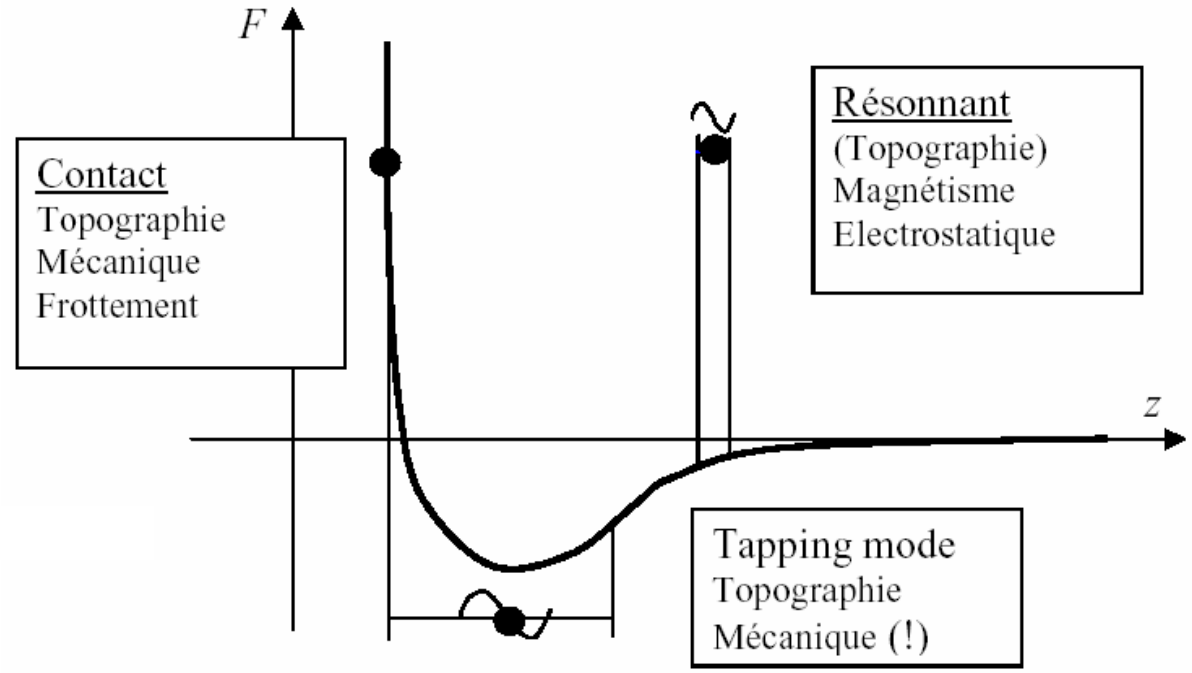


Fig. 3 Les différents modes d'imagerie AFM.

Le mode contact permet d'obtenir directement la topographie, c'est à dire le relief des surfaces, alors que les modes vibrants ne visualisent que les nappes tridimensionnelles isomesures des forces sondées sous forme d'images numérisées.

C. Présentation générale des principaux modes de l'AFM

Supposons, dans un premier temps, l'échantillon constitué d'un matériau indéformable. On choisit une représentation de l'interaction pointe surface comme celle de la fig. 3 (Lennard-Jones).

- *Le mode contact*, le premier développé, correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe « touche » la surface comme dans un dispositif palpeur. Sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images. Ce mode est cependant facile à utiliser, rapide et il est souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.
- *Le mode résonnant* ou mode résonnant linéaire. Dans ce fonctionnement, on fait osciller le cantilever à sa fréquence de résonance, « loin » de la surface et avec une « petite » amplitude. Le gradient de force d'interaction décale la fréquence de résonance du cantilever. Ainsi, à fréquence d'excitation donnée, l'amplitude des oscillations est modifiée et renseigne sur le gradient de force local. Un système de détection synchrone améliore généralement la qualité des enregistrements. On peut aussi, avec un système électroniquement bouclé, mesurer en continu, la fréquence du système. La pointe oscillant relativement loin de la surface, ce mode perd un peu des qualités de sonde locale et n'est en général pas utilisé pour les études de topographie, mais il permet l'analyse de forces à longue portée électriques et magnétiques, en utilisant des pointes conductrices ou magnétiques. Pour s'affranchir des effets de corrélation des informations recueillies avec la topographie, il est souvent nécessaire d'effectuer ligne par ligne, un premier balayage en mode tapping, avant de « survoler » l'échantillon à hauteur constante.
- *Le mode tapping* ou contact intermittent est un mode résonnant non-linéaire, dans lequel les amplitudes d'oscillation sont plus grandes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. A chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Le fonctionnement dans ce mode est plus difficile à analyser que le précédent et fera l'objet d'une discussion approfondie plus loin. Ici encore, on excite le cantilever au voisinage de sa fréquence de résonance et on suit, éventuellement avec une détection synchrone, la réponse du système. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possibles en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact, l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale. Quand la hauteur de l'échantillon est asservie à une amplitude constante, la phase du système est caractéristique des dissipations du système. Les images de phase, sont souvent assez différentes des images de hauteur, elles peuvent révéler de légères hétérogénéités des surfaces correspondant à des propriétés viscoélastiques ou de mouillage différentes.
- *Le mode frottement.* (FFM - *Friction Force Microscopy* ou LFM - *Lateral Force Microscopy*). En mode contact, on peut effectuer les balayages de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du cantilever. Dans ce cas les forces de frottement introduisent une torsion de l'extrémité du levier et déplacent donc le spot laser dans le plan horizonal. La lecture de ce déplacement est une mesure des forces de frottement, qui peut être absolue si l'on a étalonné l'appareil.

II.3.2 Caractérisations structurales

Diffraction de rayons X

La diffraction de photons X consiste de façon analogue à la diffraction d'électrons à étudier les rayons X diffusés élastiquement par le cristal. Néanmoins les rayons X interagissent faiblement avec la matière contrairement aux électrons. Ils pénètrent donc profondément dans le matériau et l'information recueillie permet d'avoir des renseignements sur la structure en volume du film. En mesurant l'intensité diffractée par le matériau, on accède alors aux paramètres de maille (a, b, c). Deux techniques ont été utilisées à cet effet.

A. Diffraction de Rayons X en géométrie de Bragg-Brentano (θ-2θ)

Des mesures de diffraction de rayons X (θ-2θ) ont été réalisées systématiquement sur chacun de nos films au laboratoire de Céramiques et Matériaux Minéraux de l'ESPCI. Le diffractomètre utilisé est constitué d'une anode de cuivre dont la raie d'émission principale est la raie K$_{\square}$ du cuivre ($\square$= 1,5406 Å). Dans cette géométrie (figure 5), le faisceau incident et le faisceau diffracté font un angle $\square$ avec la surface de l'échantillon. La diffraction a lieu quand la condition de Laue est réalisée, c'est-à-dire quand le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque. Autrement dit un plan réticulaire de l'espace direct repéré par les indices de Miller (h k *l*) est en position de diffraction lorsqu'il vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire et n l'ordre de diffraction.

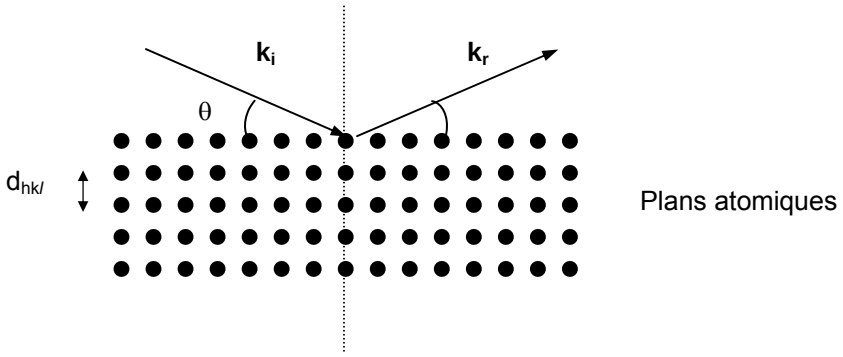


Fig. 4 Diffraction en géométrie de Bragg-Brentano.

Dans le cas d'une maille orthorhombique (cas général des composés BiSrCaCuO), la distance inter-réticulaire est donnée par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \qquad (2)$$

La géométrie de mesure θ-2θ ne donne des informations que selon la normale à l'échantillon. Si l'axe c du film se trouve orthogonal à la surface du substrat, seuls les plans de type (0 0 *l*) vont donc être en position de diffraction. On aura alors d'après la relation (2) uniquement la possibilité de remonter au paramètre ***c*** de la maille.
Notons que dans le cas des composés au bismuth, seuls les plans avec l'indice *l* pair diffractent les rayons X. En effet le facteur de structure de ces matériaux présente une extinction systématique due au mode de réseau. L'analyse de ces spectres de diffraction peut s'avérer complexe quand plusieurs phases sont mélangées dans le film.

B. Diffraction de Rayons X quatre cercles

Pour accéder aux paramètres de maille dans le plan de la couche, nous avons réalisé des expériences de diffraction quatre cercles en utilisant le rayonnement synchrotron du LURE (*Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique*) sur l'anneau DCI, poste DW22.

Ce diffractomètre permet à l'aide des différents angles de rotation θ, Ω, χ et φ du dispositif (fig. 5) de mettre n'importe quelle famille de plans d'indices (h k *l*) de l'échantillon en position de diffraction.

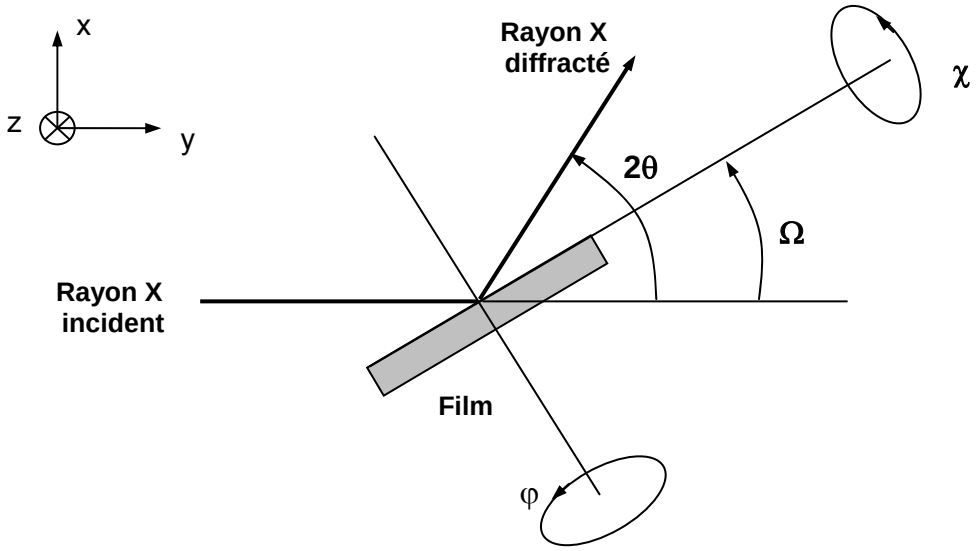


Fig. 5 Projection dans le plan (xOy) du diffractomètre quatre cercles.

La démarche pour mesurer les paramètres a et b dans le plan du film est la suivante. Dans un premier temps, nous faisons une hypothèse sur les valeurs des paramètres a et b de la couche qui sont plus ou moins imposées par la maille du substrat. Ensuite à partir des informations obtenues entre autre par les mesures de diffraction en géométrie de Bragg-Brentano, nous supposons l'existence de telle phase dans le film et donc la présence de raies de diffraction (h k *l*) spécifiques à cette phase. Une correspondance entre les paramètres de maille, les indices h, k, *l* et les angles de rotation χ et φ permet de remonter à la valeur de ces angles. Il suffit donc de positionner l'échantillon aux valeurs des angles calculées et vérifier si oui ou non la diffraction a lieu. Si la diffraction est observée, les valeurs des angles Ω, χ, φ et 2θ sont ensuite optimisées. La relation de Bragg (1) permet alors d'obtenir une valeur précise de la distance inter-réticulaire. La connaissance des distances inter-réticulaires pour différents plans de diffraction d'indice (h k *l*) permet ensuite à partir de la formule (2) de calculer plus précisément les paramètres de maille par une méthode du type moindres carrés.

Q-scan, φ-scan et rocking curve

L'utilisation du diffractomètre quatre cercles permet de réaliser certaines expériences complémentaires sur la structure cristallographique des films.

Pour déterminer de façon plus générale les raies de diffraction (h k *l*), il est possible de réaliser des « Q-scan ». Un Q-scan consiste à effectuer un maillage dans l'espace réciproque en faisant varier un couple d'indices de Miller. Pour chaque valeur des indices, les angles du diffractomètre sont calculés et on vérifie ainsi si la diffraction a lieu. Cette méthode permet de balayer une grande partie de l'espace réciproque et d'obtenir plus rapidement des renseignements sur la nature de la phase ou des phases en présence.

Les relations d'épitaxie entre le substrat et le film peuvent aussi être étudiées par des analyses de diffraction X en géométrie dite de *φ-scan*. Cette méthode consiste à choisir une raie de diffraction de type (h k *l*) de la couche et à faire tourner l'échantillon autour de la normale à la surface du substrat variant l'angle φ à Ω, χ et θ fixe. Le diagramme enregistré en φ-scan donne alors une série de pics de diffraction caractéristique de la symétrie du film. Ces pics sont ensuite comparés à l'orientation relative du substrat et permettent d'obtenir la relation d'épitaxie de la couche par rapport au substrat.

On peut également déterminer la distribution angulaire de l'axe c en faisant des « rocking curve ». Le principe est de choisir une raie (0 0 *l*) intense, de fixer les angles θ, φ et χ correspondant à cette raie et de faire varier l'angle Ω en faisant pivoter le film autour de l'axe contenu dans son plan. Ainsi si certaines zones du film sont désorientées, il existera un angle de rotation Ω pour lequel la diffraction aura lieu. L'étude de la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur nous renseignera donc sur la texturation des films.

II.3.3 Analyse de la composition chimique

A. Introduction

Pour déterminer la composition d'une couche mince l'analyse utilisée doit répondre aux critères suivants :

1. la méthode mise en œuvre doit être sensible pour pouvoir faire des mesures quantitatives absolues avec une précision de l'ordre de 1 % dans des échantillons contenant des quantités extrêmement faibles de matière (de l'ordre de quelques dizaines de couches atomiques).
2. l'analyse doit pouvoir identifier et séparer les éléments chimiques différents contenus dans l'échantillon.
3. la méthode utilisée ne doit pas altérer les propriétés physiques principales de l'échantillon.
4. la méthode doit être simple et suffisamment rapide pour permettre l'analyse systématique de tous les échantillons.

Une analyse qui correspond parfaitement à ces requêtes est *la rétrodiffusion Rutherford* (**RBS**). Cette méthode permet de mesurer :

- la densité superficielle globale (sur toute l'épaisseur) et absolue de chaque élément contenu dans le film. Ces quantités sont utilisées ensuite pour faire tous les calculs de composition chimique du film.
- la qualité de l'état cristallin du film.
- la distribution de chaque élément dans l'épaisseur du film.

B. Principe de la rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Dans cette expérience, le film est bombardé par des particules α (He2+) de masse (***m***) et d'énergie (E_0) de 2 MeV. Un détecteur de particules placé à un angle θ par rapport au faisceau incident permet de recueillir les particules α rétrodiffusées. Le détecteur voit la zone étudiée (de l'ordre du millimètre carré) sous l'angle solide $d\theta$.

B.1 Séparation des masses

Lorsqu'une particule α est diffusée élastiquement sous l'angle θ par un noyau de la cible de masse M_i, son énergie E_i après diffusion est:

$$E_i = K_i \, E_0 \tag{3}$$

où K_i est le *coefficient de diffusion élastique* donné à partir de l'écriture de la conservation de l'énergie et de l'impulsion par la relation :

$$\sqrt{K_i} = \frac{m\cos\theta + \sqrt{(M_i^2 - m^2\sin^2\theta)}}{m + M_i} \tag{4}$$

A énergie incidente et angle de détection fixés, l'énergie des ions He2+ rétrodiffusés dépend uniquement de la masse M_i des centres diffuseurs. Le spectre en énergie des particules rétrodiffusées est donc équivalent à un spectre de masse des atomes ***i*** contenus dans le film. La connaissance de E_0 et la mesure de E_i permet de remonter à K_i puis à M_i.

B.2 Echelle énergie-profondeur

La distribution en énergie donne aussi des informations sur la localisation de chaque type d'atomes dans la profondeur de l'échantillon. En effet les ions non rétrodiffusés en surface pénètrent dans le matériau. A une profondeur ***x***, la particule α a une énergie $E'_0 < E_0$. Cette perte d'énergie dépend du pouvoir d'arrêt des éléments qui composent la cible. Pendant le trajet de sortie les ions rétrodiffusés perdent à nouveau de l'énergie et sont détectés avec une énergie de sortie E_i'. La connaissance des pouvoirs d'arrêts des différents éléments (tabulés dans la littérature) permet alors d'établir une relation énergie-profondeur pour chaque élément. La mesure de la perte d'énergie est utilisée pour évaluer l'épaisseur de l'échantillon en comparant l'énergie d'une particule rétrodiffusée en surface à celle d'une particule rétrodiffusée à l'interface film-substrat.

B.3 Interprétation d'un spectre RBS

Les ions incidents pénétrant dans la matière ont, à toute profondeur, une probabilité d'être diffusés élastiquement par les noyaux de la cible. Du fait de la nature purement électrostatique de l'interaction, la valeur de cette probabilité est donnée par la formule classique de Rutherford sous la forme de la section efficace différentielle [1] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C\left(\frac{Z_1 Z_2}{E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \qquad (5)$$

où Z_1 et Z_2 sont respectivement les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible.

Pour un échantillon comprenant un nombre i d'espèces distinctes, le spectre en énergie des particules rétrodiffusées s'écrit :

$$N(E)dE = \sum_i c_i(x_i)\, dx_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} n\Omega \qquad (6)$$

N(E)dE : nombre de particules rétrodiffusées détectées ayant une énergie comprise entre ***E*** et ***E+dE***.
$c_i(x_i)$: concentration de l'espèce atomique ***i*** à la profondeur x_i.
n : nombre de particules incidentes.
Ω : angle solide du détecteur.

Le nombre de particules rétrodiffusées est donc proportionnel au nombre d'atomes d'une espèce donnée contenu dans l'échantillon et à la section efficace différentielle, section efficace qui dépend elle-même du numéro atomique du centre diffuseur. La sensibilité de la technique RBS sera donc plus grande pour les éléments lourds.

Sur un spectre RBS on observe donc des pics, aux énergies E, associés aux éléments présents dans la couche. La largeur d'un pic est proportionnelle à l'épaisseur dans laquelle est contenue cet élément.

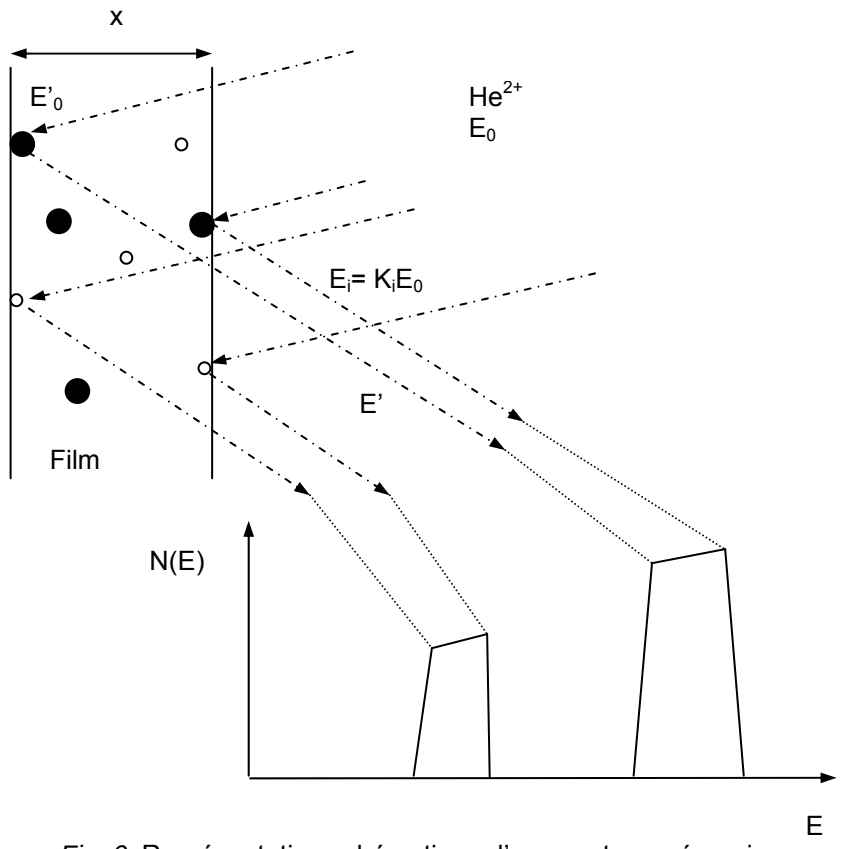


Fig. 6 Représentation schématique d'un spectre en énergie.

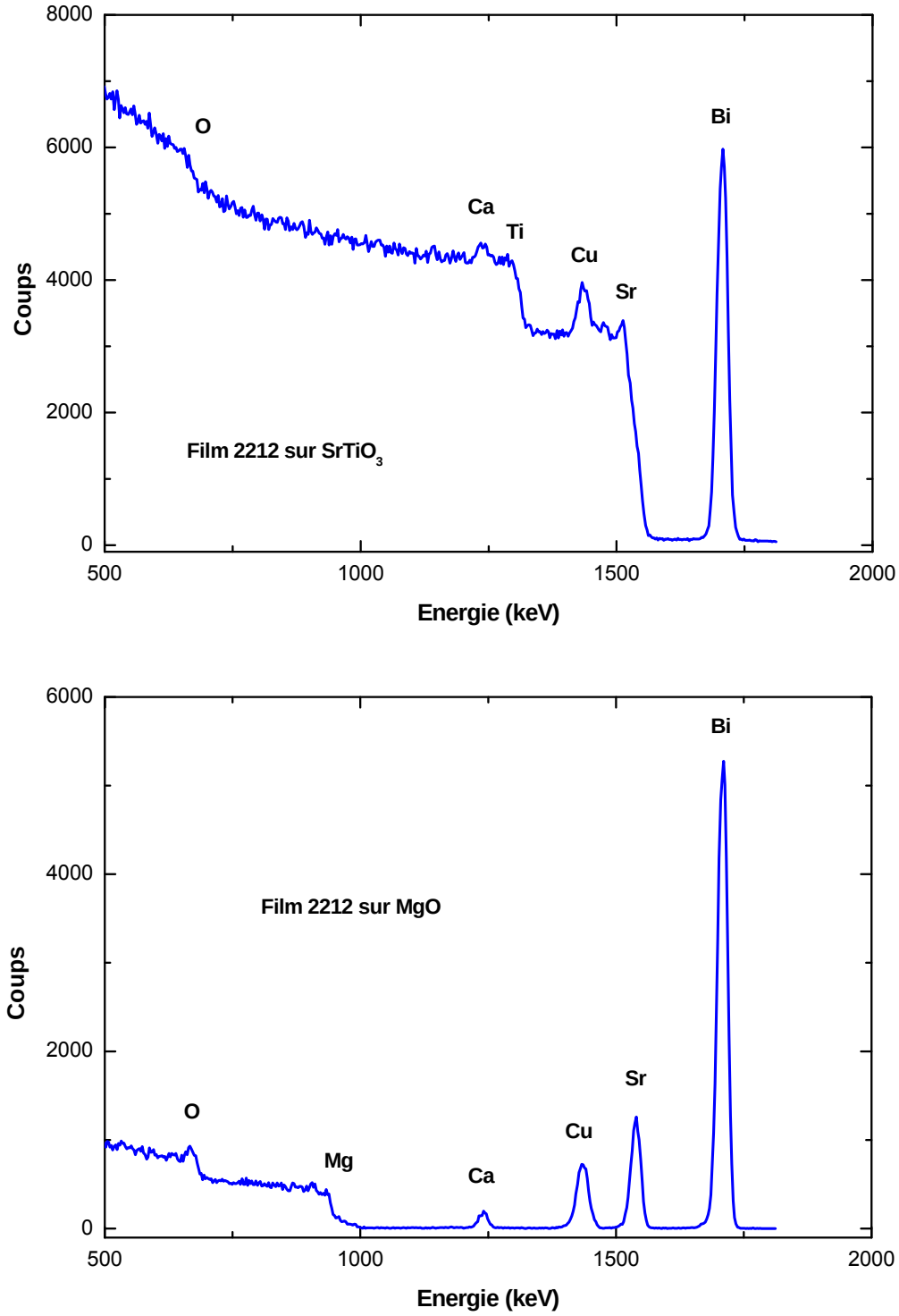


Fig. 7 Les spectres RBS caractéristiques d'un film BSCCO déposé par MBE sur $SrTiO_3$ et MgO. Le substrat peut perturber l'analyse de composition par la présence de son spectre – le cas du STO.
Sur MgO les pics d'absorption de tous le composants du film sont bien séparés et loin du spectre du substrat. Il est donc facile de déterminer la composition utilisant les intégrales de ces pics.
Sur STO la présence du Sr dans le substrat fait que les pics du Sr, Cu et Ca sont superposés au signal plus élevé du substrat et les calcules ne se résument plus à des calculs d'intégrales de pics, mais à des simulations de composition. Les résultats sont affectés par des erreurs supérieures à 5%. Le pic du Bi peut quand même être intégré à faible erreur.

Pour nos échantillons les analyses RBS sont faites exclusivement sur MgO qui sert de témoin, sauf pour Bi qui est mesuré également sur STO, afin d'éviter au moins sur cet élément les éventuelles erreurs de composition engendrées par l'hétérogénéité du flux pendant la croissance.

II.3.4 Microscopie électronique à très haute résolution (HRTEM)

Pour analyser les propriétés supraconductrices des couches minces BiSrCaCuO, il est indispensable de connaître leur microstructure. C'est pourquoi nous avons entrepris de réaliser des expériences de microscopie électronique à très haute résolution (HRTEM) afin d'accéder à la structure locale des films (structure à l'échelle atomique).
Le principe de cette méthode repose sur l'étude de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec les atomes du cristal en mode transmission [2]. Les éléments de base d'un microscope électronique à transmission sont représentés sur le schéma de la fig. 7.

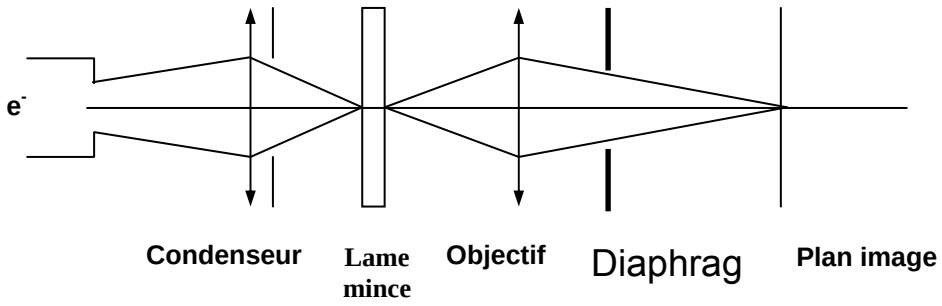


Fig. 7 Eléments d'un microscope électronique à transmission.

Une lame mince est éclairée par un faisceau d'électrons. L'ouverture de l'objectif (placé derrière l'échantillon) est limitée par un diaphragme ou diaphragme de contraste situé dans le plan focal image de celui-ci.
Les familles de plans (*h k l*) du cristal en position de réflexion de Bragg diffractent les rayons avec un angle 2θ par rapport à l'axe optique du système. Ces rayons convergent ensuite dans le plan focal de l'objectif. On observe à ce niveau un diagramme de diffraction représentant une section plane du réseau réciproque. Des rayons transmis sans diffusion convergent également dans le plan focal de l'objectif.

Suivant la position du diaphragme de contraste par rapport à l'axe optique du système, on peut alors visualiser deux types d'images :

- Si le diaphragme sélectionne uniquement les faisceaux transmis, on observe une *image en champ clair*. Ce type d'image est obtenu dans des conditions de fort contraste d'amplitude (petit diaphragme dans le plan focal de l'objectif).
- Si le diaphragme sélectionne les faisceaux diffractés, on visualise une *image en champ sombre*.

Les techniques de champ clair et de champ sombre sont des méthodes de contraste d'amplitude.

Dans ce travail, les images de structure ont été réalisées par *la technique de haute résolution*. Cette méthode consiste à rechercher les conditions d'obtention, par contraste de phase, d'une image qui soit proche de la projection du potentiel atomique du cristal. Les faisceaux transmis et diffractés, sélectionnés par le diaphragme de contraste, interfèrent dans le plan image et permettent de reproduire dans certaines conditions la projection du potentiel cristallin. L'image obtenue constitue donc une observation directe de la structure atomique du cristal. L'image haute résolution contient une information d'autant plus riche qu'elle est réalisée avec un maximum de faisceaux. Toutefois le nombre de faisceaux utilisés doit être limité à ceux proches de l'axe optique afin de minimiser les aberrations sphériques qui augmentent avec l'angle d'ouverture du faisceau. Une bonne lisibilité de l'image ne peut être obtenue qu'avec des lames très minces (épaisseur inférieure à 250 Å). Si l'épaisseur de l'échantillon augmente, les effets de diffusion inélastique multiple entraînent un « flou » de l'image.
Le travail de microscopie électronique a été réalisé au laboratoire de Physique des Solides de l'ESPCI au sein de l'équipe Microstructures. L'observation des échantillons par HRTEM nécessite une préparation délicate des films sous forme de lames minces (de l'ordre de 100 Å). La procédure se divise en trois étapes :

Découpe et enrobage

A l'aide d'une scie à fil diamanté, on découpe une bande de 2,5 mm de large dans l'échantillon (de dimension initiale 5 mm par 5 mm) suivant une direction [100]. Cette bande est ensuite coupée en deux morceaux qui sont collés l'un contre l'autre, couche contre couche à l'aide d'une résine époxy thermodurcisable. Puis l'échantillon est de nouveau découpé perpendiculairement à la direction [100] en trois morceaux de 0,5 mm d'épaisseur environ. Ce sont ces trois échantillons qui vont servir pour le préamincissement.

Préamincissement mécanique

L'amincissement des lames commence toujours par un préamincissement mécanique. Cette étape est très délicate et c'est elle qui détermine en grande partie la bonne qualité de l'échantillon pour l'observation au microscope électronique. Cette méthode utilise un plot tripode où l'échantillon est collé et une polisseuse dont la vitesse de rotation est variable sur laquelle les échantillons sont amincis grâce à des papiers diamantés de granulométrie différente (30 μm, 15 μm, 6 μm, 3 μm, 1 μm et 0,5 μm). L'amincissement a lieu selon une direction [100] et permet d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de 10 μm.

Amincissement ionique

Le dispositif utilisé a été inventé et développé par le laboratoire de Physique du Solide de l'ESPCI. L'amincissement ionique s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie cinétique de 6 keV bombarde en incidence rasante la lame mince. Celle-ci effectue un va et vient sur trois quart de tour et est refroidie à l'aide d'une tresse maintenue à la température de l'azote liquide. Les risques d'amorphisation de la couche mince sont assez importants au cours de cette étape même s'ils ont été réduits par une optimisation des paramètres du bombardement ionique (intensité, énergie et angle d'incidence du faisceau d'ions). La durée de ce bombardement est comprise entre 8 et 16 heures. Ensuite un second bombardement avec un faisceau d'ions O^{2-} d'énergie cinétique de 6 keV est réalisé pendant une durée de 10 heures. Cette dernière étape permet d'obtenir des échantillons très minces, de l'ordre de 100 Å, suivant une direction [100]. Le bombardement sous oxygène permet également d'éviter une désoxygénation de la couche pendant cette longue période d'amincissement.
Les observations ont été réalisées sur le microscope électronique Philips 20 UT de l'Ecole Centrale Paris à Chatenay Malabry.

II.3.5 Caractérisations physiques

Ces différentes caractérisations structurales ont été accompagnées d'un certain nombre de mesures physiques classiques ou plus originales que nous allons développer maintenant.

Mesures de transport

a. Résistance électrique

La résistance dans le plan des couches minces R_{ab} est mesurée en fonction de la température par la technique standard quatre points. Cette technique permet de s'affranchir des résistances de contact qui peuvent être de l'ordre de grandeur de la résistance de la couche mesurée.
Un courant continu I de 10 μA (ou 100 μA) généré par une source de courant ***Keithley K2400*** est envoyé dans les deux amenées de courant (contacts externes). Un voltmètre ***Keithley K2000*** (sensibilité 100 nV) branché sur les deux contacts internes mesure la différence de potentiel V (fig. 8). Pour chaque mesure le sens du courant est inversé afin d'éliminer les tensions thermoélectriques parasites créées par l'effet de la température sur la jonction : contact métallique-surface du film.
Les contacts sont réalisés par dépôt d'or *in situ* sous vide afin d'obtenir des contacts de meilleure qualité est en préparation ou *ex situ* d'argent ou de platine par sputtering. Des opérations de gravure de la surface des films ont également été effectuées sur certains échantillons par bombardement inonique. Ce procédé permet de déterminer précisément le canal de courant et donc d'avoir une valeur un peu plus rigoureuse de la résistivité des films. Pour les films non gravés la résistivité a été déterminée à partir de la formule empirique [3] :

$$\rho_{ab} \approx 3R_{ab}e \qquad (8)$$

où R_{ab} représente donc la résistance dans le plan du film et e l'épaisseur de la couche mince. L'épaisseur des films minces a été estimée à partir des mesures de composition chimique (RBS).

La température de l'échantillon est mesurée par l'intermédiaire d'une sonde de carbone (sonde étalonnée par la société ***Cryomat*** avec une précision absolue de 0,5 K dans la gamme de température 4 K-300 K) positionnée à proximité du film. Le courant envoyé dans la sonde (100 μA) et la mesure de la résistance (dans la configuration quatre points) sont effectués par un multimètre ***Keithley K199***. La méthode la plus simple pour faire varier la température consiste alors à modifier la hauteur de la canne de mesure dans la bouteille d'hélium liquide (fig. 8). Cette technique nécessite de déplacer la canne très lentement afin que la mesure de la température soit la plus précise possible.
L'ensemble du dispositif expérimental est interfacé à un micro-ordinateur via un bus IEEE-488. Le pilotage de l'expérience et d'archivage des mesures est fait par un programme créé sous *LabView.*

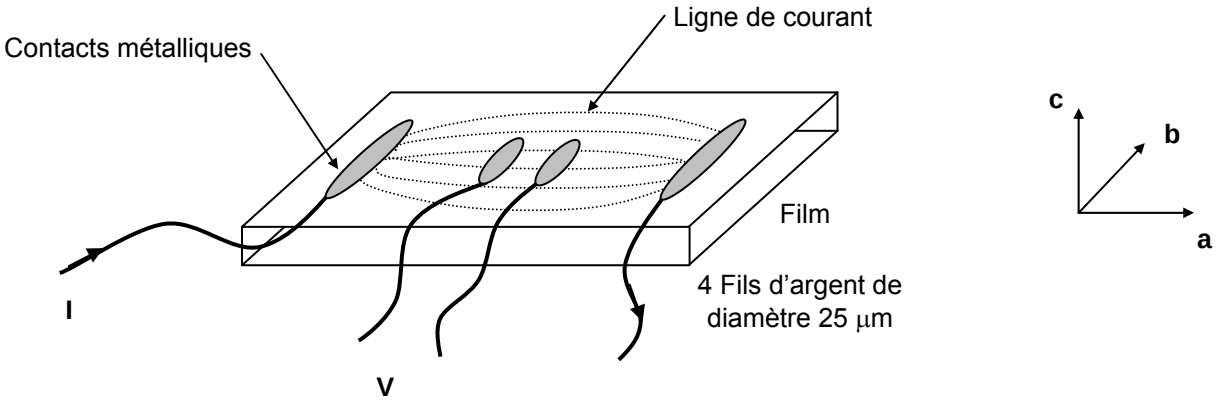


Fig. 8 Technique quatre points permettant une mesure de R_{ab} sur une couche mince. Le courant I est injecté suffisamment loin de la zone où la différence de potentiel V est mesurée de telle sorte que les lignes de courant soient approximativement parallèles au plan (a,b) de la couche.

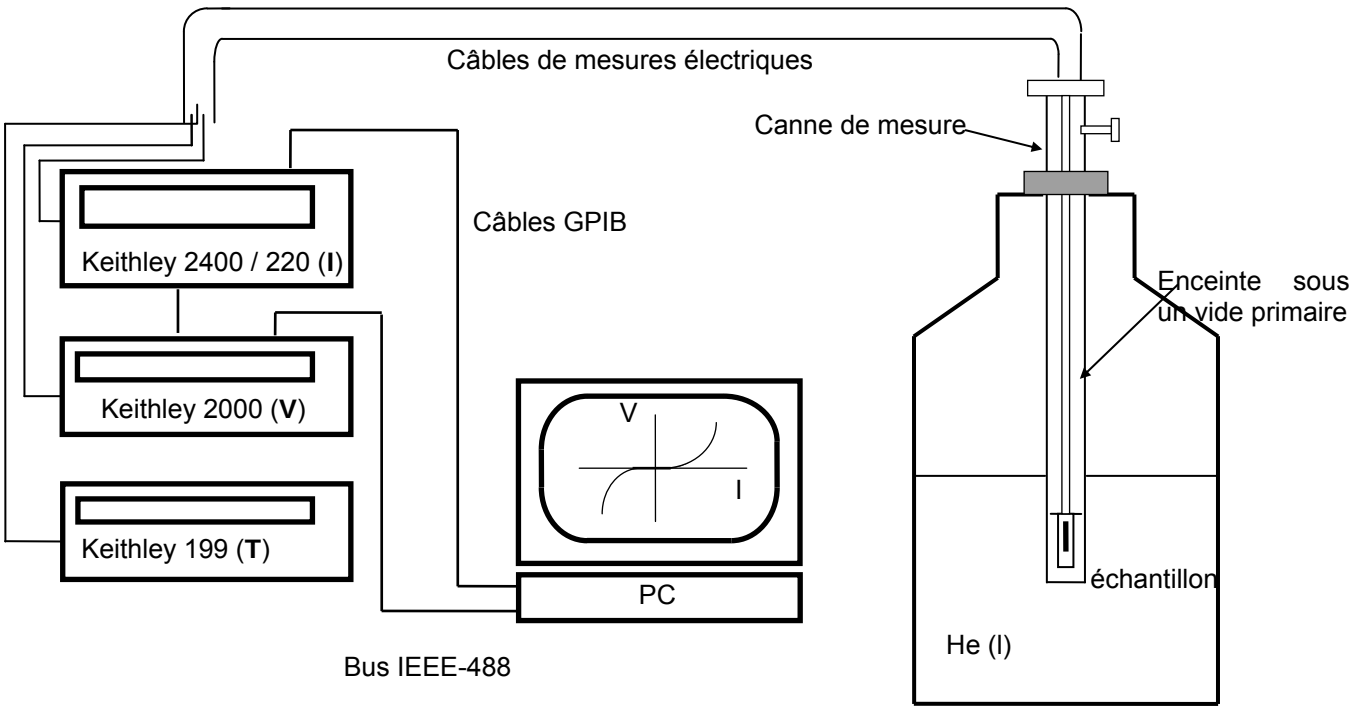


Fig. II.3.9 Equipement de mesure de transport (R(T) et I-V(T)).

b. Courant critique

Les courants critiques de transport sont obtenus à partir de la mesure des caractéristiques tension-courant V(I) en fonction de la température. Ces caractéristiques sont effectuées à partir d'une source de courant Keithley K2400 délivrant une rampe en courant comprise entre $-I_{max}$ et $+I_{max}$ (I_{max} peut atteindre 50 mA pour certains films). Pour chaque pulse de courant envoyé, une mesure quatre points de la tension est réalisée (voltmètre Keithley K2000). Un logiciel d'acquisition écrit sous Labview permet de tracer les courbes V(I) pour chaque température.

Quand la température mesurée est inférieure à la température critique, l'échantillon est supraconducteur. Si le courant appliqué est supérieur au courant critique $I_c(T)$ ($I_{max} > I_c(T)$), une tension non nulle est alors mesurée traduisant la disparition de l'état supraconducteur. La non linéarité dans la caractéristique tension-courant permet d'accéder au courant critique. Nous avons utilisé comme critère de détermination de ce courant critique une valeur en tension de 0,5 μV. Il faut cependant auparavant retrancher l'offset de tension à courant nul qui est présent dans cette procédure expérimentale et qui correspond aux effets thermoélectriques qui n'ont pas été éliminés cette fois-ci.

Références

[1] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.,* **B9** (1985), 334

[2] J.-Y. Laval, *Caractérisation des poudres et des céramiques* FORCERAM CNRS Hermes (1992).

[3] P. Mocaert, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1992).

III. SYSTEME de CONTROLE de l'EPITAXIE

III.1	**SYSTEME de CONTROLE de l'EPITAXIE**	101
III.1.1	Pilotage du dépôt utilisant l'analyse en temps réel du diagramme de diffraction RHEED	101
III.1.2	Contrôle des flux	102
III.2	**LOGICIEL de PILOTAGE de l'EPITAXIE UTILISANT la DIFFRACTION ELECTRONIQUE RHEED**	105
III.2.1	Configuration matérielle	105
III.2.2	Fonctionnement	105
III.2.2.A	Démarrage – Initialisation logiciel	105
III.2.2.B	Interface graphique	106
III.2.3	Fermeture de l'application	113
III.3	**LOGICIEL de CONTROLE des SOURCES THERMIQUES METALLIQUES**	115
III.3.1	Configuration matérielle	115
III.3.2	Les fonctions du logiciel	115
III.4	**LOGICIEL de CONTROLE du CANON à ELECTRONS SOURCE d'EVAPORATION du CUIVRE**	118
	Références	119
III.5	**OUTIL d'ANALYSE POST CROISSANCE**	120
III.5.A	Dialogue d'affichage et analyse des diagrammes RHEED	122
III.5.B	Affichages des profils d'intensité provenant d'un dépôt.	123
III.5.C	Affichage de l'historique du dépôt	125
III.5.D	Affichage des oscillations d'intensité des lignes de diffraction	126
III.5.E	Modalités d'affichage de corrélations entre l'évolution du diagramme de diffraction et l'avancement de la croissance	127

III.1 SYSTEME DE CONTROLE DE L'EPITAXIE

III.1.1. Pilotage du dépôt utilisant l'analyse en temps réel du diagramme de diffraction RHEED

Le pilotage de l'épitaxie d'un film comporte l'affichage et le contrôle en temps réel d'un nombre important de paramètres directement liés à la croissance.
La spécificité de l'épitaxie par jets moléculaires des couches minces d'oxydes supraconducteurs est le dépôt séquentiel qui permet la croissance des phases stables chimiquement ou méta-stables par l'empilement de couches atomiques de natures différentes suivant un ordre préétabli.
Les durées de dépôt des différents éléments chimiques peuvent varier typiquement entre 5 s et 300 s et doivent être adaptées à l'évolution du front de croissance observé par le RHEED. Des corrections de ces durées peuvent être nécessaires à tout moment.
La précision, la vitesse de réaction, l'endurance ou la complexité des opérations nécessaires au pilotage manuel du dépôt peuvent dépasser les capacités de l'opérateur. Un outil informatique permet de centraliser et de faciliter les commandes tout en affichant les informations indispensables. Les actions deviennent plus précises et plus sûres et l'automatisation totale ou partielle du dépôt devient possible pour améliorer la qualité des films.

Un rappel du déroulement d'un dépôt de film supraconducteur permet de mieux comprendre l'architecture du logiciel qui est au cœur du pilotage de ce processus :

1. La mise en position du substrat est la dernière opération de préparation avant le démarrage de la croissance. Elle impose les conditions de diffraction électronique (incidence, azimut) et les conditions de flux à la surface du substrat (par la position relative aux sources). L'outil le plus précis est le diagramme de diffraction RHEED qui permet un positionnement exact du substrat afin d'assurer la reproductibilité des conditions physiques d'un dépôt à l'autre. La position de ce diagramme par rapport à l'écran fluorescent et à l'intérieur du champ de vision de la caméra TV (qui a une position bien déterminée) sont les repères principaux. La taille totale du diagramme de diffraction étant petite (~2 cm) l'observation directe ne permet pas la précision nécessaire. L'image digitalisée du RHEED permet par l'agrandissement et par la mesure des distances en pixels de disposer d'un outil plus précis. La fenêtre de visualisation du RHEED du programme de pilotage du dépôt devient durant cette étape de préparation l'outil de positionnement du substrat.
2. Le dépôt manuel est la première partie du dépôt : les couches tampon et les premières couches du film. Les séquences de dépôt sont préétablies mais les durées d'ouverture des caches sont décidées en fonction de l'évolution du RHEED. Durant les premières couches tampon les coefficients de collage varient fortement [1], d'où la nécessité de piloter manuellement. Il est utile de continuer le mode manuel pour les premières couches du film afin de déterminer les temps par couche atomique les plus appropriés.
3. Le dépôt automatique est la partie durant laquelle est déposée la majeure partie du film. Les séquences de dépôt et les durées d'ouverture des caches sont préétablies. Durant cette étape des ajustements peuvent s'avérer nécessaires. Trois types de modifications des séquences automatiques sont nécessaires :
   - *changements ponctuels de durées des séquences*. Dans ce cas l'intervention manuelle est effectuée puis on reprend le mode automatique. En général ce type d'intervention est nécessaire soit pour remédier aux conséquences des divers incidents possibles soit pour suspendre la répétition de la séquence de dépôt pour un certain temps.
   - *changements des durées programmées*. Il faut reprogrammer les temps de la séquence. Ce type de modification est indispensable quand le dépôt évolue graduellement dans une mauvaise direction.
   - *changements de la séquence de dépôt*. Il faut reprogrammer la séquence et les temps.

   Le mode automatique doit permettre la croissance de films ayant une structure plus compliquée comme les super-réseaux qui sont réalisé par l'enchaînement de deux ou plusieurs séquences. Une autre variante est la copie à l'identique d'une croissance antérieure.
4. L'analyse en temps réel du diagramme de diffraction RHEED et de son évolution est le seul moyen de diagnostic en temps réel pour connaître la nature du film et son mode de croissance, sa qualité cristalline, sa morphologie de surface, les phases parasites qui peuvent apparaître, etc. De ce fait il est l'outil le plus fiable pour piloter la synthèse du film. Le diagramme de diffraction RHEED est très riche en informations concernant le front de croissance. La nature des

informations étant diverse, chacune nécessite le développement d'un outil informatique spécifique. Les informations indispensables à extraire sont :

- ***des distances caractéristiques*** entre différentes zones du RHEED : franges, points, taches, etc. Ces distances permettent d'identifier les phases présentes à la surface du film.
- ***des mesures d'intensité*** de zones choisies afin d'étudier leurs variations pendant la croissance (méthode dite des *oscillations de RHEED*).
- ***des coupes transversales et longitudinales*** du diagramme de diffraction pour étudier l'évolution des franges ou d'autres zones en réponse au dépôt de chaque couche atomique.

5. Analyse des dépôts post croissance. Malgré toutes les facilités apportées par un programme conçu spécialement pour la MBE, l'avancement continu de la croissance ne laisse pas assez de temps pour faire en temps réel des analyses détaillées du diagramme de diffraction électronique et de ses évolutions. Pour tirer tous les enseignements d'un dépôt il faut avoir la possibilité de revoir et analyser les étapes importantes de sa croissance. Il y a trois modalités complémentaires d'archiver les données concernant l'épitaxie d'un film :

   - noter dans une ***fiche de dépôt*** les paramètres physiques qui déterminent les conditions de la croissance : flux des sources, température du substrat, pression d'oxygène, durée de chaque couche atomique, événements importants, etc. Pour le diagramme de diffraction et son évolution en corrélation avec le déroulement de la croissance l'opération est fastidieuse et très imprécise demandant souvent l'interruption du dépôt pour faire des dessins. L'analyse post dépôt est incomplète.
   - ***enregistrement analogique continu sur bande magnétique*** du diagramme de diffraction RHEED et d'une partie de l'écran de l'ordinateur de pilotage par mixage d'images. Les informations concernant l'évolution du film sont accessibles en état brut. Une lecture plus précise des images est nécessaire pour quantifier les modifications subies par le diagramme de diffraction. L'avantage majeur est que l'évolution du RHEED est stockée en continu et sur tout le diagramme de diffraction. Cependant les paramètres physiques ainsi que l'existence d'incidents et de leur nature manquent dans un tel enregistrement.
   - ***enregistrement numérique*** sur le disque dur du PC de pilotage. Cet archivage permet d'avoir l'ensemble des informations de la fiche de dépôt et de l'enregistrement analogique à quelques différences près :
     - par saisie directe toutes les données physiques concernant la préparation du dépôt, les paramètres concernant la croissance de la couche tampon et du film et la partie finale de recuit et de refroidissement.
     - toutes les données concernant les séquences de dépôt – éléments chimiques et durées – sont enregistrées automatiquement pendant la croissance ainsi que tous les incidents que le logiciel peut détecter tout seul.
     - enregistrement périodique des intensités de certaines zones du diagramme de diffraction ainsi que des coupes (profils).
     - enregistrement automatique ou manuel des images RHEED. Les enregistrements automatiques sont déclanchés par des événements importants pour le déroulement de la croissance : ouvertures des caches ou début de séquence ou début de super réseau.

   Pour la lecture post-dépôt une autre application permet de revoir toutes les données archivées et possède des outils d'analyse spécifiques, plus évolués que ceux du logiciel de pilotage.

III.1.2. Contrôle des flux

La machine MBE dispose de quatre sources métalliques dont trois (Bi, Sr, Ca) sont des cellules Knudsen et la quatrième un canon à électrons (Cu). Tenant compte des voies de communication avec l'électronique de contrôle, deux outils informatiques ont été développés :

1. *Logiciel de contrôle des cellules* destiné à piloter les sources de Bi, Sr et Ca et la température du porte-échantillon pendant les différentes étapes de préparation des dépôts ou de la machine :
   - étuvage du bâti après une ouverture : le dégazage automatique des cellules Knudsen par des rampes et paliers de température.
   - préparations entre deux dépôts consécutifs : le dégazage automatique des cellules et du porte échantillon suivi par le réglage automatique des températures pour l'obtention des flux désirés
   - contrôle manuel des températures des sources et du porte échantillon.
2. *Logiciel de contrôle du flux du Cu* pendant la croissance.

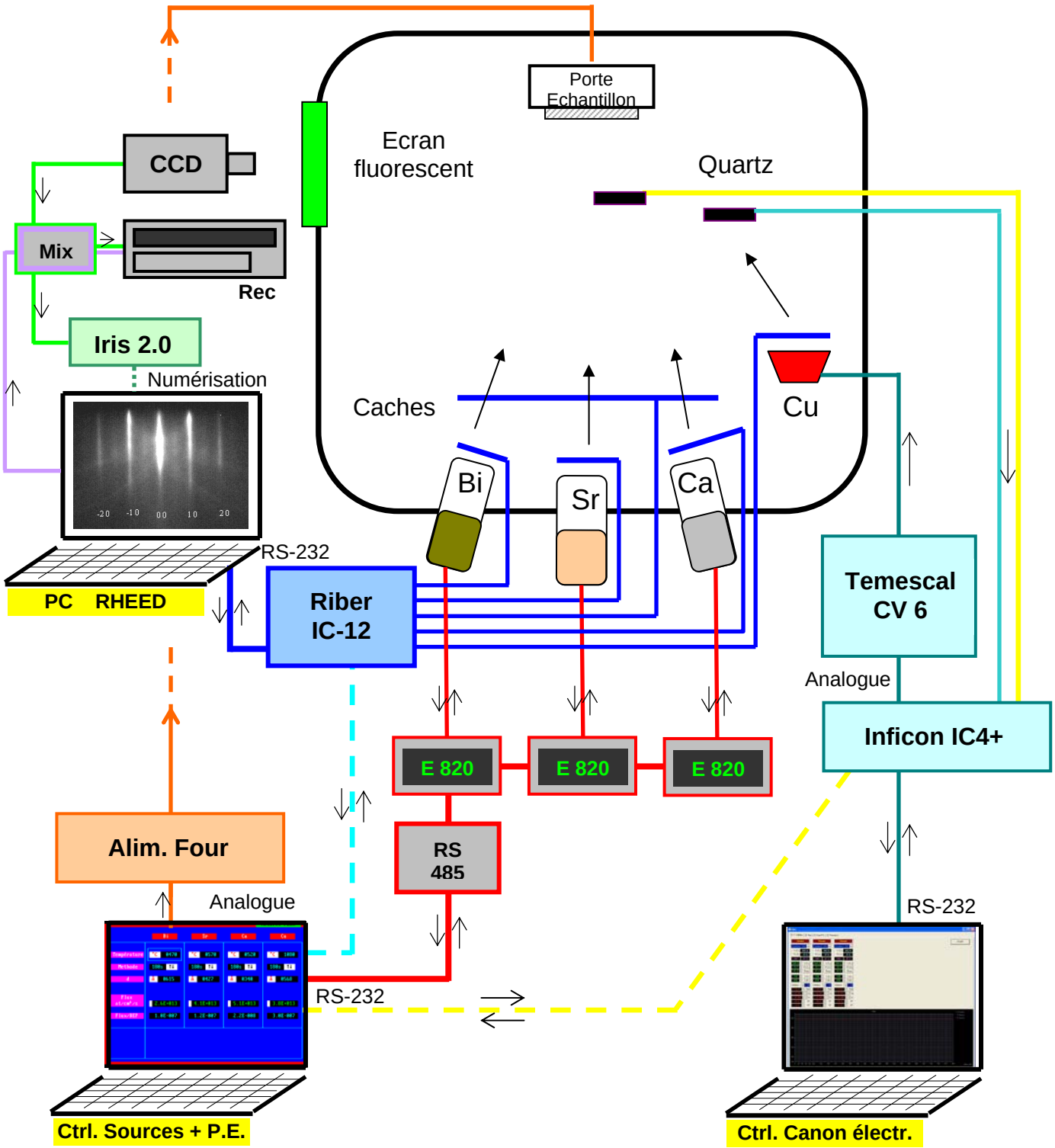


Fig. 1 Schéma du contrôle des conditions physiques de la croissance dans le réacteur MBE.

o

PC pilotage de la croissance utilisant le RHEED. Connexions et communications :

- *contrôleur de caches* **Riber IC-12**. Commande des jets moléculaires pendant le dépôt par le contrôle des caches individuels des sources. Le cache général est commandé en début de dépôt, en pauses et en cas d'incidents.
- *caméra TV – CCD*. Caméra noir et blanc montée devant l'écran fluorescent du RHEED. Son signal est envoyé à une table de mixage.
- *table de mixage.* Reçoit deux signaux et possède deux sorties. Les entrées sont le signal de la caméra CCD et l'image de l'écran du PC. Le mixage des deux entrées est envoyé par une des sorties à un magnétoscope qui enregistre en TR le diagramme de diffraction et la partie pilotage du dépôt. Le signal de la caméra seule sans mixage est envoyé par la deuxième sortie à la carte de digitalisation.
- *carte de numérisation d'image* **IRIS v 2.0** montée dans le PC. Le signal de la caméra CCD est digitalisé et lu par le logiciel d'analyse du RHEED et de pilotage.

o *PC de contrôle des sources et du four de chauffage du porte-échantillon.* Communications :
- *contrôleurs de température* **Eurotherm 820**. Cette communication se fait à travers une interface RS 485 avec chacun des contrôleurs.
- *contrôleur de caches* **Riber IC-12**. Cette communication se fait à l'occasion de la mesure automatique des flux. Un switch manuel est utilisé pour partager le contrôleur de caches entre ce PC et le PC de pilotage de dépôt utilisant le RHEED
- *balance à quartz* **Inficon IC4+**. Cette communication se fait à l'occasion du calibrage automatique des flux. Un switch manuel est utilisé pour partager le contrôleur de caches entre ce PC et le PC de contrôle du canon à électrons pour l'évaporation du Cu. Pendant ce calibrage la balance est reliée à la tête à quartz positionnée en face des cellules Knudsen.
- *alimentation du four de chauffage du porte-échantillon.* Cette commande est analogique. Une carte de transfert analogue – digital (AD-DA) installé dans le PC permet d'envoyer une tension de commande. L'alimentation fournit au four un courant proportionnel à cette tension.

o *PC de contrôle du taux d'évaporation du Cu.* Connexions et communications :
- *balance à quartz* **Inficon IC4+**. Cette communication se fait durant le dépôt. Le taux d'évaporation du Cu est mesuré utilisant un deuxième quartz placé en face du creuset du canon à électrons. Le taux mesuré est envoyé au PC qui répond avec la puissance à utiliser. La balance transforme cette commande dans un signal analogique (tension) proportionnel.
- *alimentation du canon à électrons.* La tension envoyée par la balance à quartz sert de référence pour la commande du courent d'émission du filament du canon à électrons.

III.2 LOGICIEL de PILOTAGE de l'EPITAXIE UTILISANT la DIFFRACTIONS ELECTRONIQUE RHEED

Sur le plan mondial il existe déjà au moins une dizaine d'applications destinées à l'analyse en temps réel du RHEED. Leur point commun est le fait qu'elles se limitent à cette analyse uniquement. Pour l'analyse statique des surfaces ou des processus comme l'évaporation et le recuit, ou des dépôts simples – comme la croissance épitaxiale continue - ce type d'application est bien adapté.

Dans le cas de l'épitaxie à jets moléculaires des oxydes supraconducteurs l'évolution du RHEED est complexe. Le comportement cyclique du diagramme de diffraction se manifeste au niveau d'une couche moléculaire ou d'un bloc de couches constituant la maille d'un super-réseau. On observe souvent des étapes intermédiaires où la croissance évolue d'un mécanisme 2D à un mécanisme 3D ou le contraire. On peut également observer des reconstructions de surface, etc. Il est donc nécessaire de corréler les modifications du RHEED avec les durées de dépôt de chaque couche atomique, afin de comprendre quelle suite donner à la croissance et comment intervenir.
Il est ainsi indispensable de réunir dans le même logiciel la fonction d'analyse du RHEED avec la fonction pilotage du dépôt. Il est également important de réunir les affichages et les commandes des deux parties dans la même interface graphique et de les faire interagir. L'architecture de l'application a été subordonnée à ces impératifs.

III.2.1 Configuration matérielle

Le logiciel gère deux liaisons de l'ordinateur de pilotage (fig. 1) :

1. La réception du diagramme de diffraction RHEED capté par une caméra analogique. L'image est ensuite numérisée dans le format 320 x 200 pixels / 8 bits par une carte installée dans le PC.

2. La commande des jets moléculaires. Le PC commande l'ouverture ou la fermeture des caches au contrôleur ***Riber IC-12***. Il répond au PC donnant l'état des caches. La réponse permet d'identifier les incidents : blocage mécanique d'un cache, perturbation de l'électronique du contrôleur

III.2.2 Fonctionnement

A. Démarrage – Initialisation logiciel

Il y a trois types de paramètres d'initialisation :

- *les paramètres de fonctionnement* qui concernent la configuration hardware, les protocoles de communication, les constantes utilisées dans certains calculs, etc. Ces paramètres sont saisis une seule fois pour configurer le matériel. Les changements de ces paramètres sont rarement nécessaires, raison pour laquelle ils sont stockés séparément de tous les autres paramètres.
- *les paramètres de personnalisation.* Le paramétrage des affichages et des sauvegardes est établi en fonction des besoins du dépôt à réaliser et des préférences de l'opérateur d'où la nécessité de lancer l'application avec la saisie du nom commun aux fichiers de personnalisation. Au lancement le logiciel charge ces paramètres reprenant les conditions utilisées au dernier dépôt lancé avec les mêmes fichiers. Ainsi peu de paramètres ont besoin d'être modifiés avant le démarrage de la croissance dans cette formule.
- *les paramètres physiques du dépôt.* Toutes les conditions physiques qui définissent la croissance (substrats, température, flux des sources, conditions d'oxygène, préparation, etc.) doivent être saisies avant le démarrage du dépôt. Ces paramètres ne jouent aucun rôle dans le fonctionnement du logiciel et pendant la croissance, mais ils sont utilisés par la fonction de création automatique de la fiche de dépôt. L'obligation de saisir ces paramètres permet à l'opérateur de vérifier que toutes les conditions physiques requises sont réunies.
  Seules les séquence de dépôt sont des paramètres physiques ayant une incidence directe sur la croissance. Les séquences peuvent être construites, copiées ou modifiées. Il n'y a pas un fichier d'initialisation pour les séquences mais il est possible de reprendre les séquences utilisées par d'autres dépôts précédents.

La description de la partie d'initialisation du logiciel estt détaillées dans l'annexe A.
Un menu principal donne l'accès à toutes les fonctions de saisie des paramètres (voir l'anexe A.2.2) :

- *Conditions DEPOT* Paramètres qui définissent les conditions physiques d'un dépôt.
- *PARAMETRAGE Logiciel* Tous les paramètres hardware, les sauvegardes, les affichages, etc.
- *Mode MANUEL* Etablir la séquence de dépôt et lancer la croissance dans ce mode.
- *Mode AUTOMATIQUE* Etablir la séquence et les durées de dépôt et lancer ce mode
- *FIN de DEPOT* Créer automatiquement la fiche de dépôt et quitter l'application.

B. Interface graphique

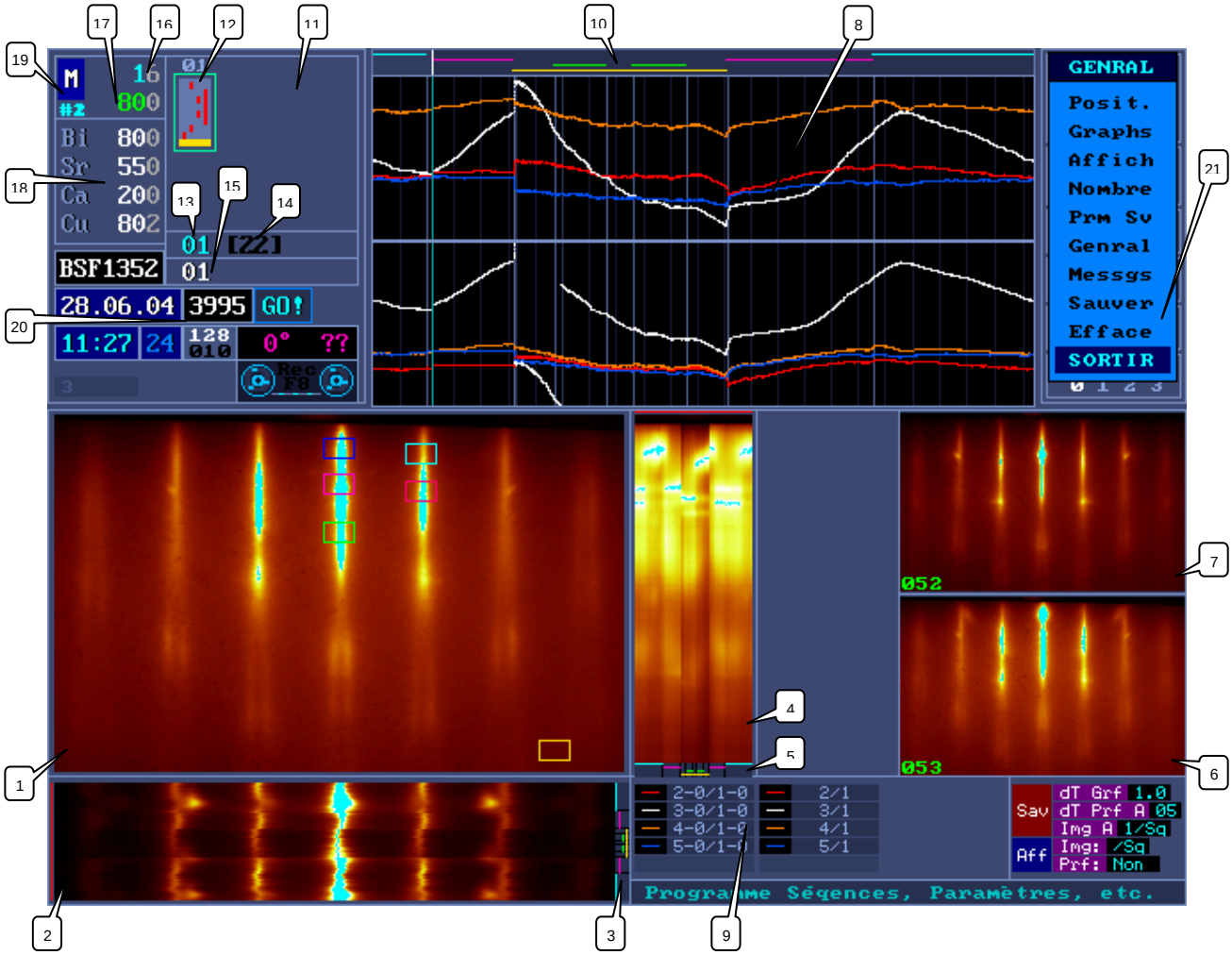


Fig. 2. Interface graphique d'affichage et de pilotage

B.1 Interface graphique de pilotage – Description

Affichages RHEED

1. Diagramme RHEED numérisé et affiché en temps réel (TR).
2. Evolution du profil d'intensité horizontal actif (situé en haut du diagramme). Les derniers 64 profils sont représentés, le plus récent est situé dans la partie supérieure. Voir aussi fig. 4.
3. Barre affichant l'état des caches (EC) correspondant aux profils. A chaque cache ouvert correspond un pixel coloré situé sur la prolongation du profil. A chaque source on associe une couleur afin de corréler l'évolution des profils avec les couches déposées. Les longueurs des lignes colorées donnent les durées de dépôt de chaque élément.
4. Evolution du profil d'intensité vertical actif (le profil de la coupe situé sur la frange centrale). Les derniers 64 profils sont représentés, le plus récent etant à gauche. Voir aussi fig. 5.
5. Barre affichant l'EC correspondant aux profils.
6. Image taille ½ - le diagramme de diffraction en TR ou une image statique.
7. Image statique taille ½.- image statique
8. 1 à 3 fenêtres d'affichage des courbes de variation des intensités mesurées dans certaines zones du diagramme de diffraction RHEED (fig. 3). Des marques verticales sont faites toutes les 10 s, à chaque changement d'EC ou en cas d'incident.
9. Légende qui permet d'identifier les liens courbes – zones de mesure placées dans le RHEED.
10. Barre affichant l'état des caches (EC) pendant la mesure des intensités. A chaque cache ouvert correspond un pixel coloré situé sur la verticale de chaque point d'intensité.

Pilotage dépôt

11. Fenêtre d'affichage des séquences de dépôt. En mode manuel sont affichées les séquences disponibles et en mode automatique les super-réseaux (SR) préprogrammés.
    Séquence de dépôt. La séquence courante est en sur brillance et entourée par un rectangle. L'avancement dans la séquence est donné par une barre horizontale jaune qui marque l'EC en cours. Les caches ouverts sont marqués en rouge (EC courant) ou en noir (le reste).
12. Numéro de l'exécution de la séquence en cours (incrémenté au redémarrage de la séquence).
13. Nombre total de dépôts à réaliser avec le SR affiché. Il est préprogrammé et modifiable.
14. Nombre de dépôts déjà réalisés avec le SR courant (incrémenté au redémarrage du SR).
15. Chronomètre de pause. Il est réinitialisé au début de chaque pause (tous les caches fermés).
16. Chronomètre de séquence. Réinitialisé après une pause, il s'arrête à la pause suivante.
17. Chronomètres individuels. Ils sont réinitialisés à l'ouverture du cache de chaque source donnant ainsi la durée de dépôt de chaque élément chimique.
18. Mode de dépôt :
    - **M** = Manuel
    - **A** = Automatique ordinaire. Les séquences et les durées de dépôt sont préprogrammées.
    - **R** = Automatique rampes. La durée de dépôt de chaque élément est modifiée entre deux limites de façon linéaire.
    - **C** = copie identique. Copie de la croissance d'un film déjà réalisé.
19. Autres informations : nom du film, date, heure, nombre de digitalisations par seconde, chronomètre général (en blanc) ou d'avarie (en rouge), état du dépôt (en attente, en cours, finit ou suspendu suite à un incident), paramètres de numérisation, état de la sauvegarde (en cours, en attente ou arrêtée) et l'azimut du film (utilisant une souris d'ordinateur modifiée).
20. Menu général qui permet l'accès à certains réglages ou modifications de paramètres.

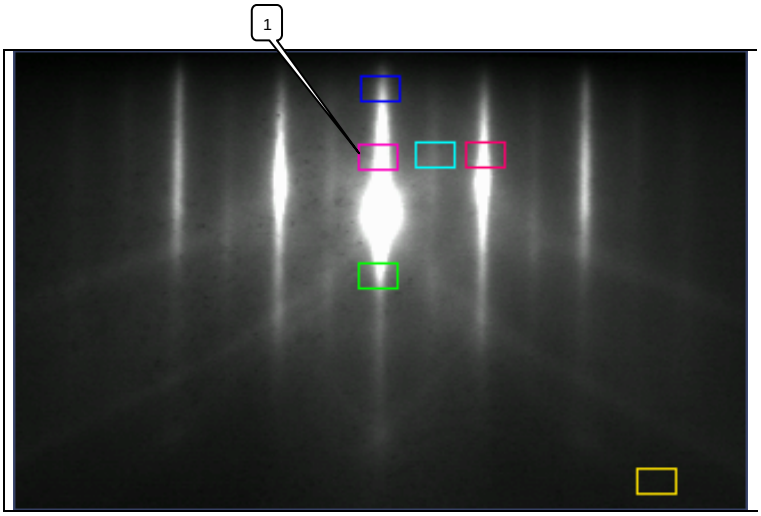


Fig. 3. Lecture de l'intensité du diagramme de diffraction dans certaines zones. Les zones sont délimitées par des rectangles identifiables par leur couleur. Le N° 0 est destiné à la mesure du fond. Tous sont déplaçables et ont la même taille. Les dimensions peuvent être modifiées. L'intensité lue est la somme des pixels à l'intérieur d'un rectangle divisée par sa surface.

Le plan de la surface explorée est situé dans la partie supérieure du diagramme sur la ligne qui réunit les extrémités des franges verticales. La tache spéculaire se trouve à l'intérieur du rectangle #1.

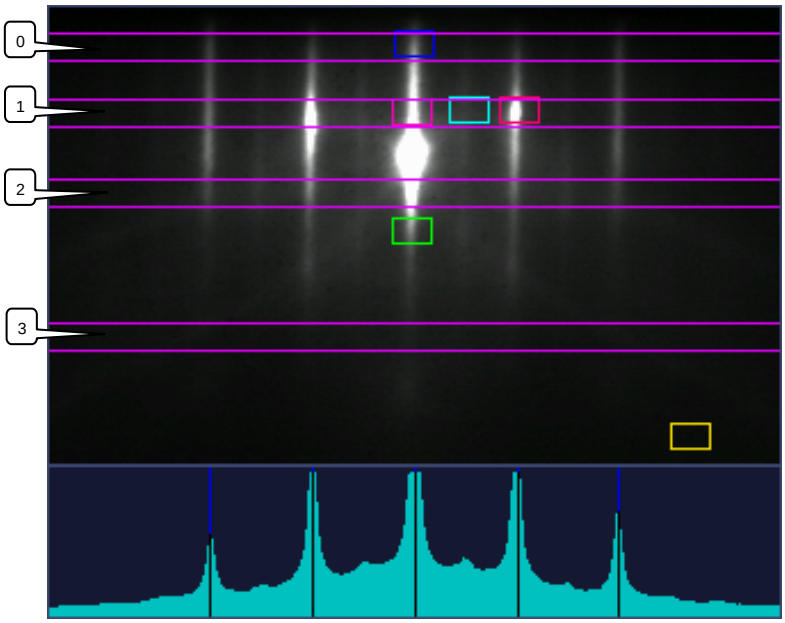


Fig. 4. Coupes horizontales d'intensité dans le diagramme de diffraction RHEED. L'épaisseur de la tranche de coupe est commune. Elle peut être modifiée.
En bas : profil d'intensité obtenu dans la coupe numéro 1. Les profils de chaque coupe peuvent être sauvés avec une cadence réglable et en corrélation avec les étapes du dépôt.
Deux modes d'affichage de la coupe active :

- 2D profil instantané (affiché en bas)
  X = position
  Y = intensité
- 3D déroulement temporel
  X = position
  Y = temps (fig. 2 fenêtre 2)
  Z = couleur – intensité

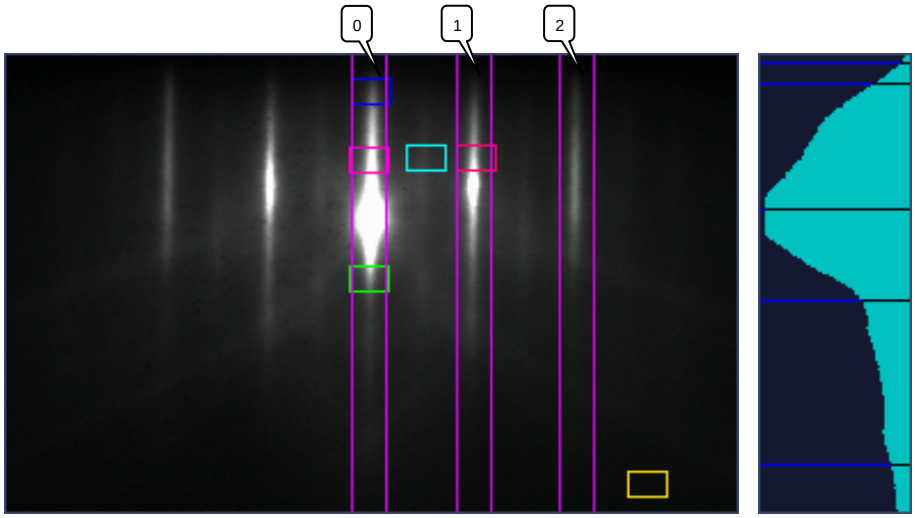


Fig. 5. Coupes verticales d'intensité
A droite : profil d'intensité de la coupe numéro 0.
Deux modes :

- 2D = instantané (à droite)
  X = intensité
  Y = position
- 3D = déroulement temporel (fig. 2)
  X = temps
  Y = position
  Z = coul. – intensité

Au long de la coupe le profil est constitué de moyennes de pixels faites sur l'épaisseur de la tranche. Dans l'idéal les lectures d'intensité devraient être faites sur des zones d'un seul pixel en largeur et/ou hauteur ce qui augmenterait la sensibilité. Dans le cas d'une croissance le faisceau d'électrons subit des perturbations qui mènent à des déplacements surtout latéraux (qq. pixels). Des zones de lecture plus larges permettent de contenir les parties intéressantes du diagramme malgré ces perturbations.

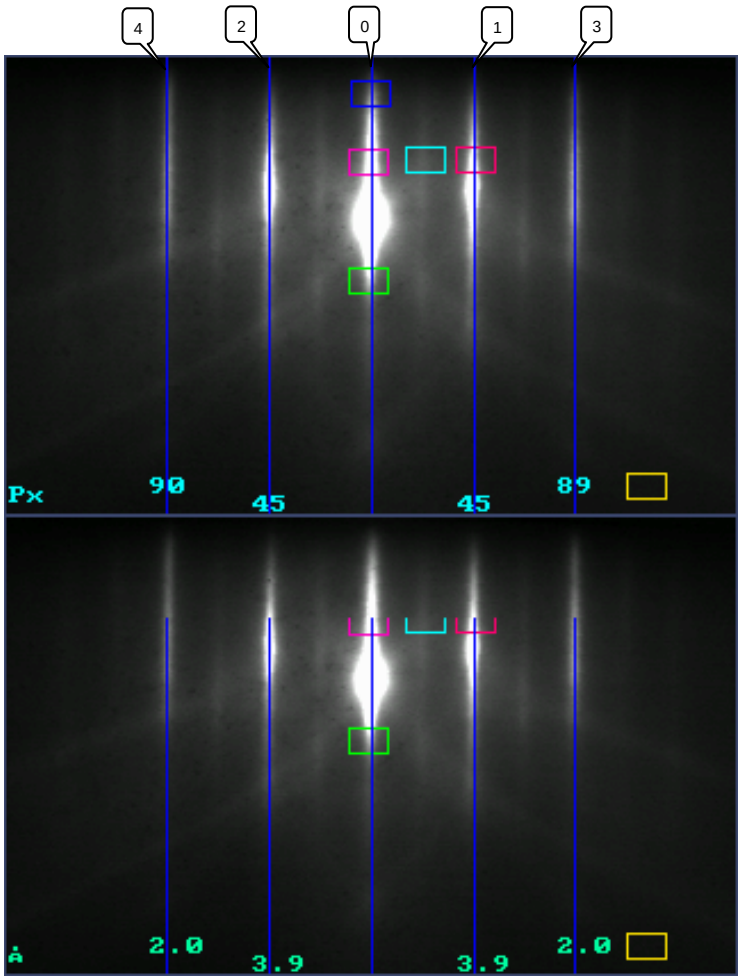


Fig. 6. Mesure des distances (et des dimensions) dans la direction parallèle au plan de la surface. 2 - 7 droites verticales sont utilisables dans ce but. L'origine des mesures est la droite #0. Pour effectuer ces mesures toutes les droites sont déplaçables afin de les superposer à de repères précis.
3 modes d'exprimer les distances :

- en pixels (image en haut)
- en Å (image en bas). Dans ce cas un calibrage est nécessaire au début de chaque film. Les franges du substrat servent de calibre étant donné que les constantes cristallines sont bien connues (3.905 Å pour STO). Une boîte de dialogue permet de saisir la distance en pixels correspondant à la constante cristalline connue.
- en unités relatives (UR). L'unité est la distance en Å connue (a=3.905) Ce type de mesure permet d'identifier rapidement les franges qui correspondent à une éventuelle rotation du réseau dans le plan de la croissance (0,7UR → rotation de 45°).

Si le calibrage a été effectué, les trois types d'affichage se font en alternance.

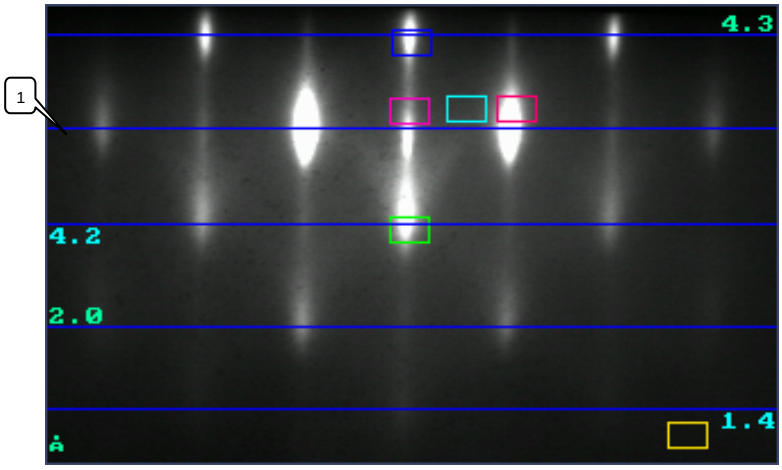


Fig. 7. Mesure des distances (et des dimensions) dans la direction perpendiculaire au plan de la surface. 2 - 5 droites horizontales sont utilisables dans ce but. L'origine des mesures est la droite #0. Les trois types d'affichages sont valables utilisant le calibrage effectué pour les lignes verticales.

Les positions des lignes verticales peuvent être aperçues sur les profils horizontaux seulement si l'affichage est sur l'option ''profil instantané'' (2D – fig. 4).
Il en est de même pour les lignes horizontales et les profils verticaux.

La mesure des distances est utile pour comprendre l'évolution de la croissance. Elle permet d'identifier les phases parasites, d'apprécier la rugosité des surfaces, d'apprécier la qualité du film, etc., toutes ces mesures quantitatives en TR pendant la croissance. Elle devient une aide précieuse à la compréhension des mécanismes de croissance en général, et une aide à la prise de décision rapide pour la suite du film.

B.2 Interface graphique de pilotage – Fonctionnement

Au lancement de l'interface de pilotage le mode manuel / auto et les séquences de dépôt sont définis. Après le lancement l'interface passe par plusieurs étapes (voir l'annexe A pour plus de détails) :

a. Dépôt en attente

C'est l'état de lacement de l'interface et constitue une étape de préparation du dépôt.
L'accès aux commandes des séquences est bloqué afin d'éviter toute fausse manœuvre. Tous les réglages nécessaires pour la mise au point des affichages et les sauvegardes sont accessibles :

1. Après le positionnement de l'échantillon et les réglages du faisceau d'électrons les réglages à l'intérieur de la fenêtre du RHEED les plus fréquents sont :
   - Positionner et/ou dimensionner les zones de mesure d'intensité et les coupes (fig. 3, 4, 5)
   - calibrer la mesure des distances (voir les explications de la fig. 6).
   - calibrer la mesure de l'angle d'azimut.
2. Options concernant les affichages liés au RHEED les plus utilisées :
   - affichage 2D ou 3D pour les profils.
     Les profils sont obtenus avec une cadence paramétrable et ils sont stockés en mémoire vive.
     L'affichage 2D est présenté dans les fig. 4 et 5 (graphiques d'intensité).
     La variante 3D constitue un affichage d'un profil d'intensité RHEED résolu dans le temps (fig. 2 fenêtres 2 et 4). Elle permet de suivre l'évolution d'un profil en fonction du temps et surtout corrélé avec les durées d'ouvertures des caches visibles dans les barres d'EC (fig. 2 fenêtres 3 et 5). L'affichage 3D est obtenu collant les derniers 64 profils d'intensités consécutifs. Chaque profil occupe une ligne où chaque pixel à une couleur correspondant à l'intensité du profil à la même position. Dans ces coordonnées une axe (X ou Y selon le profil) est la position, la deuxième est l'axe du temps et la troisième est l'intensité représentée par la couleur.
   - affichage des images de taille ½.
     Le logiciel met en mémoire les images RHEED prises aux moments des changements d'EC. Deux de ces images sont affichées (les fenêtres 6 et 7 - fig. 2) afin de permettre des comparaisons entre le diagramme courant et ceux précédents. La taille d'affichage des ces images est la moitié de leur taille d'origine, pour laisser de l'espace à d'autres affichages. Une partie de ces images sera sauvée sur le disque, selon les options de sauvegarde.
     L'affichage des images stockées en mémoire permet par comparaison d'apprécier plus facilement l'évolution du diagramme de diffraction en sa totalité entre le début de l'EC courant et le diagramme en TR. Cette comparaison aide souvent à la prise de décision quant à la suite à donner à l'EC en cours. Quelques exemples :
     - si dans le diagramme en TR il y a des points ou taches qui n'existait pas dans la dernière image stockée, le dépôt évolue vers un mécanisme de croissance 3D et il faut donc arrêter l'EC courant.
     - si dans la dernière image stockée il y a des points ou des taches qui sont plus intenses ou contrastés que sur le diagramme en TR, le dépôt évolue vers un mécanisme de croissance 2D et il faut donc continuer l'EC courant jusqu'à leur disparition voire au-delà.
     - certains EC mènent à des modifications des lignes de diffractions : largeur, intensités, contraste, modulations, etc.

     La fenêtre 7 – fig. 2 est toujours une image statique (de celles stockées en mémoire). Selon les options utilisées, la fenêtre 6 – fig. 2 peut être le diagramme de diffraction en TR ou une image statique. Si les deux images sont statiques, l'image de la fenêtre 6 est le dernier diagramme stocké en mémoire et celle de la fenêtre 7 est l'avant-dernier. Si seulement la fenêtre 7 contient une image statique elle est la dernière stockée en mémoire. Les deux options ont leur utilité :
     - la comparaison entre une image de taille normale et une autre de taille ½ n'est pas facile et demande plus de temps, surtout quand il s'agit de distinguer des différences au niveau des détails. Dans ce cas il est plus utile pour la comparaison d'afficher une image ½ en TR à coté d'une image statique de la même taille.
     - quand il faut comparer les l'image en TR avec le début de l'EC courant et le début de l'EC précédent, les fenêtre 6 et 7 affichent les deux derniers diagrammes stockés en mémoire.

     Si un chiffre est affiché sur une image statique, il est le numéro d'un fichier image.
3. Paramètres concernant les sauvegardes.

La sauvegarde de l'évolution d'un dépôt doit répondre à deux exigences :

- *la résolution et la précision* :
  - une cadence de sauvegarde qui permet de suivre de façon détaillée l'évolution du dépôt.
    Exemple : le délai de sauvegarde des intensités est en général de 1 – 2 sec. pour des durées de dépôt de 5 – 50 sec. / couche atomique. On peut l'augmenter à 3 – 5 sec. pour des durées de dépôt plus longues (50 – 300 sec. / couche atomique).
  - la sauvegarde doit contenir non seulement les données dont on suit l'évolution mais aussi les valeurs des paramètres qui génèrent cette évolution.
    Exemple : les profils sont sauvegardés dans des structures qui contiennent les intensités de chaque profil, les EC et le temps correspondants.
- *la sélectivité* :
  - un choix rigoureux des étapes du dépôt les plus sensibles à l'évolution et qui méritent d'être sauvegardées avec plus de détails que d'autres.
    Exemple : Les durées des premières couches atomiques (couches tampon) sont plus courtes. En même temps l'amplitude des oscillations du RHEED est plus grande durant ces couches. Il est recommandé d'utiliser une cadence de sauvegarde plus élevée durant la croissance des couches tampon que par la suite afin d'avoir plus de détails sur la partie la plus dynamique de toute la croissance.
  - les zones visées pour les sauvegardes doivent contenir les éléments du diagramme les plus sensibles au dépôt de chaque couche atomique.
    Exemple : la tache spéculaire, la ligne de diffraction centrale, etc.

Un compromis doit être trouvé entre les deux exigences qui sont opposées :

- une cadence de sauvegarde élevée et une sélectivité faible fabrique des fichiers importants et l'information utile est « diluée » ce qui alourdit l'analyse ultérieure du dépôt.
- une cadence faible et une sélectivité élevée peuvent mener à une perte d'informations.

Cadences : les évolutions les plus rapides se passent pendant le dépôt manuel, alors que pendant le dépôt automatique la croissance est stabilisée ou évolue peu. C'est pour cette raison que les données qui prennent le plus de place - les profils et les images - peuvent être sauvés avec des cadences différentes dans les deux modes (la plus élevée pour le mode manuel).
Les sauvegardes des images sont liées à des événements précis, comme le changement d'EC, nouvelle séquence, nouveau SR. Chaque image est un fichier.
Exclusions : les pauses peuvent être exclues des sauvegardes pour éviter d'introduire dans les fichiers des périodes entières où le RHEED évolue peu. Certains éléments peuvent être exclus au cas où l'ouverture de leur cache perturbe le diagramme RHEED (comme le cache du Cu).

b. Dépôt activé

L'accès aux commandes des caches est débloqué. Le programme se réalise en boucle. A chaque passage il exécute les taches suivantes :

1. Digitalisation et affichage de l'image RHEED, des courbes *I(t)* et des profils.
   Le faisceau d'électrons peut subir des perturbations de l'intensité périodiques de période de l'ordre du dixième de seconde. Dans ce cas si la fréquence de digitalisation est de l'ordre 10 trames /sec. ou inférieure, des battements sont engendrés surtout dans la lecture des intensités.
   La numérisation, les transferts en mémoire de quantités importantes de données et les calculs sont des opérations qui demandent des temps d'exécution importants. Un algorithme a été conçu pour optimiser l'utilisation des ressources du PC. Cette optimisation rend possible des affichages à plus de 20 trames / sec. Cette fréquence est suffisante pour éliminer les fausses oscillations qui peuvent être dues à des battements.
2. Contrôle des séquences.
   La séquence courante (active) est mise en surbrillance tout comme l'EC en cours.
   Le programme gère tous les chronomètres pour les mettre en concordance avec l'EC actif.
   Chaque changement d'EC est marqué sur la fenêtre d'affichage des courbes par une ligne verticale bleu-gris (fig. 2 fenêtre 8). Ces lignes et les couleurs qui marquent les durées d'ouverture des sources dans la barre d'EC (fig. 2 fenêtre 10) permettent de établir des corrélations entre le dépôt d'un ou plusieurs éléments et l'évolution des intensités lumineuses mesurées. L'incident, la réparation détectée et le réamorçage sont également marqués par des lignes verticale : rouge, jaune et respectivement verte.
   Pour toute modification du SR il faut quitter l'interface graphique et le reprogrammer.

- ***Le mode manuel***. Est la partie destinée à réaliser les couches tampon et les premières couches du film. C'est l'étape où la durée de chaque EC est décidée en fonction de l'évolution du diagramme de diffraction électronique. Dans ce but sont utilisés : les oscillations d'intensité lues sur les courbes *I(t)*, l'évolution des profils mise en évidence par les affichages 3D et les changements du diagramme en sa totalité plus évidentes par les comparaisons d'images.
  Afin de permettre à l'opérateur de focaliser toute son attention sur l'observation de l'évolution du RHEED il faut simplifier au maximum les commandes des caches : les séquences de dépôt à réaliser sont préprogrammées et chaque couche est réalisée par avancement d'un EC au suivant à l'intérieur de la séquence en cours par une manœuvre très simple – actionner la même touche quel qu'il soit le contenu de l'EC. Ce système permet également des réactions rapides quand l'évolution du diagramme va dans une direction indésirable.
  Les commandes manuelles disponibles sont :
  - *avancer* ou *reculer d'un pas* dans la séquence
  - *passer à une autre séquence*
  - *contrôle des caches en dehors des séquences* – nécessaire en cas d'incident ou pour modifier ponctuellement la séquence en cours sans quitter l'interface graphique.
- ***Le mode automatique***. Est destiné à réaliser la croissance quand l'évolution du dépôt est stabilisée. A partir de ce moment là la croissance devient très récurrente : il faut répéter la même séquence ou le même ensemble de séquences avec les mêmes durées de dépôt. Ce type de dépôt demande de l'endurance et de la précision et correspond tout à fait au genre de tâches qu'un PC peut exécuter tout seul libérant l'opérateur pour de quelques heures.
  Le mode manuel permet de connaître les séquences et les durées de tous les EC. Toutes ces données servent pour construire les séquences automatiques souhaitées avec les durées des EC déterminées en dépôt manuel.
  Pour cela il faut quitter l'interface du mode manuel et faire la programmation en mode saisie et ensuite relancer l'interface graphique en mode automatique. Ensuite le logiciel exécute les ouvertures et les fermetures de caches selon les séquences pré-établies respectant la durée de chaque EC.

Fig. 8. Exemple de programmation du dépôt d'un SR. Le SR à réaliser est l'empilement d'une cellule cristalline complète de 2212 et une demi-cellue de 2223.
Le dépôt s'éxecute utilisant le mode automatique ordinaire et il est réalisé utilisant la séquence affichée ci-dessus.
La séquence est composée de deux blocs. Chaque bloc dépose une demi-cellule cristalline. Le premier bloc correspond à la phase 2212 et le deuxième à la phase 2223. Pour réaliser une cellule complète il faut répéter deux fois de suite le même bloc.
A l'intérieur de chaque bloc les caches ouverts sont représentés par un rectangle noir et ceux fermés par un tiret. La durée de chaque état des caches est marquée dans la première colonne à gauche. La durée totale d'exécution d'un bloc ainsi que le nombre de répétitions sont marqués dans la barre supérieure.

i. *mode automatique ordinaire*. Dans ce type de mode automatique les EC des séquences préprogrammées ont des durées constantes. Il est utilisé pour la grande majorité des croissances et il permet de réaliser des films contenant des phases simples répétant la même cellule cristalline. Ce mode permet également d'obtenir des SR enchaînant

plusieurs séquences (blocs) différentes. Dans ce cas à chaque séquence on associe un nombre de répétitions. Pendant le dépôt chaque séquence est réalisée autant de fois et ensuite le dépôt passe à l'exécution de la séquence suivante. (voir la fig. 8)
Exemple : pour réaliser un SR dont la formule symbolique est $[A]_n - [B]_m$ il suffit de programmer les séquences *A* et *B* et de leur associer les nombres de répétitions *n* et *m*. Il est possible d'enchaîner jusqu'à 15 séquences dans le même SR. Pour le SR il faut également donner un nombre de répétitions.

ii. *mode automatique rampes*. La différence par rapport au mode automatique ordinaire est que pour chaque EC il y a deux durées préprogrammées – limites. Pendant l'exécution d'une séquence dans ce mode les durées des EC varient linéairement entre les deux limites.

Exemple : les limites de l'EC situé à la position *r* dans la séquence sont t'_r et t''_r . Si *n* est le nombre de répétitions de la séquence et *k* est le numéro de l'exécution en cours alors

$$t_{r,k} = t'_r + (k-1)\frac{t''_r - t'_r}{n-1} \qquad k = 1, \ldots, n$$

où $t_{r,k}$ est la durée de l'EC numéro *r* pendant sa *k*–ième répétition.

iii. *mode automatique copie*. Pendant la croissance d'un film tous les EC utilisés ainsi que leurs durées sont sauvegardées. Utilisant ultérieurement ces données il est possible de refaire ainsi le dépôt qui les a générées.

3. Contrôle des caches. Il est effectué cycliquement par l'envoi de la commande contenant l'EC courant. Le logiciel lit la réponse du contrôleur des caches détecte s'il y a incident. Si oui il commande la fermeture de tous les caches, il arrête les chronomètres, il suspend les sauvegardes et continue à communiquer avec le contrôleur. Le dépannage demande l'intervention de l'opérateur qui doit également réamorcer le dépôt qui est repris au même point où il a été arrêté.

4. Sauvegardes.
   - *sauvegarde des images*. Elle est enclenchée par un changement d'EC tenant compte de la cadence imposée (selon le mode de dépôt). En général la sauvegarde des images se fait juste après le changement d'EC mais un algorithme gère les modalités de sauvegarde tenant compte du fait que l'EC qui démarre est une pause, contient une source exclue ou perturbante, etc. La cadence varie entre une image par EC et une image par SR. Toutes les images sauvegardées sont affichées en taille ½ avec le numéro du fichier marqué sur l'image. La sauvegarde manuelle d'image est possible à tout moment.
   - *sauvegarde des profils et des courbes d'intensité*. Les cadences peuvent être définies différemment pour les modes manuel et automatique. Un algorithme gère les exclusions et les perturbations. Les sauvegardes peuvent être arrêtées ou redémarrées manuellement.
   - *fichier historique* : Ce fichier contient tous les événements qui ont une influence directe sur le dépôt ou sur les sauvegardes. Les enregistrements - ev format texte - contiennent le moment suivi d'un message court qui décrit l'événement. Cette sauvegarde ne peut pas être arrêtée.
   - *autres sauvegardes* : Les EC et leurs durées sont enregistrés dans des fichiers binaires. Ils sont utilisables pendant une autre croissance pour la copie (mode automatique) de la croissance qui les a générés. Ils sont également utilisés pour la création de la fiche de dépôt.

III.2.3 Fermeture de l'application

Cette étape de l'application contient également des saisies et des sauvegardes.
Les saisies concernent les conditions physiques du recuit et du refroidissement après la croissance. Chaque traitement est défini par des conditions physiques précises : la puissance du four électrique du PE, pression de la source d'oxygène, conditions du plasma, conditions de pression dans le bâti (chambre sous ou sans pompage) et la durée - conditions importantes pour la qualité du film au niveau structural et pour le dopage par l'oxygène.
Une autre saisie est la définition des phases déposées par la nature chimique et le nombre des plans atomiques contenus. Ces phases sont déposées pendant la couche tampon et le film.

La fiche de dépôt est un document très important pour l'analyse des résultats. Elle offre sous la forme d'un tableau tous les détails concernant les conditions physiques de la croissance, les détails de

séquence de dépôt et également des calculs statistiques sur les durées de dépôt utilisées pour chaque élément chimique et par étape. Sa création demande du temps et des erreurs de saisie sont possibles tenant compte de la quantité des données à fournir. Une grande partie de ces données sont les durées de dépôt pour chaque EC. Le logiciel de pilotage peut faire ce travail automatiquement utilisant les enregistrements des séquences et des temps de dépôt réalisés.

Tous les paramètres physiques concernant la croissance et sa préparation ainsi que les conditions de recuit et refroidissement remplissent une zone du tableau destinée aux conditions de dépôt.
Une autre zone est destinée aux séquences et aux temps de dépôt (annexe A fig. A.37) :

- l'entête du tableau est l'union de toutes les séquences pré-programmées utilisées. Chaque case de l'entête est un EC. Un algorithme a été créé pour cette opération. Un entête doit être fini par Bi (si le dépôt en contient) ou par Cu. Cette requête correspond à une situation physique réelle.
- mode manuel : une ligne de cette zone correspond à une séquence. Le programme remplit les cases du tableau ligne par ligne, dans l'ordre de dépôt. Chaque case sera remplie avec la durée de dépôt de l'EC correspondant à sa colonne et à sa séquence (ligne).
- mode automatique : le programme tient compte du fait que le même SR est réalisé par répétition un nombre de fois. Un SR contient une ou plusieurs séquences, chacune ayant son nombre de répétitions à l'intérieur du SR. Pour simplifier l'écriture et faciliter la lecture, les durées du SR sont remplies une seule fois (fig. 9), séquence par séquence et chaque ligne est précédée par le nombre de répétitions dans le SR. Le nombre d'exécutions du SR est marqué dans une colonne séparée. Le logiciel remplit les cases avec les temps réalisés. En cas de changement manuel ou incident, il présente le SR modifié ainsi comme un nouveau SR.

		Sr	**Cu**	**CaCu**	**Cu**	**CaCu**	**Cu**	**Sr**	**Bi**	--
Auto										
10	***1***	40.0	20.0	12.0	15.0	13.0	20.0	47.0	65.0	28.0
	2	40.0					30.0	47.0	65.0	18.0

SR composé de 2 séquences :
- 2212 – 1 fois
- 2201 – 2 fois

Fig. 9. Représentation d'un SR dans la fiche de dépôt. Le nombre d'exécutions du SR est donné dans la première colonne = ***10***. Dans la deuxième se trouve le nombre de répétitions des séquences à l'intérieur du SR. Le SR est constitué d'une demi-cellule cristalline de 2212 et un cellule de 2201.

III.3 LOGICIEL DE CONTROLE DES SOURCES THERMIQUES METALLIQUES

Il est destiné principalement au contrôle de la température des cellules Knudsen de Bi, Sr et Ca et également de la puissance du four de chauffage du porte-échantillon. Selon les fonctions utilisées le contrôle des températures des sources est fait manuellement ou automatiquement en corrélation avec la mesure des flux.

Ces paramètres déterminent les valeurs de quelques grandeurs physiques essentielles pour les conditions de croissance : les flux des trois sources métalliques et la température du substrat. Ces grandeurs et le flux d'oxygène atomique déterminent le mécanisme de croissance.

Ce logiciel est destiné à simplifier les opérations de préparation, à écourter leur durées et également à augmenter la reproductibilité des conditions de croissance.

III.3.1 Configuration matérielle

Pour exécuter ces contrôles quatre communications sont nécessaires :

- communication par le port RS-232 avec les contrôleurs de température *Eurotherm 820*. La liaison n'est pas directe et elle est faite par une interface RS-485 qui permet la communication dans les deux sens avec les contrôleurs liés en cascade.
- communication par le port RS-232 avec la balance à quartz *Inficon IC4+* qui permet mesure le taux d'évaporation des trois cellules Knudsen. La balance est utilisée pour le calibrage automatique des flux.
- communication par le port RS-232 avec le contrôleur *Riber IC 12* qui permet la manipulation des caches pendant les opérations de dégazage ou de calibrage des flux.
- commande analogique de la puissance du four électrique. Une carte *Texas Instruments* de transfert AD-DA envoie une tension à l'entrée de l'alimentation du four. Cette alimentation fournit à la sortie un courent proportionnel au signal d'entrée.

III.3.2 Les fonctions du logiciel

Le programme donne l'accès aux fonctions suivantes (fig. 1) :

1. *Contrôle manuel de température*. Cette fonction commande directement aux contrôleurs de température *Eurotherm 820* la température des cellules. La commande est double et dans les deux sens : une pour la température et une autre pour la puissance maximale applicable pendant le passage de la température initiale à celle commandée. Ce type de commande permet d'éliminer les oscillations autour de la température finale. Le logiciel se charge de calculer automatiquement la puissance maximale correspondant à la température demandée. La température et la puissance instantanée de chaque source sont affichées en TR.
   La commande du four électrique est en sens unique : en fonction du courant souhaité le logiciel commande à la carte AD-DA une certaine tension qu'elle fournit à la sortie.
2. *Préparation avant le dépôt*. Pendant cette étape les sources sont dégazées suivant une rampe et ensuite elles sont maintenues sur des paliers de 75 – 150 °C supérieurs aux températures de dépôt pendant 30 – 45 min. A des températures si élevées les flux sont des dizaines de fois plus forts que les flux utilisés pendant la croissance, raison pour laquelle les caches des sources doivent rester ouverts une fois les températures de dépôt franchies. Cette ouverture évite le chargement prématuré des caches individuels en dépôts métalliques qui peuvent les alourdir ou créer des frictions ce qui peut perturber leur fonctionnement ou les bloquer.
   En parallèle le porte-échantillon doit également être dégazé et surtout la couche de laque d'argent qui fixe les substrats et qui contient un composant organique dont toute trace est éliminé après un réchauffement à 750 – 800 °C.
   Pendant les dégazages la pression de la chambre de dépôt monte de 10^{-9} – 10^{-8} à 10^{-7} – 10^{-6} torr.
   Le logiciel permet d'automatiser toutes ces opérations. Pour le dégazage de chaque source il faut saisir les paramètres suivants :

- la durée de la rampe
- la température de dégazage (la plus haute)
- la durée du palier
- la température présumée de dépôt

De façon similaire pour le dégazage du porte-échantillon il faut saisir :

- la durée de la rampe
- le courant de dégazage (le plus haut)
- la durée du palier
- le courant de chauffage pendant le dépôt

Le programme ouvre les caches individuels pendant la montée dès que les températures de dépôt sont dépassées. Le cache général doit rester fermé. Les caches seront fermées de nouveau à la fin de la descente quand les sources arrivent aux températures de dépôt.

3. *Calibrage des flux*. Durant cette opération le flux de chaque source est mesuré et la température d'évaporation est corrigée, si nécessaire, afin d'obtenir la valeur de flux la plus proche de la valeur souhaitée. La tête à quartz est sensible aux variations de température. Une précaution à prendre dans ce cas est d'effectuer la mesure de flux quand à l'intérieur de la chambre de dépôt l'équilibre thermique est établi.
   Dans ce cas il faut toujours attendre après chaque changement de température de tout sous-ensemble de la chambre de dépôt. La durée de l'attente peut varier dans la fourchette 1 – 30 min selon les variations de température et le nombre de sous-ensembles concernés.
   Une des conséquences est que le flux ne peut pas être mesuré tout de suite après l'ouverture d'un cache. L'ouverture du cache a un double effet : la tête à quartz est soumise à un réchauffement du à la vision directe sur la source métallique chaude et le phénomène d'évaporation dit ''en rafale'' qui consiste en un taux d'évaporation plus élevé juste après l'ouverture du cache. Ce taux d'évaporation diminue rapidement par le refroidissement de la sortie du creuset qui suit à l'ouverture du cache. Les deux perturbations sont de signe contraire et leur influence sur la mesure ne disparaît que après un délai de 30 – 90 sec. selon l'élément chimique et la température d'évaporation. Donc la mesure des flux est constituée pour chaque élément de deux délais : un d'attente pour éliminer les perturbation et l'autre pour effectuer la mesure proprement dite.
   Le système mécanique de manipulation des caches est également une source d'erreurs. Il y a des jeux dans ce système et des frictions qui font que parfois un des caches ne se ferme pas correctement. Cet incident technique est source d'erreurs à plusieurs niveaux : pour la mesure des flux un cache mal fermé est source d'erreurs engendrant un flux de fond non négligeable. Pour la croissance ce fond peut faire échouer la croissance ou perturbe la mesure en TR des temps de dépôt menant à des conclusions fausses pour la continuation du film. Des fuites de flux de ce type sont mesurables quand tous les caches sont fermés et à condition que la tête à quartz soit en équilibre thermique avec le reste du bâti. Souvent une ouverture suivie immédiatement d'une fermeture du cache en question suffit pour le remettre dans la bonne position de fermeture et éliminer ainsi les fuites de flux.
   La fonction de calibrage des flux tient compte de tous ces paramètres. Elle comporte deux étapes : le dégazage et la mesure des flux. La première étape est en fait un simple appel de la fonction de *dégazage automatique*.

   La mesure des flux se fait par étapes :

   a. *initialisation des mesures* : une interface de saisie permet d'introduire pour chaque source :
      - la valeur du flux à obtenir
      - l'écart relatif maximal admissible par rapport au flux cible
      - le fond moyen maximal admissible (en valeur absolue)
      - la température de dépôt présumée qui est reprise de l'étape de dégazage.
      - option concernant la température des sources après le calibrage : garder les sources aux températures trouvées ou les refroidir.

   b. *la mesure des flux*. Elle démarre 30 min après la stabilisation des températures des sources à la fin du dégazage, afin d'établir l'équilibre thermique à l'intérieur de la chambre de dépôt et pour permettre à chaque source d'entrer en régime d'équilibre thermique statique avec son environnement. Après chaque mesure de flux, le flux mesuré est comparé au flux cible. Pour la correction de température on utilise la formule :

$$\Phi = \beta \cdot e^{-\frac{\alpha}{T}}$$

Les constantes α et β sont propres à chaque source et elles sont déterminées à partir des deux dernières mesures de flux. Après chaque mesure de flux ces constantes sont ajustées. Elles sont mémorisées d'un film à l'autre pour initialiser les calculs du nouveau dépôt.
Le calibrage se fait permutant les sources pour la mesure des flux. Une pause de quelques minutes est respectée entre deux mesures de flux consécutives toutes les sources confondues. Ce délai est nécessaire à la stabilisation des températures des sources et à l'établissement de l'équilibre thermique suite à la fermeture du dernier cache.
Après la mesure du flux d'une source le programme calcule si la valeur trouvée se situe dans la fourchette de valeurs donnée par la valeur cible et les écarts admis. Si la valeur entre dans cette fourchette le cycle de mesure pour cette source sera considéré achevé.
Si le flux ne correspond pas le programme calcule la nouvelle température de mesure : la valeur du flux qui vient d'être mesuré et la précédente sont utilisées pour ajuster les constantes α et β. Avec ces constantes et le flux cible le programme calcule la température de la prochaine mesure.
Toute mesure de flux est précédée par une mesure du fond. Si le fond moyen sur la durée de mesure est inférieur à la valeur fixée, le programme passe à la mesure du flux. Sinon le programme ouvre et referme aussitôt tous les caches et se met de nouveau en attente respectant le délai prévu. Le cycle se répète 5 fois de suite mais il sera arrêté dès que la valeur du fond correspond et le programme de calibrage des flux et continué. Si après 5 cycles le fond reste élevé, le calibrage est interrompu, les sources et le four sont refroidis et un message d'alerte est affiché sur l'écran du PC.

A la fin de l'opération de calibrage le programme écrit un rapport sur l'écran et aussi dans un fichier texte. Ce rapport contient les températures des sources et les flux mesurés, le fond maximal trouvé et le nombre d'incidents rencontrés. Les températures des sources sont soit maintenues, soit baissées selon l'option concernant les températures des sources après le calibrage

4. *Dégazage des sources pendant l'étuvage du bâti*. L'opération d'étuvage dure plusieurs jours (entre 2 et 6 habituellement). Pendant cette opération le programme contrôle les sources et les caches. L'opération de dégazage des sources doit respecter quelques restrictions concernant la rampe de température. Dans certains intervalles de température la rampe doit être faible et pour d'autres élevée.
   Dans le cas du Sr et du Ca le réchauffement doit être ralenti entre 150 et 250 °C domaine où le dégazage est fort et il faut éviter l'oxydation de ces deux sources. Le Bi fond à 270 °C et ce processus est accompagnée par une forte variation du volume, ce qui peut fissurer le creuset.
   Pendant l'étuvage il faut définir des intervalles de températures pour chaque source et les durées correspondantes (communes à toutes les sources), et éventuellement des paliers à la fin de chaque rampe. Une interface permet de saisir tous ces paramètres et en plus les températures au dessus des quelles les caches doivent être ouverts.
   Comme le reste des opérations liées à l'étuvage sont manuelles et doivent être corrélées à l'évolution des températures des sources, le programme affiche les températures en TR et leur évolution sous forme de courbes.

III.4 LOGICIEL DE CONTROLE DU CANON A ELECTRONS D'EVAPORATION DU CUIVRE

Un autre paramètre important pour la qualité des films est la valeur et la constance du flux de Cu. Des fluctuations fortes de son flux peuvent être à l'origine de la formation d'agglomérés d'oxyde de cuivre qui sont plus stables que les autres oxydes (de Sr ou de Ca). Ces agglomérés sont difficiles à dissoudre et l'homogénéité du film est compromise.

Un contrôle précis du flux du Cu est donc nécessaire mais son évaporation par un faisceau d'électrons de forte puissance rend l'accomplissement de cette requête difficile. Nombreux sont les paramètres qui sont à l'origine des fluctuations du flux du Cu :

- la nature aléatoire de la vaporisation des atomes Cu sur la surface de la source.
- la présence de l'oxygène à une pression relativement élevée (~ 10^{-4} torr) accentue le caractère fluctuant de l'évaporation par l'oxydation de la surface. Dans ce cas l'oxyde créé peut diminuer le taux d'évaporation si la couche est relativement compacte et uniforme, ou le contraire, peut créer une rugosité locale et donc des pointes qui concentre le champ électrique et le courant d'évaporation. Au moment où ces pointes sont évaporées, le flux connaît une augmentation brutale et importante mais de courte durée. La présence de la couche d'oxyde peut avoir d'autres effets comme l'accumulation temporaire de charges statiques qui dévient le faisceau. La zone d'impacte change de dimensions et de position et le taux d'évaporation change lui également.
- une autre conséquence de la présence de l'oxygène à une pression élevée est qu-il engendre des micro-arques électriques à l'intérieur du canon à électrons ce qui en première étape provoque de fluctuations de l'intensité du faisceau et, en deuxième, des métallisations des isolants céramiques. Ces métallisations créent des chemins qui facilite l'apparition d'autres micro-arques électriques.
- toutes ces instabilités du faisceau d'électrons sont accompagnées de variations locale et rapides de la température de la surface de la source de Cu. Ces variations perturbent la mesure continue du flux faite à l'aide d'une tête à quartz. Les perturbations ont deux effets sur la mesure : l'apparition d'un bruit et la modification de la valeur moyenne quand les instabilités mènent à des régimes thermiques transitoires.
- le quartz traduit tout régime thermique transitoire en une mesure de flux : des valeurs négatives quand il s'agit d'un réchauffement et des valeurs positives quand il s'agit d'un refroidissement.
  Il est possible de décrire ces perturbations avec une relation du type :

$$\Delta\Phi = -\frac{dT}{dt}$$

$\Delta\Phi$ = le flux généré par la perturbation thermique

$\frac{dT}{dt}$ = la dérivée temporelle de la température

  Dans ce cas si on réchauffe dans le but augmenter le taux d'évaporation le flux indiqué par le quartz ne présente pas la montée attendue voire il peut baisser tout de suite après le changement de température si le réchauffement est suffisamment fort. Au fur et à mesure que la transition relaxe, la mesure de flux s'approche de plus en plus de la valeur instantanée du flux réel. Cette relaxation est pratiquement totale après un délai qui est fonction de l'amplitude du changement du régime thermique de la surface.

Un PID classique ne permet pas de gérer toutes les perturbations aléatoires ou systématiques de la mesure du flux ainsi que le bruit ayant une valeur relative élevée. Pour cette raison le programme est construit autour un PID modifié. La configuration hardware est présentée dans la fig. 1.
Plusieurs variantes ont été expérimentées et la solution retenue n'utilise pas la valeur instantanée du flux mais des moyennes glissantes sur des intervalles compris habituellement entre 5 et 30 secondes. Les moyennes glissantes ont l'avantage d'éliminer le bruit ainsi que de diminuer les conséquences des régimes thermiques transitoires.
Comme pour tout PID le réglage des constantes utilisées par les calculs joue un rôle important. Le réglage le plus sensible concerne la constante de proportionnalité qui peut favoriser les oscillations en cas de régime thermique transitoire. Ces oscillations peuvent même s'avérer dangereuses pour le filament du canon électronique.

Une constante forte génère des corrections brutales qui mènent à des changements élevés de température qui en conséquence ont des temps de relaxation élevés. Les perturbations de la mesure du flux sont également élevées et le système voit un flux ayant une variation dans le sens contraire de la commande initiale. En conséquence le système va amplifier la correction initiale entrant ainsi dans un processus d'emballement.
Une constante de proportionnalité faible évite ce genre de problèmes parce que les corrections imposées sont faibles et donc les mesures du flux sont proches du flux réel. Les temps de relaxation sont courts et la correction nécessaire se fait graduellement par petits pas.

Références

[1] X. Z. Xu - *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI* – 1993

III.5 *OUTIL D'ANALYSE POST CROISSANCE*

L'analyse de la croissance d'un film est limitée surtout par la vitesse de succession des différents événements qui laisse peu de temps à l'opérateur d'observer, de noter et de mémoriser de manière complète l'évolution du diagramme en fonction du temps et corrélée à l'avancement du dépôt.

L'observation directe du diagramme permet de mettre en évidence :
- les changements de mécanisme de croissance – passage de la croissance 2D à 3D par exemple par l'apparition de points lumineux ou de taches et par un effacement partiel ou total des lignes de diffraction.
- l'apparition de phases parasites qui se manifeste par des lignes supplémentaires.
- la reconstruction de surface dont l'effet est l'apparition de lignes intermédiaires correspondant à des ordres de diffraction fractionnaires.

Le logiciel de pilotage fournit des outils qui en plus permettent d'observer :
- les oscillations d'intensité de certaines zones du diagramme de diffraction.
- l'évolution de diagramme en sa totalité par la comparaison directe entre des images mémorisées à des instants importants pour la croissance.
- l'évolution des coupes d'intensité par l'affichage des profils résolus dans le temps.

D'autres outils permettent d'analyser plus en détail le diagramme mais de manière statique comme par exemple la mesure de distances entre différentes zones du diagramme comme les lignes ou les points. Ce type de mesures demande du temps et donc elles ne sont pas possibles pendant le dépôt d'une couche atomique. Il faut donc profiter des pauses qui séparent deux couches successives pour avoir le temps nécessaire, mais ces mesures prolongent la durée totale de la croissance.
La prolongation des pauses entre les couches n'est pas toujours bénéfique pour le film, surtout quand durant la couche précédente le mécanisme de croissance passe de 2D à 3D. Les pauses dans ces cas doivent être brèves afin d'empêcher la diffusion de surface d'accentuer la rugosité apparue pendant le dépôt.
Quand une croissance présente des évolutions du RHEED qui nécessitent des mesures statiques poussées et la cadence préprogrammée de sauvegarde des images ne permet pas d'enregistrer les diagrammes les plus intéressants, la solution la plus pratique est de sauver par commande manuelle des images à chaque instant important afin de les étudier ultérieurement.

Dans ces conditions la solution est de piloter le dépôt utilisant les informations analysables en TR et en parallèle de sauvegarder le plus de données pour une étude ultérieure plus approfondie.
Une raison supplémentaire pour faire des analyses post croissance est que la compréhension de l'évolution d'un film à chaque étape est facilitée par d'autres analyses : de composition, de structure cristalline, de morphologie de surface, etc.

Une application destinée à l'analyse post croissance doit répondre à quelques critères fondamentaux :
- afficher toutes les données enregistrées d'une façon complète et lisible.
- permettre l'exploration des données dans les deux sens par rapport à l'ordre chronologique.
- fournir des outils spécifiques aux mesures souhaitées comme par exemple une méthode facile de mesure des distances ou des dimensions en espace direct à partir du diagramme de diffraction électronique.
- établir des corrélations entre l'avancement de la croissance et l'évolution des données sauvegardées.
- fournir des outils de correction des données pour améliorer la lisibilité comme les lissages de courbes ou l'alignement des profils.
- fournir des outils de sauvegarde des données dans de formats lisibles par d'autres applications soit pour des analyses encore plus poussées soit pour insérer dans des documents ou des archives / bases de données.
- donner un accès facile et intuitif à toutes les données et toutes les fonctions.

L'interface de cette application a été inspirée par l'interface graphique de commande et d'affichage du logiciel de pilotage des dépôts.

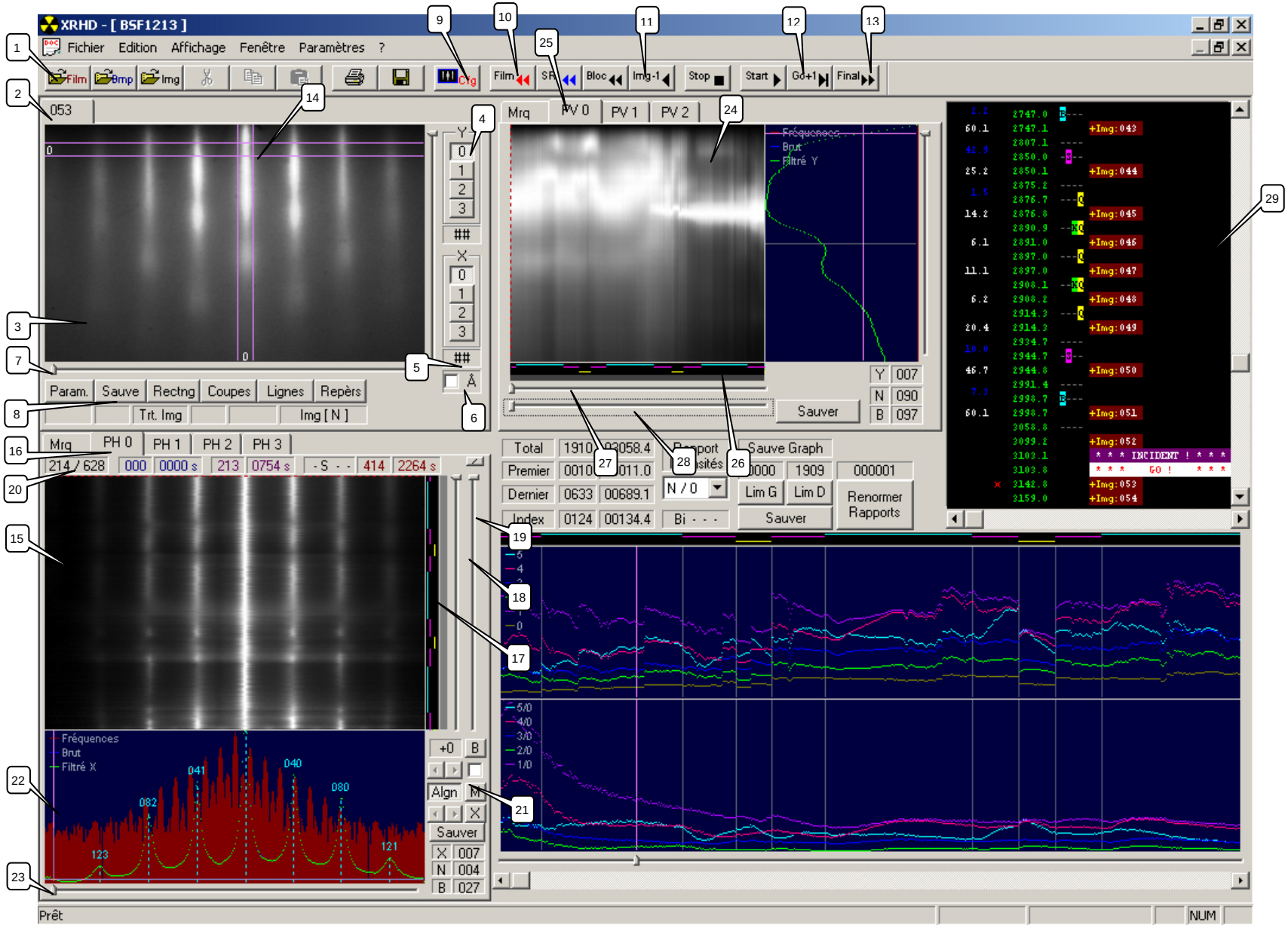


Fig. 10 : L'interface graphique du logiciel de lecture des donnés stockées pendant la croissance d'un film

Analyse post croissance

L'analyse utilise une interface divisée en 5 zones (les diagrammes RHEED, les deux types de profils, les courbes des intensités et l'historique) munies d'outils d'exploration des données spécifiques.

A. Dialogue d'affichage et analyse des diagrammes RHEED

Ce dialogue est l'outil qui doit faciliter les corrections d'images, les mesures sur le diagramme, les comparaisons et d'autres analyses comme la transformée de Fourier (TF).
Il permet d'afficher jusqu'à 8 images. Ces images peuvent avoir des natures différentes :

- diagrammes RHEED (fig.10-3)
- différences entre diagrammes différents (en développement).
- transformées de Fourier de diagrammes RHEED (en développement)

Un système d'onglets (fig.10-2) permet de sélectionner l'image à afficher. Il permet de passer rapidement d'une image à l'autre ce qui facilite les comparaisons entre des diagrammes enregistrés à différents moments. En même temps il est possible d'utiliser plusieurs onglets pour le même diagramme et à chaque onglet afficher un autre type d'image. Un dialogue de paramétrage permet d'activer les options nécessaires.
Plusieurs opérations sont possibles sur une image :

- o mesure des distances sur les directions X et Y utilisant des repères glissants (fig. 10-7). Pour chaque direction il y a quatre repères (lignes) dont celui qui porte le numéro 0 est toujours l'origine des mesures. Les distances sont mesurées en pixels sur le diagramme et donc dans l'espace réciproque de la surface. Il est possible de transformer ces mesures en des mesures dans l'espace direct après une opération de calibrage. En général cette opération est faite sur le réseau réciproque de la surface du substrat dont on connaît les constantes de réseau dans le plan de la surface. Le calibrage est fait par l'intermédiaire d'une boîte de dialogue de paramétrage où il faut saisir la distance en pixels entre la raie de diffraction d'ordre 0 et celle d'ordre 1, et la constante cristalline perpendiculaire au faisceau d'électrons en Å. A partir de ce moment les affichages des distances (fig. 10-5) peuvent se faire au choix (fig. 10-6), dans l'espace inverse ou direct. Ces mesures sont utiles dans les cas suivants :
  - identifier les phases parasites responsables du changement du mécanisme de croissance de 2D à 3D. Dans ce cas les points qui apparaissent dans le RHEED sont organisés dans un réseau 2D qui permet de trouver deux constantes du réseau cristallin et parfois son type. Il faut mesurer les distances en X et en Y.
  - mettre en évidence l'existence dans le film des domaines cristallins ayant différentes orientations en azimut. La rotation en azimut des domaines se manifeste par l'apparition de lignes de diffraction supplémentaire situées à des distances incommensurables par rapport aux lignes du substrat. Connaissant les constantes cristallines dans le plan il est possible de calculer l'angle de rotation. Ce type de situation demande des mesures de distances sur la direction X.
  - trouver un ordre de grandeur pour la taille des îlots 3D qui apparaissent en surface. Les mesures de distances se font sur les deux directions. Les mesures sur X donne une estimation des dimensions moyennes dans le plan de la surface et la mesure sur Y une estimation de leur hauteur.
- o *affichages des coupes d'intensités, des repères utilisés pendant la croissance et des rectangles délimitant les zones de lecture des intensités*. Ces affichages sont utiles pour localiser précisément les zones du diagramme dont on étudie l'évolution. Ils sont optionnels.
- o *lissage du diagramme RHEED* (à développer).
- o *changements de luminosité et de contraste dans les diagrammes de diffraction*. Cette opération est utile quand l'image n'a pas la qualité nécessaire pour l'affichage à l'écran ou pour l'impression sur papier. Les diagrammes de diffraction sont stockés sous forme de matrice de pixels et la valeur de chaque pixel et comprise en 0 et 255. Par défaut l'affichage des diagrammes est fait utilisant une palette linéaire de 256 nuances de gris Une boîte de dialogue permet de modifier la palette de couleur pour améliorer le rendu sur l'écran ou sur le papier. Il est possible d'étendre la même palette à tous les diagrammes qui suivent au diagramme courant.
- o *sauvegarde de l'image en format bitmap*. Les images stockées pendant la croissance sont dans un format binaire illisible avec les applications courantes. Cette opération est nécessaire quand il y a besoin d'intégrer des images du RHEED dans un document.

B. *Affichages des profils d'intensité provenant d'un dépôt*.

Permet l'affichage de tous les profils sauvegardés. Chaque dialogue possède autant d'onglets que de coupes actives pendant la croissance plus un onglet supplémentaire.

❖ *Onglets des profils sauvegardés pendant le dépôt.* Deux modes d'affichage sont utilisés dans des fenêtres différentes et simultanément pour ces profils : le graphique 3D (résolu dans le temps, fig. 10-15) et le graphique 2D (profil individuel, fig. 10-22).
Au moment où un onglet de profil est activé, la zone (bande) de coupe d'intensités qui lui correspond est affichée dans le diagramme pour mieux localiser les évolutions observées.
Le profil individuel (2D) affiché à l'activation du même onglet est un des profils qui composent le graphique 3D. Un index glissant (fig.10-18) permet de sélectionner le profil individuel à afficher.
Le graphique 3D permet de suivre l'évolution d'une zone restreinte du diagramme à une cadence plus élevée que la cadence de sauvegarde des images. Bien positionnées ces coupes permettent d'observer des détails que les oscillations d'intensité ne sont pas toujours capables de mettre en évidence :

- profils horizontaux :
  - l'apparition des lignes supplémentaires ou intermédiaires ou leur disparition
  - les changements de largeur des lignes
  - les modifications de contraste entre les lignes et le fond diffus
  - l'apparition de points ou de taches lumineuses ou leur disparition
- profils verticaux :
  - modifications de la distribution de l'intensité lumineuse au long d'une raie de diffraction
  - l'apparition de modulations périodiques qu'on peut attribuer à une rugosité faible instaurée en surface par l'apparition d'îlots ayant des hauteurs atomiques
  - l'apparition des points ou de taches lumineuses liée soit à une diffraction 3D sur les marches soit à un mécanisme de croissance 3D

L'affichage 3D (position – temps – intensité) permet de localiser à quel moment et à quel endroit du profil ont eu lieu les évolutions les plus importantes. Pour améliorer l'affichage et faciliter la lecture de ce graphique quelques traitements sont nécessaires :

- les profils sont par défaut affichés normés pour éliminer les variations d'intensité totales liées à perturbations indépendants des mécanismes de croissance (fig. 11b). Il est également possible de les afficher avec les intensités d'origine (fig. 11a).

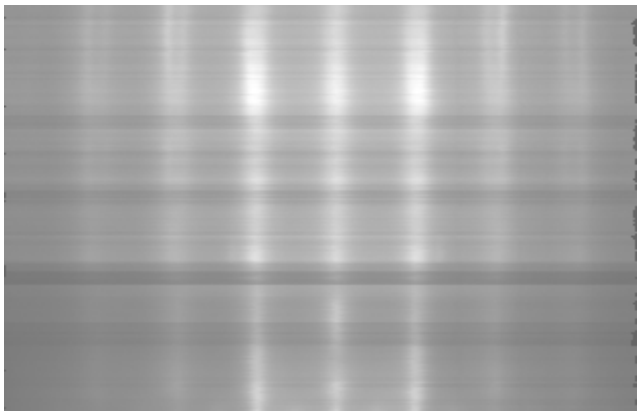


Fig. 11.a.
Profil brut résolu dans le temps.

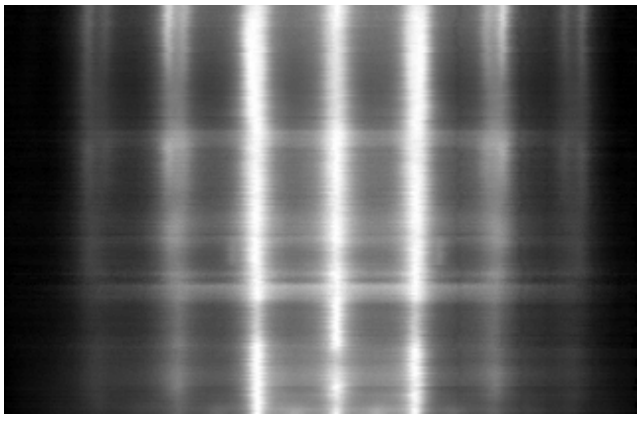


Fig. 11.b.
Profil normé résolu dans le temps.

- les profils sont alignés afin de compenser les déplacements subis par le diagramme sous l'influence de perturbations liées aux conditions physiques variables dans la chambre de dépôt (fig. 12a). Un algorithme basé sur le calcul des corrélations entre profils voisins permet de trouver le décalage qui existe entre ces profils. Le bruit et les distorsions dans l'image RHEED introduisent des erreurs dans le résultat ce qui oblige à élargir le même calcul à plusieurs profils voisins (fig. 12b). Tous ces voisins sont les profils antérieurs au profil dont on souhaite compenser le décalage. Le nombre des voisins est paramétrable.

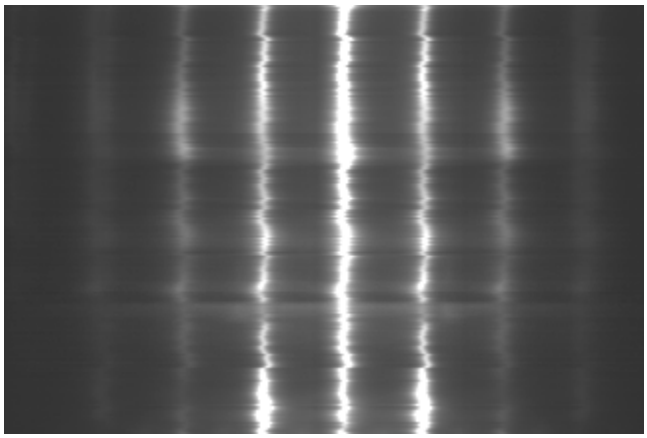


Fig. 12.a.
Profil résolu dans le temps sans alignement. Les profils sont normés.

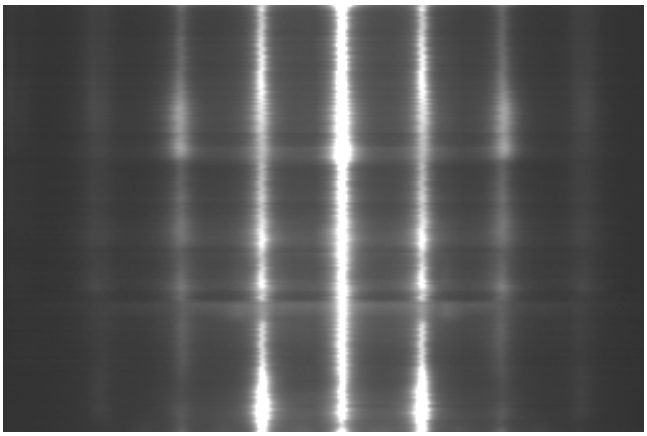


Fig. 12.b.
Profil résolu dans le temps après alignement. Calculs sur 15 voisins. Les profils sont normés.

- des lissages utilisant l'algorithme de Savitzky - Golay ou le filtrage Fourier permettent d'éliminer le bruit. Le filtrage Fourier permet en plus d'augmenter le contraste par l'élimination des composants de basse fréquence (fig. 13a,b).

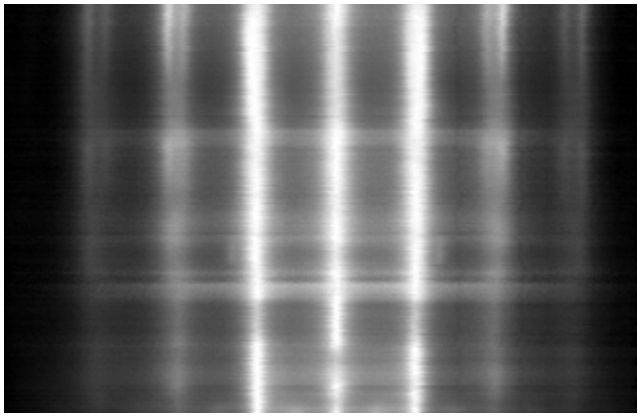


Fig. 13.a.
Profil normé résolu dans le temps.

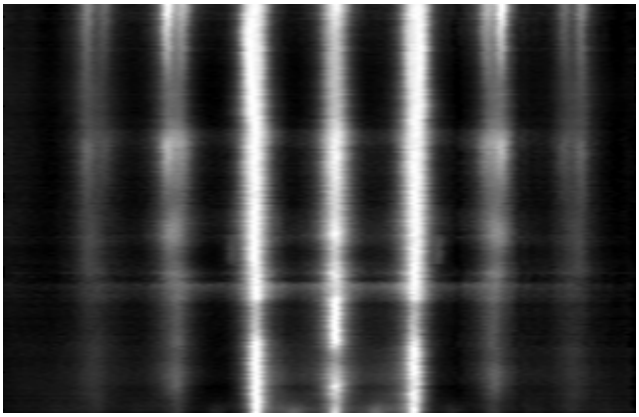


Fig. 13.b.
Profil filtré Fourier résolu dans le temps.

L'index glissant permet de sélectionner dans la suite de profils et d'étudier de façon détaillée un profil individuel. Une fenêtre est dédiée à cette opération. Par défaut le profil normé, le profil lissé et la TF y sont affichés (fig. 14a, b, c). Un dialogue permet de modifier la sélection des courbes à afficher. D'autres courbes sont disponibles à l'affichage comme par exemple la première et la deuxième dérivée. Les paramètres concernant le lissage ou le filtrage sont modifiables.

Deux algorithmes sont utilisés pour automatiser la mesure de la position des pics et faciliter ainsi le travail :

- algorithme d'identification du pic central
- algorithme de recherche automatique des pics locaux.

Avec ces deux algorithmes les positions des pics locaux (qui correspondent en majorité des cas aux lignes de diffraction) sont mesurées automatiquement par rapport au pic central. L'affichage de la position des pics est faite en espace direct (Å) ou en espace inverse (pixels). L'algorithme de recherche des pics peut échouer pour des pics trop petits ou trop étroits et il faut une intervention manuelle pour y remédier. Les paramètres utilisés par les algorithmes sont modifiables permettant ainsi d'avoir des critères plus ou moins restrictifs.

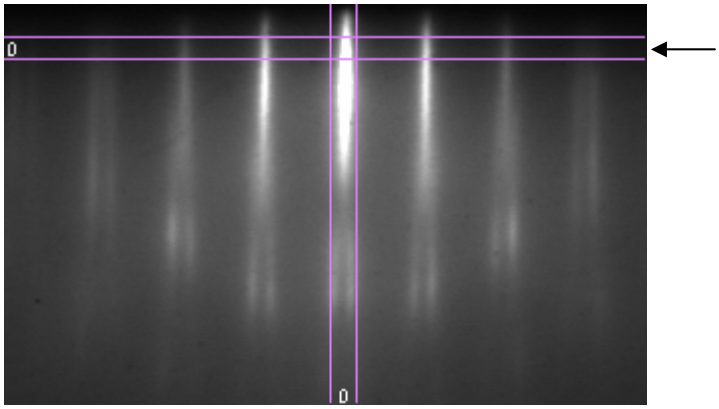


Fig. 14.a. Diagramme de diffraction et la coupe horizontale qui génère le profil résolu dans le temps.

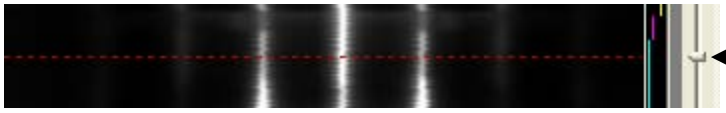


Fig. 14.b. Le profil horizontal résolu dans le temps avec l'index glissant.

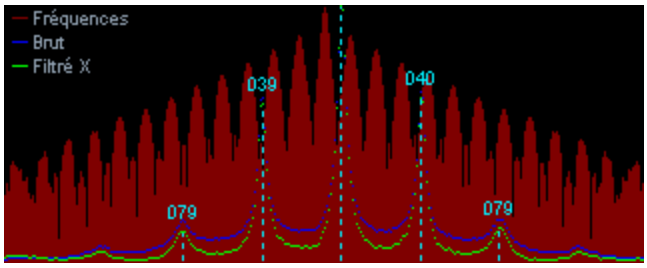
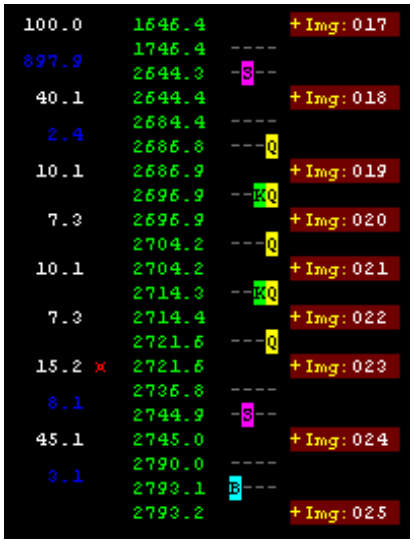


Fig. 14.c. La fenêtre d'affichage du profil sélectionné :
- le profil brut
- le profil filtré Fourier
- transformée de Fourier
- positions des pics mesurées en pixels (sur le profil lissé)

❖ *L'onglet supplémentaire* permet d'afficher le profil qui correspond au repère actif dans le diagramme se trouvant en premier plan. Une fenêtre identique à celle de la fig. 14c est utilisée pour l'affichage de ce profil. Toutes les fonctions de recherche de pics et d'affichage automatique des distances sont disponibles en complément aux mesures directes sur le diagramme de diffraction, simplifiant ainsi le travail d'identification des lignes et des points présents dans l'image. Le travail de mesure est plus précis sur les courbes des profils que sur l'image.

C. *Affichage de l'historique du dépôt*



Cette fenêtre permet de localiser dans le temps tous les événements liés à l'évolution du dépôt et à la sauvegarde des données. Elle est organisée sur plusieurs colonnes qui contiennent les durées des EC, les instants quand les événements ont eu lieu et une description de ces événements dont les plus importants sont :

- changements d'EC
- changement du mode de dépôt
- sauvegarde de diagrammes
- tout changement de paramètres
- incidents

Fig. 15. Fenêtre d'affichage du fichier historique

D. *Affichage des oscillations d'intensité des lignes de diffraction*

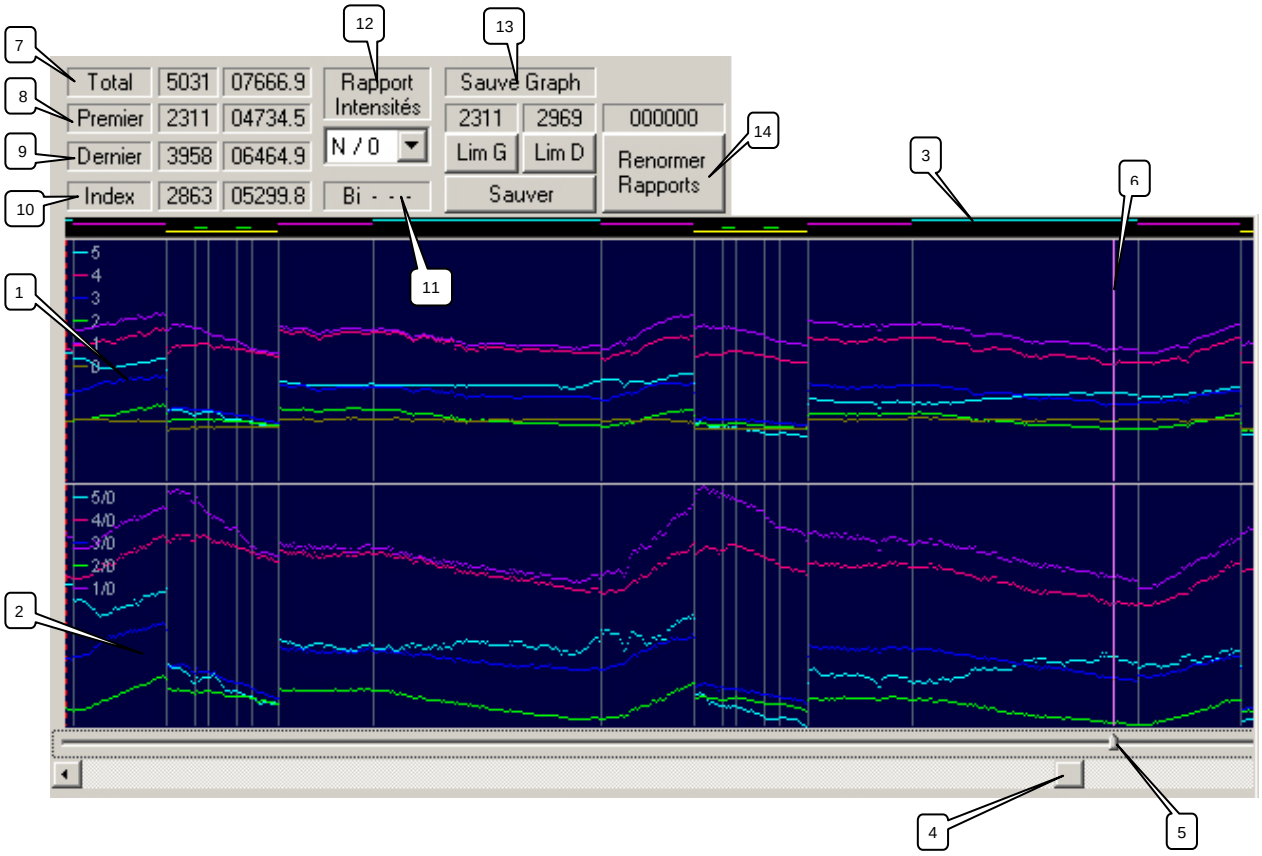
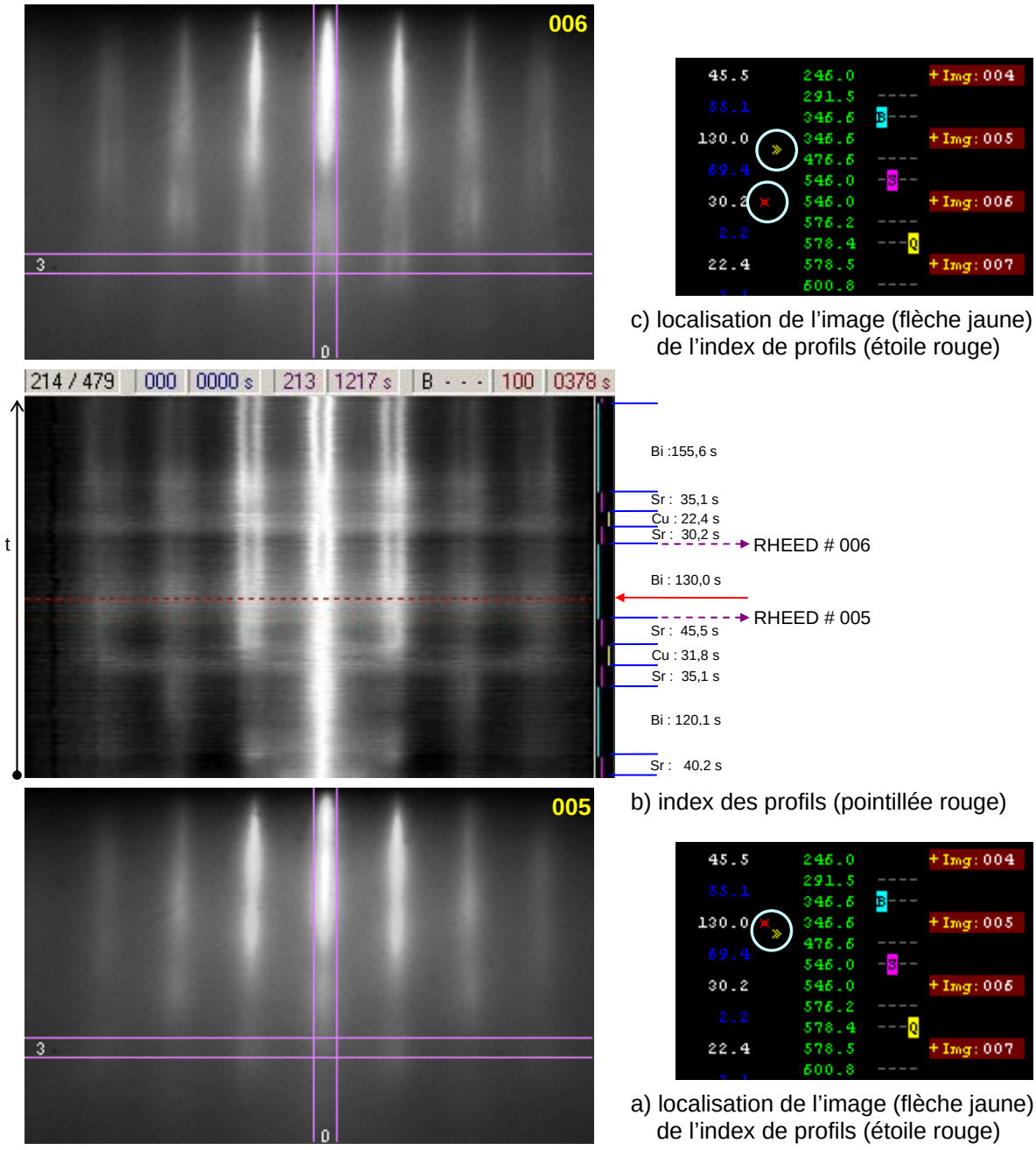


Fig. 16. Affichage des oscillations RHEED enregistrées pendant la croissance. Les intensités affichées sont mesurées à l'intérieur des zones définies par rectangles :

1. Fenêtre d'affichage des oscillations originales.
2. Fenêtre d'affichage des oscillations relatives - les rapports entre les intensités sont moins sensibles aux bruits de toute nature. Les rapports utilisés sont ceux définis dans la fenêtre (12). De manière générale toutes les intensités mesurées sont rapporté à une seule intensité. Dans l'exemple présenté toutes les intensités sont rapportées à l'intensité mesurée dans la zone # 0 qui est habituellement utilisée pour la mesure du fond.
3. Fenêtre d'affichage des états des caches. Les EC sont affichés utilisant les mêmes codes de couleurs utilisés dans toute l'application. Cette fenêtre permet de corréler les variations d'intensité des différentes zones de mesure aux durées d'ouverture des différents caches. Les intensités mesurés (absolues et relatives) et les EC correspondants se trouvent sur la même verticale.
4. Ascenseur horizontal permettant de défiler les courbes d'intensité à l'intérieur des deux fenêtres et les EC leur correspondant. Le numéro du premier point et du dernier affichés dans les fenêtres sont affichés dans les fenêtres (8) et (9) ainsi que les moments de leurs mesures. Les temps indiqués sont comptés du moment du démarrage du dépôt (première ouverture de cache).
5. Glisseur d'index. Cet index (6) est positionnable sur un moment choisi dans l'évolution du dépôt. L'EC correspondant est affiché dans la fenêtre (11), le numéro et le moment de la mesure de l'intensité sont affichés dans le fenêtres (10). Le nombre total de points ainsi que la durée totale du dépôt recouverte par l'enregistrement des oscillations RHEED sont affichés dans les fentêtres (7).
13. Sauvegarde d'une zone d'enregistrement des variations des intensités dans un fichier texte. Le début et la fin de l'enregistrement sont définis par les boutons *Limite Gauche* et *Limite Droite* en corrélation avec la position de l'index au moment de leur cliquage.
14. Renormalisation de rapports d'intensité. La normalisation est utilisée pour permettre au courbes de s'encadrer dans leur fenêtres d'affichage. Au début de la croissance l'amplitude est maximale, et elle diminue d'habitude avec l'avancement du dépôt. Par défaut la normalisation est définie pour toute la durée du dépôt. Pour augmenter la résolution il faut refaire cette normalisation pour la zone qui est intéressante, la zone définie dans les fenêtres (13).

E. *Modalités d'établir des corrélations entre l'évolution du diagramme de diffraction et l'avancement de la croissance*

Les affichages des diagrammes, des profils résolus dans le temps et des courbes d'intensité tiennent compte de la nécessité d'établir de corrélations entre les changements subis par le diagramme en fonction du temps et les éléments chimiques déposés.
Pour les profils et les courbes d'intensité une première corrélation est concrétisée par les barres d'EC (fig. 10 fenêtres 17 et 28) dont le principe de fonctionnement est identique aux barres utilisées par le logiciel de pilotage des dépôts (fig. 2 – fenêtre 3).



c) localisation de l'image (flèche jaune) et de l'index de profils (étoile rouge)

b) index des profils (pointillée rouge)

a) localisation de l'image (flèche jaune) et de l'index de profils (étoile rouge)

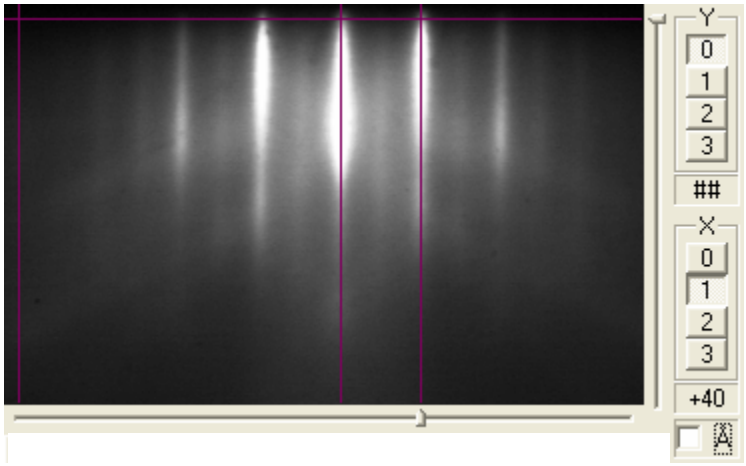
Fig. 16. Etude de l'évolution du diagramme de diffraction électronique utilisant les profils horizontaux résolus dans le temps. L'origine du temps est située en bas de la fenêtre (b). RHEED : #005 avant le deuxième Bi et #006 après. Les profils sont utilisés pour déterminer le moment de l'apparition des modulations du biplan de BiO pendant la croissance de la couche tampon de Bi 2201.

Un exemple très simple est l'apparition des ''fourches'' bien définies dans le diagramme de diffraction (fig. 16). Ces fourches sont dues à la diffraction du faisceau d'électrons induite par les modulations du plan double de BiO.
La séquence de dépôt est visible dans la barre d'EC des profils résolus dans le temps (fig. II.3.16b) a été pour le dépôt analysé (BSF1211) :
Sr (mauve) – 40,2s ; Bi (cyan) – 120,1s ; Sr – 35,1s ; Cu (jaune) – 31,8s ; Sr – 45,5s; Bi – 130s ; Sr – 30,2s ; Cu – 22,4s ; etc.
L'analyse des diagrammes ne permet pas de localiser avec précision le moment de leur apparition. Elle permet seulement d'affirmer que les fourches apparaissent entre l'image # 005 et l'image # 006 (fig. II.3.16a et c) et pas avant, ce qui correspond à un intervalle de 130s qui est la durée de dépôt du Bi (supposant que les fourches apparaissent exclusivement pendant ce dépôt et non pendant la pause qui lui suit).
Les profils résolus dans le temps de la coupe # 3 permettent plus de précision dans la détection de l'instant qui nous intéresse. On observe que les profils situés dans la partie inférieure de la fenêtre présentent 7 pics dont, dans la zone centrale, 3 plus intenses. Sur ces pics il est évident que peu après la deuxième ouverture du cache du Bi (cyan) chacun s'élargit et ensuite se scinde en deux pics symétriques par rapport à la position du pic initial. Cet instant est marqué dans la fig. II.3.16b à l'aide de l'index de profils. Le numéro du profil – 100 – et l'instant de sa sauvegarde – 378s – sont affichés en rouge dans le coin haut droit de la fenêtre des profils.
Dans l'affichage du fichier historique on trouve que l'instant de la deuxième ouverture du Bi est 346,6s. Il en résulte que les fourches apparaissent bien définies après 31s de dépôt du deuxième Bi.

Utilisant les profils horizontaux il est possible d'élargir l'analyse : le premier dépôt de Bi n'a pour effet que l'élargissement des pics des profils, sans apparition de fourches, ce qui est visible dans les profils situés en dessous de l'index. Une supposition serait que les fourches apparaissent déjà après le premier Bi mais les longueurs de cohérence sont relativement petites ce qui élargit les lignes de diffraction. Les distributions d'intensité des lignes de diffraction des fourches se recouvrent en partie rendant leur séparation difficile. Il faut vraisemblablement le dépôt d'une demi-cellule de 2201 pour obtenir les longueurs de cohérence nécessaires à une bonne séparation des lignes de diffraction des fourches.

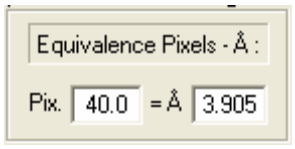
Pour la suite de la couche tampon on voit facilement que la demi-cellule suivante ne fait que améliorer la séparation des lignes de diffraction des fourches en gardant les mêmes positions relatives.

Une fonction qui facilite ce genre d'opérations est le défilement automatique du contenu du fichier historique en liaison avec les déplacements de l'index des profils et le changement du diagramme affiché. Deux marqueurs permettent de localiser les sauvegardes des images affichées ou des profils sélectionnés. Le marqueur d'image permet directement de connaître le moment de la sauvegarde et surtout de localiser le diagramme de diffraction par rapport la séquence.
Une première localisation de l'index de profils peut se faire utilisant la barre d'EC, mais elle est de nature qualitative. Le marqueur de d'index de profils permet de faire des calculs exacts des moments d'où il est possible de prendre en compte certaines modifications de la coupe d'intensité analysée. L'exemple précédent démontre la simplicité de la procédure.

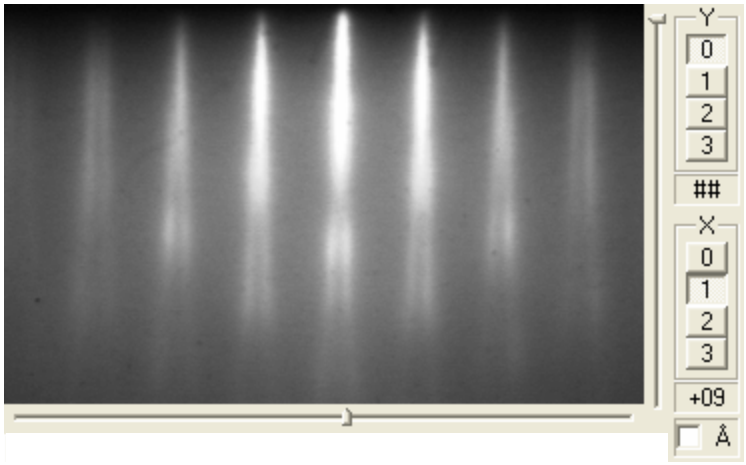


Exemple de mesure de distances dans l'espace direct :

Etape 1 : Calibration des mesures des distances dans l'espace réciproque.
Les raies de diffraction du substrat servent de calibre.
Le repère # 0 est positionné sur la ligne de diffraction d'ordre 0 (centrale).
Le repère # 1 est positionné sur la ligne de diffraction d'ordre 1.
La distance est de 40 pixels (affiché dans la case *X*)

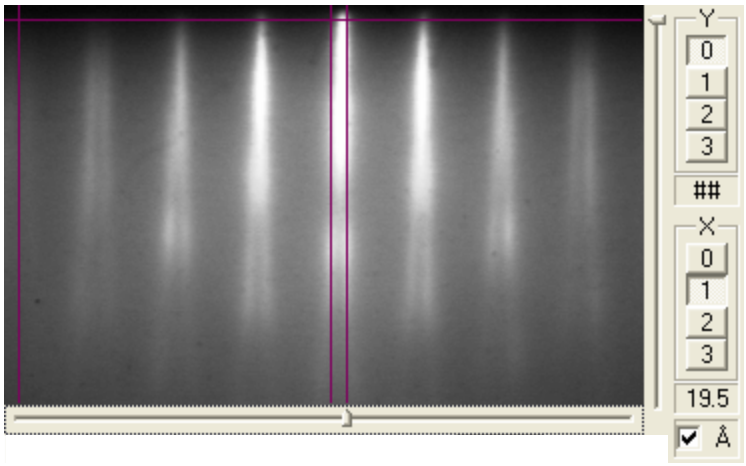


Etape 2 : Etablir la correspondance espace réciproque - espace direct. Elle est valable pour le reste des diagrammes.



La mesure à effectuer est la période des modulations du plan de BiO utilisant le diagramme situé à gauche.

Il faut donc mesurer la distance entre les lignes de diffraction des fourches en espace direct.



Etape 3 : En espace réciproque le résultat est de 8 – 9 pixels = 19,5–17,4Å en espace direct (incertitude due à la pixellisation). La fourchette obtenue encadre la valeur de ~26 Å (période des modulations du plan de BiO) orienté à 45° en azimut.

IV. EXEMPLES de CROISSANCE

de

FILMS de CUPRATES

IV.1	**SYNTHESE et PROPRIETES de CUPRATES sans RESERVOIR de CHARGE**	135
IV.1.1	La phase infinie *(Sr,Ca)CuO_2*	135
IV.1.1.A	Structure	135
IV.1.1.B	Les défauts de la phase infinie	136
IV.1.1.C	Le rôle de la croissance	139
IV.1.1.D	La phase infinie et la supraconductivité	139
IV.1.2	Les composés à échelles de spin – la famille *$Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$*	139
IV.1.3	La famille 02(n-1)n	141
IV.2	**SYNTHESE et PROPRIETES de COMPOSES *BiSrCaCuO* STANDARDS**	142
IV.2.1	Cristallographie des différentes phases	143
IV.2.1.A	La phase *$Bi_2Sr_2Cu_1O_{6+\delta}$* (2201) – [n = 1]	143
IV.2.1.B	La phase *$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$* (2212) – [n = 2]	143
IV.2.1.C	La phase *$Bi_2Sr_2Ca2Cu_3O_{10+\delta}$* (2223) – [n = 3]	144
IV.2.1.D	Les phases n > 3	144
IV.2.2	Les modulations structurales	145
IV.2.3	Défauts cristallins	146
IV.2.3.A	Substitutions cationiques	146
IV.2.3.B	Intercroissance	147
IV.2.3.C	Macles	147
IV.2.3.D	Phases parasites	147
IV.2.4	Stoechiométrie en oxygène	148
IV.3	**SIMILITUDES et DIFFERENCES STRUCTURALES entre les COMPOSES *Bi-22(n-1)n* et *02(n-1)n***	149
IV.3.1	Similitudes	149
IV.3.2	Différences	149
	Références	150
IV.4	**SYNTHESE et PROPRIETES de COMPOSES *BiSrCaCuO* NANOSTRUCTURES**	153
IV.4.A	Classification des compositions obtenues	154
IV.4.B	Conditions de croissance et classification des compositions	156
IV.4.C	Eléments d'étude structurale en corrélation avec chacune des familles	162
IV.4.D	Modèles de structures	168
IV.4.E	Corrélation avec les propriétés de transport observées	183
	Références	184

IV.1 PROPRIETES STRUCTURALES DES CUPRATES SANS RESERVOIR

IV.1.1 La phase infinie (Sr,Ca)CuO_2

A. Structure

Les composés de la phase infinie

$MCuO_2$ (**M** = Sr, Ca)

sont constitués d'un empilement alterné de plans CuO_2 et de plans alcalino-terreux (Sr, Ca).
La structure de ces composés est quadratique ou tétragonalle. Elle appartient au groupe d'espace P4/mmm Les constantes sont données dans le tableau 1 pour les phases au Ca ou au Sr pures.

	a = **b** (Å)	**c** (Å)
$CaCuO_2$	3.88	3.19
$SrCuO_2$	3.93	3.43

Tableau. 1 : Constantes de la phase infinie

La structure du réseau de la phase infinie est présentée dans la fig. 1. Une cellule seule est représentée dans la fig. 2. Pour les phases infinies mixtes au Sr et au Ca on constante une variation linéaire du paramètre cristallin **c** (fig. 2) :

$(Sr_xCa_{(1-x)})CuO_2$ **$c = 3,19 + 0,24\ x$** (1)

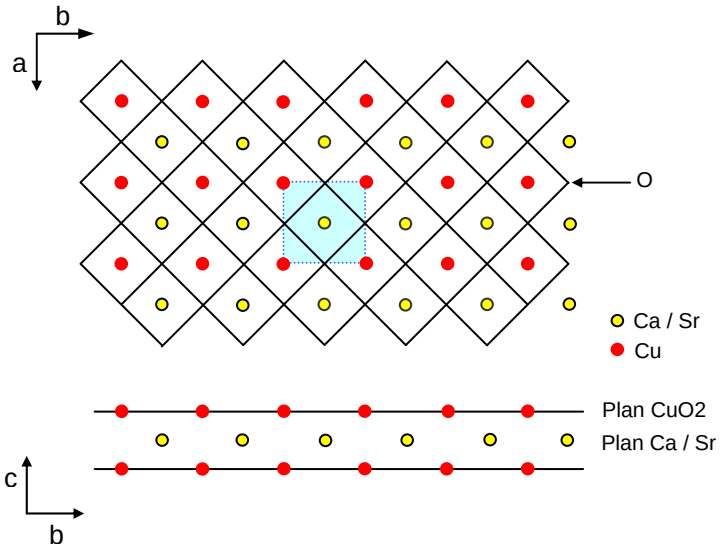


Fig. 1 : Représentation schématique de la structure de la phase infinie (Sr,Ca)CuO_2

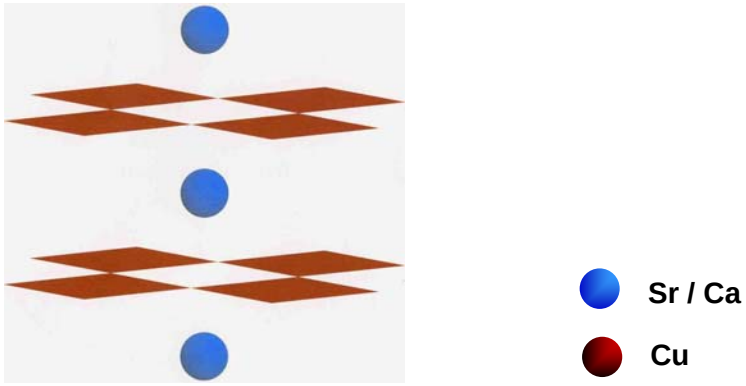


Fig. 2 : Représentation 3D de la phase infinie $CaCuO_2$. Les ions Cu^{2+} sont situés aux centres de carrés rouges. Les coins des carrés sont les ions O^{2-}. L'ensemble est une structure type perowskite.

Atome	Position	x	y	z
Ca	1d	1/2	1/2	1/2
Cu	1a	0	0	0
O	2f	0	1/2	0

Tableau. 2 : Données structurales de la phase infinie $CaCuO_2$

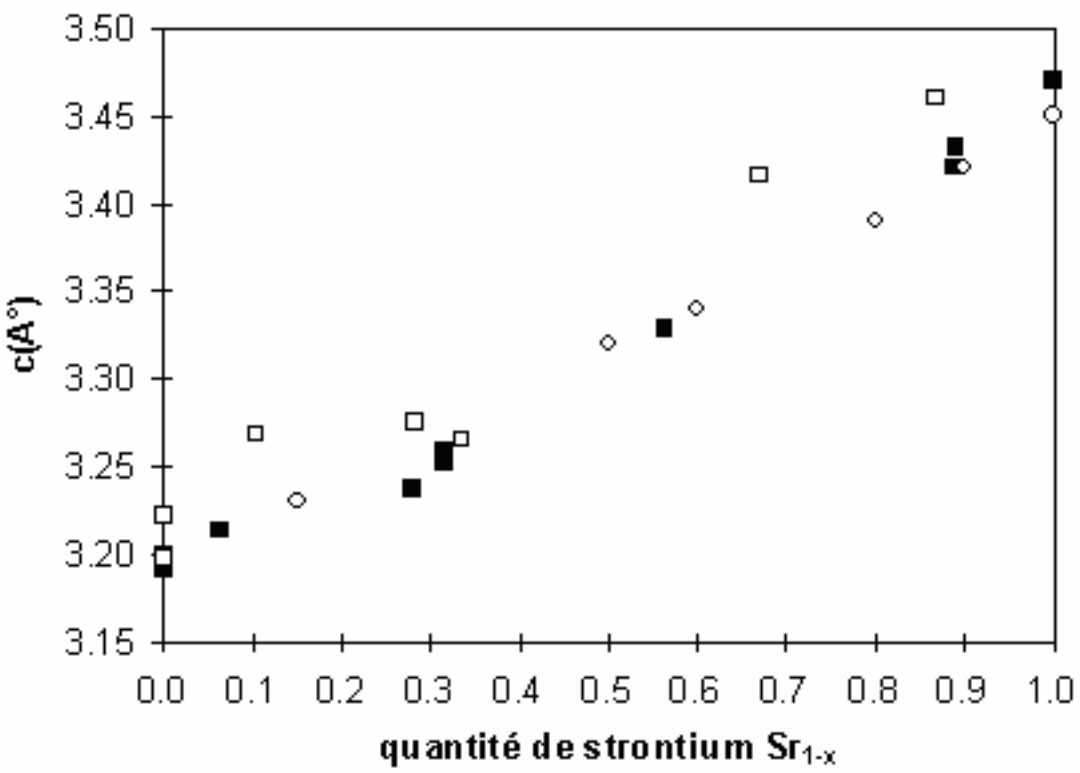


Fig. 3 : Variation du paramètre **c** de la phase infinie $(Sr_xCa_{1-x})_{1-y}CuO_\delta$ en fonction de la concentration en strontium x (□ films moins biens cristallisés, **o** films déposés par ablation laser) [9]

Le composé $CaCuO_2$ sous la forme de phase infinie est instable à pression atmosphérique ce qui rend sa synthèse difficile, et une petite quantité de strontium est nécessaire pour le stabiliser. D'autres laboratoires [1] montrent la nécessité d'un contrôle de la pression partielle d'oxygène pour l'obtention de la phase quadratique. Par la suite, ces composés ont été synthétisés sous très haute pression (4-6 GPa) [2], [3] et sous forme de couches minces (ablation laser, OMCVD, MBE) [4], [5].

B. Les défauts de la phase infinie

Le système $MCuO_2$ présente différents types de défauts, ponctuels ou planaires, qui se traduisent par des modifications structurelles (valence du Cu, longueur des liaisons, contraintes, oxygènes apicaux) ou par la présence de zones d'intercroissance. L'on a répertorié actuellement cinq modèles de défauts planaires dans ce système :

- Des doubles chaînes SrO déplacées de ½[011]a dans le plan b-c [10], [11], [12].
- Une intercroissance Sr_2CuO_3 perpendiculaire au plan CuO_2 [13], [14].
- Des doubles plans chaînes CuO déplacées de ½[100] dans le plan a - b et perpendiculaires [7].
- Des défauts dans le plan c, de type $A_{1-\alpha}/CuO_{2-\delta}/A_{1-\alpha}$, [8], [15].
- Des surstructures $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times c$ parallèles au plan a-b [2], [13], [16].

On peut distinguer deux classes dans le système $MCuO_2$: soit le composé est pur en strontium (M=Sr), soit il contient le complexe $Sr_{1-x}Ca_x$. Chaque système présente ses propres caractéristiques.

B.1 Le système $SrCuO_2$

a. Les lacunes

La tendance naturelle à la formation de lacunes de strontium favorise des variations de stoechiométrie [17] (fig. 3). Elle est de l'absence de supraconduction dans les films $Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$ en raison de l'insuffisance du nombre d'électrons injectés dans les plans CuO_2. Elle se manifeste dans presque tous les cristaux de phase infinie. Norton [18] remarque que l'introduction de lacunes entraîne d'abord une diminution du paramètre **c**. Pour x>0.15, le phénomène se renverse : la structure des défauts se modifie, les lacunes augmentent la répulsion électrostatique entre les plans CuO_2 chargés négativement, entraînant une expansion de l'axe c. Notons que, afin de préserver la neutralité électrique, cet accroissement est contrarié par la formation de lacunes d'oxygène dans les plans CuO_2, ce qui contribue à un dopage de type n.

Les composés $MCuO_2$ dans lesquels M présente un grand rayon ionique moyen, subissent de fortes contraintes interfaciales nées des différences entre les longueurs des liaisons M – O et Cu – O. Elles sont vraisemblablement l'une des causes de la métastabilité de la structure de la phase infinie. Les plans CuO_2 sont soumis à une contrainte de tension alors qu'une compression agit sur les couches d'oxydes M – O. Les contraintes sont relaxées par l'injection d'électrons dans les plans CuO_2 ou par la formation de lacunes de strontium qui réduisent la taille moyenne ionique. Ainsi, il apparaît que les tendances au dopage par électrons et à une stoechiométrie déficitaire en strontium dans la structure $Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$ par le biais de défauts ponctuels proviennent de cette contrainte structurale d'épitaxie (fig. 4 présente les exemples de défauts simples ponctuels).

b. Les doubles couches SrO

Feenstra & al. [10] utilisent une technique séquentielle (MBE laser) pour déposer deux couches SrO en intercroissance avec la phase infinie $Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$. Ils montrent alors que les défauts planaires SrO_{1-x} ainsi introduits sont responsables du dopage par des trous, alors que les défauts ponctuels de strontium engendrent un dopage par des électrons. Enfin, la synthèse de ces doubles couches s'effectue avec l'apparition d'oxygènes apicaux adjacents aux plans CuO_2 (fig. 4).

Des recherches ultérieures de la même équipe ont montré que l'insertion périodique des couches de défauts SrO dans la structure de la phase infinie peuvent générer la formation des phases $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$ (n = 3-9) et $Sr_2CuO_2(CO_3)$ supraconductrices respectivement entre 25-45K [19] et à 30K [20].

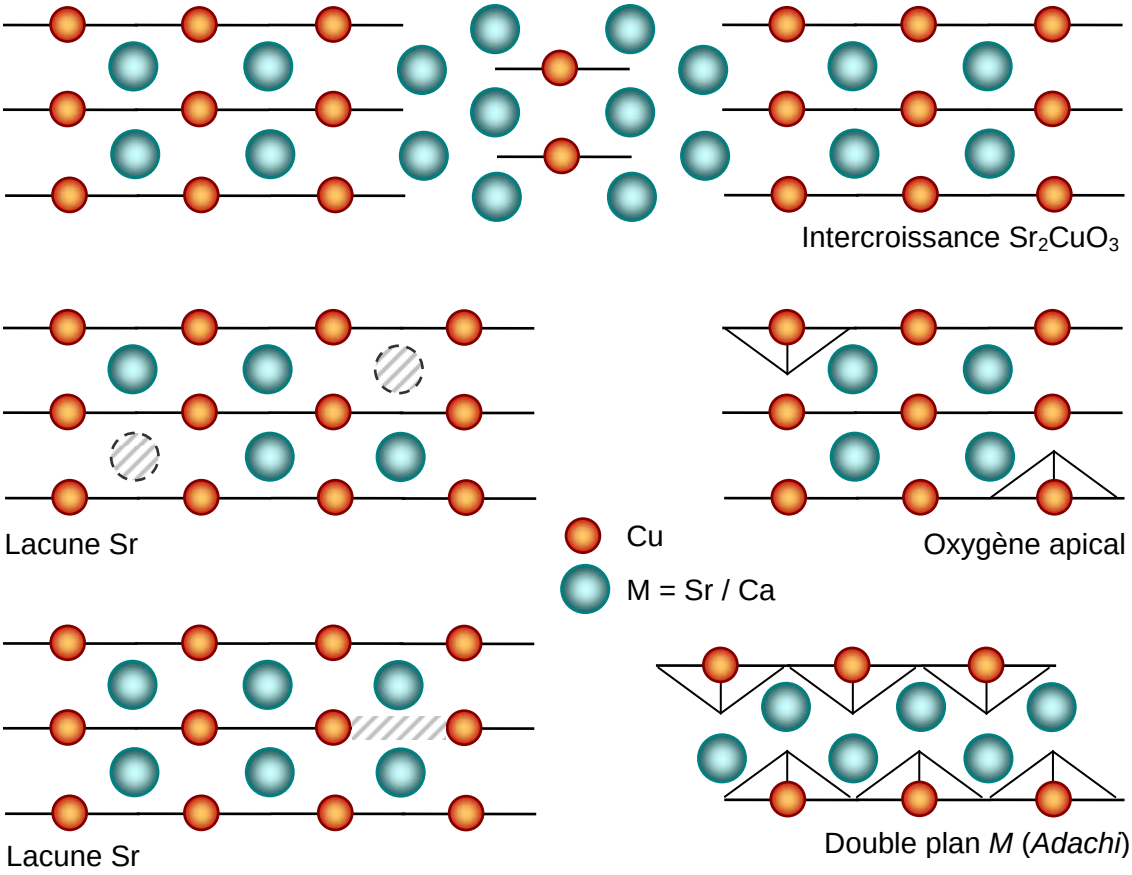


Fig. 4 : Exemples de défauts de la phase infinie observés par HRTEM

c. L'intercroissance Sr_2CuO_3

Sugii [13] présente un nouveau type d'intercroissance liée au système Sr-Cu-O. La structure des zones d'intercroissance consiste en un superréseau $SrCuO_2$ - Sr_2CuO_3 - $SrCuO_2$ lié par un site Cu le long de l'axe c de la phase Sr_2CuO_3 (fig. 4). Là encore, les mécanismes de formation des défauts impliquent un excès d'atomes de strontium expulsés de leurs sites dans le cristal $Sr_{1-x}CuO_2$. Le désordre dans la répartition des défauts et la faible densité des lacunes de strontium, censées agir comme donneurs de charges, sont les raisons invoquées pour expliquer l'absence de supraconduction. A noter que des doubles couches sont également observées pour de nouveaux composés supraconducteurs.

B.2 Le système $(Sr_1xCax)_{1-y}CuO_{2-\delta}$

Le composé $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}CuO_{2-\delta}$ synthétisé sous forte pression présente des défauts planaires. Deux "écoles" établissent des modèles rendant compte des observations.

1. Selon Hiroi [8], ce composé peut être dopé aussi bien par des trous que par des électrons, sans changement notable de sa structure. Les défauts, $A_{1-\alpha}/CuO_{2-\delta}/A_{1-\alpha}$ (A= alcalino-terreux, $y<\alpha$), présents dans les deux cas, sont distribués au hasard. Ils résultent de la formation des lacunes en ions A, qui se concentrent sur un plan. En effet, les 3 plans Cu-O impliqués dans chaque défaut ont des distances interplans étirées de 10% (3.7Å) par rapport à la distance normale (3.4Å); on peut alors supposer que cette élongation est directement liée au déficit des ions A dans ce plan imparfait. Une étude microscopique approfondie témoigne de la proportion importante de lacunes d'oxygène dans les plans CuO_2. Les enseignements de cette étude sont :

   - La concentration en oxygène est un paramètre déterminant. En effet, la supraconduction est de type p quand $y>\delta$, et de type n pour $y<\delta$. Quand $y=\delta$ il s'agit d'un état semi-conducteur.
   - La présence des défauts est nécessaire mais non suffisante à la supraconduction puisqu'elle est avérée également pour des échantillons semi-conducteurs.

   Cette équipe constate aussi, qu'à la différence des autres cuprates, la supraconduction de type trou survient dans les plans CuO_2 sans oxygènes apicaux . De plus, il n'y a pas d'intervalle régulier entre un nombre fixe de plans CuO_2. Cela suggère que :

   - Les plans CuO_2 sont indispensables, indépendamment du signe des porteurs.
   - La supraconduction peut survenir avec un nombre réduit de plans CuO_2 adjacents aux couches réservoirs. Le potentiel électrostatique, créé par les charges en excès dans les défauts, confine les porteurs de charges dans les plans CuO_2.
   - Les variations des distances Cu-Cu dans les plans ou entre les plans (paramètres **a** et **c**) ne semblent pas influer pas sur T_c ou sur le signe des porteurs.

2. Zhang & al. [15] proposent une structure différente pour laquelle trois couches SrO remplacent un bloc SrCa-CuO_2-SrCa. La couche intermédiaire comporte un plan stoechiométrique Sr(1)-O(3) dans lequel les atomes Sr(1) se répartissent au hasard et sont décalés par rapport aux atomes O(3). Les atomes d'oxygène occupent à 50% les couches externes Sr(2)-O(2). Ils donnent naissance à des sites apicaux sur la moitié des atomes de Cu du plan CuO_2 adjacent. De ce fait, le dopage est de type trou. La distance du centre des défauts planaires au plan CuO_2 adjacent augmente de 3.4Å à 3.7Å. Enfin, Zhang suppose que lorsque $x>0$, les défauts injectent des trous, et des électrons si $x<0$. La supraconductivité est alors respectivement de type p et de type n (comme les observations de Hiroi le laissent penser).

Ces modèles sont en contradiction sur deux points. La région de défauts est issue d'une zone déficitaire en cation A pour l'un et d'un excès en strontium pour le second. Il y a également désaccord sur la présence des oxygènes apicaux. Contrairement aux autres cuprates :

- Zhang considère que le nombre de coordination des oxygènes apicaux n'a pas besoin d'être homogène pour induire la supraconductivité.
- Le modèle d'Hiroi repose sur l'absence d'oxygènes apicaux.

Cependant, l'accent est mis dans les deux cas sur le rôle déterminant de la concentration en oxygène et l'importance de l'ordre dans la répétition des défauts.

C. Le rôle de la croissance

Les propriétés des composés dépendent des types et des conditions de croissance. Nous avons vu que les efforts pour obtenir des propriétés supraconductrices par dopage au néodyme dans les films $SrCuO_2$ se sont révélés délicats [21], [22]. La relaxation partielle du désaccord de maille entre le substrat et les films, la présence de régions d'intercroissance qui engendrent localement un déficit sur les sites Sr, sont autant de raisons invoquées pour rendre compte de la moindre, voire de l'absence de supraconductivité dans ces films. Le rôle de l'épitaxie est de stabiliser la structure. Cependant, le désaccord de maille entre le substrat et le composé engendre des contraintes de compression très fortes à l'interface film-substrat, qui peuvent affecter les propriétés physiques. Il faut alors choisir un substrat de paramètre cristallin le plus proche de celui du composé à synthétiser.
Dans les techniques de synthèse sous forte pression, ce sont les effets de gradient de pression et de température qui doivent être pris en considération. Ils peuvent générer la formation de phases parasites ou de surstructures assimilées à des défauts, et qui sont elles mêmes supraconductrices [23]. L'étude entreprise est alors faussée.
En conclusion, les défauts semblent agir comme des réservoirs de charges locaux adjacents aux plans CuO_2 qui n'en sont pas modifiés. La supraconductivité est sans doute confinée dans une structure qui, localement, peut être considérée comme un nouveau composé. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans les transferts de charges, mais également avec l'intention d'étudier les propriétés supraconductrices intrinsèques de la phase infinie, il est intéressant d'isoler et d'identifier avec certitude ces nouvelles phases "intercalées".

D. La phase infinie et la supraconductivité

Les premiers composés de phase infinie, synthétisés à pression atmosphérique ne présentaient aucune propriété supraconductrice. En revanche, le composé $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_{0.9}CuO_2$ synthétisé à 1000°C sous une pression de 6 GPa [3] présente parfois une température critique de 100K liée à la présence de défauts planaires quand il est supraconducteur. La présence de ces défauts semble nécessaire à l'apparition de supraconductivité. En fait, lorsque la structure « phase infinie » est parfaite dans le matériau, il ne semble pas exister suffisamment de porteurs de charge pouvant induire de la supraconductivité. Ces porteurs de charge peuvent en principe être introduits par un dopage chimique

La supraconductivité de type n

Le dopage de type n s'effectue par substitution du strontium (divalent) par un élément de la famille des terres rares (trivalent) introduisant ainsi des électrons dans les plans CuO_2.La température critique (environ 40K) correspond à la valeur habituellement observée pour les familles de cuprates de type n.

La supraconductivité de type p

La première observation, en 1991, de supraconductivité dans un composé de phase infinie dopé de type p est présentée par l'équipe M. Takano et al [7] : il s'agit d'un composé $SrCuO_2$ contenant du baryum avec une Tc de 90K. Puis en 1992, la même équipe synthétise un composé $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_2$ dont la Tc de 110K [3] reste à ce jour la plus élevée observée dans un composé de phase infinie. En 1993, une étude du même groupe sur un grand nombre de ces composés [8] montre que la température critique typique de 40K pour la supraconductivité de type n et de 100K pour la supraconductivité de type p ne dépend pas de la structure ou de la composition.

IV.1.2 Les composés à échelles de spin – la famille $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$

Cette famille a été découverte par Hiroi et al en 1991 [24]. La structure de ces composés bidimensionnels est constituée d'un empilement de plan de strontium et de plan d'oxyde de cuivre. Dans cette structure les plans d'oxyde de cuivre de stoechiométrie $\mathbf{Cu_{n+1}O_{2n}}$ contiennent des doubles chaînes cuivre contrairement aux plans $\mathbf{CuO_2}$. La fig. 5 montre comment il est possible de passer d'un plan $\mathbf{CuO_2}$ à un plan $\mathbf{Cu_2O_3}$ ($\mathbf{n}$ = 3).

Les atomes de Cu se retrouvent ainsi dans un arrangement en forme d'échelle (fig. 6a et 6b) dont le nombre de montant (m) définit l'ordre d'échelle n (n = 2m-1). Quand n tend vers l'infini c'est à dire que le composé a un nombre de montant très grand, on retrouve la structure de la phase infinie.

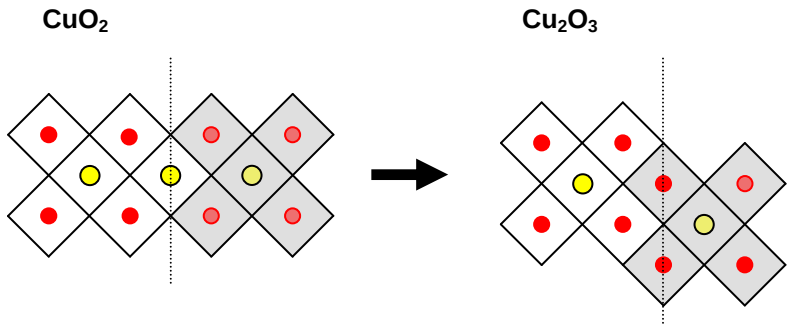


Fig.5 : Formation d'une double chaîne Cu-O (plan Cu_2O_3) à partir du plan CuO_2

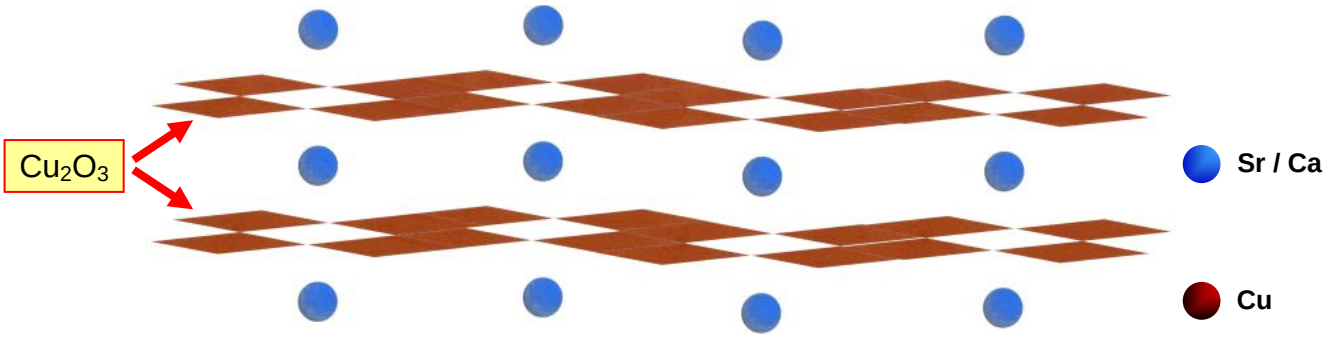
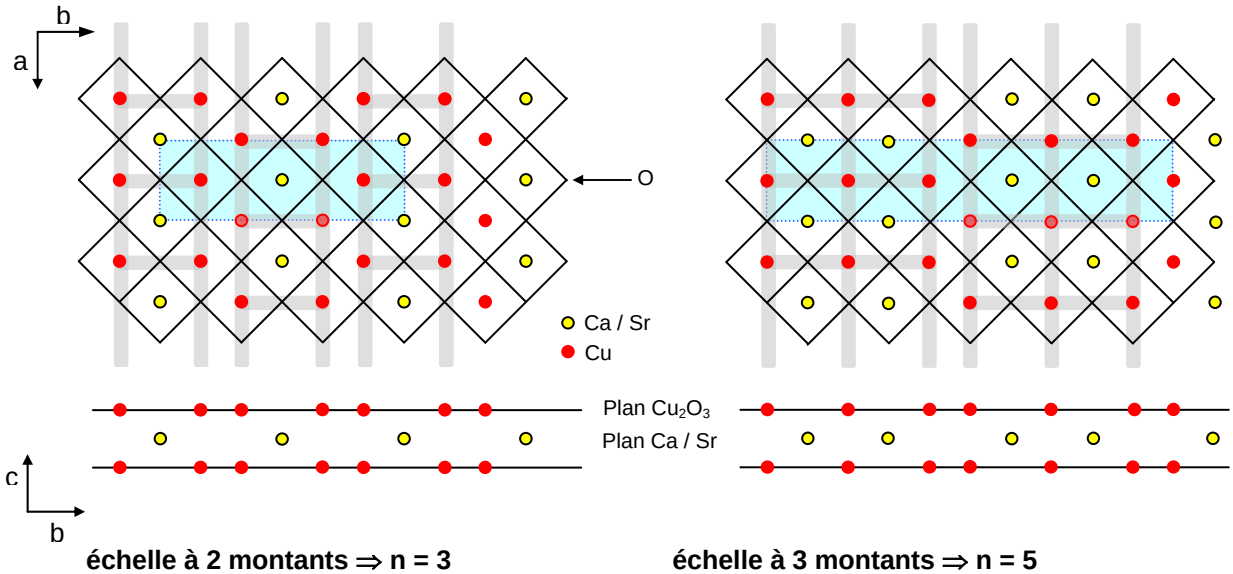


Fig. 6a : Structure de la phase à échelles de spin (deux montants). (Notations [79]).



échelle à 2 montants ⇒ n = 3

a = 3.934 Å
b = 11.573 Å
c = 3.495 Å

échelle à 3 montants ⇒ n = 5

a = 3.931 Å
b = 19.408 Å
c = 3.460 Å

Fig. 6b : Différents composés à échelles de spin [24]

La fig. 6b montre la structure des composés n=3 et n=5. Les ordres supérieurs (7, 9, ...) n'ont pas été isolés mais ont pu être observés par microscopie électronique haute résolution comme phase minoritaire dans $Sr_4Cu_6O_{10}$ [24]. La distance entre les cuivre des doubles rangées, projetée selon l'axe **a**, est courte (environ 1.9 Å).
Du point de vue des propriétés physiques, aucune supraconductivité n'a été observée jusqu'à présent. Mais les frustrations magnétiques qui existent dans ces matériaux font espérer des températures critiques élevées. Des études théoriques effectuées par Rice et al [25], [26] sur ces matériaux ont montré la possibilité d'existence de propriétés supraconductrices à très haute température.

IV.1.3 La famille 02(n-1)n

On peut décrire cette famille de composés par la formule équivalente :

$$Sr_2(Sr_xCa_{1-x})_{n-1}Cu_nO_{2n+1+\delta} \qquad c/2 = 6.8 + 3.4\cdot(n-1) \qquad (2)$$

Les analyses structurales de cette famille de phases démontrent une structure similaire aux composés au Bi mais sans le double plan de BiO. C'est la raison pour laquelle cette famille est connue sous la notation **02(n-1)n.** Les phases de cette famille ont été synthétisées sous forte pression, par Adachi & al [27], [28]. Pour ces auteurs, les éléments avec n=2, 3 ou 4 sont supraconducteurs. Hiroi & al. [29], synthétisent par la suite les composés purs en strontium. Ils affirment que les deux premiers membres de la série sont supraconducteurs de température critique respective de 70K et 100K. Cependant. les échantillons ne sont pas monocristallins. Le tableau 3 présente les valeurs des paramètres et les températures critiques des deux équipes précitées.

	$Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$ [29]			$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ [28]	
n	**a(Å)**	**c(Å)**	**T_c(K)**	**périodicité (Å)**	**T_c(K)**
1	3.764	12.548	70	6.8	
2	3.902	21.085	100	10.2	70
3	3.9	27.8		13.6	90
4				17	(100)

Tableau. 3 : Paramètres cristallins en fonction du nombre de plans CuO et les températures critiques des différents membres de la familii **02(n-1)n**.

Depuis, d'autres équipes ont publié et, pour un même composé, l'on recense à ce jour des différences notables de température critique. Elles proviennent sans doute de la difficulté de synthétiser des échantillons purs mais aussi de leur dépendance forte avec la concentration d'oxygène. Il semble cependant établi que le premier membre de la série Sr_2CuO_{3+} n'est pas supraconducteur alors que les membres suivants le sont (n = 2, 3, 4) [30].
Des études par microscopie à transmission et par diffraction de rayons X ont permis (notamment à Adachi) de préciser les caractéristiques cristallines. Il s'agit d'une phase quadratique centrée dont la structure repose sur l'intercroissance de doubles couches SrO_{1-x} et de blocs de phase infinie à n plans CuO_2. Elle forme ainsi la séquence (fig. 7) : $[Sr_2O_{1+\delta}] – [$ CuO2 - Sr - .... $CuO_2] – [Sr_2O_{1+\delta}]$

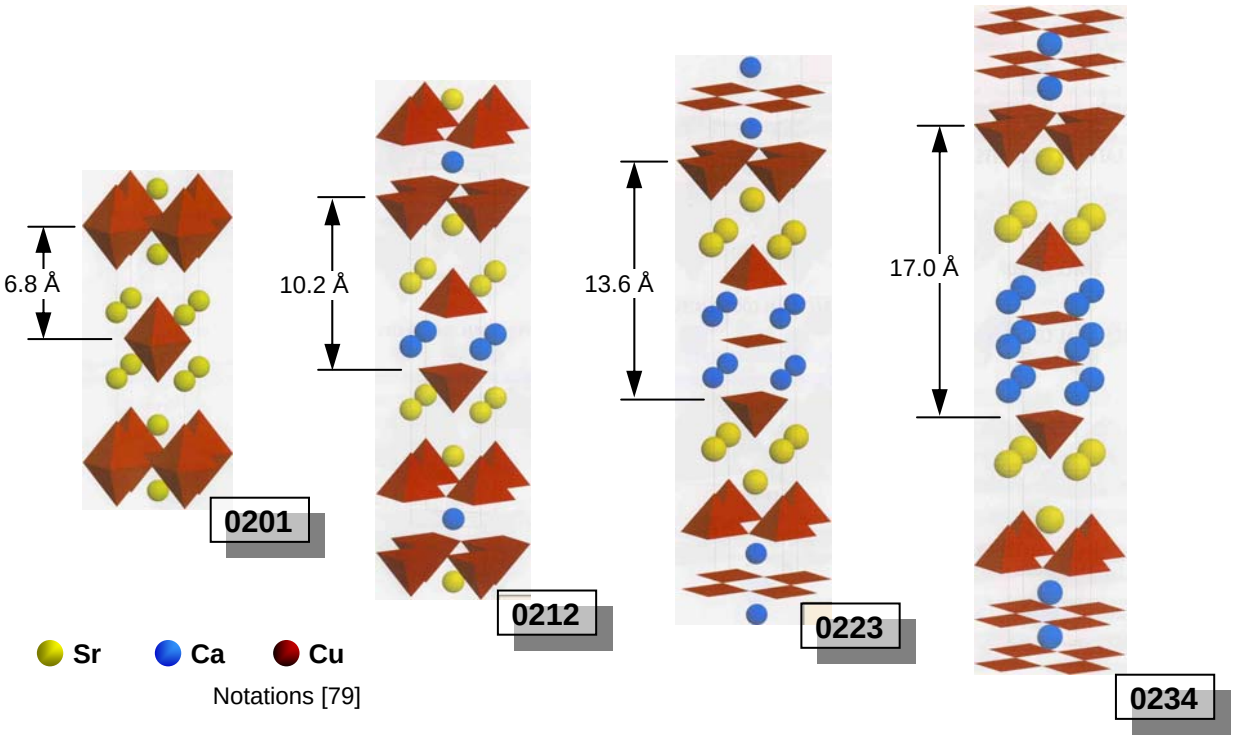


Fig. 7 : Structure des phases de la famille **02(n-1)n**. La cellule cristalline est tétragonale.

IV.2. *SYNTHESE et ROPRIETES STRUCTURALES de COMPOSES BiSrCaCuO STANDARDS*

La formule générique : 22(n-1)n traduit le nombre de plans compris à l'intérieur d'une demi-maille élémentaire. La cellule élémentaire des composés BiSrCaCuO est constituée par la répétition de deux séquences 22(n-1)n translatées de (a+b)/2. Les différentes phases se distinguent du point de vue cristallographique par le nombre de sous-unités $CaCuO_2$ incorporées dans la maille. Elles possèdent toutes grosso modo les mêmes paramètres dans le plan des couches (a,b). La différence fondamentale provient du nombre de plans empilés suivant l'axe c. La maille élémentaire est quadratique ou pseudo-quadratique ($a \approx b$, $a \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Selon le nombre de plans CuO_2 considérés, la coordinence du cuivre peut être octaédrique, pyramidale ou plan carré conférant au bloc CuO_2 une structure pérovskite (cas pour n= 1) ou pérovskite déficitaire en oxygène. De part et d'autre des sous-unités CuO_2 ou $CaCuO_2$, sont disposés les blocs réservoirs de charges : la bicouche $(BiO)_2$ et les plans SrO. Le quadruplan $Bi_2Sr_2O_x$ a une structure de type NaCl, chaque cation Bi^{3+} ou Sr^{2+} étant au-dessus et au-dessous d'un anion O^{2-}.

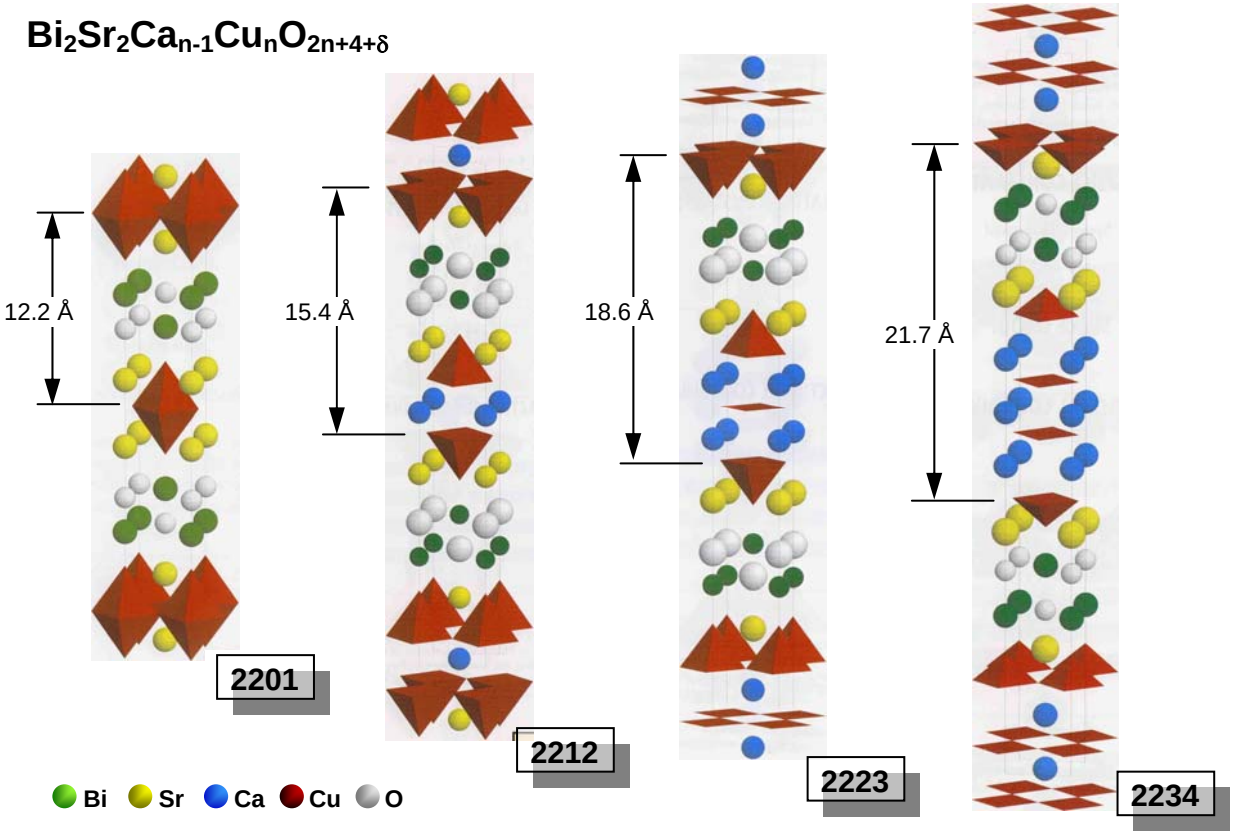


Fig. 1 : Mailles élémentaires de la famille **22(n-1)n** – [79].

IV.2.1 Cristallographie des différentes phases

La détermination exacte de la structure cristallographique des différents composés (fig. 1) a été obtenue par des mesures de diffraction de rayons X ou de diffraction de neutrons [31], [32]. Cependant les paramètres cristallins des phases 22(n-1)n dépendent beaucoup de la composition cationique et du dopage en oxygène. Les données présentées ci-dessous n'ont donc pas un caractère universel et doivent être modulées en fonction de l'échantillon considéré.

A. La phase $Bi_2Sr_2Cu_1O_{6+\delta}$ (2201) – [n = 1]

Cette phase a pour paramètres de maille : **a = 5,361 Å, b = 5,370 Å, c = 24,4 Å**. Dans cette structure, le cuivre est en coordinence 6 et se trouve au centre d'un octaèdre à base carrée d'atomes d'oxygène. Le groupe d'espace est Cmmm [33]. On définit le motif de la maille élémentaire par les atomes : Bi, Sr, Cu, O_1, O_2 et O_3.

O_1 = oxygène qui se situe dans les plans CuO_2 ($d_{Cu-O_1} \approx 1,9$ Å).

O_2 = oxygène qui se trouve dans le plan SrO. Il s'agit de l'oxygène apical ($d_{Cu-O_2} \approx 2,6$ Å).

O_3 = oxygène situé dans les plans BiO ($d_{Bi-O_3} \approx 2,6$ Å).

Tableau 1. Coordonnées réduites de la phase 2201 d'après [32].

Atome	x	y	z
Bi	0	0,2758	0,0660
Sr	0,5	0,2479	0,1790
Cu	0,5	0,75	0,25
O_1	0,75	0,5	0,246
O_2	0	0,226	0,145
O_3	0,5	0,334	0,064

B. La phase $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ (2212) – [n = 2]

Dans cette phase, le cuivre est en coordinence 5 au centre d'une pyramide à base carrée. Cette structure est associée à une structure pérovskite déficitaire en oxygène. Ce composé a fait l'objet de très nombreuses études structurales [34], [35].
Les paramètres de maille sont donnés par : **a = b = 5,3888 Å** et **c = 30,778 Å**. Le groupe d'espace est Cccm. La maille élémentaire est formé par les atomes : Bi, Sr, Ca, Cu, O_1, O_2, O_3 et O_4.

O_1 et O_2 = oxygènes dans les plans CuO_2. Les longueurs des liaisons Cu-O_1 et Cu-O_2 valent respectivement 1,93 Å et 1,88 Å. Longueur moyenne 1,91 Å.

O_3 = oxygène apical. D Cu-O_3 orientée suivant c varie entre 2,2 Å et 2,7 Å selon les composés

O_4 = oxygène situé dans les plans BiO.

Tableau 2. Coordonnées réduites de la phase 2212 (d'après [36]).

Atome	x	Y	z
Bi	0,5000	0,2258	0,0525
Sr	0,0000	0,2500	0,1405
Ca	0,0000	0,2500	0,2500
Cu	0,5000	0,2506	0,1978
O_1	0,2500	0,0012	0,1976
O_2	0,2500	0,4993	0,1994
O_3	0,5000	0,2750	0,1189
O_4	0,0000	0,1561	0,0500

Tableau 3. Longueurs de liaison métal - oxygène [35] dans la phase 2212.

Liaison	Dist. moyenne (Å)
Bi-O_3	2
Bi-O_4	2,2
Sr-O_1	2,58
Sr-O_2	2,63
Sr-O_3	2,4-2,7
Sr-O_4	2,65
Ca-O_2	2,48
Ca-O_3	2,47
Cu-O_1	1,93
Cu-O_2	1,88
Cu-O_3	2,2-2,7

C. *La phase $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (2223) – [n = 3]*

Dans cette phase, l'intercalation de blocs $CaCuO_2$ supplémentaires se traduit par la présence d'un autre site pour le cuivre. Au cuivre Cu_2 en coordinence 5, vient s'ajouter un cuivre Cu_1 en coordinence plan carré. La phase 2223 est généralement plus difficile à réaliser et il a été montré que la substitution partielle du bismuth par le plomb permettait une meilleure stabilité de la structure [37]. Néanmoins il est possible de réaliser cette phase en couche mince sans avoir besoin de la présence de plomb. Les paramètres de la maille sont **a = 5,399 Å, b = 5,413 Å** et **c = 37,13 Å**. Le groupe d'espace est I4/mmm. Les données structurales sont beaucoup moins nombreuses pour cette phase et diffèrent suivant les auteurs. On peut cependant donner le tableau suivant d'après [38].

Tableau 4. Coordonnées réduites de la phase 2223.

Atome	x	y	z
Bi	0	0	0,21
Sr	0,5	0,5	0,16
Ca	0,5	0,5	0,05
Cu_1	0	0	0
Cu_2	0	0	0,11
O_1	0	0,5	0
O_2	0	0,5	0,11
O_3	0	0	0,16
O_4	0,5	0,5	0,21

D. *Les phases n > 3*

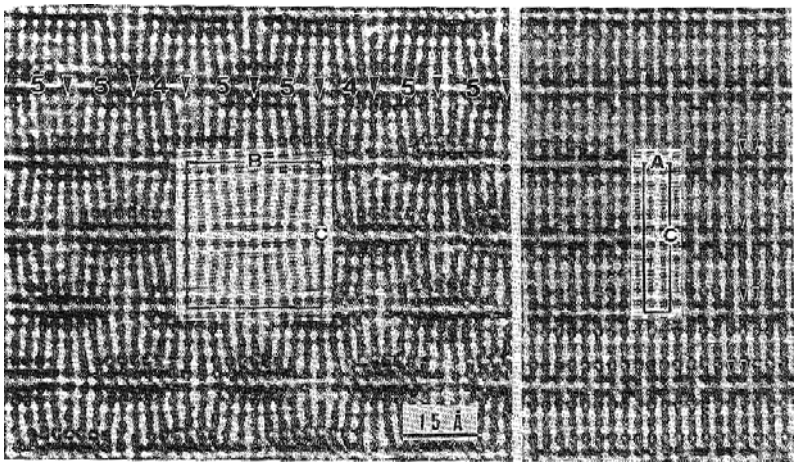
Ces phases ne sont pas stables thermodynamiquement et il est actuellement impossible d'isoler de telles structures par des processus de croissance ayant lieu à l'équilibre thermodynamique. Par contre les techniques de croissance de films minces telles que le dépôt en phase vapeur ou l'épitaxie par jets moléculaires permettent la réalisation de ces phases. Nous verrons cependant que des problèmes de croissance persistent. Le paramètre c peut être défini à partir de la formule approchée :

$$c/2 \approx 12{,}3 + (n-1) \times 3{,}1 \quad (Å)$$

où l'ajout d'un biplan $CaCuO_2$ se traduit par une augmentation du paramètre de maille d'environ 3,1 Å.

IV.2.2 Les modulations structurales

Fig 1 montre une vision théorique de la structure des composés au bismuth. En réalité les atomes de la maille subissent des déplacements par rapport à leur position moyenne dans les trois directions de l'espace. Il s'agit de modulations structurales de type displacive. Ces modulations sont périodiques et de nature sinusoïdale. Les images de microscopie électronique à très haute résolution montrent clairement l'existence de ces modulations dans les différentes phases (Fig 2).



(a) (b)

Fig 2 : Images de microscopie électronique à très haute résolution (HRTEM) d'une phase 2212 prises avec le faisceau d'électrons incidents :
(a) le long de la direction cristallographique a
(b) le long de la direction cristallographique b [39].

La période de modulation (1/s) suivant l'axe b est indexée sur l'image (a) (B = 1/s = 4b ou B = 5b). Les lettres A et C correspondent aux axes a et c.

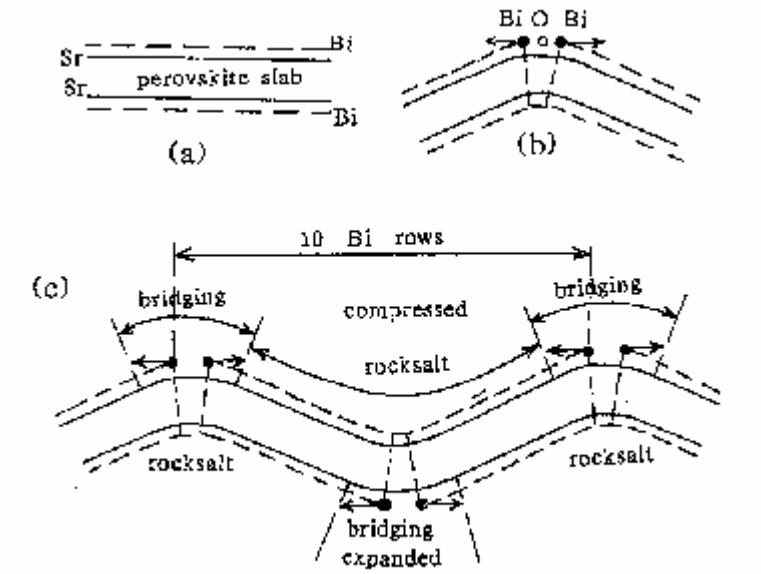


Fig 3 : Explication pour les modulations du double-plan de BiO.

La modulation apparaît suite à l'insertion d'atomes d'oxygène en excès par rapport à la stoechiométrie BiO. L'insertion se fait de manière alternative dans les deux plans, tous les 10 atomes de Bi.

Le modèle a été proposé par Tarascon et al [76], [77] et confirmé par diffraction de rayons X et d'électrons. Il explique la stoechiométrie $BiO_{1,05}$ observée [78].

Les déplacements sont en particulier très importants selon la direction de l'axe b et affectent principalement les biplans $(BiO)_2$. La période de modulation suivant cette direction est incommensurable et varie entre 25 Å et 27 Å soit environ entre 4,6 et 5 fois le paramètre b [40], [41]. L'hypothèse la plus répandue pour expliquer l'origine de cette modulation repose sur l'intercalation d'atomes d'oxygène excédentaires dans la bicouche $(BiO)_2$. Le taux d'oxygène dans le matériau ne vaut donc pas 2n+4 mais 2n+4+δ. Cette idée est renforcée par le fait que la période de modulation est fonction du contenu en oxygène du film. En effet celle-ci diminue quand la quantité d'atomes d'oxygène augmente. En tout état de cause, il existe une différence entre les paramètres cristallographiques des plans CuO_2 et des plans BiO qui nécessite une accommodation. Les plans CuO_2 dont les liaisons Cu^{2+}-$O_{2,3}^{2-}$ sont fortes imposent les paramètres a et b à la structure. Cette liaison de l'ordre de 1,9 Å (tableau 1.3) définit un carré de côté $1{,}9 \times \sqrt{2} = 2{,}7$ Å. Or la liaison ionique Bi^{3+}-O_4^{2-} vaut elle environ 2,4 Å. Les plans BiO doivent donc s'adapter à ce désaccord de paramètre de maille en se déformant. On définit le vecteur d'onde de modulation dans l'espace réciproque par la relation :

$$\mathbf{q^*} = s\mathbf{b^*} + q_3\mathbf{c^*}$$

où s est l'inverse de la période de modulation selon l'axe b*. s augmente avec le degré d'oxydation. Dans le cas des phases 2212 et 2223, q_3 est égal à 1 et la modulation suivant c est commensurable. Par contre dans la phase 2201, la modulation suivant c est également incommensurable, ce qui rend son étude structurale plus complexe.

IV.2.3 Défauts cristallins

A. Substitutions cationiques

Les substitutions cationiques dans les composés BiSrCaCuO sont nombreuses. C'est pourquoi des écarts importants (jusqu'à 30 %) à la stœchiométrie 2:2:n-1:n sont permis sans pour autant modifier la structure cristallographique du matériau [42]. Nous ferons donc désormais la distinction entre un échantillon de composition 2:2:n-1:n mais qui peut être très mal cristallisé voir amorphe ! et un échantillon de structure 22(n-1)n mais qui peut présenter de fortes variations de composition. Les substitutions les plus fréquentes ont lieu entre les ions Sr^{2+} et Ca^{2+} mais la substitution partielle de l'ion Bi^{3+} par l'ion Sr^{2+} ou Ca^{2+} est également possible. Les propriétés supraconductrices ainsi que les paramètres de maille des différentes phases sont sensibles à ces variations de composition. Nous allons rappeler les principaux résultats de la littérature obtenus pour chacune des phases.

2201

La phase **2201** existe dans un large domaine de composition [43] décrit par la formule :

$$\mathbf{Bi_{2+x}Sr_{2-x}Cu_1O_{6+\delta}} \quad 0{,}1 < x < 0{,}6$$

Cependant la supraconductivité apparaît dans un domaine plus restreint (x < 0,13). La phase de composition stœchiométrique 2:2:0:1 n'est pas supraconductrice mais semi-conductrice.

Il est possible d'obtenir la structure 2201 en substituant du strontium par du calcium. Cette phase notée $Bi_{2+x}Sr_{2-x-y}Ca_yCu_1O_{6+\delta}$ ne présente pas non plus de transition supraconductrice. Les variations de composition de Sr, Ca et Bi peuvent être analysées en étudiant les changements du paramètre c. Si le contenu en calcium (y) ou en bismuth (x) augmente, c diminue de plusieurs dixièmes d'angström en raison de la plus petite dimension des rayons ioniques de Ca^{2+} et Bi^{3+} par rapport à Sr^{2+}.

2212

Dans la phase **2212**, les substitutions entre les trois cations Bi^{3+}, Sr^{2+} et Ca^{2+} sont possibles ainsi que des déficiences en cuivre. La composition chimique de cette phase peut être exprimée par la formule générale :

$$\mathbf{Bi_{2+x+y}Sr_{2-x-u}Ca_{1-y+u}Cu_{2-z}O_{8+\delta}}$$

Les variations de composition en Sr et en Ca ont largement été étudiées [44], [45], [46], [47].

Quand le contenu en calcium augmente de 0,8 à 1,8 le paramètre c diminue de 30,80 Å à 30,55 Å.
Quand la concentration en bismuth augmente de 2 à 2,25 on observe par contre une augmentation de c de 30,75 Å à 30,85 Å. Cet effet contradictoire avec les résultats obtenus sur la phase 2201 s'explique probablement par le fait qu'à la substitution du strontium par le bismuth vient s'ajouter celle du calcium par les ions Bi^{3+}.
Ces substitutions cationiques ont des effets importants sur les propriétés supraconductrices des échantillons réalisés. La température critique de la phase 2212 varie ainsi approximativement entre 50 K et 94 K. La température critique diminue fortement avec l'augmentation du contenu en bismuth et en calcium [48], [49]. Il est même possible de réaliser cette phase avec une substitution totale du calcium par le strontium. Dans ce cas le paramètre de maille est plus grand (c≈ 31,2 Å) et la température critique est encore plus faible et atteint la valeur de 30 K [50].

2223

Les études sur la phase 2223 sont moins nombreuses. Certains travaux montrent cependant que les écarts à la composition tolérés pour le strontium et le calcium sont beaucoup plus faibles pour cette phase [51], [52], [53], [54]. Il est également reporté une diminution du paramètre de maille c jusqu'à 37Å avec l'augmentation de la concentration de calcium [55].
Les travaux sur la structure cristallographique des phases 2234, 2245 et plus sont à ma connaissance inexistants jusqu'à ce jour. Cet état de fait est essentiellement lié aux problèmes de synthèse de ces phases. Ces structures apparaissent le plus souvent en intercroissance dans les phases plus stables 2212 ou 2223.

B. Intercroissance

Le phénomène d'intercroissance se caractérise par un empilement aléatoire suivant l'axe c des différentes phases 22(n-1)n. La figure de microscopie électronique à très haute résolution réalisée ci-dessous par Y. Masui et al. [56] illustre parfaitement ce phénomène.
En raison des très faibles différences de paramètre de maille dans le plan, l'empilement des phases 22(n-1)n l'une sur l'autre est facilement réalisable. Nous analyserons en détail dans les chapitres X les conséquences de ce type de défaut sur les propriétés cristallographiques et supraconductrices des films minces BiSrCaCuO synthétisés par MBE.

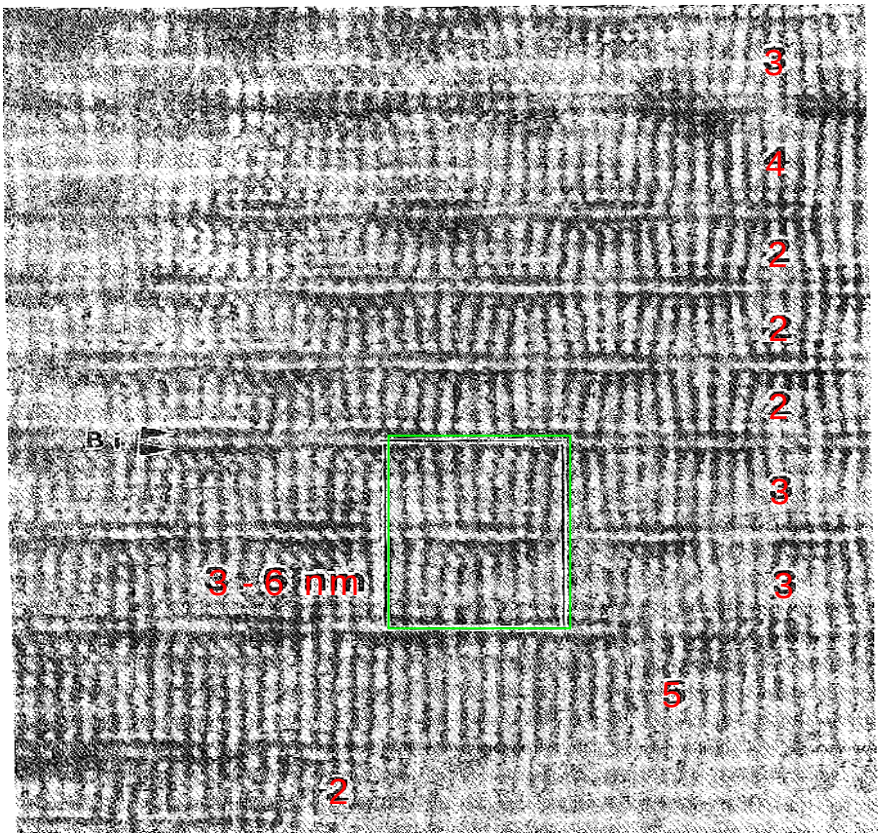


Fig. 4. Image HRTEM d'un cristal de 2223 mettant en évidence le phénomène d'intercroissance.

Le faisceau d'électrons est orienté suivant la direction a du cristal. Les nombres « 2 », « 3 », « 4 » et « 5 » permettent d'indexer respectivement les phases 221***2***, 222***3***, 223***4*** et 224***5***.

Les doubles plans $(BiO)_2$ sont marqués par des flèches noires.

C. Macles

Les macles les plus souvent observées correspondent à une rotation de 90° dans le plan autour de l'axe [001]. Ces défauts sont très probables puisqu'il existe un très petit écart entre les paramètres cristallographiques dans le plan de la maille. Ces macles sont facilement mises en évidence à partir des images de microscopie électronique à très haute résolution [57] ou à partir des diagrammes RHEED comme nous le verrons dans le chapitre Y.

D. *Phases parasites*

De nombreuses phases d'impureté peuvent se former au cours de la croissance d'une phase 22(n-1)n. Un excès d'un élément de quelque pour cents peut provoquer l'apparition de phases non désirées [58] comme : Bi_2O_3, SrO, CaO, CuO, $Bi_xSr_yO_z$, …. . Nous verrons par la suite que la diffraction d'électrons en incidence rasante (technique RHEED) est une méthode d'analyse in situ qui permet de détecter l'apparition de ces phases parasites.

IV.2.4 Stœchiométrie en oxygène

Les propriétés supraconductrices des composés au Bi dépendent fortement de la stœchiométrie en oxygène (δ), grandeur qui est elle-même reliée à la concentration des trous (p) localisés dans les plans CuO_2.
Le dopage peut être modulé en modifiant la pression partielle de l'oxygène pendant la phase d'élaboration et de refroidissement du matériau ou par l'application de traitements thermiques *ex situ*. Cependant les variations de composition cationique peuvent également modifier le contenu en oxygène de la phase synthétisée. En particulier les substitutions cationiques qui sont très fréquentes et quant à elles difficilement contrôlables vont avoir une influence non négligeable sur le dopage en oxygène du matériau étudié. C'est l'une des raisons pour lesquelles les désaccords dans la littérature sur le taux réel d'oxygène excédentaire optimum dans les différentes phase 22(n-1)n sont si fréquents. A cela vient s'ajouter les techniques de mesure utilisées (titration, iodométrie, thermogravimétrie, …) qui sont plus ou moins précises.
La phase 2201 présente une composition optimale en oxygène qui se situe entre 6,15 et 6,20 d'après les références [59] et [60]. Ceci correspond à une densité de trous théorique de l'ordre de 0,3 porteurs par atome de cuivre et par plan CuO_2 [61], [62]. En effet si on considère la concentration de trous (p) comme représentant la déviation à la valence moyenne du cuivre, l'équation de conservation de la charge électrique pour la phase stœchiométrique $Bi_2^{3+}Sr_2^{2+}Cu_1^{2+p}O_{6+\delta}^{2-}$ s'écrit :

$$p= 2\delta$$

Si on prend en compte les substitutions cationiques entre les ions bismuth et strontium qui sont très fréquentes, l'équation de neutralité électrique pour la phase $Bi_{2+x}^{3+}Sr_{2-x}^{2+}Cu_1^{2+p}O_{6+\delta}^{2-}$ devient :

$$p= 2\delta-x$$

Ce type de substitution cationique (x) tend donc à abaisser la concentration de trous de dopage.
Dans la phase 2212, la composition optimale en oxygène semble comprise entre 8,15 et 8,20. Ce qui correspond à une concentration de trous par atome de cuivre comprise entre 0,15 et 0,20 si on considère toujours une valence de +3 pour le bismuth et de (2+p) pour le cuivre et si on néglige les substitutions cationiques en première approximation. Les courbes classiques T_c= f(p) sont présentées dans les références : [63], [64], [65] et [66], [67], [68]. Quand le contenu en calcium ou en bismuth augmente, on observe alors une augmentation de δ [69].
La variation du taux d'oxygène a aussi un effet sur les paramètres cristallographiques. En particulier le paramètre c décroît de 30,92 Å à 30,7 Å quand δ augmente de 0,1 à 0,3 [70], [71].
Notons pour terminer que A. Q. Pham et al. [72], [73] ainsi que P. Krishnaraj et al. [71] ont réussi à synthétiser des échantillons 2212 sans oxygène additionnel (δ = 0) présentant une transition supraconductrice. Ces résultats tendent à démontrer que le transfert de charges n'est pas uniquement dû aux atomes d'oxygène excédentaires situés dans les plans BiO. Il existe aussi un transfert de charges intrinsèque entre les plans réservoirs et les plans conducteurs [74] dû aux variations de la valence du Bi.
Les résultats expérimentaux sur la phase 2223 et à fortiori sur les phases 2234, 2245 et plus sont très peu nombreux. Certaines études sur les phases 2223 dopées au plomb [75] suggèrent cependant que la densité de trous optimale varie entre 0,15 et 0,10 [61].

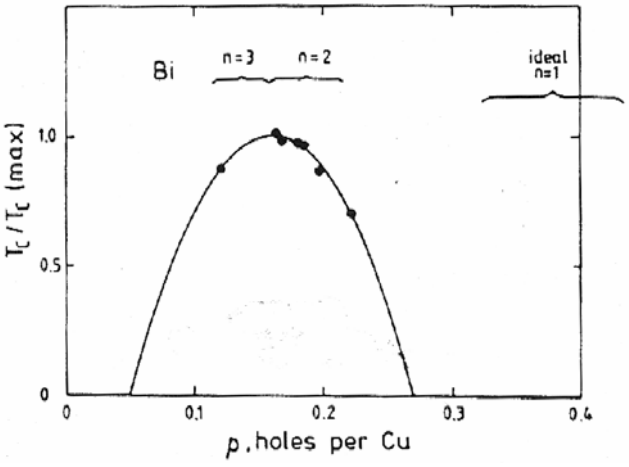


Fig. 5. Diagramme de phase schématique pour le cristal $Bi_{1,9}Pb_{0,2}Sr_2Ca_{0,9}Cu_2O_{8+}$ d'après [61].
Les accolades représentent les domaines de concentration théoriques des différentes phases :
2201 (n = 1), 2212 (n = 2) et 2223 (n = 3).

IV.3. *SIMILITUDES et DIFFERENCES STRUCTURALES entre les COMPOSES Bi* – 22(n-1)n et 02(n-1)n

IV.3.1 Similitudes

Une analyse des figures IV.1.7 et IV.2.1 permet de mettre en évidence les ressemblances suivantes :

a. chaque type de composés forme une famille où chaque membre est dérivé du précédent par le même mécanisme - l'insertion d'un plan de phase infinie $CaCuO_2$ dans chaque demi-maille.

b. la cellule élémentaire de chaque membre d'une famille est constituée par l'empilement dans la direction ***c*** de deux séquences identiques translatées de (***a***+***b***)/2.

c. les paramètres de maille ***a*** et ***b*** sont pratiquement les mêmes pour tous les deux familles et respectent les relations : $a \approx b$, $a \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

d. la coordinence du cuivre peut être octaédrique, pyramidale ou plan carré, selon le nombre de plans CuO_2, conférant au bloc CuO_2 une structure pérovskite (n = 1) ou pérovskite déficitaire en oxygène.

e. la structure cristalline assure une alternance d'empilement dans la direction ***c*** des plans supraconducteurs - les sous-unités CuO_2 ou $CaCuO_2$ - avec des blocs réservoirs de charges.

IV.3.2 Différences

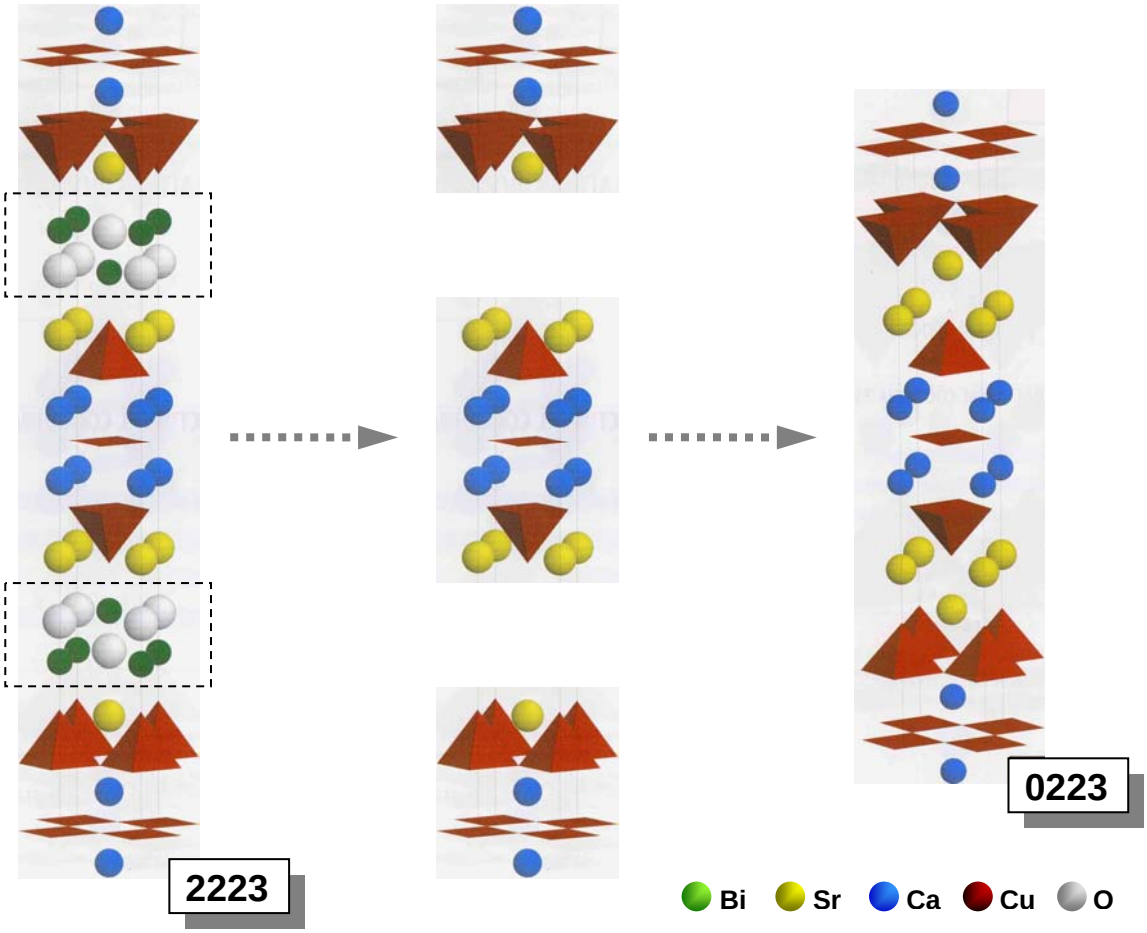


Fig. 1: L'élimination des plans $(BiO)_2$ permet de passer d'un membre d'une famille de composés au Bi au membre correspondant de la famille d'Adachi. [79].

La différence majeure entre les deux familles est l'absence des plans $(BiO)_2$ dans le cas des composés d'Adachi. De ce fait les différences suivantes sont observables :

a. Les formules génériques des deux familles **22(n-1)n** et respectivement **02(n-1)n** traduisent le nombre de plans compris à l'intérieur d'une demi-maille élémentaire. On remarque que l'absence des plans $(BiO)_2$ dans la famille de composés d'Adachi est marquée par l'indice **0**.

b. Les blocs réservoirs de charges ont de formules différentes pour les deux familles : $Bi_2Sr_2O_x$ pour la famille 22(n-1)n et Sr_2O_y pour 02(n-1)n.

c. Dans le cas de composés de BiSrCaCuO le décalage entre deux demi-mailles voisines de (***a***+***b***)/2 apparaît entre les plans voisins de BiO. Pour les composés d'Adachi, en l'absence du plan $(BiO)_2$, le même décalage apparaît entre les deux plans SrO appartenant à deux demi-mailles voisines (fig. 1).

Références :

[1] C.J. Liu, S. Koriyama and Y. Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395

[2] G. ER S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, S. Tanaka, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Takano and Y. Bando, *Physica C* **196** (1992), 271

[3] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda, *Nature* **356** (1992) 775

[4] I. Yazawa, N. Terada, K. Matsushini, R. Sigise, M. Jo and H. Ihara, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **29** (1990) L566

[5] R. Feenstra, X Li, M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, J.D. Budai, E.C. Jones, Y.R. Sun, J.R. Thompson, S.J. Pennycook and D.K. Christen, *Physica C* **224** (1994) 300

[7] M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando and Y. Takeda, *Physica C* **176** (1991) 441

[8] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Takeda, *Physica C* **208** (1993) 286

[9] V. Mairet, *Thèse de l'Université de Paris 7,* (1985)

[10] R. Feenstra X. Li, M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, , J.D. Dubai, E.C. Jones, Y.R. Sun, J.R. Thompson, S.J. Pennycook, D.K. Christen, *Phys. C,* **224** (1995) 300

[11] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, N. Mori, *Physica C*, **212** (1993) 164

[12] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, *Nature*, **364** (1993) 315

[13] N. Sugii, M. Ichikawa, K. Hayashi, K. Kubo, K. Yamamoto, H. Yamauchi, *Physica C*, **213** (1993) 345

[14] S. Takeno, S. Nakamura, Y. Terashima, T. Miura, *Physica C* **206** (1993) 75

[15] H. Zhang, L.D. Marks, Y.Y. Wang, H. Zhang, V.P. Dravid, P. Gan, D.A. Payne, P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, *Nature*, **370** (1994) 352

[16] J.G. Wen, H. Yakabe, A. Kume, Y. Shiohara, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Nature* **208** (1994) 279

[17] C.L. Teske, H. Mûller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **371** (1969) 325

[18] D.P. Norton, B.C Chamounakos, E.C. Jones, D.K. Christen, D.H. Lowndes, *Pysica C*, **217**, (1993) 146

[19] R. Feenstra, J.D. Dubai, D.K. Christen, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett*. **66** (1995) 2283

[20] R. Feenstra, J.D. Dubai, D.K. Christen, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett*. **67** (1995),1310

[21] N. Sugii, H. Yamauchi, *Physica B*, **50** (1994) 334

[22] H. Adachi, T. Satoh, Y. Ichikawa, K. Setsune, K. Wasa, *Physica C*, **196** (1992) 14

[23] H. Shaked, Y. Shimakawa, B.A. Hunter, R.L. Hiterman, J.D. Jorgensen, P.D. Han, D.A. Payne, *Phys. Rev. B,* **51** (1995) 11784

[24] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, *J. Sol. Stat. Chem*. **91** (1991) 230

[25] T. M. Rice, S.Gopalan and M. Sigrist, *Europhys. Lett*., **23** (1993) 445

[26] E. Dagotto, T.M. Rice, **Science**, **271** (1996) 618

[27] S.Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, Y.Takeda, *Physica C* **208** (1993) 226

[28] H. Zhang, L.D. Marks, Y.Y. Wang, H. Zhang, V.P. Dravid, P. Gan, D.A. Payne, P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, *Nature* **370** (1994) 352

[29] Z. Hiroi, M.Takano, M.Azuma, Y.Takeda, Nature 364, 315 (1993).

[30] H. Shaked, Y. Shimakawa, B. A. Hunter, R.L. Hiterman, J.D. Jorgensen, P.D. Han, D.A. Payne, *Phys. Rev. B,* **51** (1995) 11784

[31] J.-M. Tarascon, Y. Le Page P. Barboux et al., *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9382.

[32] L. Manifacier, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud (1998).

[33] C. Torardi, M. A. Subramanian, J.-C. Calabrese et al, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 225.

[34] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas et al., *Physica C* **153-155** (1988) 623.

[35] A. I. Beskrovnyi, M. Dlouha, Z. Jirak et S. Vratislav, *Physica C* **166** (1990) 79.

[36] P. A. Miles, S. J. Kennedy, G. J. McIntyre et al., *Physica C* **294** (1998) 275.

[37] A. Sequeira, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer et al., *Physica C* **167** (1990) 291.

[38] R. M. Hazen dans *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, edited by D. M. Ginsberg World Scientific (1990) 173.

[39] S. Horiuchi et E. T. Muromachi dans *Bismuth-based high-temperature superconductors*, edited by H. Maeda, K. Togano, M. Dekker New York (1996) 11.

[40] Y. Le Page, W. R. McKinnon, J.-M. Tarascon et P. Barboux, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6810.

[41] N. D. Zakharov, D. Hesse, F. Nouvertné et al., *Physica C* **245** (1995) 84.

[42] K. Wakamatsu, Y. Oikawa, H. Enomoto et al., *M2S-HTSC-IV* Grenoble (1994).

[43] R. S. Roth, C. J. Rawn et L. A. Bendersky, *J. Matter. Res.* **4-46** (1990).

[44] T. G. Holesinger, D. J. Miller, L. S. Chumbley, M. J. Kramer, et K. W. Dennis, *Physica C* **202** (1992) 109.

[45] R. Müller, T. Schweizer, P. Bohac et al., *Physica C* **203** (1992) 299.

[46] P. Majewski, H.-L. Su et B. Hettich, *Adv. Mater.* **4** (1992) 508.

[47] T. G. Holesinger, D. J. Miller et L. S. Chumbley, *Physica C* **217** (1993) 85.

[48] B. Hong et T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1045.

[49] P. Majewski, B. Hettich, N. Rüffer et F. Aldinger, *J. Electron. Mater.* **22** (1993) 1259.

[50] H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Hirochi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 81.

[51] P. Majewski, B. Hettich, et K. Schulze, *Physica C* **185-189** (1991) 469.

[52] H. Sasakura, S. Minamigawa, K. Nakahigashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1163.

[53] U. Endo, S. Koyama et T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L190.

[54] K. Sato, N. Shibuta, H. Mukai et al., *Appl. Phys.* **70** (1991) 6484.

[55] P. V. Sastry et A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **4** (1994) 647.

[56] Y. Masui, S. Takekawa, H. Nozaki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1241.

[57] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L827.

[58] I. Bozovic et J.-N. Eckstein, *MRS Bulletin* **XX** n°5 (1995).

[59] Y. Idemoto et K. Fueki, *Physica C* **190** (1992) 502.

[60] D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine et A. R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L2002.

[61] W. A. Groen, D. M. de Leeuw et G. P. J. Geelen, *Physica C* **165** (1990) 305.

[62] M. R. Presland, J.-L. Tallon, R. G. Buckley et al., *Physica C* **176** (1991) 95.

[63] M. Kato, W. Ito, Y. Koike et al., *Physica C* **226** (1994) 243.

[64] J. Auge, U. Rüdiger, H. Frank et al., *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 378.

[65] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani et al., *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 191.

[66] G. Triscone, J.-Y. Genoud, T. Graf et al., *Physica C* **185-189** (1991) 793.

[67] G. Triscone, J.-Y. Genoud, T. Graf et al., *Physica C* **176** (1991) 247.

[68] W. A. Groen, D. M. de Leeuw et L. F. Feiner, *Physica C* **165** (1990) 55.

[69] N. Miura, Y. Deshimaru, T. Otani et al., *Physica C* **185-189** (1991) 779.

[70] H. Frank, Diplomarbeit II. Physikalisches Institut, RWTH Aachen, Germany (1993).

[71] P. Krishnaraj, M. Lelovic, N. G. Eror et al., *Physica C* **246** (1995) 271.

[72] A. Q. Pham, M. Hervieu, A. Maignan et al., *Physica C* **194** (1992) 243.

[73] A. Q. Pham, A. Maignan, M. Hervieu et al., *Physica C* **191** (1992) 77.

[74] N. Merrien, Thèse de doctorat de l'Université de Caen (1992).

[75] Y. Idemoto, S. Ichikawa et K. Fueki, *Physica C* **181** (1991) 171.

[76] Y.le Page and W.R.McKinnon, J-M. Tarascon and P.Barboux, *Physical Review B*, **40**, (1989) 6810

[77] J-M. Tarascon, W.R.McKinnon, and Y.le Page, *Chemistry of high temperature superconductors*, C.N.R.Rao, F.R.S., Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 187(1991)

[78] J.L.Tallon, R.G.Buckley, P.W.Gilberd, M.R.Presland, I.M.Brown, M.E.Bowden, L.A.Christian and R.Goguel, NATURE, **333**, (1988)

[79] H Shaked, P M Keane, J C Rodriquez, F F Owen, R L Hitterman, J D Jorgensen *Crystal Structures of the High-Tc Superconducting Copper-Oxides* – **Physica C***, Elsevier Science* (1994)

IV. 4. PROPRIETES STRUCTURALES des COMPOSES NANOSTRUCTURES

Introduction

A partir de l'expérience accumulée dans le laboratoire pour la croissance des films des phases 2201 et 2212, l'épitaxie des films 22(n-1)n où n = 3, 4, …. a été étudiée.

De bonnes conditions de croissance pour la phase 2212 ont été trouvées assez rapidement, mais l'optimisation de cette phase est difficile à obtenir par MBE ([1],[2],[3],[4],[5],[6]) Pour la croissance des phases 22(n-1)n, la procédure standard est de garder constantes les quantités de Bi et Sr déposées par séquence, en augmentant les quantités de Ca et Cu :

$$t'_{Ca} = (n-1) \bullet t_{Ca} \qquad t'_{Cu} = n \bullet t_{Cu}$$

Les films obtenus ainsi ne sont pas de qualité optimale, notamment en raison de fluctuations importantes du coefficient de collage du bismuth, en fonction de l'épaisseur déposée et des conditions de flux et de température. Ainsi, d'autres mécanismes de croissance ont-ils été explorés précisément dans le but d'étudier le rôle de la quantité de bismuth déposée par séquence.

Deux types de séquences ont été utilisés dans l'étude du collage du Bi, dérivées toutes les deux de la séquence de base du type **2212** :

a. séquence notée **B212** où on diminue le temps de dépôt du Bi durant chaque cycle (fig. 1).
b. séquence notée **BB12** où on diminue le temps de dépôt du réservoir entier durant chaque cycle.

Comme nous allons le montrer, cela conduit à des mécanismes de croissance particulièrement riches corrélés à des microstructures spécifiques et que nous décrivons dans ce chapitre.

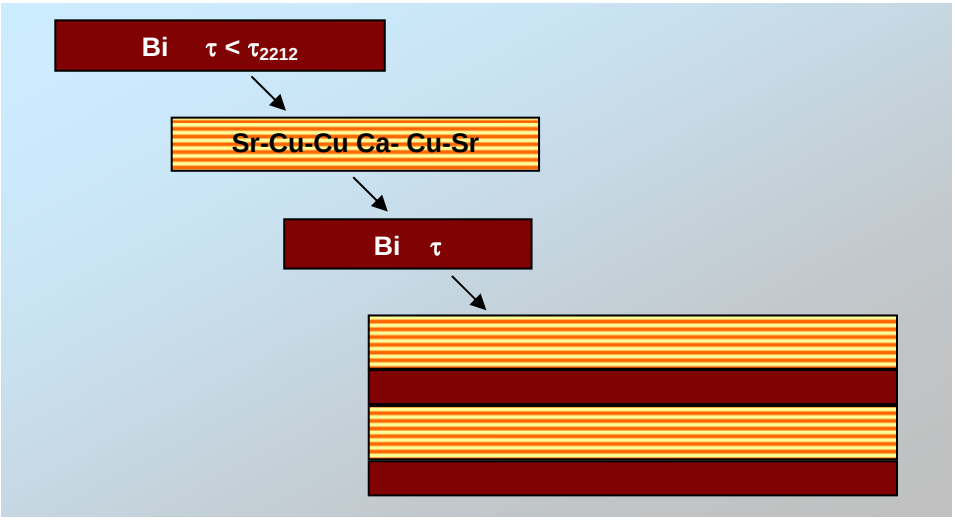


Fig. 1.

Composition normalisée par rapport au bismuth

Les analyses RBS conduisent à la valeur absolue du nombre d'atome déposé par unité de surface, avec une précision de quelques pourcents. Ce sont les quantités totales d'atomes déposées durant la croissance de la couche tampon et du film proprement dit.
Pour obtenir la composition du film il faut soustraire les quantités d'atomes contenus dans la couche tampon (*buffer*). La soustraction des couches tampon se fait par une régle de trois pour chaque espèce ***x***, en proportion des temps respectifs t_X de dépôt dans le film et durant l'intégralité du dépôt :

$$\sigma_x = \sigma_x^{Film} = \frac{t_x^{Film}}{t_x^{Total}} \sigma_x^{Total} \qquad (1)$$

Si σ_x sont les densités obtenues pour le film après la soustraction du *buffer*, le nombre de plans atomiques déposés par séquence de dépôt pour chaque espèce est :

$$N_x^s = \frac{\sigma_x}{0,675.10^{15} N_s} \qquad (2)$$

où N_s est le nombre de séquences réalisées, et la densité normale d'un plan atomique dans la structure BiSrCaCuO est de 0,675 10^{15} atomes par cm².

La composition moyenne du film pour chaque séquence est de $Bi_{N_{Bi}^s} Sr_{N_{Sr}^s} Ca_{N_{Ca}^s} Cu_{N_{Cu}^s}$

On utilisera désormais la composition normalisée à Bi = 2 qui permet d'évaluer les écarts de composition par rapport à une phase modèle 22(n-1)n :

$$Bi_2 Sr_{N_{Sr}} Ca_{N_{Ca}} Cu_{N_{Cu}} \qquad (3)$$

Nous présenterons successivement :

A - une classification des diverses compositions observées en trois familles
B - la corrélation de cette classification avec les conditions de croissance, essentiellement les flux des cations
C - des éléments d'étude structurale en corrélation avec chacune des familles
D - des modèles structuraux permettant de décrire chacune des familles de films de la classification
E - finalement, une très brève discussion de la corrélation observée avec les propriétés de transport anormal à température ambiante.

A. Classification des compositions obtenues

Pour les films **Bi *22(n-1)n*** stoechiométriques il y a deux relations indépendantes de ***n***, par exemple :

$$N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = 2 \qquad (4')$$

$$N_{Cu} - N_{Ca} = 1 \qquad (4'')$$

Les relations (4') et (4'') ne sont plus satisfaites par les films non stoechiométriques. La relation (4') est à l'origine de la définition de la variable ***dSCC*** qui exprime les écarts de storechiométrie cations – cuivre, par la relation :

$$\mathbf{dSCC = N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu}} \qquad (5)$$

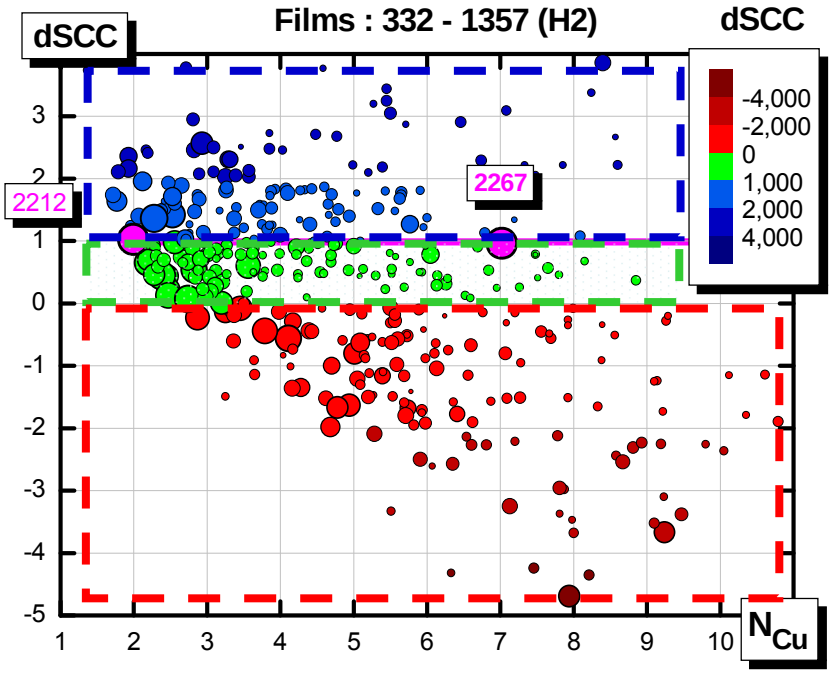


Fig. 2 : Diagramme pour la définition des familles stoechiométriques :

- **stoechiométriques** : **0 < *dSCC* < 1**

- **pauvres en Cu** ou **riches en Sr** : **1 < *dSCC***

- **riches en Cu** : ***dSCC* < 0**

Le diamètre des points est proportionnel à la cristallinité.

Regardant le diagramme de la fig. 2 on remarque que la gamme de compositions est large et s'élargit lorsque N_{Cu} augmente, c'est-à-dire lorsque la concentration de Bi diminue.. Ceci est particulièrement vrai pour les films riches en Cu. Il est nécessaire de vérifier que la dispersion observée n'est pas le résultat de différentes incertitudes sur la mesure de la composition.

Deux hypothèses sont à vérifier :

- la dispersion observée est le résultat de différentes incertitudes des mesures de la composition
- la présence dans les films d'une ou plusieurs structures spécifiques qui permettent d'obtenir des composés bien cristallisés malgré les écarts élevés de la stoechiométrie "classique".

Note sur les incertitudes des mesures de composition :

1. **Précision des mesures RBS.** les incertitudes de mesure de la stoechiométrie des films. Les analyses RBS utilisées pour nos films offre une précision de mesure absolue inférieure à 5%. La reproductibilité de ces mesures déterminée par notre équipe sur des films de BSCCO s'est avérée d'être de l'ordre de 1–2%. Il est donc clair que la précision de mesure de la stoechiométrie n'est pas responsable des écarts visibles sur le diagramme

2. **Différence de composition entre le témoin MgO et le substrat $SrTiO_3$** Il faut souligner que seul la quantité de Bi est mesurée dans le film proprement dit ainsi que dans le témoin MgO tandis que la quantité déposée des autres éléments est mesurée sur le témoin (chap. II.3).
   Les hétérogénéités des flux ont été mesurées et les écarts trouvés par rapport à une valeur moyenne sont inférieurs à 10%. Cette vérification est périodique et, en général, les résultats obtenus ont permis de juger les mesures à prendre pour améliorer l'homogénéité des dépôts. Mais là encore, les erreurs possibles sont très inférieures à l'amplitude de la dispersion observée.

3. **Présence de phases parasites sous forme d'aspérités en surface du film**. Ces phases concentrent les excès éventuels d'un ou plusieurs éléments chimiques. L'analyse par AFM de nombreux films montre que le volume des aspérités est inférieur à 1% du volume du film pour la moitié de ceux-ci.

   Les analyses de la morphologie de surface par AFM montrent qu'en grande majorité ils sont suffisamment plats pour que la rugosité ne soit pas une source importante d'incertitudes : l'histogramme 5 montre la statistique sur 70 films. Le volume relatif occupé par les aspérités est pour ≅ 80% des films inférieur ou égal à 5%, avec un pic de 48% des films plats. Le reste des échantillons ne dépasse pas 14% de volume relatif de la rugosité.
   Le tri des films par la cristallinité exprimée à travers l'intensité des pics de diffraction assure que l'analyse de composition est faite uniquement sur des films de bonne qualité.

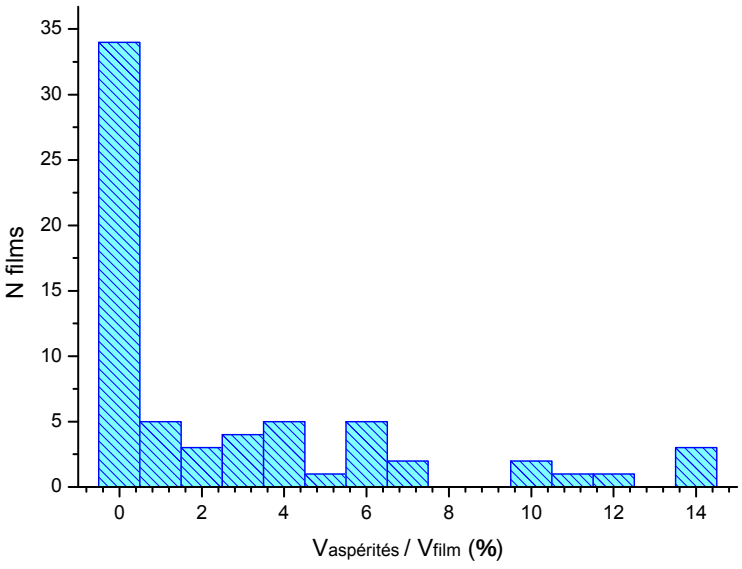


Fig. 3 : Volume relatif des aspérités

La conclusion est donc que les incertitudes sur la composition sont trop faibles pour expliquer la grande dispersion observée.

B. Conditions de croissance et classification des compositions

B.1. Séquence de dépôt et conditions de croissance

Lorsque l'on diminue le temps de dépôt de Bi, on peut se demander l'influence du type de séquence de dépôt, **B212** ou **BB12,** en supposant que les probabilités d'adsorption ne changent pas. Les compositions résultantes sont illustrées sur la fig. 4 : on remarque que chacune des compositions théoriquement attendues par les deux types de séquences et correspond à une famille effectivement observée expérimentalement :

- films *riches en Sr* pour la séquence théorique **B212**
- films *riches en Cu* pour la séquence théorique **BB12**

Pour les même séquences, les conditions de dépôt – flux, température, pression d'oxygène – sont déterminantes. Un exemple dans ce sens est donné dans la fig. 4' où les conditions physiques utilisées pour 100 films ont présenté une dispersion faible. Les films ainsi obtenus présentent une faible variation de la composition.

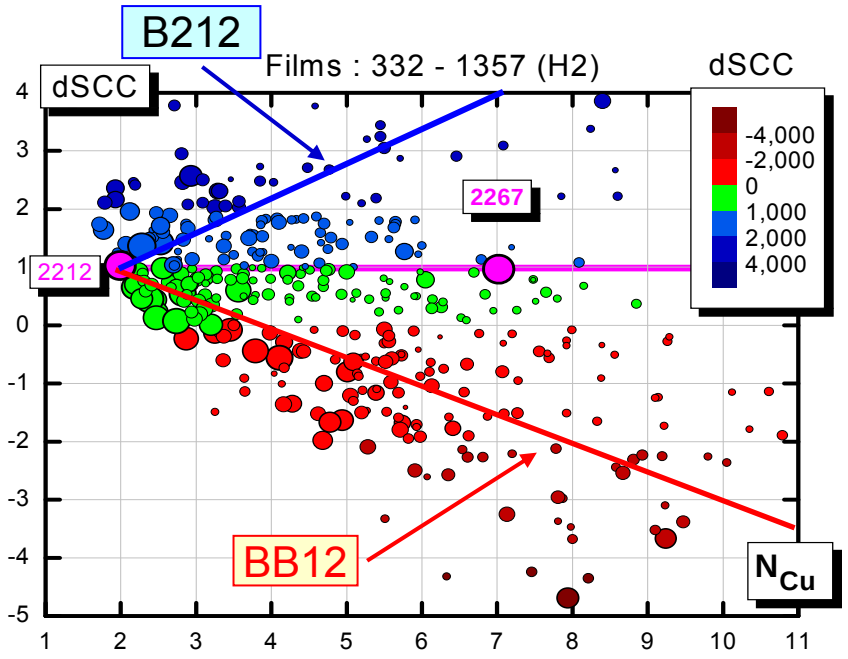
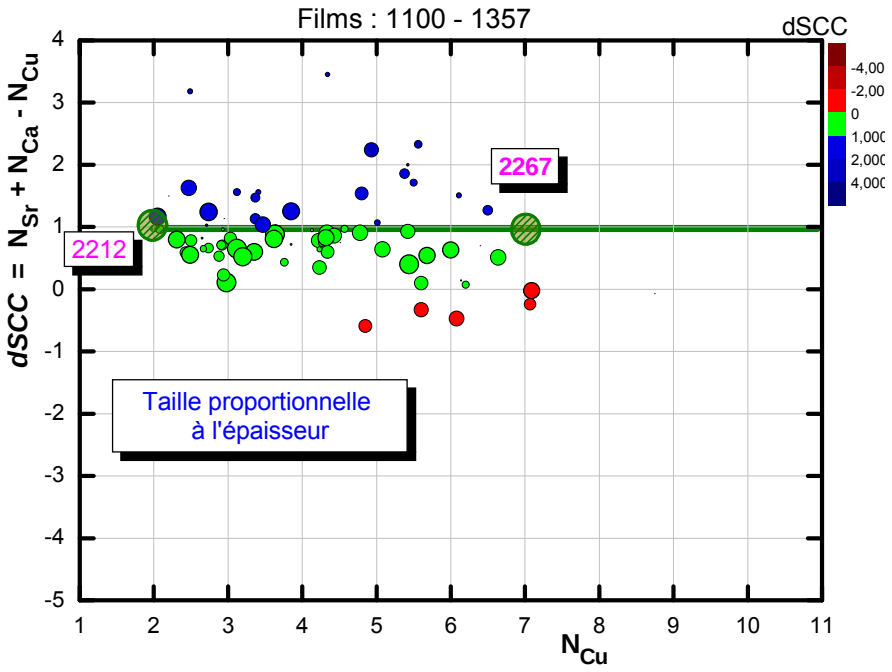


Fig.4 : Positionnement des compositions des films théoriquement réalisables utilisant les séquences du type **B212** ou du type **BB12** dans le diagramme de définition des familles stoechiométriques.



Si l'on fixe les conditions de dépôt - exemple sur la moitié la plus récente des 460 films - on obtient précisément l'une des familles de la classification :

Fig. 4' : Composition des plus récents films (100).

Une corrélation plus nette existe avec le flux de Ca et avec le flux du Cu :

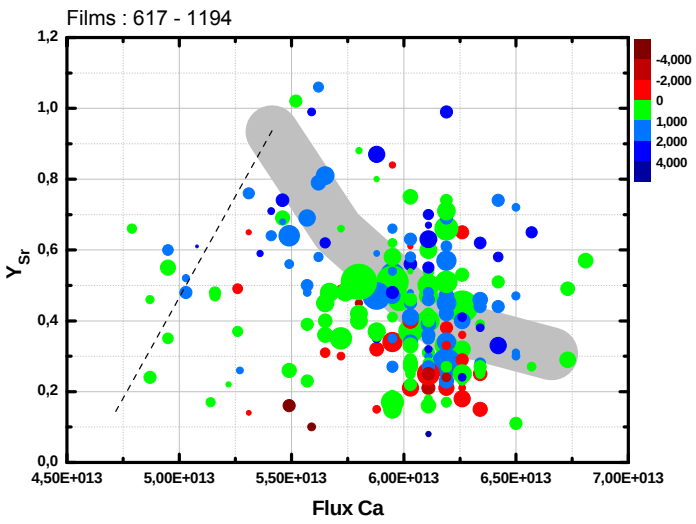


Fig. 16 :

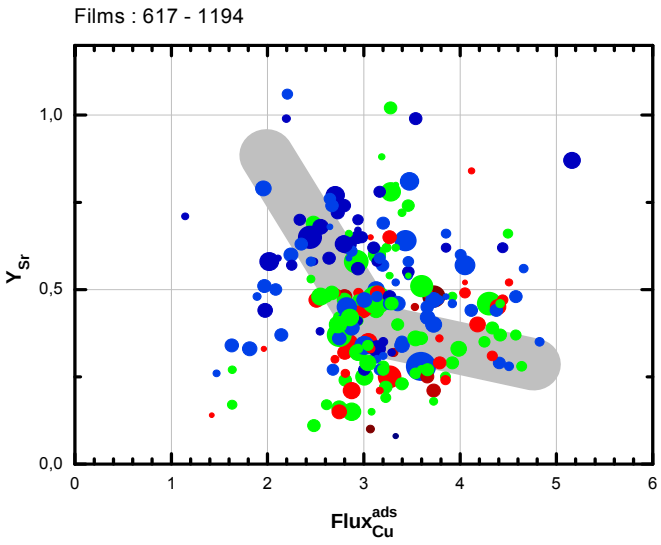


Fig. 17 :

En conclusion on peut distinguer deux ensembles de conditions typiques de la croissance de chacune des deux familles de films :

- Pour les échantillons riches en cuivre ($N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} < 0$) représentés par la couleur rouge :

  Valeurs critiques :
  - Flux d'adsorption du Ca = 4 % de plan/s
  - Flux d'adsorption du Cu = 4 % de plan/s et 5 % de plan/s pour exclure d'autres compositions

  Valeurs moins critiques (valeurs approximatives) :
  - Flux d'adsorption du Bi = 1.5 à 3 % de plan/s
  - Flux d'adsorption du Sr = 1 à 3 % de plan/s

- Pour les échantillons pauvres en cuivre ($N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} > 1$) représentés par la couleur bleue :

  Valeurs critiques :
  - Flux d'adsorption du Ca = 7 % de plan/s et 8 % de plan/s pour exclure d'autres compositions
  - Flux d'adsorption du Cu = 3 % de plan/s

  Valeurs moins critiques (valeurs approximatives) :
  - Flux d'adsorption du Bi = 1.5 à 3 % de plan/s
  - Flux d'adsorption du Sr = 1 à 3 % de plan/s

- Pour les échantillons standard ($0 < N_{Sr} + N_{Ca} - NCu < 1$) représentés par la couleur bleu clair, les conditions intermédiaires de flux seront utilisées :
  - Flux d'adsorption du Ca = 5 % de plan/s
  - Flux d'adsorption du Cu = 4 % de plan/s

Rappelons qu'un "plan atomique typique" dans un composé cuprate contient 0,675 10^{15} at./cm².

En conclusion, *ce sont essentiellement les flux de cuivre et de calcium qui déterminent les mécanismes de croissance de ces structures "appauvries en bismuth".*

Comme nous le voyons dans le paragraphe suivant, la composition obtenue est liée à des variations fines des conditions de dépôt, et notamment la valeur des flux des éléments déposés, tout particulièrement le cuivre et le calcium.

On constate qu'au-delà d'une limite d'appauvrissement en Bi, c'est-à-dire en dessous d'une certaine valeur de B, le mécanisme de croissance change brutalement, et les composés sont mal cristallisés. Cela est illustré par les histogrammes de la Fig. 5 : le nombre de films bien cristallisés devient faible au-delà d'un certain seuil. La valeur du seuil est variable d'une famille stoechiométrique à l'autre.
.

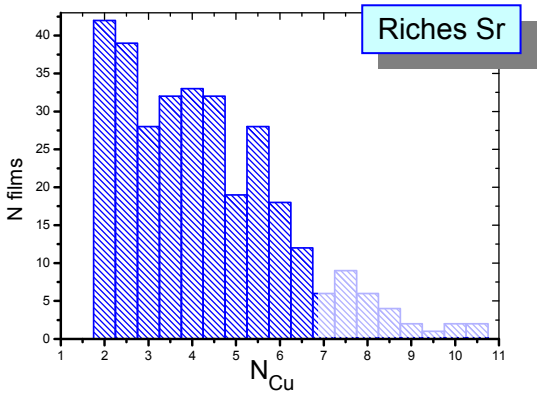


Fig. 5.a Films *riches en Sr* : seuil $N_{Cu} \approx 7$

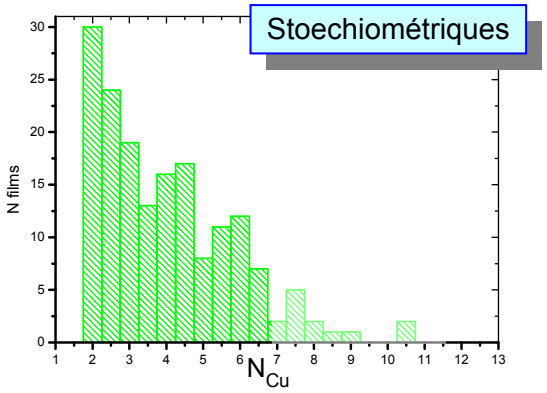


Fig. 5.b Films *stoechiométriques* : seuil $N_{Cu} \approx 7$

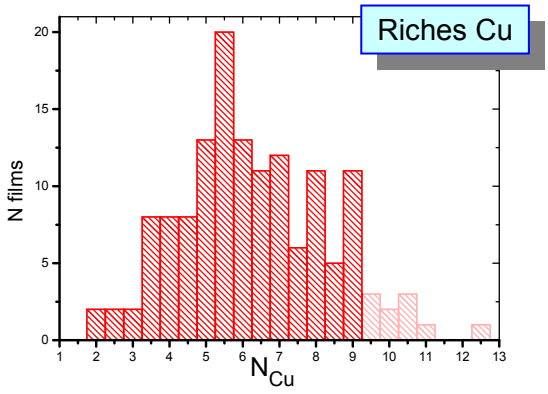


Fig. 5.c Films *riches en Cu* : seuil $N_{Cu} \approx 9$

B.2. Corrélations croisées des probabilités d'adsorption du Ca et du Sr, YCa et YSr

Une grandeur physique utile pour l'estimation des temps de dépôt à réaliser pendant une croissance est *le temps de dépôt par plan atomique* t_p qui est le temps d'ouverture du cache nécessaire pour déposer une couche atomique complète. Ce temps dépend de deux paramètres : le flux atomique à la surface et le coefficient de collage ou probabilité d'adsorption. Ces deux paramètres ne sont pas complètement indépendants : la probabilité d'adsorption est liée au flux atomique incident, la température du substrat et l'état de sa surface. L'inverse du temps de dépôt par plan est *le* ***flux d'adsorption*** qui exprime la vitesse de croissance en couches atomiques par unité de temps. Le flux d'adsorption est donc égal au flux incident multiplié par la probabilité d'adsorption **Y** :

$$Flux_x^{ads} = Y_x \cdot Flux_x^{incident} = 1/t_p^{(x)} \qquad (7)$$

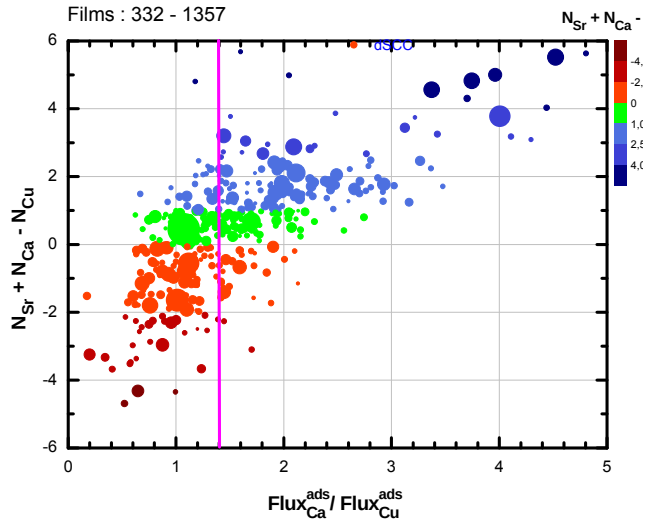


Fig. 6.

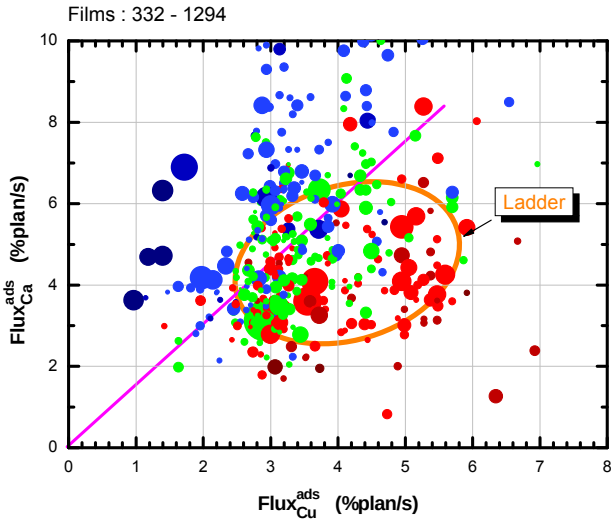


Fig. 7.

Après analyse exhaustive des corrélations possibles avec toutes les conditions de dépôt, on observe que la classification des compositions dépend en premier lieu du rapport des flux d'adsorption du Ca à celui du Cu (fig. 6) :

- La famille des films riches en Cu est obtenue dans des conditions typiques d'égalité des deux flux d'adsorption (≈ 4% de plan/sec.), correspondant à environ 20 s par plan pour Ca et 25 s pour Cu.
- La famille des film pauvres en Cu – ou riches en strontium – est obtenue pour environ 13 s par plan pour le Ca et 35s pour le Cu. Sur la fig. 7, cette région dénommée « Ladder » est entourée. Sa signification est présentée plus bas, dans la fig. 47.

La composition des films obtenus dépend dans une moindre mesure du flux d'adsorption du Sr et Bi :

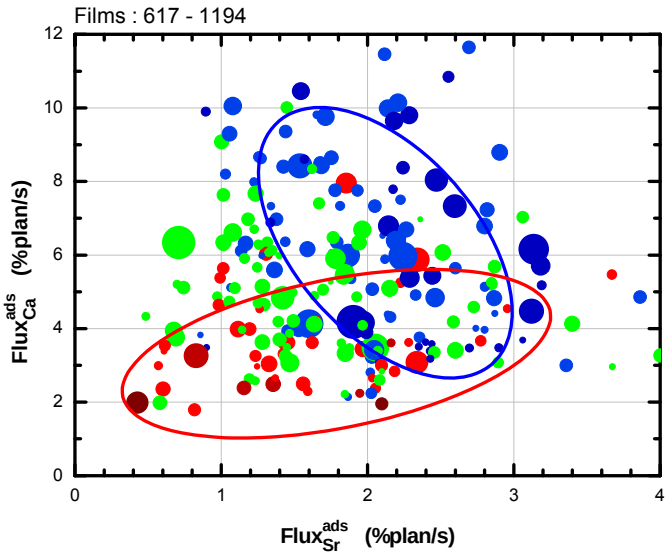


Fig 8.

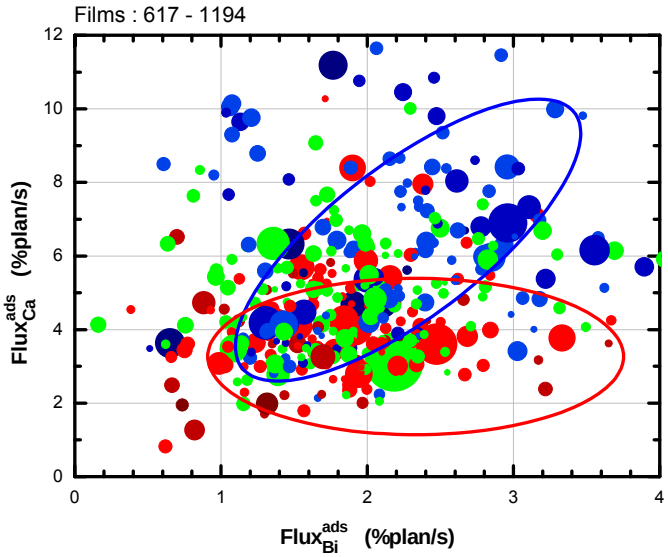


Fig 9.

Aux incertitudes de mesure près, le coefficient de collage du cuivre est constant et égal à 1 dans la gamme de conditions de dépôt que nous avons utilisées : la dispersion de ±10% observée ci-dessous est probablement liée à toutes les sources d'imprécision répertoriées ci-dessus.

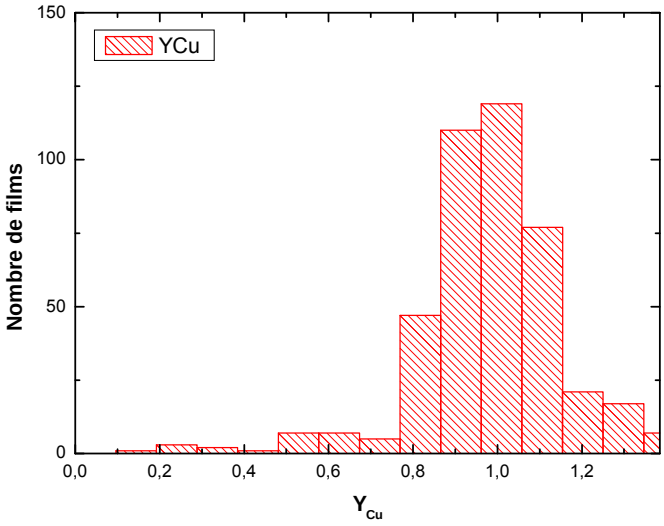


Fig. 10 :
Histogramme du coefficient de collage du Cu.

Le coefficient de collage du calcium varie fortement, dans un facteur 5 entre environ 0,2 et 1. Il varie en fonction du flux du Ca pour les films bien cristallisés (diagramme ci-dessous). Il existe une valeur seuil de flux (environ 6 10^{13} at /cm²/s, soit un plan atomique en 11s) en dessous de laquelle $\mathbf{Y_{Ca}}$ vaut 0,3 à 0,4 et au dessus de laquelle $\mathbf{Y_{Ca}}$ sature autour de 1:

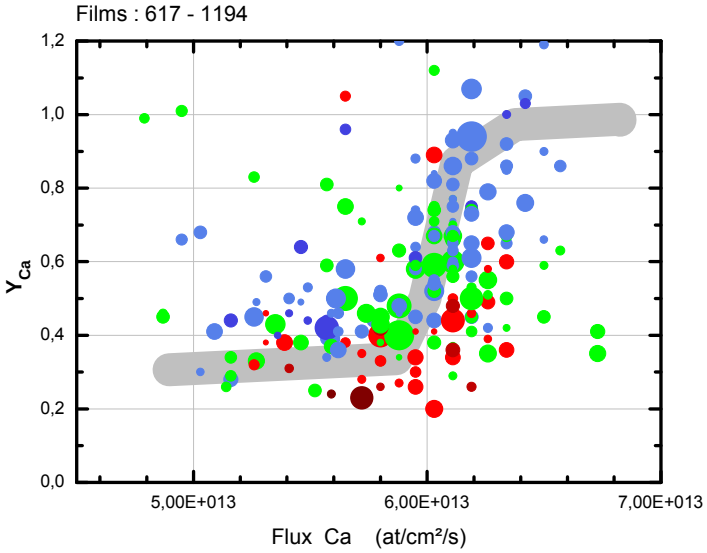


Fig. 11 :

On observe également que $\mathbf{Y_{Ca}}$ varie avec le flux d'adsorption du Cu :

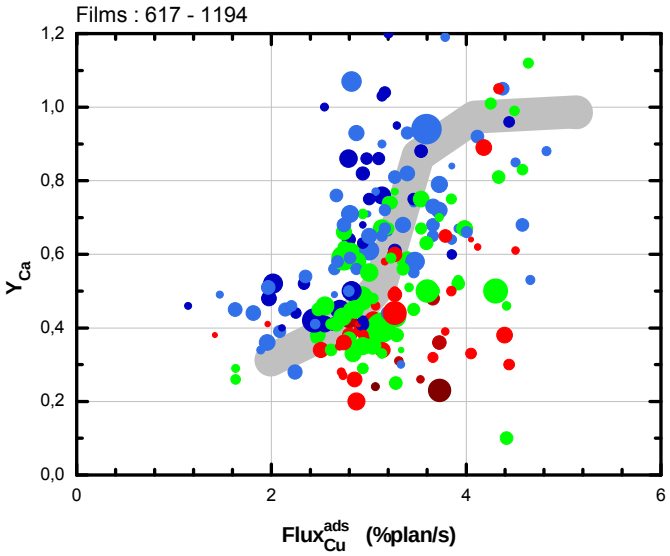


Fig. 12 :

On peut regrouper ces résultats sur le diagramme $\mathbf{Flux_{Ca}}$ – $\mathbf{Flux^{ads}_{Cu}}$, en attribuant une couleur de point liée à la valeur de $\mathbf{Y_{Ca}}$ (fig. 13) :

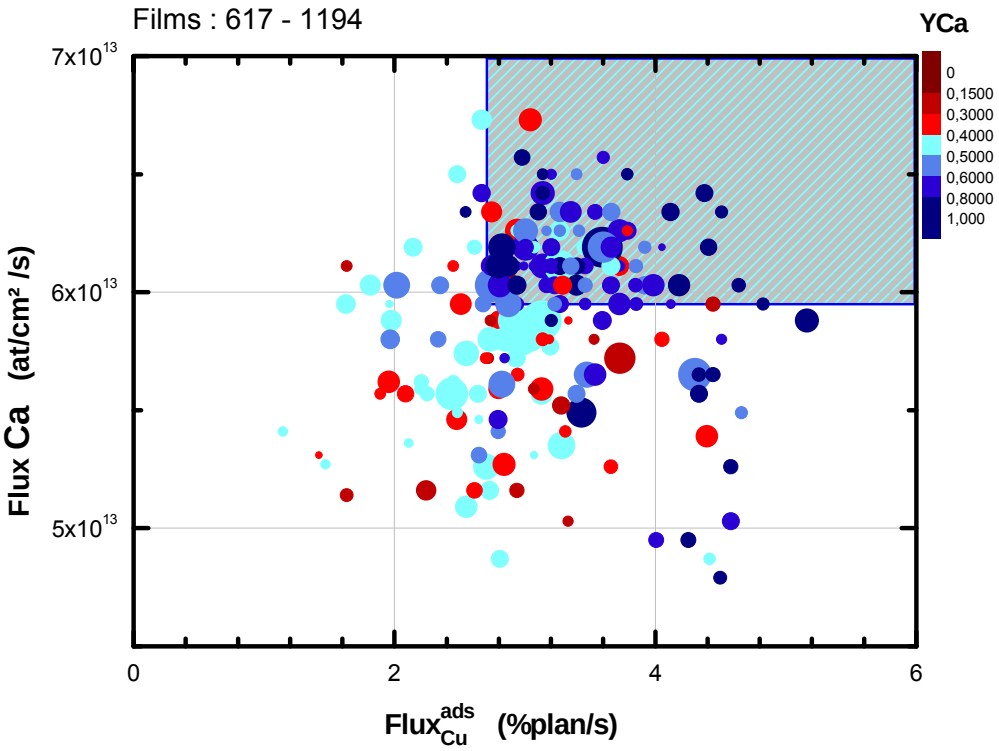


Fig. 13

Il apparaît, aux imprécisions près, que

- le collage du Ca est supérieur à 0,6 si les deux flux sont au dessus de leur seuil.
- Si le flux de Cu ou le flux de Ca est faible, le collage est dans la gamme 0,2 – 0,5 .

Le coefficient de collage du Ca est très peu corrélé aux flux du Bi et du Sr.

Le coefficient de collage du Sr varie à peu près dans les mêmes limites que le coefficient de collage du Ca. Les corrélations avec le flux d'adsorption du Sr - ni avec le flux de Bi - ne sont apparentes.

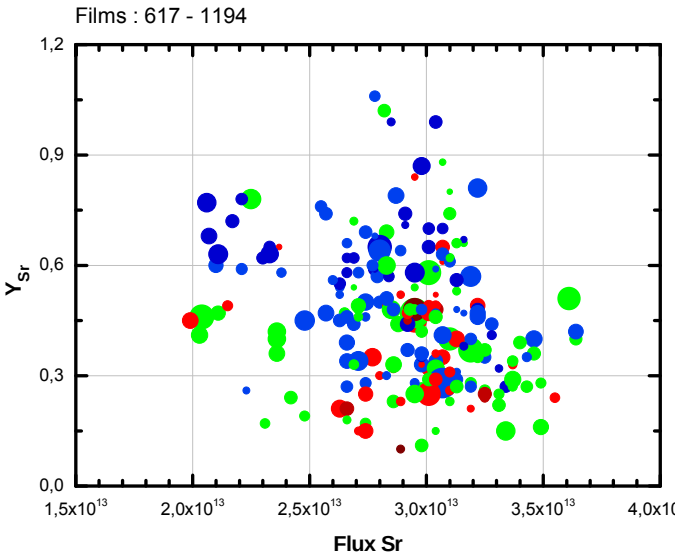


Fig. 14 :

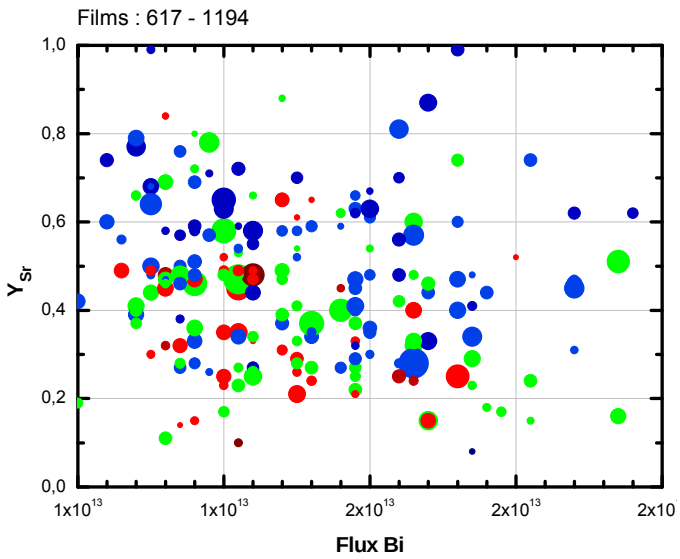
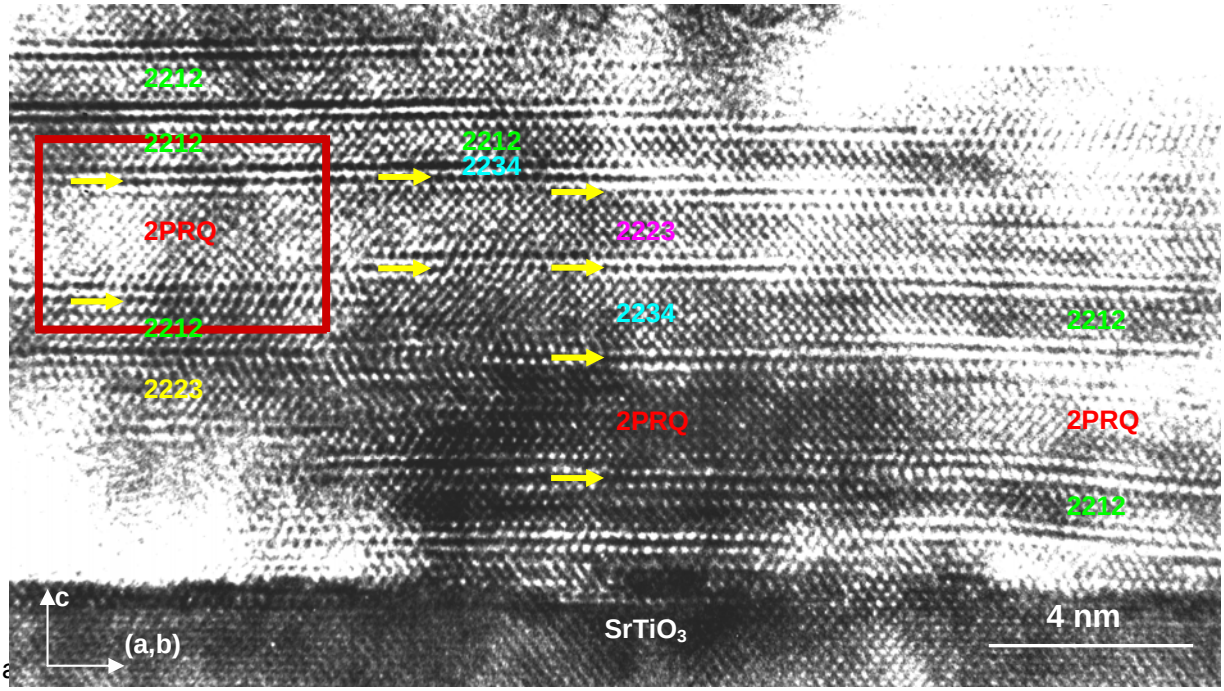


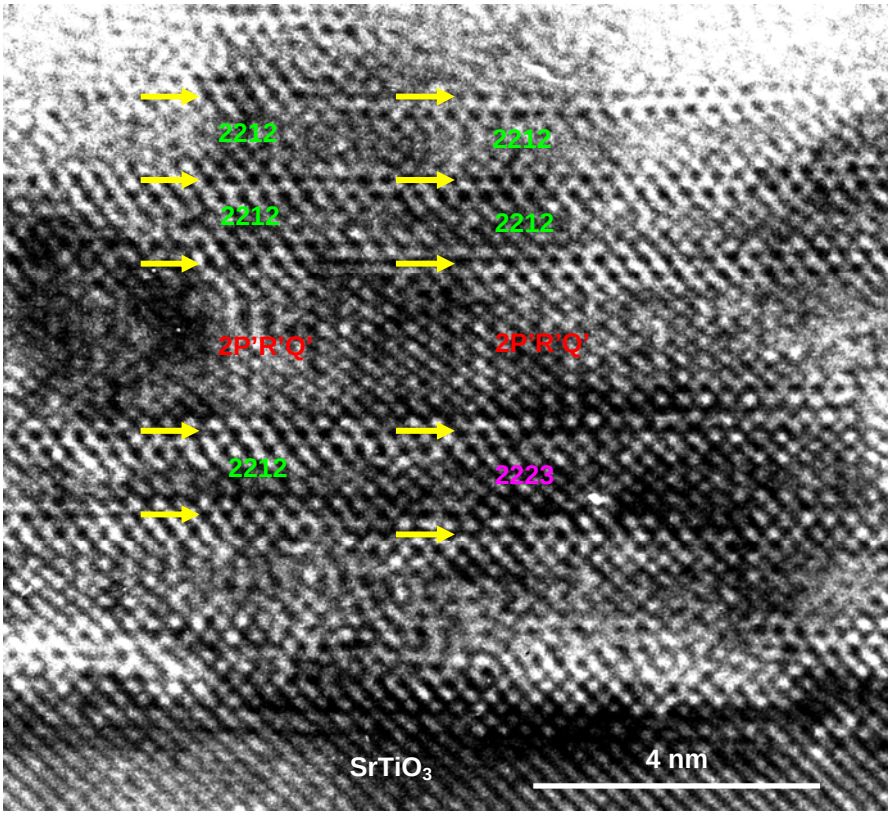
Fig. 15 :

C. Eléments d'étude structurale en corrélation avec chacune des familles

C.1. Microscopie électronique par transmission à haute résolution - HRTEM



a



b.)

Fig. 18 HRTEM du film 460. Les deux images proviennent de deux endroits différents.

L'analyse structurale effectuée par HRTEM sur un film de BiSrCaCuO ayant < ***n*** > = 4,85 démontre l'existence dans l'épaisseur du film de différents domaines de taille moyenne de 8 – 10 nm (dans le plan du film) organisés en mosaïque (fig. 18).

Nous devons noter ici deux faits essentiels :

- Si la croissance était réellement bidimensionnelle, une couche réalisée par MBE ne devrait pas contenir des domaines de petite taille mais uniquement des couches continues d'un bout à l'autre du film. Les plans BiO devraient être plus ou moins complets suivant le temps τ de dépôt du Bi. Les images HRTEM de la fig. 18 montrent au contraire **la présence quasi-exclusive de doubles plans $(BiO)_2$** dans des régions de taille finie, et très ponctuellement de régions de simples plans BiO. Les interruptions de ces doubles plans produisent des domaines de tailles finies.
- On peut cependant remarquer que de nombreux **plans cuprates CuO_2 , bien identifiables, traversent sans interruption notable les domaines**. L'excellente cristallisation dans le plan malgré la présence des défauts d'interruption des doubles plans $(BiO)_2$ est une caractéristique de ces microstructures que les modèles doivent expliquer.

La fig. 18 montre l'existence dans l'épaisseur du film de différentes régions dont la structure est compatible avec des familles $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_n$ ou $Sr_2Ca_{n-1}Cu_n$ avec $n \geq 2$. Les phases identifiées sont 2212, 2223, 2234 et des phases ayan un ***n*** plus élevé notées ici **2PRQ** (fig. 18a) et **2P'R'Q'** (fig. 18b). Comme nous l'avons vu au chap. IV.2 chaque domaine de phase 22(n-1)n constitue une demi-cellule cristalline, le double plan $(BiO)_2$ introduisant un décalage d'une demi-maille dans la direction a+b.

En comptant les plans de cuivre dans ces phases on obtient Q = 6 et Q' = 7. Les images HRTEM permettent d'identifier les phases 2PRQ et 2P'R'Q' comme étant compatibles avec les phases 2256 et respectivement 2267. Sur les micrographies, on note que les plans Q « type CuO_2 », et les plans R « type Ca » présentent le même contraste. La somme de ces plans Q et R dans une cellule est théoriquement 2n-1, toujours impair. Da ns les deux cas ci-dessus, P+R+Q vaut 13 ou 15, mais l'on observe **des régions où P+R+Q vaut 14** (voir fig. 19) Les modèles que nous présentons prennent en compte cette observation.

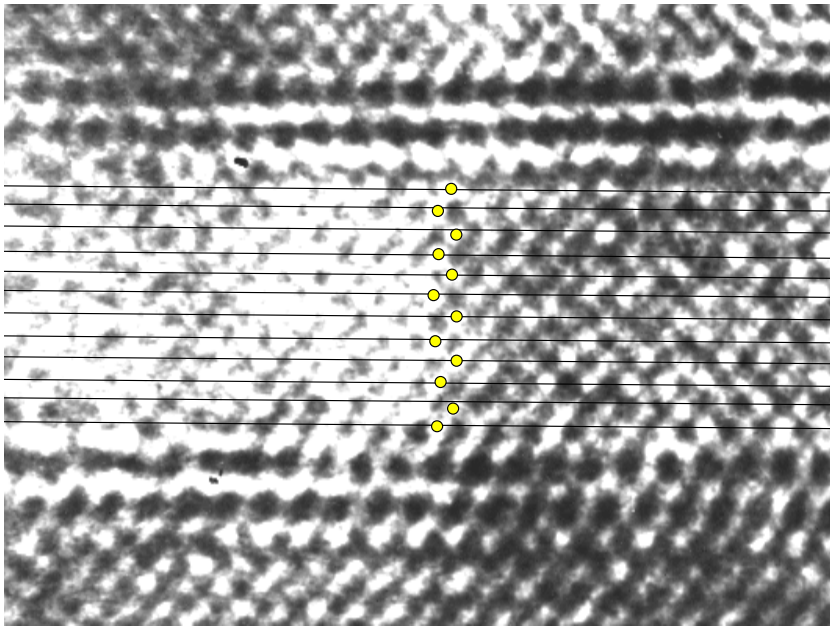


Fig. 19: Zoom de la micrographie 20 a) $\rightarrow$ Région où P + R + Q = 14

L'analyse des images HRTEM réalisées en différentes zones de l'échantillon permet de déterminer avec une précision de quelques pourcents la proportion moyenne des différentes phases présentes dans le film. Pour le film 460, on obtient la statistique suivante :

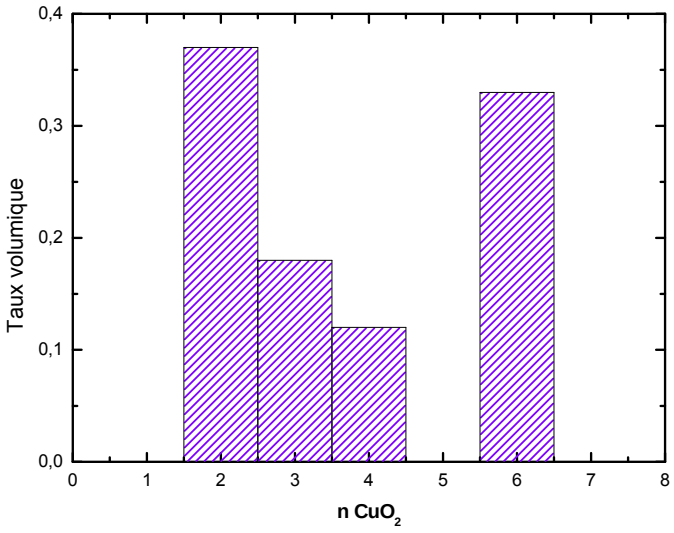


Fig. 20 Distribution moyenne des nanophases 22(n-1)n dans le film 460 .

Une étude similaire a été réalisée sur les films 446, 465 et 467. Le graphique ci-dessous montre les différents pourcentages obtenus.

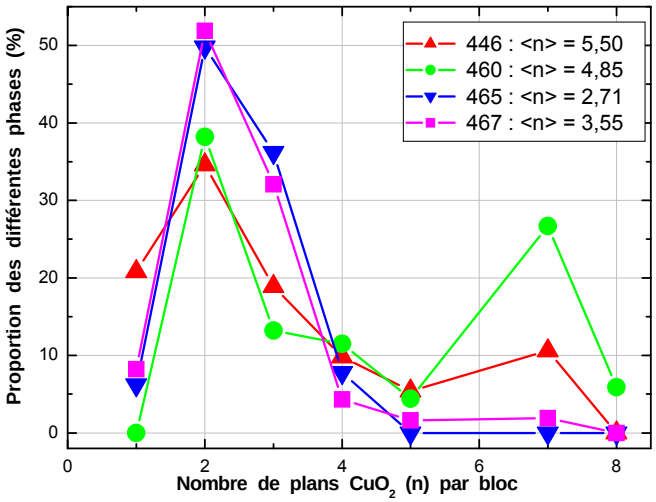


Fig. 21 Statistiques des nanophases 22(n-1)n dans plusieurs films étudiés : 446, 460, 465 et 465. (Les courbes ont été tracées utilisant les courbes similaires de la thèse de J-B Moussy [12])

Ces films sont donc constitués en majorité de la nanophase 2212 et d'un mélange de plusieurs nanophases à n élevé (n > 3) en proportion variable. Cependant, il apparaît clairement une proportion importante de nanophase n voisin de 6, qui correspond à un doublement du paramètre c, soit l'absence d'un double plan $(BiO)_2$ sur deux. Les modèles proposés ci-dessous sont basés sur cette observation.

C.2. Croissance et diffraction RX

Diffraction θ-2θ : Phases composantes et empilements

Les spectres de diffraction de rayons X réalisés en géométrie de Bragg-Brentano mettent en évidence la bonne texturation des films suivant un axe orienté perpendiculairement au plan du substrat.
Dasn le cas des films de BiSrCaCuO il est possible de déterminer la valeur du paramètre ***c*** à partir des plans (0 0 l). On vérifie ensuite si les positions angulaires des autres pics sont cohérentes avec cette valeur du paramètre de maille. La longueur d'onde utilisée a été λ = 1,542 Å (la raie Cu-K_α)

Les films 2201 (n = 1)

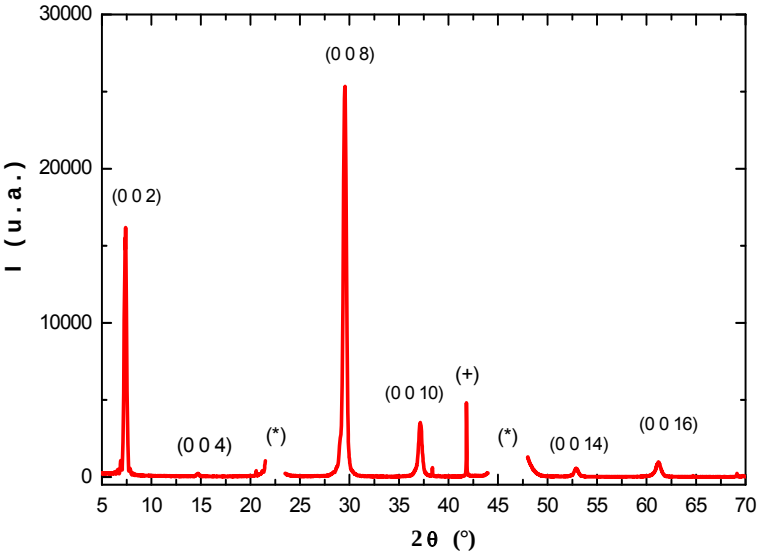


Fig. 22 Diagramme de diffraction de rayons X caractéristique d'un film 2201.
Le sigle (*) indique la position de raies intenses du substrat $SrTiO_3$ qui n'ont pas été enregistrées afin de ne pas endommager le détecteur. Le sigle (+) correspond à une raie Cu-K_β du substrat.

Ces films sont obtenus en déposant deux plans de Bi, deux plans de Sr et un plan de Cu par séquence. Les compositions cationiques déterminées par RBS avec une précision de 5% montrent des écarts à la composition jusqu'à 30 % sans modifier pour autant la structure des films. Ces écarts à la stœchiométrie entraînent cependant des variations non négligeables des paramètres cristallographiques et des modifications importantes dans les propriétés de transport. Le paramètre ***c*** dépend de la stoechiométrie en oxygène et des substitutions cationiques. Dans ce dernier cas la modification de ce paramètre est liée aux différences de rayons ioniques : R_{Bi} = 1,17 Å, R_{Sr} = 1,18 Å, R_{Ca} = 1 Å, Les films 2201 ont été étudiés en détail dans le travail de thèse de X. Z. Xu [13].

Les films 2212 (n = 2)

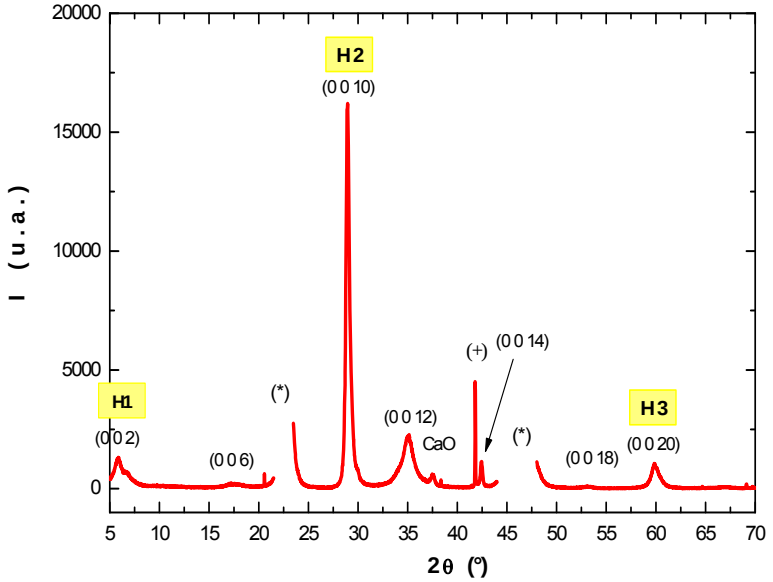


Fig. 23 Diagramme de diffraction de rayons X d'un film 2212 réalisé sur le substrat $SrTiO_3$.
L'excès de calcium mesuré par RBS sur ce film se retrouve sur le spectre de rayons X par la présence d'un petit pic de CaO autour de 2θ=37deg.
Les films 2212 présentent des raies (0 0 2p) fines et intenses (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,2°) caractéristiques d'une bonne texturation suivant l'axe ***c***.
Le pic caractéristique à Bi - 2212 (0 0 10) est marqué par **H2**.
Le pic **H3** est proche d'un pic caractéristique de la phase intfinie.

Le paramètre cristallographique ***c*** est également sensible aux variations de composition cationique. Nous retrouvons une dépendance de ***c*** en fonction du taux de Ca ou du taux de Bi qui est conforme aux mesures reportées dans la littérature [8], [9], [10] et [11]. On observe une diminution de ***c*** avec le taux de Ca. Par contre contrairement à la phase 2201, le paramètre ***c*** augmente avec le taux de Bi. Cette variation s'explique probablement par le phénomène de substitution du Ca par Bi qui intervient de façon plus importante dans les composés 2212.

Les films 2223 et n > 2

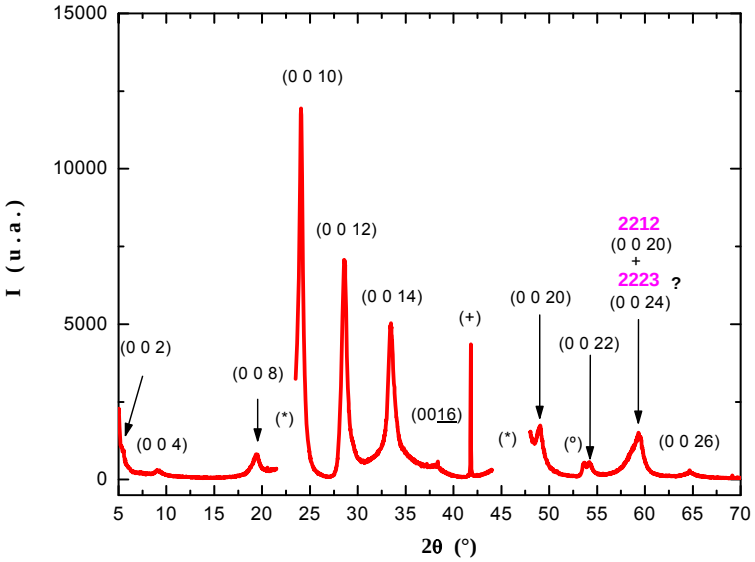


Fig. 24 Diagramme de diffraction de rayons X (raie Cu-K□) d'un film 2223 (418) réalisé sur le substrat $SrTiO_3$. Le sigle (°) correspond à la présence d'une phase parasite.

Les films microstructurés (séquence 2212 appauvrie en Bi)

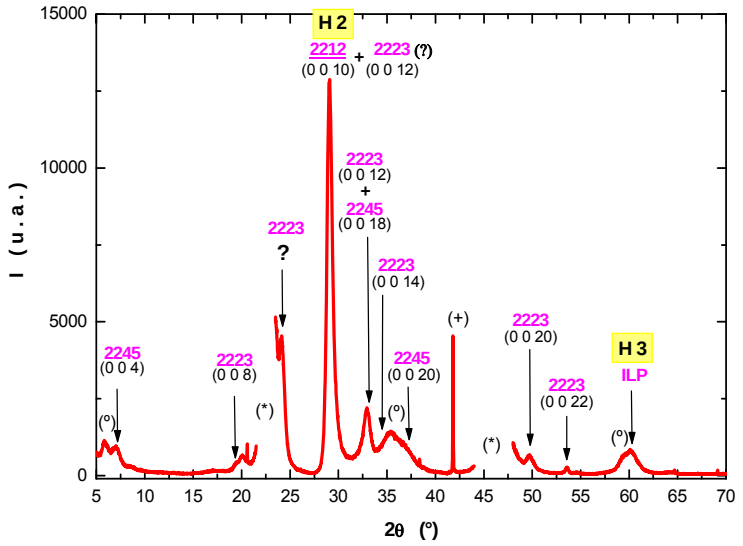


Fig. 25 Diagramme de diffraction de rayons X (raie Cu-K□) d'un film (410) d'intercroissance réalisé sur le substrat $SrTiO_3$. Une indexation possible des raies de diffraction à partir des phases 2223 et 2245 est indiquée. Le sigle (°) correspond à la présence de la phase 2212.
Dans ce cas, les raies de diffraction (0 0 2p) sont plus larges, moins intenses et décalées par rapport aux positions théoriques des raies associées aux phases pures 2223 et 2245.

Pour déduire la composition d'un film constitué d'un mélange de nanophases par intercroissance, à partir de son spectre de diffraction il faut effectuer de simulations numériques. Différents modèles théoriques peuvent être utilisés pour ces simulations afin que le spectre obtenu soit le plus proche du spectre expérimental. Des détails concernant les simulations se trouvent dans la thèse de J.-B. Moussy [12].

Q-Scan : La qualité de cristallisation parallèle aux plans CuO_2

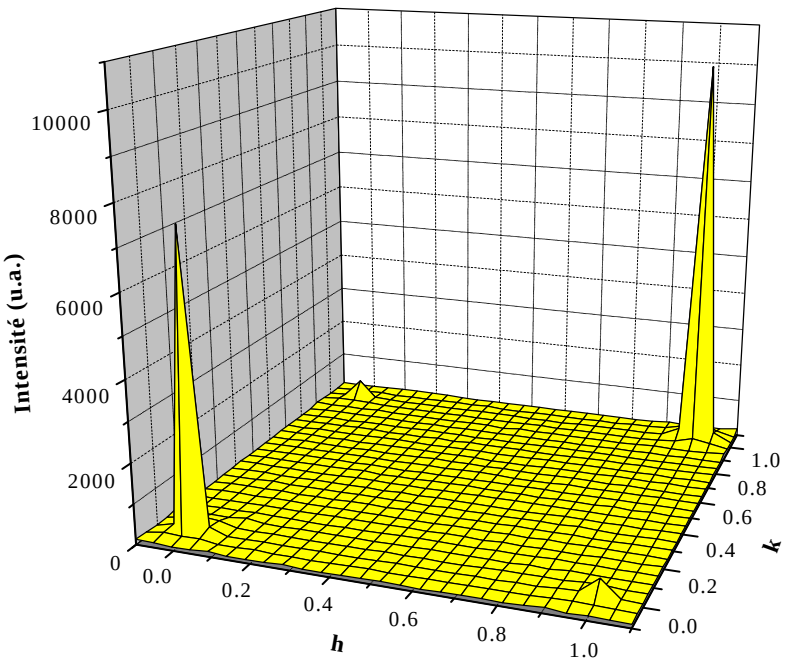


Fig. 26 **Q-scan** réalisé sur un film BiSrCaCuO ayant ***n*** voisin de 5. On observe une excellente cristallisation de symétrie carrée caractéristique d'un composé contenant des plans CuO_2.

Les modèles structuraux doivent rendre compte de cette excellente cristallisation dans le plan (a,b) (voir fig. 26) malgré le fort déficit en bismuth.

D. Modèles de structures

Envisageons d'abord les hypothèses simples suivantes :

1. *Le film est constitué de la phase Bi 22(n-1)n stoechiométrique.*
   Dans ce cas la phase est identifiable par sa stoechiométrie et par son spectre caractéristique de diffraction des rayons X (fig. 22 – 25). Il ne concerne que les films dont la composition satisfait les relations (11) et qui sont représentés par un point voisin de (2,1), donc situé sur la ligne rose.
2. *Le film est un mélange homogène de phases 22(n-1)n stoechiométriques – intercroissance.*
   Ce type de mélange obéit également aux relations (11), et correspond donc aussi à des points situés sur la ligne rose (fig. 4).

D.1 Hypothèses d'un mélange de phases 22(n-1)n, de phases12(n-1)n, de fortes substitutions cationiques

Le mélange de phases 22(n-1)n

Supposons un film composé d'un mélange (avec ou sans intercroissance) de films de 22(n-1)n :

$$22(n_k-1)n_k \;\rightarrow\; \text{en concentration relative } c_k \qquad \text{où} \qquad \sum_{k=1}^{N} c_k = 1 \tag{8}$$

La stoechiométrie du mélange sera $Bi_d Sr_e Ca_g Cu_h O_y$ avec :

$$\text{Bi} \rightarrow d = \sum_{k=1}^{N} 2c_k = 2 \qquad \text{Sr} \rightarrow e = \sum_{k=1}^{N} 2c_k = 2$$

$$\text{Ca} \rightarrow g = \sum_{k=1}^{N} (n_k - 1)c_k = \sum_{k=1}^{N} n_k c_k - \sum_{k=1}^{N} c_k = \sum_{k=1}^{N} n_k c_k - 1 \tag{9}$$

$$\text{Cu} \rightarrow h = \sum_{k=1}^{N} n_k c_k$$

La composition devient : $Bi_2 Sr_2 Ca_{<n>-1} Cu_{<n>} O_y$ où $< n >= \sum_{k=1}^{N} n_k c_k$ (10)

Un mélange de phases $22(n_k-1)n_k$ (n_k entier) a donc une formule identique mais avec ***<n>*** fractionnaire. Dans la suite, ***n*** signifie ***<n>,*** valeur moyenne du nombre de plans CuO_2 par demi-cellule. Le fait que le film soit un mélange de phases 22(n-1)n s'exprime de façon équivalente et <u>*indépendante*</u> de ***n*** par les propriétés suivantes :

- Bi et Sr ont toujours le coefficient 2 : $\mathbf{N_{Bi} = N_{Sr} = 2}$ (11')
- la différence entre Cu et Ca est toujours 1 : $\mathbf{N_{Cu} - N_{Ca} = 1}$ (11'')
- la somme entre Sr et Ca est supérieure d'une unité au Cu : $\mathbf{N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = 1}$ (11''')

Ces caractéristiques permettent l'étude statistique de la composition de tous les échantillons au BiSrCaCuO réalisés dans notre laboratoire. L'ensemble de ces analyses permet de retenir les films qui sont bien cristallisés et sur lesquels on peut continuer l'analyse de composition.

L'analyse commence par le diagramme $\mathbf{N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = f(N_{Cu})}$ (fig. 4). La ligne rose de cette figure $\mathbf{N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = 1}$ correspond à la composition **22(n-1)n** avec de possibles substitutions entre le calcium et le strontium. Cette hypothèse n'est clairement pas compatible avec la diversité de compositions observées.

Modèle de phases Bi - 12(n-1)n (à un plan simple de BiO).
Cette hypothèse est basée sur l'idée que le double plan de BiO se construit séquentiellement, couche de BiO après couche complète de BiO. Les faits expérimentaux contredisent cette hypothèse *dans nos conditions expérimentales* :

- dans les images HRTEM les plans simples de BiO n'apparaissent que très rarement.
- les intensités RHEED ne montrent aucun accident particulier lorsque l'on atteint une quantité déposée d'une « demi-double-couche » de Bi.
- les diagrammes de diffraction RHEED mettent en évidence l'apparition des lignes dues à la modulation caractéristiques au double plan de BiO, à des temps de dépôt qui correspondent à la moitié du temps nécessaire au dépôt du double plan de BiO. Il est connu que les modulations responsables des lignes dues à la modulation dans la figure de diffraction apparaissent seulement si BiO est structuré en double-couche comme il est expliqué au chap. IV.2.2.

Tous ces faits expérimentaux indiquent que nos conditions expérimentales ne favorisent pas l'apparition des plans simples de BiO. La croissance de BiO se fait par nucléation de double-plans $(BiO)_2$. Ce n'est pas le cas pour d'autres conditions de croissance [23] où l'on peut favoriser l'apparition de simples plans Bi.
Les compositions observées ne pourraient pas être expliquées par des phases de ce type. Une phase contenant un plan simple de BiO de type **1 2 (n-1) n** devient par normalisation à Bi=2 une phase **2 4 2(n-1) 2n**. Dans ce cas les relations (11) deviennent :

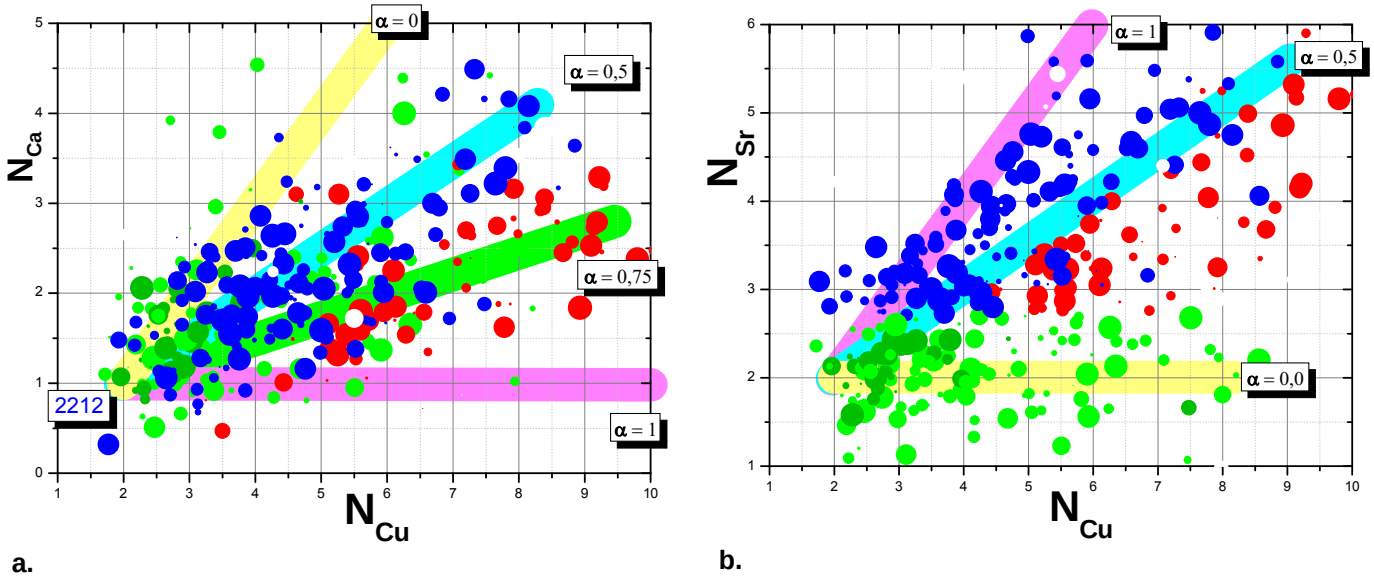
$$N_{Bi} = 2 \qquad N_{Sr} = 4 \qquad (12')$$

$$N_{Cu} - N_{Ca} = 2 \qquad (12'')$$

$$N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = 2 \qquad (12''')$$

Les films de cette famille devraient correspondre à la ligne $N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = 2$ parallèle à le ligne rose sur la figure 4. Ceci n'est pas le cas.

Des phases à fortes substitutions cationiques.
Une hypothèse qui doit être sérieusement étudiée est celle des substitutions cationiques. Elle pourrait expliquer une partie du diagramme. Comme il a été déjà dit, les substitutions cationiques peuvent mener à des écarts de stoechiométrie allant jusqu'à 30 % sans endommager le réseau cristallin (voir chap. IV.2.3.A).



a. **b.**

Fig. 27 Diagrammes de la stoechiométrie de 460 films de Bi 22(n-1)n. L'abscisse est le nombre des plans de Cu (normalisée à $\mathbf{N_{Bi}} = 2$) et les ordonnées sont les nombre de plans $\mathbf{N_{Ca}}$ (a.) et $\mathbf{N_{Sr}}$ (b.). Les lignes jaunes marquent les zones où devraient se trouver les échantillons si les films étaient des Bi 22(n-1)n stoechiométriques. Le cas $\alpha = 0$ correspond aux composés sans substitutions de Ca par Sr. Le cas $\alpha = 1$ correspond à la substitution totale de Sr sur les sites de Ca.

On remarque que la dispersion est modérée autour du point correspondant au composé de base 2212. On modélise donc la composition en supposant tout d'abord que le composé "complémentaire" de 2212 est de composition moyenne :

$$Bi = 2 \qquad Sr = 2 + (n-1)\alpha \qquad Ca = (n-1)(1-\alpha) \qquad Cu = n \qquad (13)$$

En effet, les substitutions du Ca par Sr sont les plus fréquentes. En supposant un taux de substitution du Ca par Sr de différentes valeurs on obtient les droites de la fig. 27 a. et b. Cette analyse pourrait laisser à penser que les substitutions de Ca par Sr dans le *composé complémentaire de 2212* sont possibles dans toutes les proportions de $\alpha = 0$ à $\alpha = 1$, et qu'elles expliquent la dispersion de composition. Si c'était le cas, les points représentatifs de la composition seraient situés dans le diagramme $N_{Sr} + N_{Ca} - N_{Cu} = f(N_{Cu})$ sur la ligne rose d'équation $N_{Sr}+N_{Ca}-N_{Cu}=1$ (fig. 4)), puisque cette relation ne fait pas la différence entre Sr et Ca. Cela n'est absolument pas le cas.

La conclusion de ce point est que les substitutions, même si elles existent, ne peuvent pas expliquer qu'une partie de la dispersion observée.

Nous proposons donc dans la suite un modèle de nanostructure pour chacune des trois familles de composés identifiés dans la classification de la figure 4 ci-dessus. Dans tous les cas, il s'agit d'une structure type "*mur de briques*" des nanoblocs qui permet de limiter l'intensité des contraintes mécaniques. Ces structures sont une alternance de doubles blocs 2212 –une maille cristalline d'épaisseur théorique 30,6 Á - et d'une autre "*nanophase*" dont la maille ou demi-maille est de même épaisseur. Les trois différentes familles de nanophases modèles –que nous dénommons de façon générique **2PRQ** dans la suite- ne comportent qu'un double plan $(BiO)_2$ tous les 30,6 Á -à 1 Á près- :

- Une nanophase "stoechiométrique" du type **Bi-2267** avec toutes les substitutions possibles entre Ca et Sr jusqu'au composé Bi-2627

- Une famille de nanophases pauvres en cuivre qui comportent soit ***un double plan $(SrO)_2$*** pour le composé **Bi-2446**, soit deux pour le composé **Bi-2625**, soit trois pour le composé **Bi-2804** avec toutes les substitutions Sr-Ca possibles. Ces nanophases sont dérivées des composés identifiés initialement par Adachi (chap IV.1.3). Elles correspondent aux composés « pauvres en cuivre ».

- Une famille de nanophases ***échelles*** – ou ***ladder*** – dérivées des composés $SrCu_2O_3$. Elles correspondent aux composés « riches en cuivre ».

D.2 Le mécanisme de croissance et la structure "mur de briques"

Une forme équivalente à la formule (3) (la *composition moyenne normalisée* à *Bi* = 2) est celle utilisant *la concentration* ***b*** *en volume de Bi*. La relation entre les deux compositions est immédiate :

$$Bi_2Sr_{N_{Sr}}Ca_{N_{Ca}}Cu_{N_{Cu}}O_y \rightarrow Bi_bSr_{\frac{b}{2}N_{Sr}}Ca_{\frac{b}{2}N_{Ca}}Cu_{\frac{b}{2}N_{Cu}}O_t \qquad (14)$$

Supposons que le composé soit une intercroissance des nanophases Bi 2212 et 2PQR, et que durant chaque séquence la couche réalisée contienne une proportion ***x*** de la nanophase 2212. Conformément à la (fig. 28) on dépose pendant la même séquence un demi bloc de la nanophase 2PQR en proportion ***(1-x)***. La signification géométrique de ***b*** est mise en évidence dans le même dessin.

x et ***b*** sont liés par la relation : $b = 1 + x$ (15)

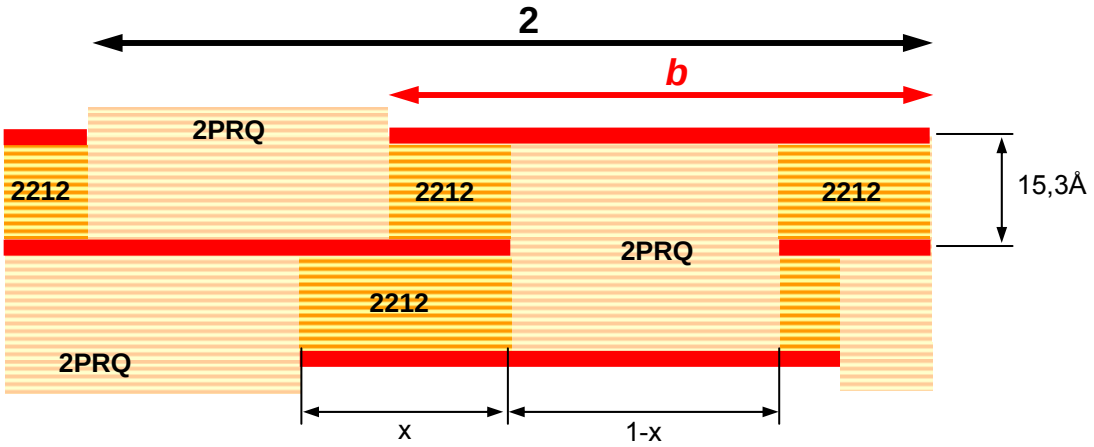


Fig. 28 Remplissage de la couche par les deux types de nanophases lorsque $0 \le x \le 1$. A $x = 1$ la nanophase 2212 occupe tout le volume alors que pour $x = 0$ c'est la nanophase **2PRQ** qui le remplit.

***Modèles de croissance des films* 2212 – 2PRQ**

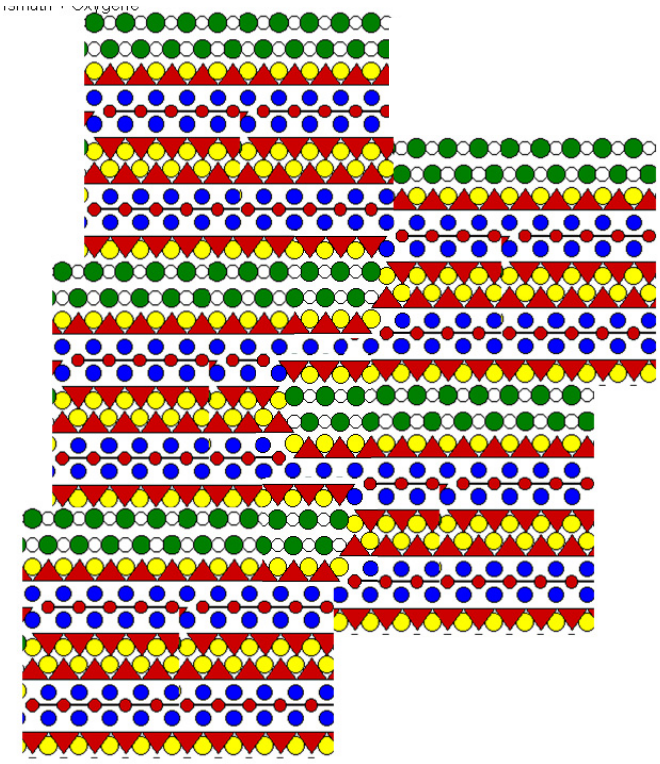
Fig. 29 Remplissage de l'espace par un mélange 2212 – 2PRQ pour $b \approx 1{,}1$.

On voit que ce mélange conserve la continuité des plans de CuO_2 qui appartiennent à la nanophase 2212.

Le code de représentation des atomes est celui de la réf. [22] :

Bi **Sr** **Ca** **Cu** **O**

Les oxygènes « apicaux » sont figurés par la pointe des triangles rouges, où le cuivre présente une coordinance pyramidale de 5 voisins oxygène. Les échelles de sistances sont respectées sur cette figure.



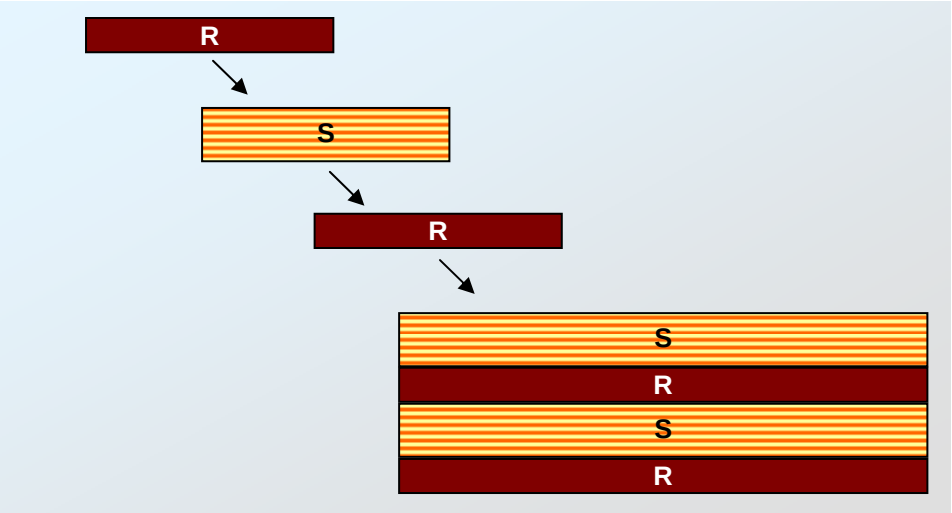


Fig. 30 Schéma de croissance d'un film supraconducteur de Bi 22(n-1)n.

Dans la fig. 30 on a représenté le dépôt séquentiel d'un film Bi 22(n-1)n où les plans de BiO et SrO constituent les plans réservoirs (**R**) et les plans de CuO_2 et Ca les plans supraconducteurs (**S**).

.

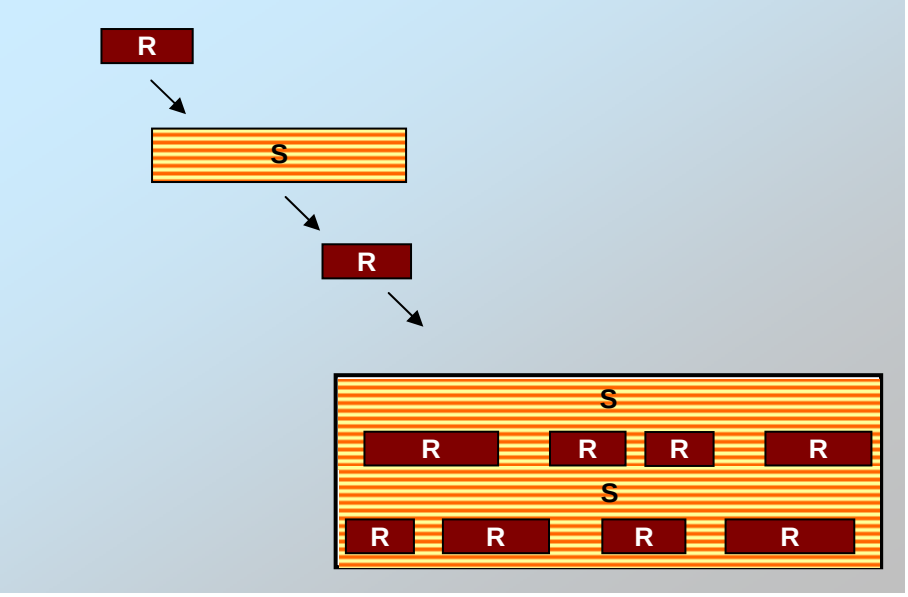


Fig.31 Schéma de croissance d'un film nanostructuré au Bi 2212 – 2PRQ.

Dans le cas des films nanostructurés les couches réservoir sont formées par nucléation et auto-organisation de nanodomaines. Ce principe est représenté dans la fig. 31.

Modèle aléatoire

Supposons ici que les nanodomaines ont des tailles et des positions aléatoires. La théorie de la nucléation prévoit une dispersion où les tailles et distances entre îlots sont distribuées autour de valeurs moyennes.

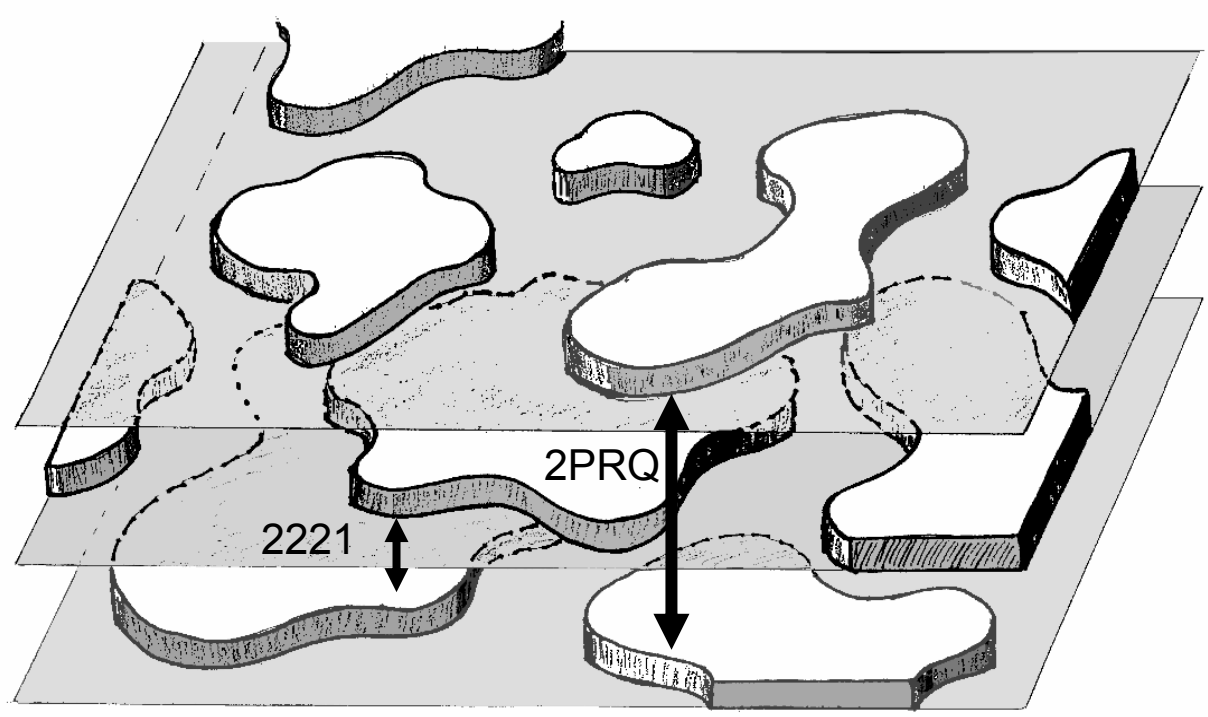


Fig. 32 Vue 3D des îlots de $(BiO)_2$: dimensions, formes et répartition. L'image a été inspirée par les simulations de croissance réalisées (chap. I.4.2.B). On remarque le caractère aléatoire des domaines obtenus. Les zones occupées par Bi 2212 et *2PRQ* sont également visibles.

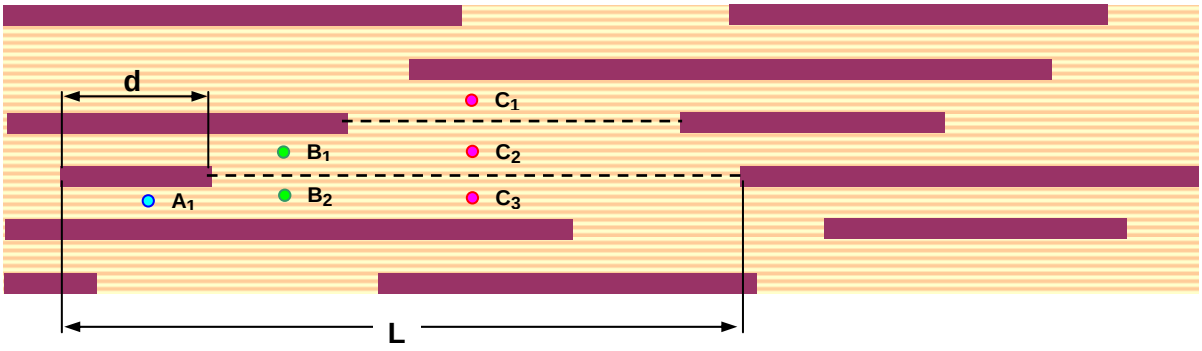


Fig. 33 Répartition des domaines et les nanophases engendrées dans le modèle aléatoire. **L** et **d** sont des tailles moyennes. Les points sont situés dans couches d'épaisseur de 15,3 Å et sont situés dans des nanophases différentes : $\mathbf{A_1}$ – 2212 ; $\mathbf{B_1}$+$\mathbf{B_2}$ – 2256 / 2267 ou *2PRQ*; $\mathbf{C_1}$+$\mathbf{C_2}$+$\mathbf{C_3}$ – 2 2 11 12.

Nous calculons ci-dessous les probabilités de présence de chaque nanophase dans une structure schématisée sur la figure 33. La variable essentielle est le rapport moyen $w = d^2/L^2$ qui exprime le taux moyen de présence des domaines $(BiO)_2$ dans un plan donné. Cette quantité est reliée aux variables *b* et *x* déjà introduites par :

$$2w = b = 1+x$$

Le calcul tient également compte du fait que les épaisseurs des nanophases présentes dans le mélange sont des multiples entiers de Δ = 15,3 Å (1/2 d'une cellule cristalline de 2212 qui est le motif le plus petit pour une nanophase au Ca).

Considérons une nanophase constituée de ***u*** épaisseurs Δ contenues entre deux domaines $(BiO)_2$. La probabilité de trouver cette nanophase est la probabilité qu'un point placé à un endroit quelconque du film se retrouve à l'intérieur d'un volume délimité dans la direction ***c*** par deux double-plans de BiO (un supérieur et l'autre inférieur) distancés par $\boldsymbol{u} \cdot \Delta$. La probabilité de trouver un domaine de Bi sur la verticale et dans le voisinage immédiat ($z < \Delta$) est w.
A partir de ces éléments on trouve les probabilités suivantes :

$$P^{(1)} = P_{A_1} = w^2 \qquad (21')$$

$$P^{(2)} = 2\,w^2\left(1-w\right) \qquad (21'')$$

$$P^{(3)} = 3\,w^3\left(1-w\right)^2 \qquad (21''')$$

$$\vdots$$

$$P^{(\infty)} = \ldots = \left(1-w\right)^N \qquad N = \frac{e}{\Delta} \qquad (21'''')$$

$P^{(1)}$ est la probabilité de la nanophase 2212. $P^{(2)}$ est la probabilité de la nanophase *2PRQ* dans n'importe quel modèle : 2256 / 2267 ou 2446. Les autres probabilités concernent des nanophases qui contiennent 3, 4, … blocs Δ. La dernière concerne la phase infinie pour laquelle N est limité par l'épaisseur ***e*** du film.

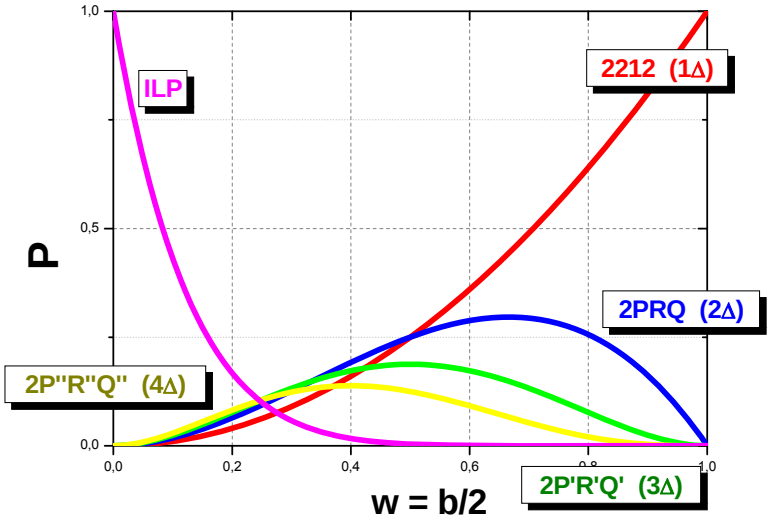


Fig. 34 Les courbes des probabilités décrites par les formules (21).

Aucun accident particulier n'est observé pour b=1 (soit w=1/2 ou x=0)

Relaxation des contraintes : modèle ''Mur de briques''

Les observations montrent que le modèle aléatoire s'applique surtout lorsque b<1 (soit w<0,5) : il permet de décrire la distribution des nanophases comportant un nombre élevé de plans de Cu lorsque la concentration de Bi est faible. Nous voyons ci-dessous que la valeur w=1/2 correspond à une modification brutale des mécanismes de croissance et des qualités cristallines. Ceci peut s'expliquer si un certain ordre règne dans l'organisation des nanophase. Nous proposons que l'origine de cet ordre soit la relaxation des contraintes internes dues au désaccord de maille entre BiO et CuO_2.

Les plans de $(BiO)_2$ sont en effet à l'origine des fortes tensions dans le réseau (voir chap. IV.2.2) dues au désaccord de maille d'environ 10% avec les plans CuO_2. Ces tensions engendrent les modulations périodiques du réseau. L'existence des discontinuités des plans $(BiO)_2$ permet de faire disparaître les modulations si la taille des domaines est inférieure à une taille critique comparable avec la période des modulations (2,7 nm) : les tensions restent supportables par le réseau. Les zones du réseau se trouvant dans le voisinage immédiat du nanodomaine $(BiO)_2$ sont soumise à une contrainte. (fig. 35).

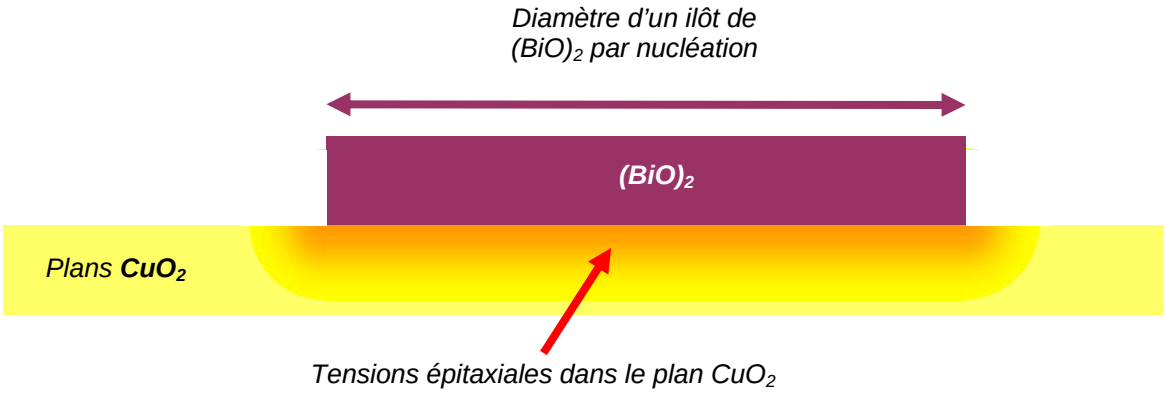


Fig. 35 Présence de contrainte dans le réseau dues à la taille finie d'un îlot de $(BiO)_2$

Dans le cadre du modèle aléatoire, les tensions mécaniques présentent une distribution liée à la répartition des nanodomaines de $(BiO)_2$, avec des accumulations erratiques d'énergie représentées par des régions hachurées sur la figure. 36 Une structure régulière des nanodomaines permet de minimiser cette énergie, et de relaxer les tensions. Dans ce cas les contraintes et les déformations qui leur sont associées sont distribuées périodiquement dans le cristal.

Le modèle de répartition des domaines qui assure une périodicité optimale est le rangement en ''mur de briques'' (fig. 37). Dans les figures 36 et 37 par exemple, le taux de présence des îlots $(BiO)_2$ est identique : w=69%. Cependant les taux de recouvrement de ces îlots, régions où s'accumulent les tensions, sont différents 44% pour le modèle aléatoire et 37% pour le modèle "mur de briques". Il est donc évident que l'énergie de déformation du réseau sera plus faible dans le cas du réseau régulier d'îlots de $(BiO)_2$ de la même taille que dans le cas d'une répartition aléatoire d'îlots de dimensions variables.

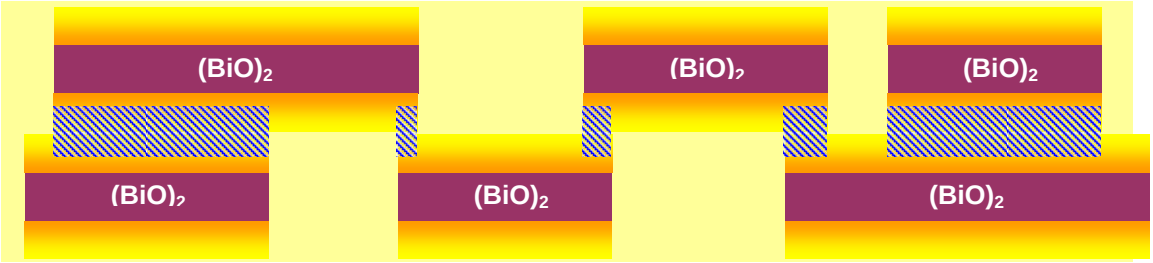


Fig. 36 Répartition des tensions dans le réseau dans le modèle aléatoire de croissance.

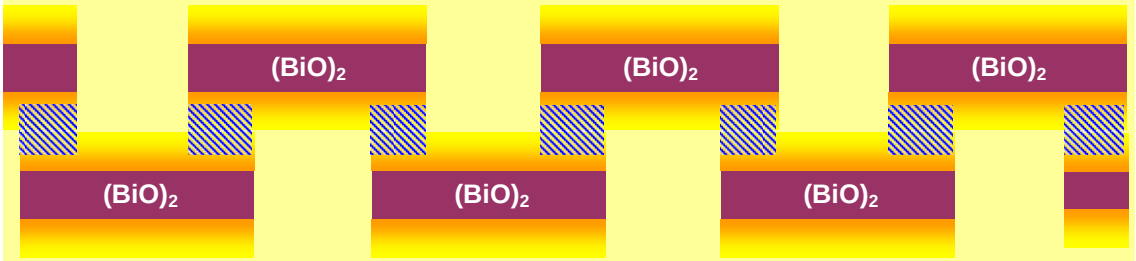


Fig. 37 Distribution périodique des tensions dans le réseau dans le modèle ''mur de briques''.

Pour que cette distribution se réalise il faut que les mécanismes de croissance soient à l'origine de la formation des domaines de tailles uniformes et uniformément répartis.
De ce point de vue le désaccord de maille entre les plans de BiO et les plans de CuO_2 permet d'imaginer un mécanisme de croissance contrôlé par les tensions du réseau. La croissance d'un îlot 2D par absorption d'atomes de Bi sur la lisière est limitée dès que la taille de l'îlot entraîne des contraintes trop importantes. L'énergie élastique accumulée dans l'amas rend de plus en plus difficile

cette adsorption au fur et à mesure qu'il grandit. Les atomes qui n'ont pas été adsorbés par la lisière retournent au gaz bidimensionnel des atomes adsorbés en surface. La densité de ce gaz est ainsi maintenue élevée ce qui favorise la germination à d'autres endroits.
En résumé les germes apparus grandissent jusqu'à une taille limite au-delà de laquelle la croissance des amas est fortement ralentie, voire arrêtée et la croissance recommence ailleurs par germination. Ce mécanisme assure l'uniformité de la taille des amas ainsi que de leur densité superficielle.

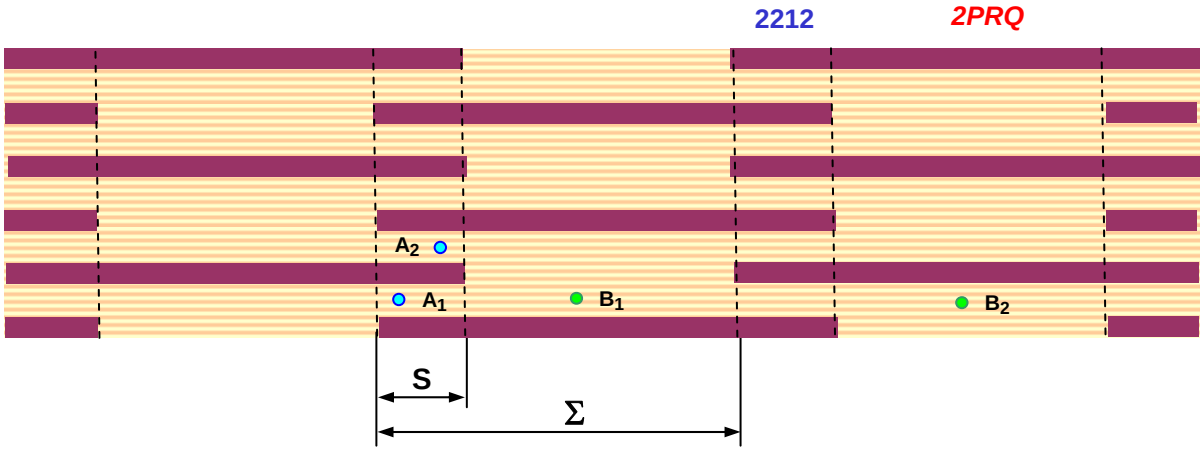


Fig. 38 Répartition des domaines et les nanophases engendrées dans le modèle ''mur de briques''. **S** et **Σ** sont des surfaces moyennes. Le rapport $x = S/\Sigma$ est lié au paramètre ***b*** par la formule $b = 1 + x$.

Les probabilités qu'un point pris au hasard corresponde à un point **A** ou **B** sont :

$$P_A = 2 \cdot \frac{S}{\Sigma} = 2(b-1) \qquad (22')$$

$$P_B = \frac{\Sigma - S}{\Sigma} = 1 - \frac{S}{\Sigma} = 2 - b \qquad (22'')$$

Par rapport au modèle aléatoire, ce modèle mur de briques prévoit :

- Un mélange de seulement trois nanophases : 2212 (points de type A), 2PRQ (points de type B) et la phase infinie.
- dans ce modèle b = 1 est une frontière nette de séparation entre la phase infinie et 2212 qui s'excluent réciproquement (fig. 39). Dans le modèle aléatoire les différentes nanophases coexistent pour toutes le valeurs de b et le passage de 2212 à la phase infinie est graduel.

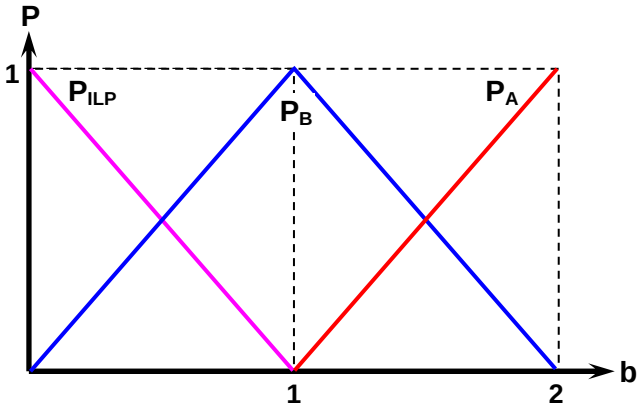


Fig. 39 Probabilités des nanophases pour le modèle "mur de briques". Les couleurs utilisées sont les mêmes que pour la figure 34.

D.3 Description plus détaillée des trois familles de nanophases

a) *Nanophase stoechiométrique 2256 ou 2267*

Dans cette nanophase, le plan double de BiO est prolongé au delà de son interruption, par des mailles de nanophase infinie $CaCuO_2$ (fig. 40). De part et d'autre du défaut d'interruption, hachuré sur la figure, un domaine constitué d'un cellule complète de 2212 (c=30,6 Å) et un autre domaine présentant approximativement le même paramètre c : la nanophase 2256 (c=28.1 Å) ou 2267 (c=31.3 Å).

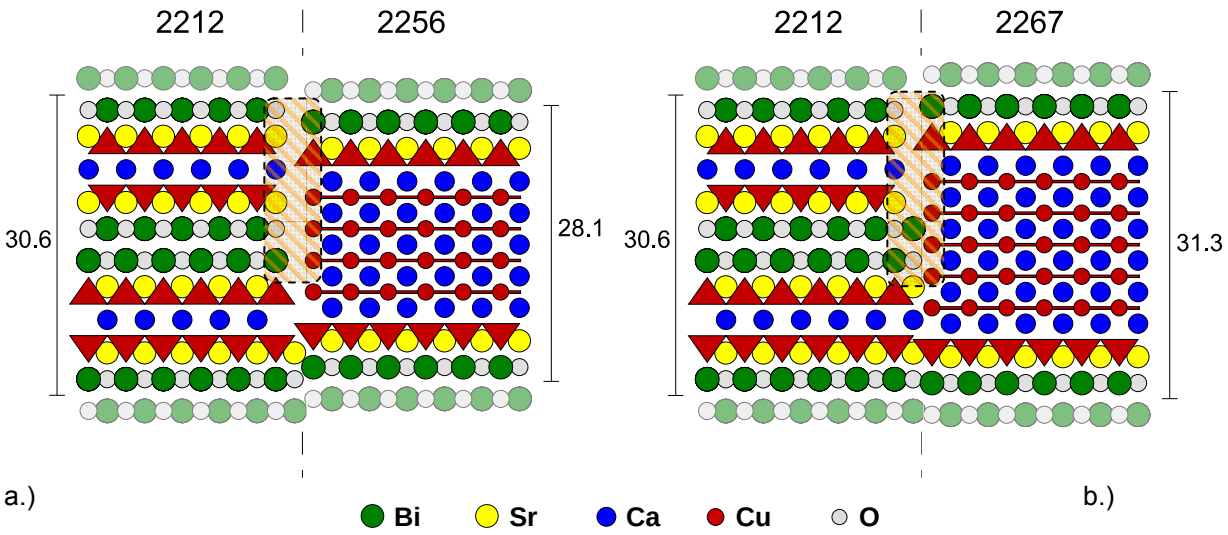


Fig. 40 Le défaut d'interruption du double plan (BiO) dans le modèle de blocs Bi 22(n-1)n

Les écarts entre les hauteurs des domaines sont :

$$2256 : \quad \frac{\delta c}{c_{2212}} = - 0.082 \qquad\qquad 2267 : \quad \frac{\delta c}{c_{2212}} = + 0.036$$

Cependant, cette structure est à l'origine de défauts sur la frontière qui sépare les deux nanophases. Les atomes en site de Ca et Cu occupant les plans de même parité (1, 3, 5, …) se situent sur la même ligne parallèle à l'axe ***c*** . Les cations ayant la parité complémentaire (2, 4, …) occupent un autre registre, décalé en diagonale dans le plan (***a***,***b***) par rapport au premier de ***a***/2 et ***b***/2 .

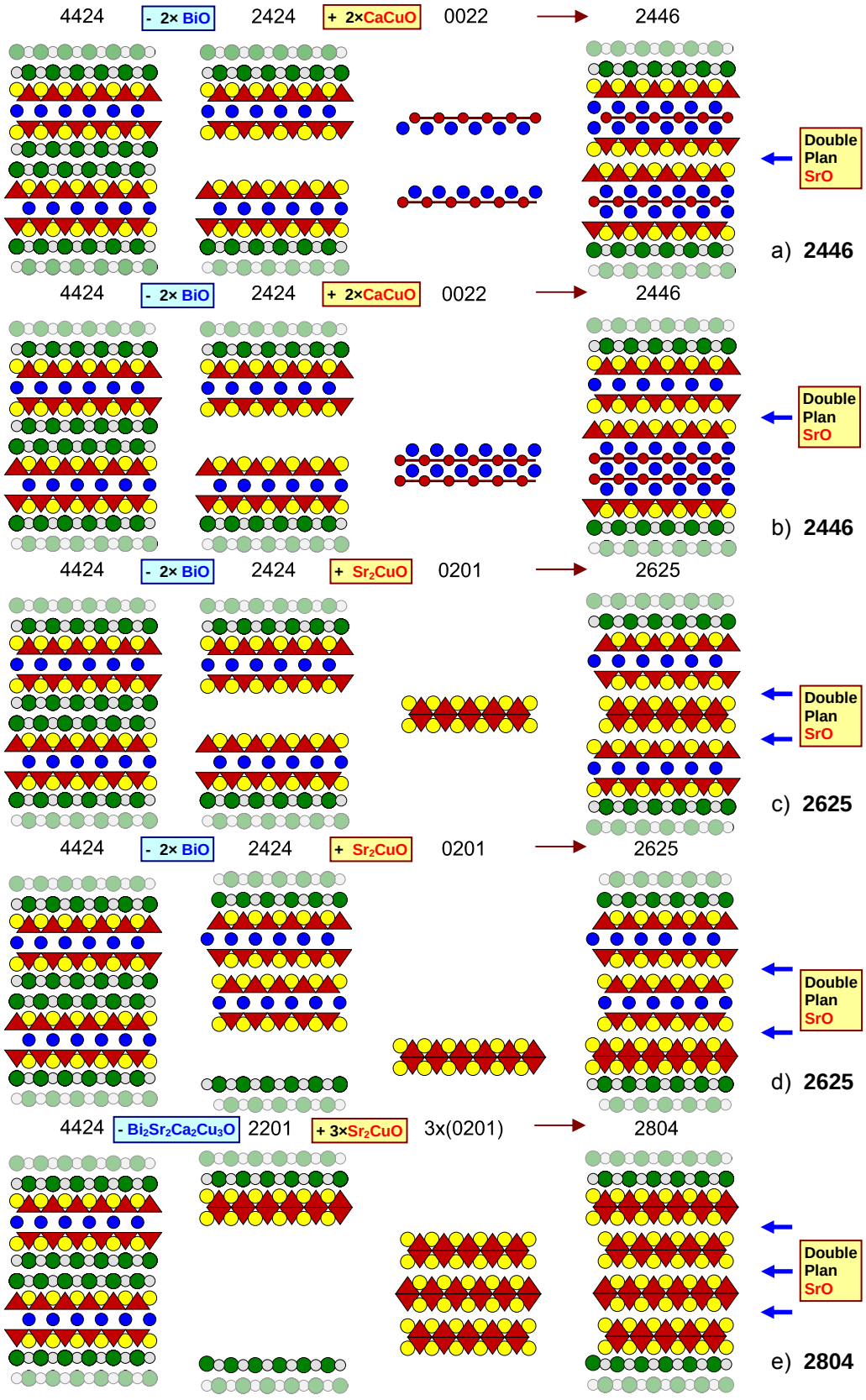
Des tensions mécaniques doivent apparaître dans la zone où un plan atomique d'un domaine est prolongé par un autre plan du domaine voisin présentant le registre complémentaire. Dans la fig. 40 les zones de tensions engendrées par des désaccords de registres sont marquées par un rectangle hachuré. Dans cette zone on remarque l'arrêt net des plans de BiO, SrO, et de nanophase 2256 ou 2267, qui se prolongent par des plans d'une autre nature et / ou des plans situé sur le registre complémentaire.

.

b) *Les nanophases à double plan strontium : familles 2446, 2625 et 2804*

Nous présentons dans ce paragraphe une autre famille de nanophases 2PRQ. qui correspond au composés pauvres en cuivre. Dans ce modèle l'espace libéré par l'interruption des doubles-plans de BiO est comblé par une nanophase dérivée de la famille de phases dite *d'Adachi* (chap. IV.1.3).

Fig. 41. L'obtention des nanophases **2PRQ** à partir d'une cellule de **Bi-2212** substituant des plans atomiques



Pour **2446** – empilement de 2 phases d'Adachi entre les plans BiO :

0223 + 0223

0212 + 0234

Pour **2625** – empilement de 3 phases d'Adachi entre les plans BiO :

0212 + 0201 + 0212

ou

0212 + 0212 + 0201

ou

0201 + 0212 + 0212

Pour **2804** – empilement de 4 phases d'Adachi entre les plans BiO :

0201 + 0201 + 0201 + 0201

La fig. 41 montre comment occuper l'espace obtenu par l'arrêt d'un plan $(BiO)_2$ avec un empilement de phases ayant une hauteur totale proche de 30,6 Å – la hauteur d'une cellule Bi-2212 complète.

De manière générale le mécanisme comporte l'absence du plan $(BiO)_2$ situé au milieu d'une cellule Bi-2212 complète dont la formule est **4424** (fig. 41 - 2 demi-cellules 2212 translatés de (***a***+***b***)/2).
Les phases d'Adachi sont obtenues par la création de doubles plans de SrO translatés entre eux de (***a***+***b***)/2. Le notation **2PRQ** considère l'empilement des phases Adachi comme une seule nanophase, incluant les plans BiO restants qui encadrent cet empilement dans la direction ***c***.

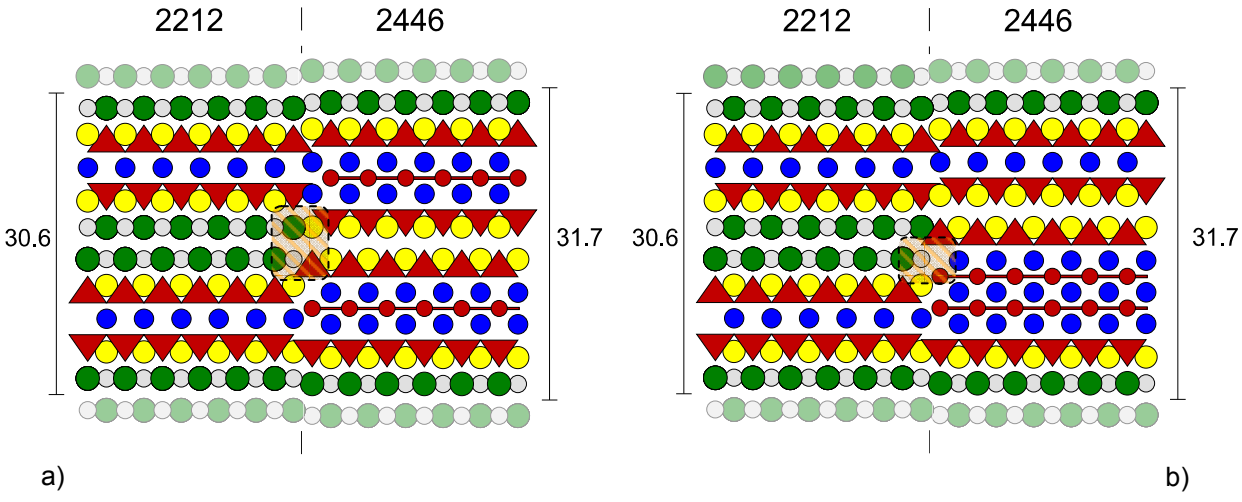


Fig. 42 Coexistence de domaines voisins de **Bi-2212** et **2446** au bord d'un plan $(BiO)_2$ incomplet.

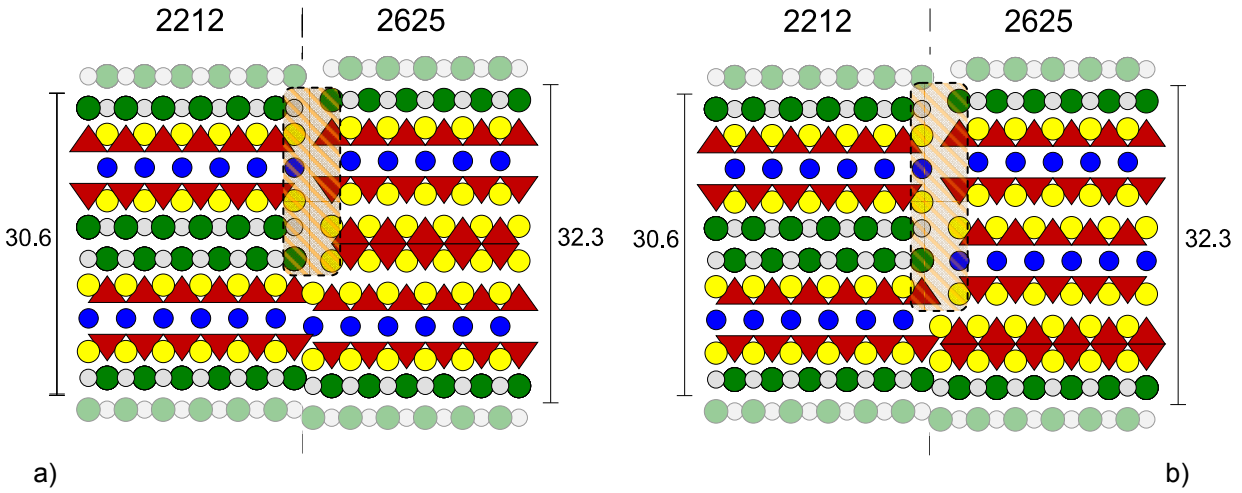
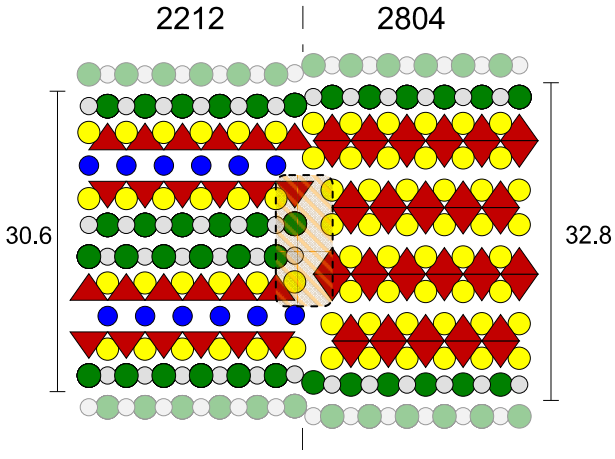


Fig. 43 Coexistence de domaines voisins de **Bi-2212** et **2625** au bord d'un plan $(BiO)_2$ incomplet.

Fig. 44
Coexistence de domaines voisins de **Bi-2212** et **2804** au bord d'un plan $(BiO)_2$ incomplet.



Dans les fig. 41 – 43 les rectangles marquent la zone de tensions mécaniques ou de défauts

Bi **Sr** **Ca** **Cu** **O**

Nous avons vu au chap. IV.2, que deux blocs 22(n-1)n – ici deux nanoblocs 2212 - séparés par un double plan BiO présentent un registre des Ca différent.. Dans les phases d'Adachi il se produit également un changement de registre de part et d'autre du double-plan de SrO.

Un aspect important du voisinage des deux nanophases est l'accord ou le désaccord des registres des plans Ca et CuO_2 qui se prolongent d'un bloc à l'autre. L'absence d'accord engendre des défauts étendus sur toute la longueur de la frontière des domaines et de tensions mécaniques élevées. Le tableau suivant exprime l'épaisseur des zones affectées en nombre de plans atomiques perturbés dans la phase 2212 :

Nanophase	**2256**	**2267**	**2446 (a)**	**2446 (b)**	**2625 (a)**	**2625 (b)**	**2804**
Nombre plans perturbés dans le double bloc 2212	9	9	4	3	8	10	5
plans CuO_2 se prolongeant dans le bon registre	2	2	4	4	2	1	2

Il est évident que le nombre de plans qui sont en désaccord de registres ou qui n'ont pas de prolongement est plus bas pour les voisinages 2212 – 2446 et 2212 – 2804 que pour le voisinage 2212 – 2256, 2212 – 2267, 2212 – 2625.
Autrement, le nombre impaire de plans doubles SrO (d'Adachi) – 1 → 2446 et 3 → 2804 – est plus favorable aux accords en registre que le nombre paire – 0 → 2256 et 2267, 2 → 2625.

Les substitutions seront représentées dans les formules des nanophases en plans équivalents. Pour les exprimer il faut utiliser la formule :

$$Bi_2\ Sr_4\ (Ca_{1-x}\ Sr_x)_4\ Cu_6$$ ➔

x	0	0.25	0.50
2*PRQ*	2446	2536	2626
2*PRQ*	2625		2715

c) *La famille nanophase riche en cuivre : échelles*

Deux modèles de nanophases permettraient expliquer la composition des films de cette famille :

- empilement d'un nombre plus grand de plans de cuprate. Il faut éliminer une partie des plans cationiques pour garder la même hauteur de l'empilement ≈ 30.6 Å. Ce modèle a l'inconvénient qu'il ne tient pas compte de la charge du plan cuprate : CuO_2^{-2}. En éliminant les plans cationiques, la neutralité locale du réseau n'est plus respectée ce qui rend la nanophase instable.
- empilement du même nombre de plans d'oxyde de Cu que les nanophases de la *famille stoechiométrique*, à condition que chaque plan renferme une densité superficielle d'atomes de cuivre plus élevée. Plusieurs phases contiennent ce type de plans, et notamment les phases à *échelles de spin* dont notre laboratoire a largement étudié la croissance dans des conditions comparables. Ce type d'empilement est étudié dans le paragraphe ci-dessous.

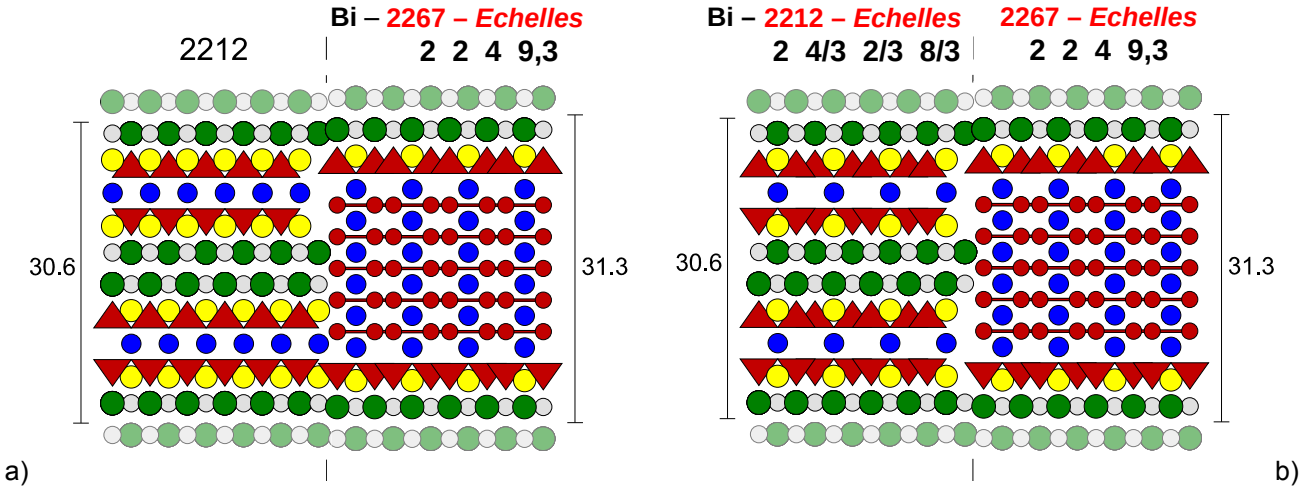


Fig. 45. Modèles de nanophase à échelles. Deux cas : a) 2212 classique b) 2212 « echelles »

Notre laboratoire a effectué des études approfondies de la croissance de ces composés (voir les articles [14] - [18] et les thèses de B. Eustache [19] et de C. Partiot [20]). Les nanophases riches en cuivre sont obtenues en insérant périodiquement les quatres plans atomiques SrO/BiO/BiO/SrO dans la structure $SrCu_2O_3$. On obtient ainsi une structure analogue à celle des phases Bi-22(n-1)n, à ceci près que les plans cuivre sont plus denses d'un facteur 4/3 que les plans CuO_2 et les plans Ca – éventuellement substitués par du Sr – ont une densité 2/3 de celle des plans conventionnels. Notre équipe a déjà proposé l'existence de ce type de structure en 1997 : [21]. Cependant, le désordre local dans ces nanostructures ne nous a pas permis d'établir de façon formelle leur existence par les quelques études de HRTEM et rayons X que nous avons pu effectuer. Dans les composés $(Ca,Sr)Cu_2O_3$ la distance entre plans cuivre est voisine de 3,2 Å, comme dans les composés cuprates standard. La nanophase échelle adaptée, dont le paramètre c vaut environ 30,6 Å correspond donc au composé Bi-2267 avec la correction de densité nécessaire.

Sur les diagrammes ci-dessous (fig. 46) nous représentons ces composés par des points dans les coordonnées N_{Cu}, N_{Ca}, N_{Sr} ou bien $N_{Ca}+N_{Sr}-N_{Cu}$ normalisées à Bi=2. Dans chaque cas, la nanostructure est supposée combiner ***x*** nanoblocs Bi-2212 avec ***(1-x)*** blocs de nanophase, ***x*** variant de 1 à 0 à mesure que la quantité de Bi diminue de 1 à environ ½ par séquence. Le point correspondant à la nanostructure se déplace sur un segment de ligne droite reliant le point correspondant à Bi-2212 à celui correspondant à la nanophase pure.

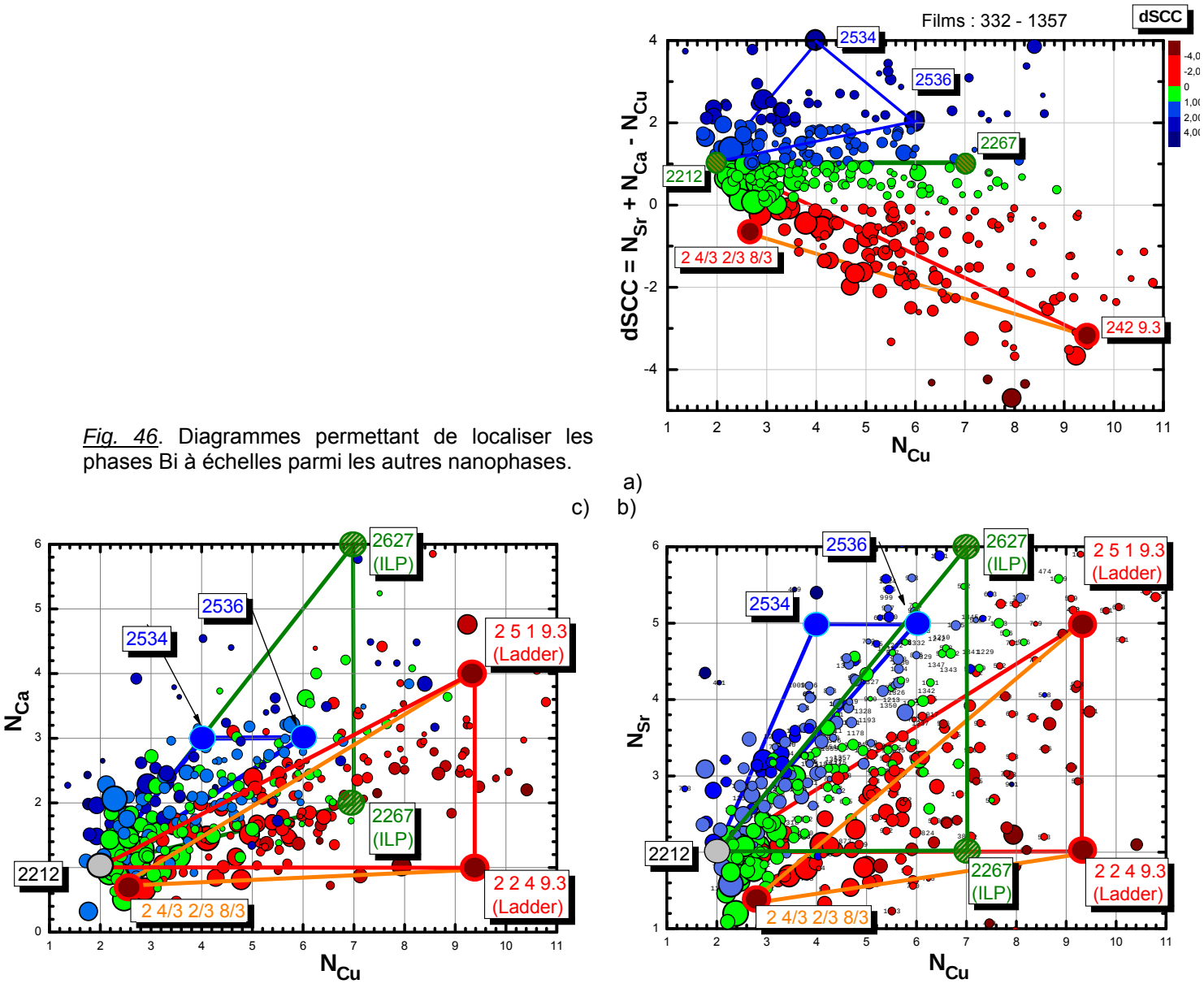


Fig. 46. Diagrammes permettant de localiser les phases Bi à échelles parmi les autres nanophases.

Les diagrammes des fig. 7 et fig. 47 représentent la corrélation des mêmes paramètres – flux d'adsorption du Ca et Cu – pour les phases au Bi et à échelles. Dans la fig. 47 la taille des points est donnée par l'intensité du pic de diffraction des rayons X (002) situé à 6.17 – 6.85 Å selon la composition en Ca et Sr. La majorité des échantillons bien cristallisés est située à l'intérieur de l'ellipse représentée dans le diagramme. Cette ellipse a été reportée sur le diagramme 9. Il est évident que les conditions de flux d'adsorption pour Cu sont pratiquement identiques – 3 à 5 % plan/s – et pour Ca proches pour les échelles et pour les échantillons au Bi riches en cuivre.

Il est visible dans le diagramme 45 que les phases à échelles bien cristallisées situés en dehors de la zone délimitée par l'ellipse ont été obtenues pour des des flux d'adsorption du Cu de 4 - 5 % plan/s.
Cette analyse montre que certains des paramètres physiques de la croissance comme les flux d'adsorption sont très proches, voire identiques pour les composés au Bi riches en cuivre et les phases à échelles L'analyse des spectres de diffraction de rayons X (θ-2θ) permet de mettre en évidence des propriétés spécifiques aux composés riches en cuivre.

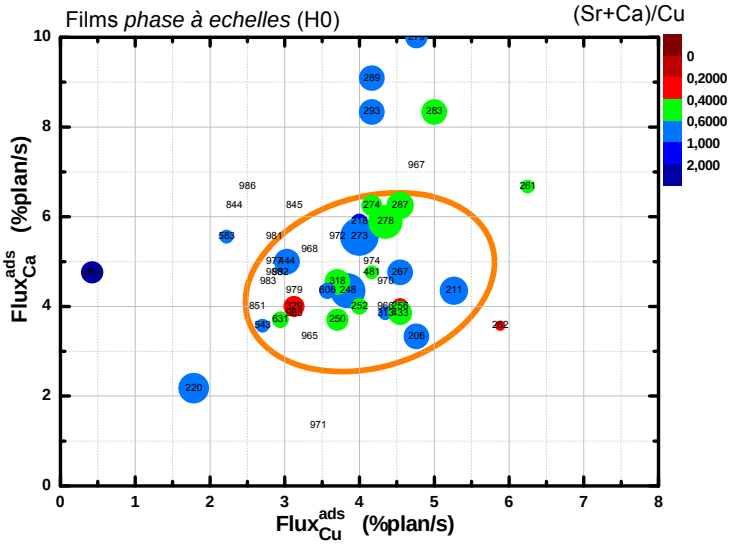


Fig. 47 Diagramme représentant les flux d'adsorption pour les phases à échelles au Ca.

Le diagramme 48 présente le pic H3 – qui correspond à la demi-distance entre plans cuivre – dont la position se situe dans l'intervalle 1,66 – 1,76 Å. Suivant la nature des composés, la situation est différente :

- pour les films riches en cuivre, la position du pic H3 est centrée de façon très précise autour de 1,71 Å. Cette distribution très peu dispersée pourrait être liée à la nature unidimensionnelle des composés « échelles ».
- les composés riches en strontium et stoechiométriques présentent une distribution plus large comme le montrent les courbes qui ne sont qu'un guide pour l'œil.

La valeur d3 = 1.71 Å joue le rôle d'un seuil de cristallisation.

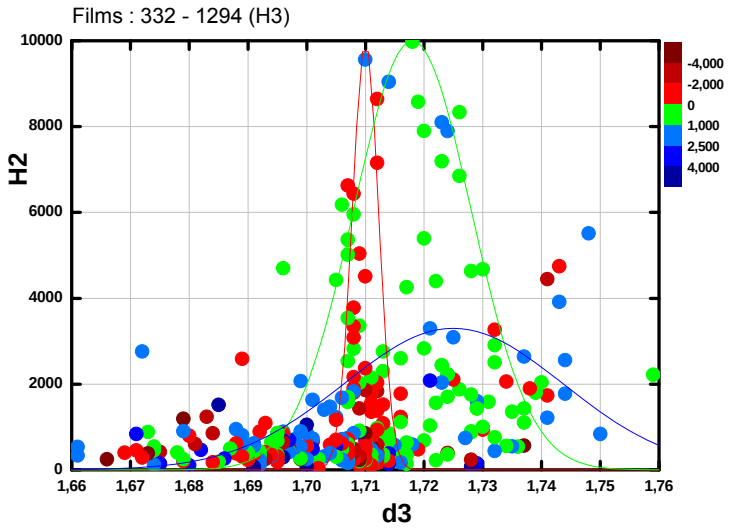
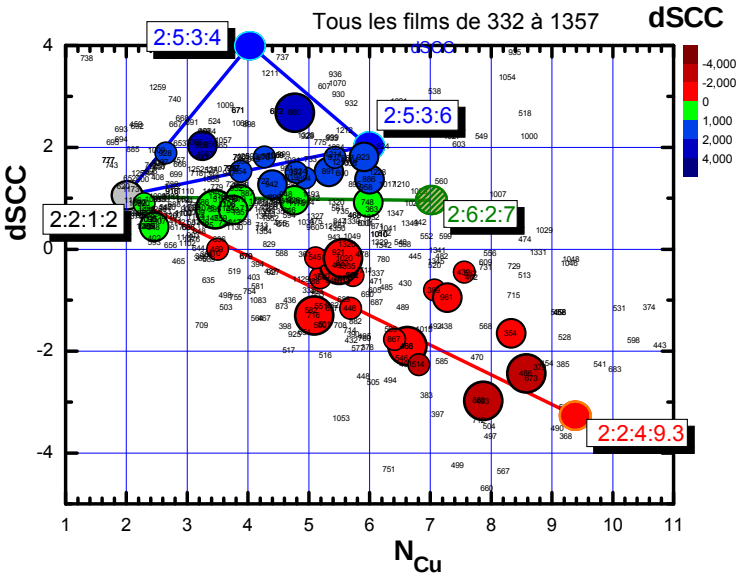


Fig 48 Corrélations entre l'intensité du pic H2 et position du pic H3. Taille des points est constante.

E. *Corrélation avec les propriétés de transport observées*

Les mesures de transport effectuées sur ces échantillons nanostructurés ont permis de mettre en évidence des propriétés remarquables pour des films appartenant à toutes les familles de composés mais surtout pour ceux riches en cuivre: certains des films mesurés ont présenté à la température ambiante des résistivités extrêmement faibles, voire non mesurables, par rapport aux valeurs normales des composés au Bi.



Dans le diagramme 49 sont représentés les films ayant présenté ces propriétés. La taille des points est principalement donnée par la conductivité à la température ambiante. On peut remarquer que plus de la moitié des films ayant des propriétés remarquables appartiennent à la famille des riches en cuivre. Comme les propriétés de transport ne font pas l'objet de ce travail, d'autres détails les concernant se trouvent dans la référence [21].

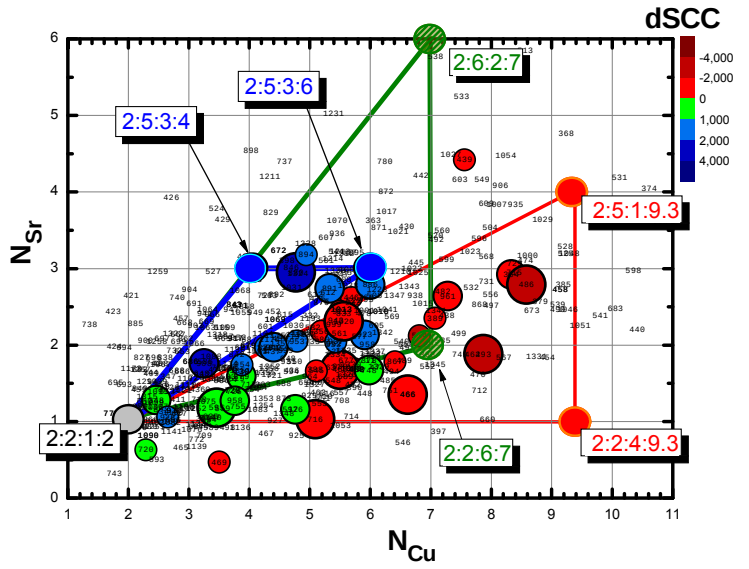
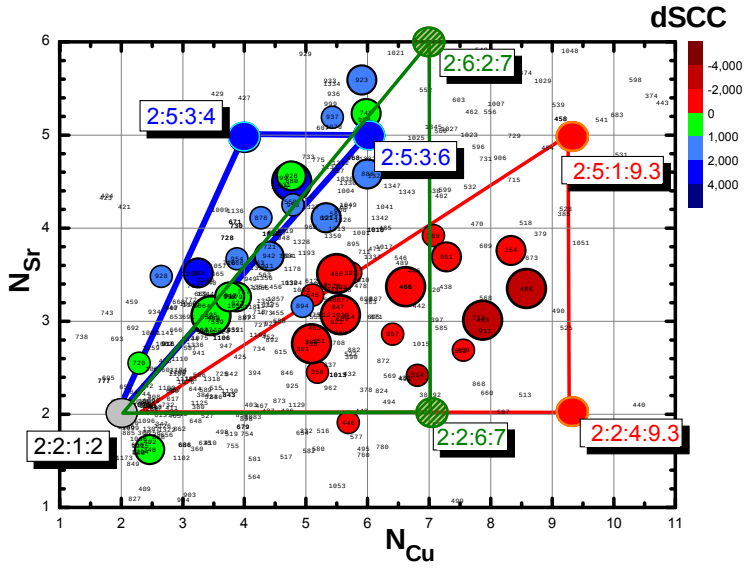


Fig. 49



Références

[1] J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck et al., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 931.

[2] J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom and J.S. Harris, *J. Crystal Growth* **111** (1991) 973

[3] J.Eckstein, I.Bozovic, K.E.von Dessonneck, D.G.Scholom, J.S.Harris, Jr., S.M.Baumann, *Appl. Phys. Lett*., **57**, 931(1990)

[4] M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, I. Bozovic et al., *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2806.

[5] I. Bozovic, J. N. Eckstein et G. F. Virshup, *Physica C* **235-240** (1994) 178.

[6] D.G.Schlom, A.F.Marshall, J.T.Sizemore, Z.J.Chen, J.N.Eckstein, I.Bozovic, K.E.Von Dessonneck, J.S.Harris, Jr., and J.C.Bravman, *J.Cryst. Growth*, **102**, (1990), 361

[7] J. N. Eckstein, I. Bozovic, M. E. Klausmeier-Brown et al., *MRS Bulletin* (août 1992) 27.

[8] T. G. Holesinger, D. J. Miller, L. S. Chumbley et al., *Physica C* **202** (1992) 109.

[9] R. Müller, T. Schweizer, P. Bohac et al., *Physica C* **203** (1992) 299.

[10] P. Majewski, H.-L. Su et B. Hettich, *Adv. Mater.* **4** (1992) 508.

[11] K. Knizek, E. Pollert, D. Sedmidubsky et al., *Physica C* **216** (1993) 211.

[12] J-B. Moussy, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (1999)

[13] X. Z. XU, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (1993)

[14] B.Eustache, F.C.Beuran, C.Deville Cavellin, C.Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.Z.Xu and M.Laguës. *J. of Alloys and Compounds* **251** (1997) 240-242,.

[15] C.Deville Cavellin, B.Eustache, C.J.Hatterer, J-P.Lauriat, X.Z.Xu, V.Mairet, F.C.Beuran and M.Lagües *Physica C* **282-287** (1997) 929-930.

[16] M.Lagües, J.Y.Laval, F.C.Beuran, C.Deville Cavellin, B.Eustache , J.B.Moussy, C.Partiot, and X.Z.Xu *Physica C* **282-287** (1997) 162-165.

[17] C.Partiot, M.Dorget, C.Deville Cavellin, F.Studer, X.Z.Xu, F.C.Beuran and M.Laguës *Physica C* **341-348** (2000) 475

[18] M.Dorget C.Partiot, C.Deville Cavellin, X.Z.Xu, F.Studer, P.Lagarde and M.Laguës *Physica C* **341-348** (2000) 477

[19] B. Eustache, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (1997)

[20] C. Partiot-Ebersolt, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (2000)

[21] M.Laguës, C.Partiot, V.Mairet, C.Hatterer, X.Z.Xu, C.Deville Cavellin, B.Eustache, F.C.Beuran and J.BMoussy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **324** (1997) 627-639.

[22] H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriquez, F. F. Owen, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen *Crystal Structures of the High-Tc Superconducting Copper-Oxides – Physica C, Elsevier Science* (1994)

[23] I. Bozovic, J. N. Eckstein, *Applied Surface Science* **114** (1997) 189-197

V. CRISTALLOGRAPHIE

et

MORPHOLOGIE de SURFACE

V.1	**RESULTATS des SIMULATIONS**	187
V.1.A	Modèles utilisés et résultats	187
V.1.B	Simulation comparées à la croissance de cuprates	189
V.2	**CORRELATIONS : RESULTATS EXPERIMENTAUX**	192
V.2.1	Introduction	192
V.2.1.A	RHEED	192
V.2.1.B	AFM	194
V.2.2	Résultats RHEED	195
V.2.2.A	Films "échelles" $(Sr,Ca)Cu_2O_3$	195
V.2.2.B	Films BiSrCaCuO	199
V.2.3	Corrélation RHEED – Composition – Morphologie de surface	204
V.2.3.A	Incidents de croisssance	204
V.2.3.B	Qualité du diagramme RHEED final	204
	Références	206

V.1 RESULTATS des SIMULATIONS

A. Modèles utilisés et résultats

Le modèle utilisé est présenté au chap. I.4.2.B, *le modèle à temps de séjour nul en deuxième couche*. Les énergies imposées aux liaisons des adatomes entre eux ou avec le substrat ont été gardées toujours les mêmes, seulement les flux ont été variés (fig. 2). Afin d'avoir une bonne statistique, plusieurs simulations ont été exécutés avec les mêmes conditions initiales.

Ce modèle simple démontre l'existence des deux premiers régimes de flux observés par la mise en évidence de l'existence d'un seuil du flux de valeur Φ_0 .
Pour des valeurs inférieures à Φ_0 la croissance n'a pas lieu. Un gaz 2D occupe la surface mais sa densité n'est pas suffisante pour permettre l'apparition des germes critiques et nourrir leur croissance.
Le *coefficient de collage* pour l'élément *k* : $Y_k = n_k / \Phi_k \cdot t_k$ (1)

Où n_k est la densité atomique superficielle retrouvée dans le film.

Pour les valeurs supérieures à Φ_0 on obtient les résultats suivants :

1. La densité des germes est proportionnelle à la racine carrée de (Φ/Φ_0) - (fig. 1).

2. Pour le même flux, le coefficient de collage différentiel et moyen Y augmente avec le taux d'occupation de la surface θ jusqu'à $\theta = 0.7 \div 0.8$, arrive à un maximum et diminue après.

3. Pour les mêmes taux d'occupation de la surface θ le coefficient de collage moyen Y est plus important pour des flux forts.

4. Entre le commencement du dépôt et le moment où la croissance démarre par l'apparition des premiers germes surcritiques il y a un délai qu'on va appeler *temps de germination*. Ce temps de germination a une valeur très importante pour $\Phi \approx \Phi_0$ - (fig. 1).

5. Plus le flux est fort, plus la coalescence a lieu tôt.

Les simulations permettent pour le modèle utilisé de calculer par ailleurs les coefficients de collage différentiels et globaux en fonction des taux d'occupation de la surface. Il permet également d'identifier des étapes importantes dans la croissance d'une couche comme l'autogermination, la croissance des amas et leur coalescence ou leur percolation ainsi que l'influence des différents paramètres sur ces étapes.

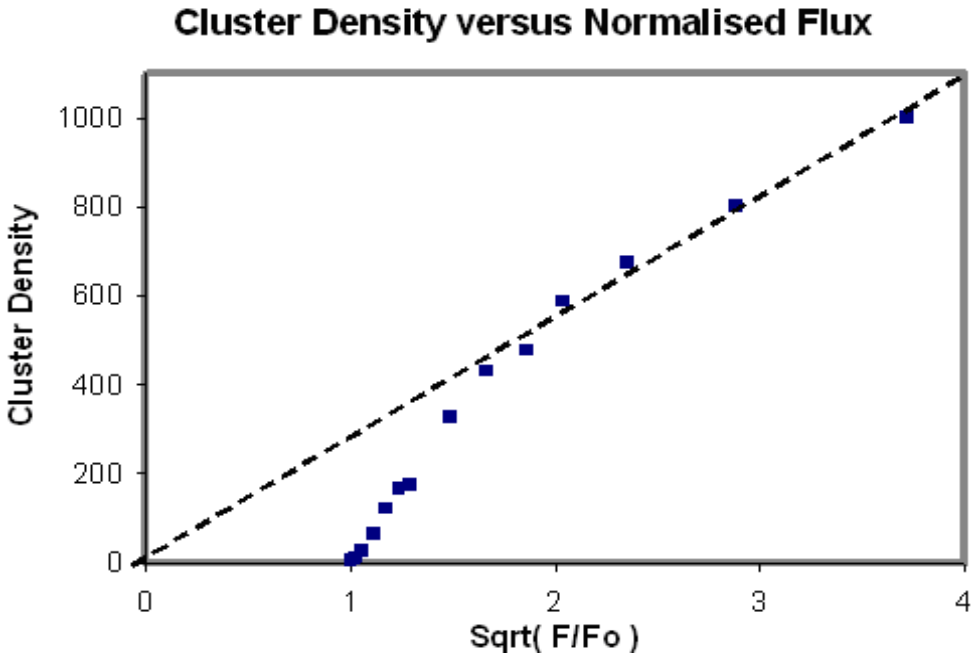


Fig. 1. La densité d'îlots en fonction du flux incident. La droite représente la courbe théorique.

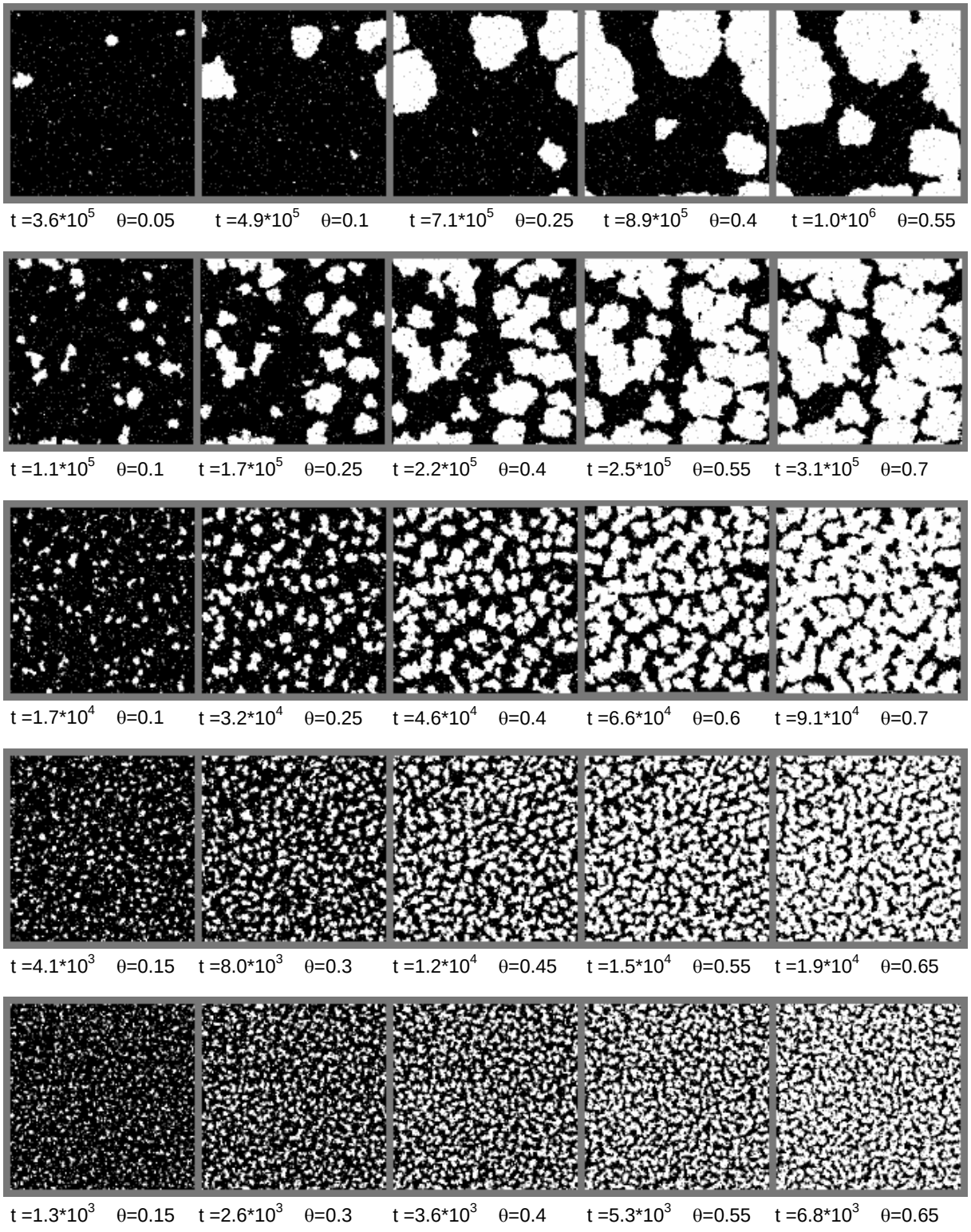


Fig. 2. Evolution de la croissance pour des flux différents. Les énergies de liaison atome - atome et atome - substrat sont les mêmes. Pour $\Phi < \Phi_0$ il n'y a pas de croissance. (θ = taux d'occupation). Le temps *t* est mesuré en cycles de simulation. On observe la création des *amas surcitiques* après le *temps de germination.* Des nouveaux amas surcritiques apparaissent ensuite durant toute la croissance. On peut observer également la coalescence des amas et le seuil de percolation qui est légèrement supérieur à θ = 0,5. On voit facilement l'influence du flux sur la taille et la densité d'amas.

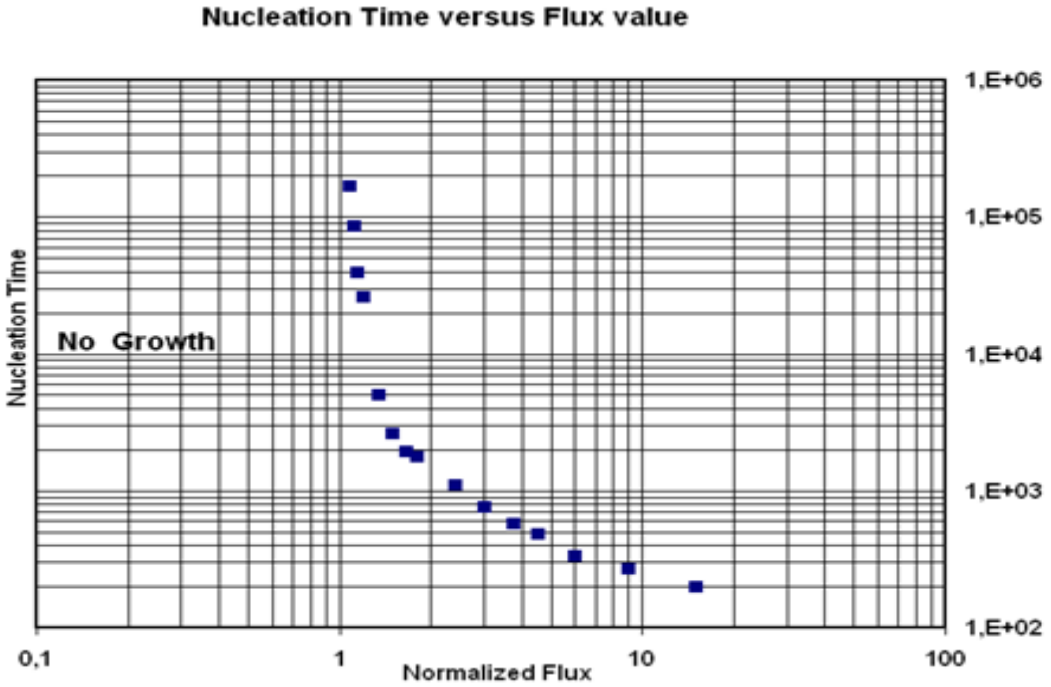


Fig. 3. Le temps de nucléation en fonction du flux incident normalisé. Le flux de référence est le flux limite Φ_0.

B. Simulations comparées à la croissance de cuprates

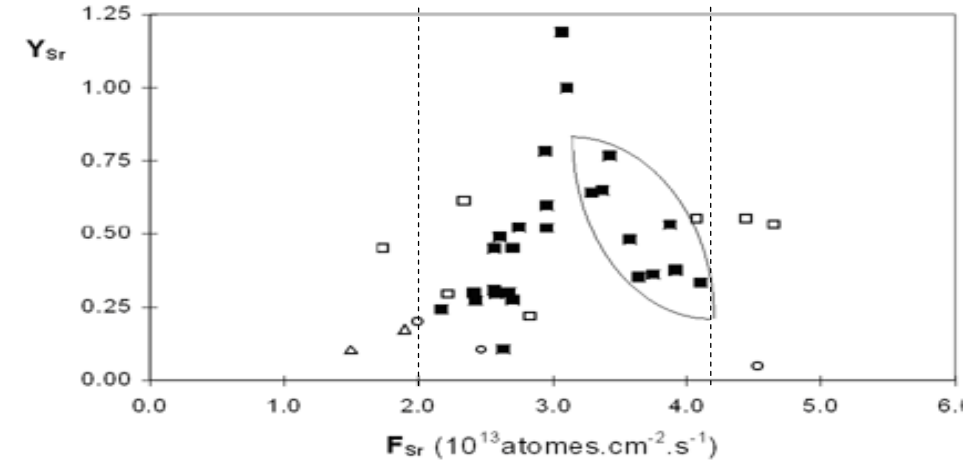
Nous avons mesuré l'efficacité de l'adsorption (ou coefficient de collage Y) durant la synthèse par MBE de cuprates des familles Bi2201 et (Sr,Ca)CuO_2. On observe que cette efficacité dépend fortement du flux incident.

Globalement, on peut distinguer trois gammes de valeurs des flux, pour Ca et Sr :
A - faible (Y=0). La croissance n'a pas lieu.
B - critique (0,1 < Y < 0,5). Films épitaxiés à plat, bien cristallisés et stoechiométriques.
C - fort (0,5 < Y < 1). La croissance devient tridimensionelle, ou le film est amorphe, ou la stoechiométrie obtenue n'est pas celle souhaitée.

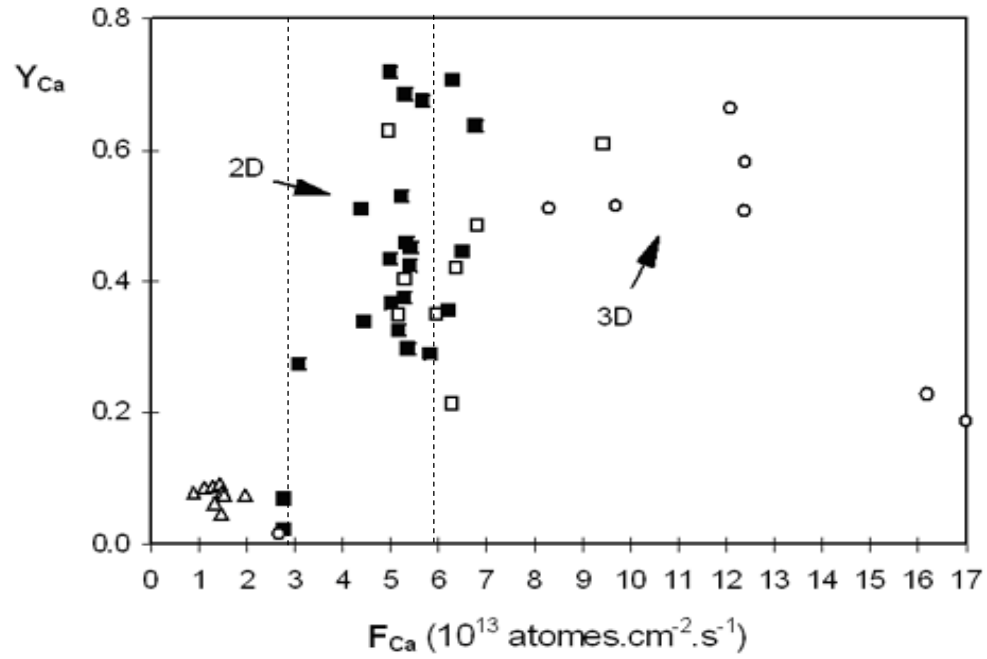
Les films de Sr_xCuO_2 les trois régimes trouvés sont représentés dans la fig. 4.a :
A . $\Phi < 2*10^{13}$. Y < 0.2.
B . $2*10^{13} < \Phi < 3*10^{13}$ où Y augmente rapidement et atteint un maximum à $3*10^{13}$.
C . $\Phi > 3*10^{13}$ où la croissance continue à être 2D et 0.2 < x < 0.6. La croissance devient 3D après $4.5*10^{13}$.

Les films de Ca_xCuO_2 les trois régimes sont présentés dans la fig. 4.b. :
A . $\Phi < 3*10^{13}$.
B . $3*10^{13} < \Phi < 6*10^{13}$
C . $\Phi > 6*10^{13}$ La croissance devient 3D.

Les films de Bi 2201 le coefficient de collage du Sr varie en fonction du flux incident Φ de Sr selon la courbe expérimentale présentée dans fig 1a. On y distingue les trois zones (fig. 4) :
A . $\Phi < 1.1* 10^{14}$. Les films obtenus sont très pauvres en Sr. Y < 0.01.
B . $1.1*10^{14} < \Phi < 2*10^{14}$ où le coefficient de collage a une dépendence linéaire
C . $\Phi > 2*10^{14}$ où le coefficient de collage décroît et la croissance du film devient 3D.



a)



b)

Fig. 4. Coefficient de collage du Sr en fonction du flux de Sr pour les composés Sr_xCuO_2. (a)
Coefficient de collage du Ca en fonction du flux de Ca pour les composés Ca_xCuO_2. (b)
■ échantillons bien cristallisé – croissance 2D. □ cristallisation moyenne – croissance 2D;
○ croissance 3D et phases secondaires Δ cristallisation mauvaise

Les trois zones communes à tous les composes présentés s'expliquent par des mécanismes de croissance communs.
Ainsi pour $\Phi_0 \leq \Phi < 1.5\ \Phi_0$ des îlots larges se développent en surface et leur densité est faible. Dans ce domaine le temps de nucléation contrôle la croissance.
Dans le domaine $\Phi > 2\Phi_0$ la croissance est contrôllée par la diffusion de surface.
Pour les simulations le changement de régime de croissance est également visible dans la fig. 1 et fig. 3 dans une zone proche du double du flux limite. Pour la troisième zone de flux (croissance 3D ou amorphe) il faut mettre en œuvre des modèles de simulations 3D (couches superposées).

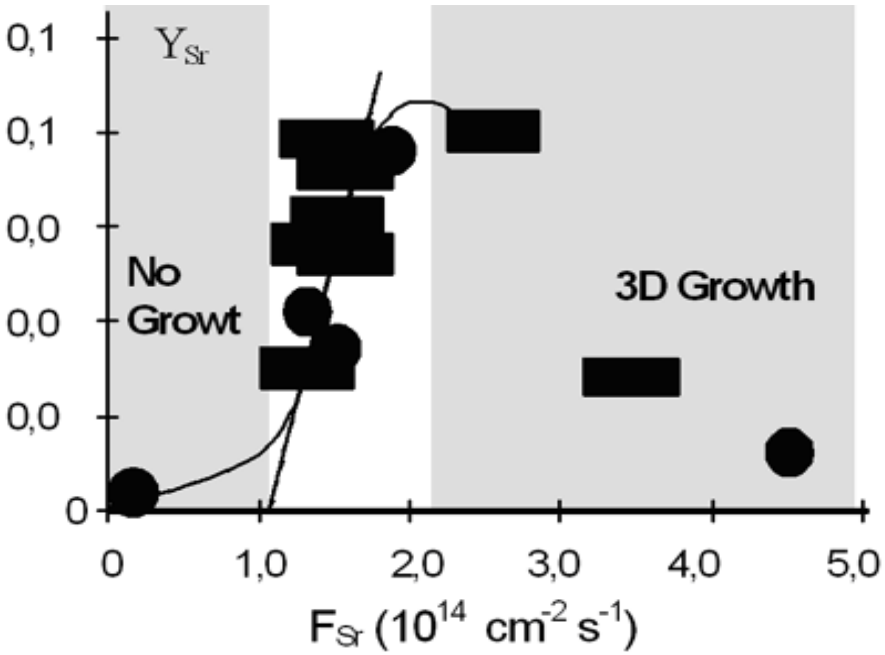


Fig. 5. Coefficient de collage du Sr en fonction du flux de Sr pour les composés Bi 2201 .

L'existence des trois régimes de croissance est également mise en évidence (fig. 5) pour des composés plus complexes comme la phase Bi – 2201 et non seulement pour les phases infinies au Ca ou au Sr.

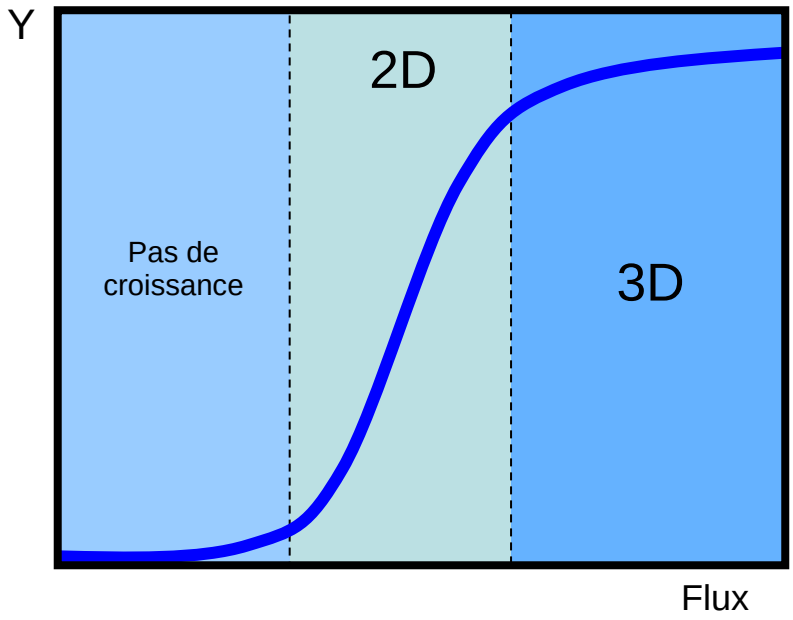


Fig. 6. Diagramme présentant les trois régimes de croissance. Ce diagramme exprime en résumé les résultats expérimentaux.

V.2 CORRELATIONS : RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.2.1 Introduction

A. RHEED

Le logiciel de pilotage de l'épitaxie de films permet l'enregistrement des données décrivant l'évolution de la croissance. Son utilisation a permis de construire des archives riches en données expérimentales sur l'évolution de la croissance de différents types de films.
La lecture de ces archives permet de faire des études statistiques pour chaque type de film et d'établir des corrélations entre les paramètres mesurables dans une figure finale de diffraction RHEED et différents paramètres liés directement à la croissance ou la composition et la structure finale du film ou la morphologie de surface.
Ce chapitre présente des exemples d'exploitation des résultats obtenus, notamment dans les corrélations entre mécanismes de croissance enregistrés par RHEED et la morphologie de surface observée par AFM. Une bonne partie des résultats obtenus va au-delà de simples exemples et sert de base pour des analyses de mécanismes de croissance et la structure des films de BiSrCaCuO nano-structurés. Les oscillations RHEED permettent également d'établir des corrélations entre l'évolution du film et son état final.

La fiabilité des données stockées dépend de l'utilisation correcte du RHEED. Pendant la croissance il faut s'assurer périodiquement que l'incidence est optimale et que l'évolution suivie provient du même endroit de l'échantillon. Des perturbations peuvent modifier l'intensité, la position voire l'aspect de la figure de diffraction. Si cette perturbation est prévisible –liée par exemple à l'ouverture du cache de cuivre qui déclenche des instabilités du diagramme- il est possible d'éviter la sauvegarde d'images, de profils ou d'intensités durant ces perturbations. En effet, le diagramme est perturbé pendant le dépôt du cuivre - l'image devenant diffuse et décalée lorsque l'alimentation du canon à électrons n'est pas suffisamment bien stabilisée. Les lignes de diffraction sont élargies et aplaties et le contraste et la résolution sont ainsi affectés.

Deux systèmes ***Temescal*** d'évaporation de Cu par bombardement électronique ont été successivement utilisés sur la machine MBE ayant tous les deux le même canon et avec une alimentation ***CV8*** pour les échantillons antérieurs à 1200 et ***CV6S*** pour les suivants. La CV8 perturbait fortement le faisceau d'électrons du RHEED, ce qui fait que les images de diffraction prises durant son utilisation sont de qualité plus faibles que les images prises depuis qu'on utilise la CV6S. Les perturbations engendrées par l'alimentation CV6S sont pratiquement négligeables.

En conséquence :

a. les images de diffraction des films dont le numéro est inférieur à 1200 présentent des lignes plus larges et moins intenses que celles des films suivants. Cela affecte également la séparation des deux branches des lignes de modulation. Pour cette raison, dans les graphiques ci-dessous deux familles sont distinguées : en rouge les échantillons antérieurs à 1200 et en bleu les suivants.
b. les enregistrements des oscillations RHEED pour la famille < 1200 ont été faits en excluant les délais durant lesquels le cache du cuivre est ouvert. Cette exclusion concerne également les images de diffraction.

Le RHEED sera utilisé de deux façons pour établir des corrélations :

- directement comme variable d'un graphique
- indirectement comme paramètre de tri des échantillons utilisés dans un graphique.

Quantités mesurables

Les quantités mesurables dans un diagramme RHEED sont essentiellement des distances entre des points importants et la distribution d'intensité de certaines zones.

Les mesures des distances sont destinées à identifier des phases utilisant des lignes ou des points lumineux, voire des dimensions d'objets se trouvant en surface mesurant la taille de taches lumineuses. Des calibrages sont nécessaires pour passer de l'espace réciproque (l'image RHEED) à l'espace direct.

Les mesures de distribution d'intensité lumineuse (comme la hauteur et largeur des pics) permettent d'apprécier la cristallinité du film ou des ordres de grandeur des longueurs de cohérence.

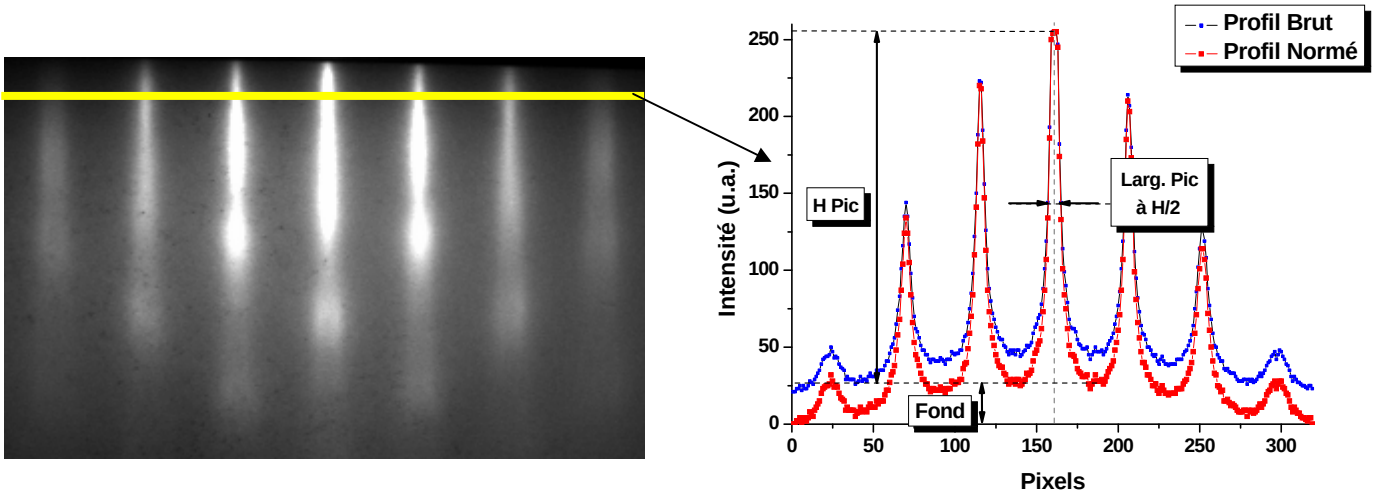


Fig. 7 Profil d'intensité RHEED enregistré à partir du diagramme affiché et utilisant le logiciel de lecture des données obtenues pendant la croissance. La coupe d'intensité a été positionnée pour la mesure de l'intensité de la ligne de diffraction centrale. A droite le graphique de cette coupe et les éléments utilisés pour la mesure : le fond qui sert de ligne de base, la hauteur ***H*** du pic mesurée et la largeur ***w*** à demi-hauteure. Deux courbes sont présentées : l'intensité brute et celle normalisée otenue soustrayant le minimum d'intensité du profil brut et redistribuant les valeurs entre 0 et 255.

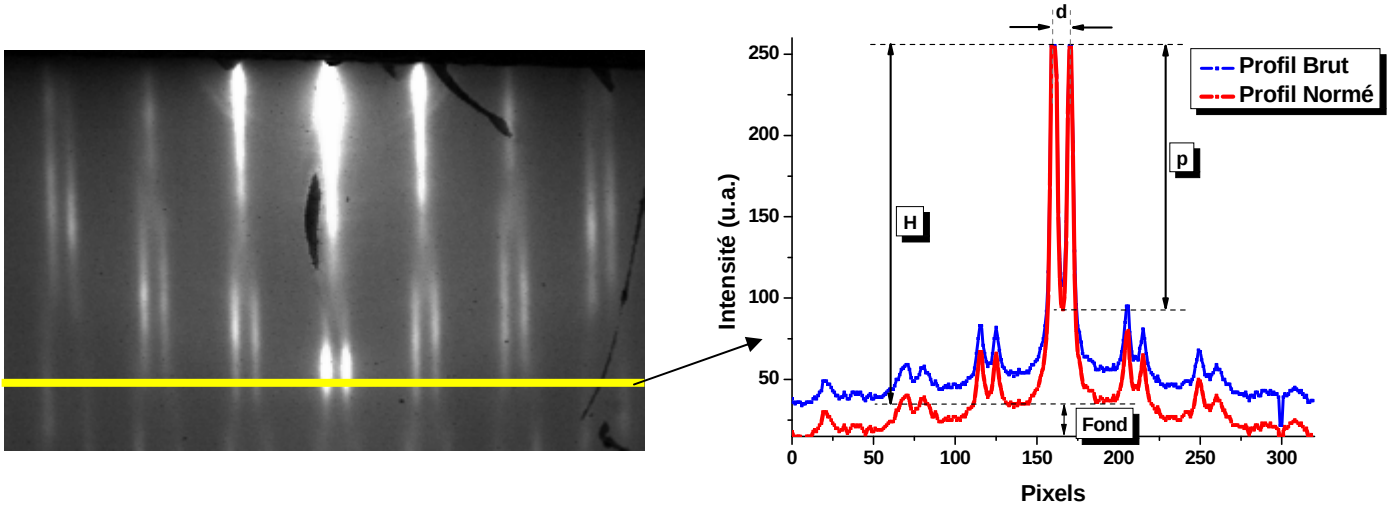


Fig. 8 Profil d'intensité RHEED enregistré à partir du diagramme affiché. La coupe d'intensité a été positionnée pour la mesure de l'intensité des lignes de modulation centrales. A droite le graphique de cette coupe et les éléments utilisés pour la mesure : le fond qui sert de ligne de base, la hauteur ***H*** du doublet mesuré, la profondeur ***p*** du creux qui sépare les deux lignes (pics) et la distance ***d*** entre elles.

B. AFM

La morphologie des surfaces des films obtenus a été analysée par la microscopie à force atomique. Pour chaque échantillon les analyses ont été effectuées le plus près possible de la zone explorée par le faisceau d'électron du canon RHEED, qui est située approximativement au centre de la surface. Pour certains films l'analyse a été étendue à des zones situées à d'autres endroits afin de pouvoir estimer l'homogénéité de cette morphologie. Pour chaque zone de mesure les tailles des champs explorés ont été choisies suivant une échelle logarithmique : 2 – 5 – 10 – 20 μm. Les vitesses de balayage ont été diminuées pour obtenir la meilleure résolution possible.

Quantités mesurables

Un logiciel a été réalisé pour mieux exploiter les images AFM obtenues. Cette application permet de faire des corrections de certaines imperfections (bruit, sauts des lignes de scan, etc.) et de mesurer quelques paramètres habituels dans l'analyse de la morphologie des surfaces comme la rugosité totale et locale absolue et relative, le volume total des aspérités et leur taux d'occupation de la surface. Le calcul de la *rugosité absolue* se fait utilisant :

$$w_{abs}^{RMS} = \left(\frac{1}{L_x \times L_y} \sum_{i=1}^{L_x \times L_y} \left(z_i - \tilde{z} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Si e_{film} est l'épaisseur du film, la *rugosité relative* est : $w_{rel}^{RMS} = w_{abs}^{RMS} / e_{film}$

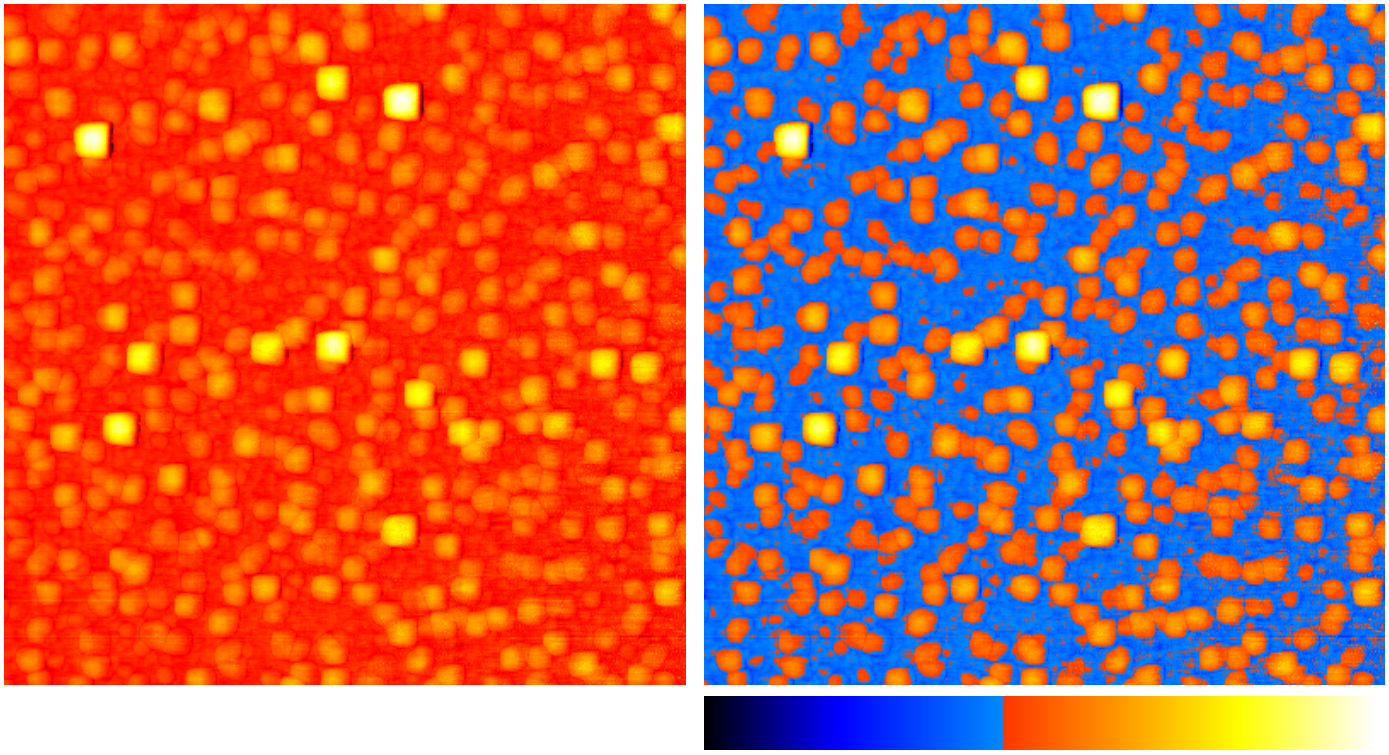


Fig. 9 Modalité de calcul du volume occupé par les aspérités : à gauche l'image initiale, à droite le niveau de référence par rapport auquel sont prises en compte les hauteurs positives. Ce niveau est réglable manuellement et marqué comme la frontière entre deux palettes de couleurs différentes (nuances de bleu-cyan / rouge-jaune) comme dans l'image située en bas.

Le volume des aspérités est calculé par l'intégration de tous les points de l'image qui se trouve au-dessus du niveau de référence. Ce volume est exprimé en valeur absolue ou en valeur relative par rapport au volume total de la couche déposée. Une autre façon d'exprimer ce volume est "l'épaisseur équivalente" calculée pour une répartition uniforme du volume des aspérités sur la surface analysée.
Le taux d'occupation de la surface par les aspérités est calculé faisant la somme des superficies des bases des aspérité mesurées au même niveau de référence. Cette somme est divisée par la superficie totale explorée.

V.2.2 Résultats RHEED

A. Films échelles (Sr,Ca)Cu_2O_3

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec Betty Eustache, Claire Partiot (voir [1] et [2]). La synthèse commence par le dépôt d'une couche "tampon" de six à huit cellules Sr-Cu comme pour les composés de phase infinie. Dans le cas de la phase infinie, cette couche tampon permet d'atténuer les effets de contrainte dus au désaccord de maille (plus faible pour des phases au strontium que pour des phases au calcium) entre le film et le substrat.
Dans le cas des échelles il s'agit d'amorcer la croissance d'une phase particulière. Les couches suivantes conserveront l'organisation de ce premier niveau - *couche d'amorçage*.
Le dépôt commence par le dépôt d'une couche de Sr jusqu'au moment où est atteint le sommet d'oscillation de la tache spéculaire. On enchaîne de la même façon avec le cuivre. Après la deuxième séquence Sr/Cu, les raies du spectre RHEED du substrat MgO disparaissent, signe d'un désordre de surface important. On a constaté qu'en augmentant la température à 590°C, et après une pause de 20 à 30 minutes, un diagramme RHEED réapparaît. Cette température est ensuite maintenue jusqu'à la fin de la synthèse. La fig. 10 montre l'évolution du diagramme RHEED des premières couches déposées.

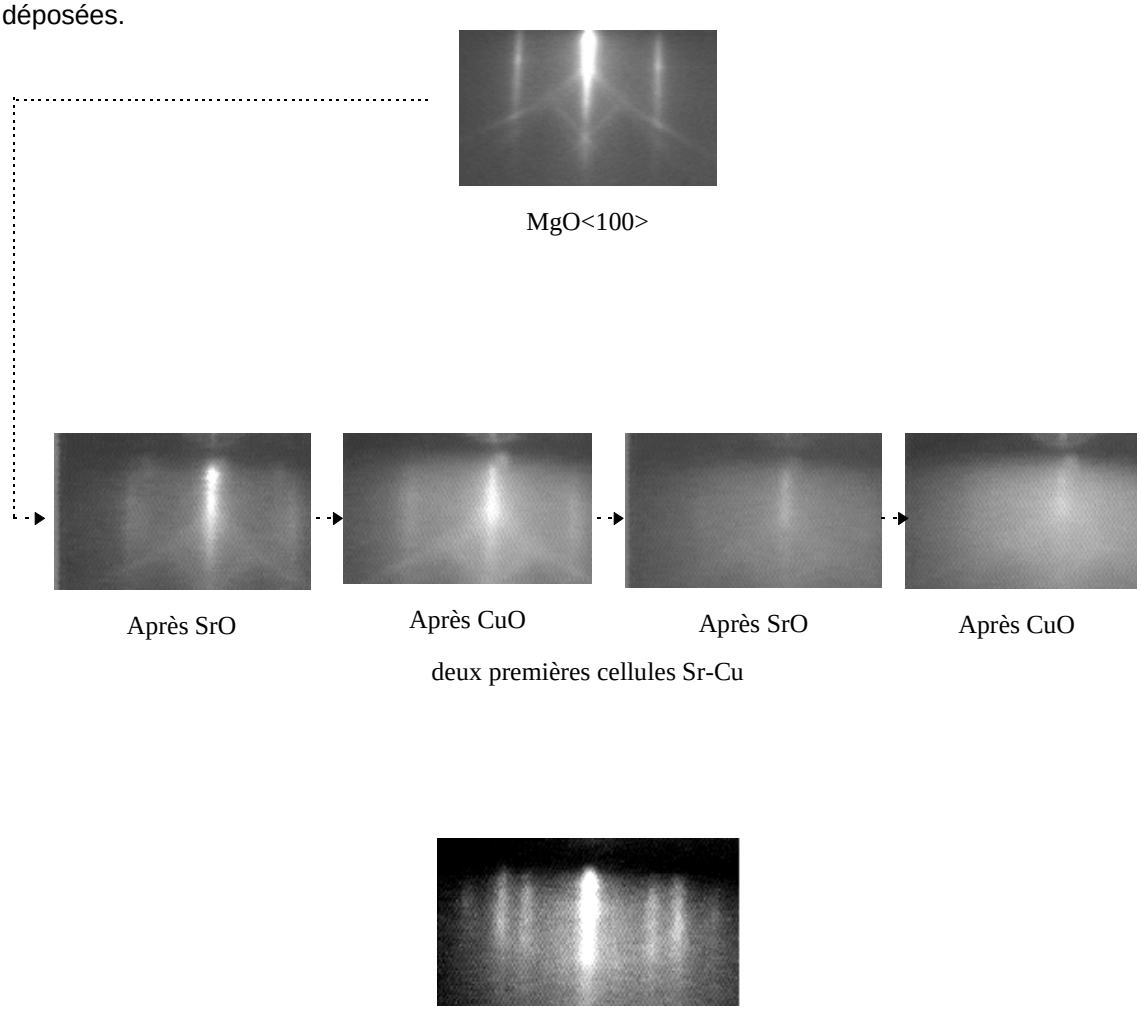


Fig. 10 Evolution du diagramme RHEED au début du dépôt

La pause permet la cristallisation en une structure particulière qui sert de base pour le reste du film. Après la pause, on remarque de nouvelles raies sur le diagramme RHEED dont les positions ne coïncident plus avec celles du substrat. Ce diagramme (fig. 11.b et d) est caractéristique de ces composés riches en cuivre et n'a jamais été observée pour d'autres phases. Le "basculement" de la phase infinie à la phase riche en cuivre peut intervenir entre la 3ème et la 10ème cellule.

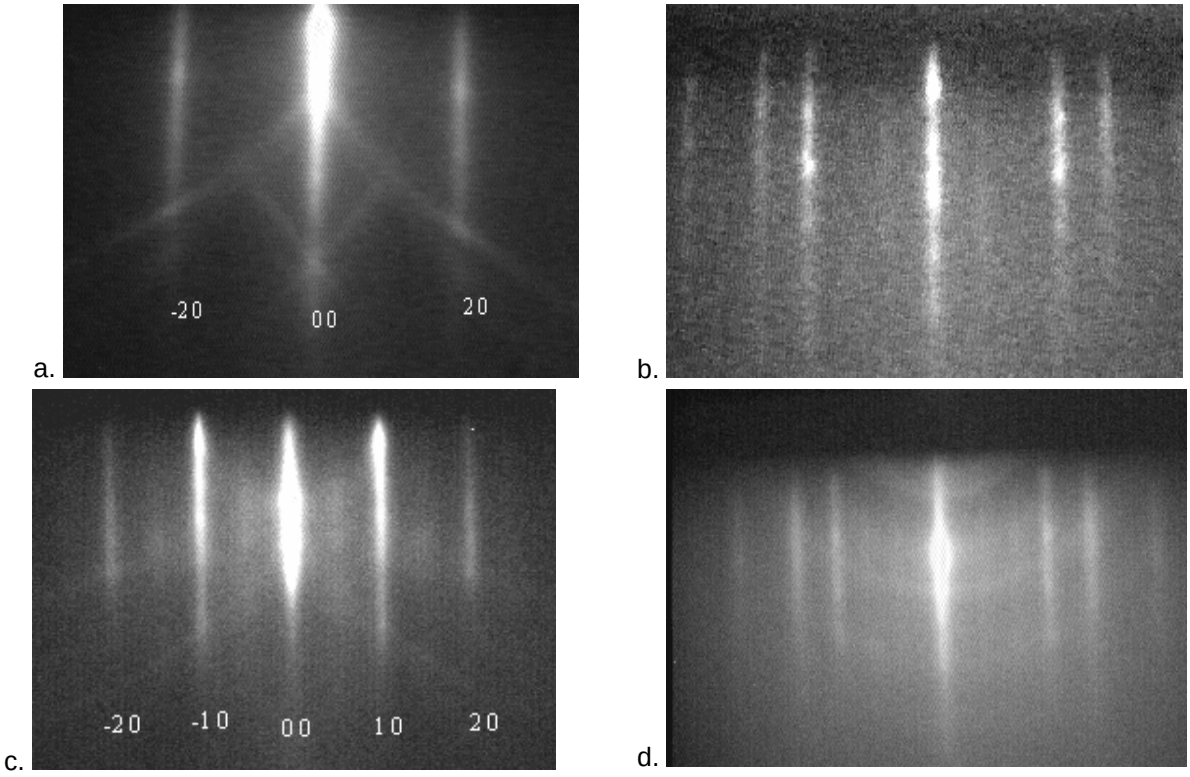


Fig. 11 RHEED : MgO a) avant dépôt, b) après dépôt. STO c) avant dépôt, d) après dépôt.
Le RHEED en fin de dépôt sur $SrTiO_3$ est le même que celui obtenu sur MgO. Les raies apparaissent plus fines signe d'une rugosité de surface très faible.

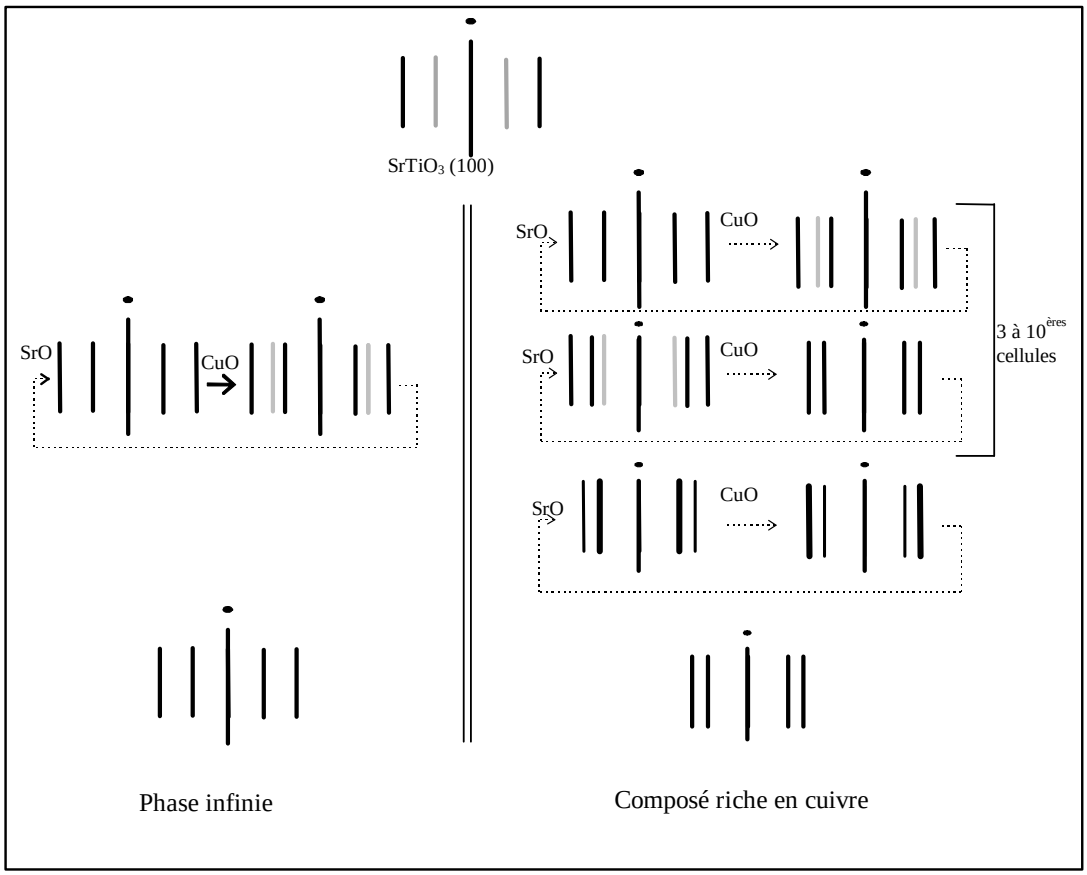


Fig. 12 Schéma de l'évolution du diagramme RHEED des premières cellules déposées sur $SrTiO_3$

La croissance sur $SrTiO_3$ est plus délicate que sur MgO. Les conditions de dépôt sont les mêmes que celles utilisées sur MgO. Mais ces conditions sont aussi favorables à la croissance des composés de la famille de la phase infinie. Il y a compétition entre la croissance de ces deux phases.
Ce phénomène de double croissance n'a pas été observé sur MgO probablement parce que la phase infinie croît difficilement sur ce substrat. Le désaccord de maille (7%) entre MgO (structure cubique a = 4.212Å) et la phase infinie $SrCuO_2$ (structure quadratique a = 3.926 Å, c = 3.432Å) est trop grand pour que ce composé puisse croître sur ce substrat. Sur $SrTiO_3$ (a = 3.905Å), le désaccord de maille n'est que de 1.2%.
Pour cette raison la couche tampon sur $SrTiO_3$ est différente de celle sur MgO. Les deux phases (phase infinie et phase « riche en cuivre ») coexistent pendant les premières cellules. Puis, soit il y a un basculement vers l'une des phases soit les deux phases continuent à croître ensemble.

Après la couche tampon la suite du dépôt s'effectue de la même manière sur les deux types de substrats. Des oscillations particulières des raies du diagramme RHEED sont observables suivant l'élément déposé durant toute la croissance.
Nous avons représenté sur la fig. 13 les coupes d'intensité pour le film $Sr_{0.23}Ca_{0.21}CuO_z$ déposé sur $SrTiO_3$ après chaque élément (séquence Ca – Cu – Sr – Cu).

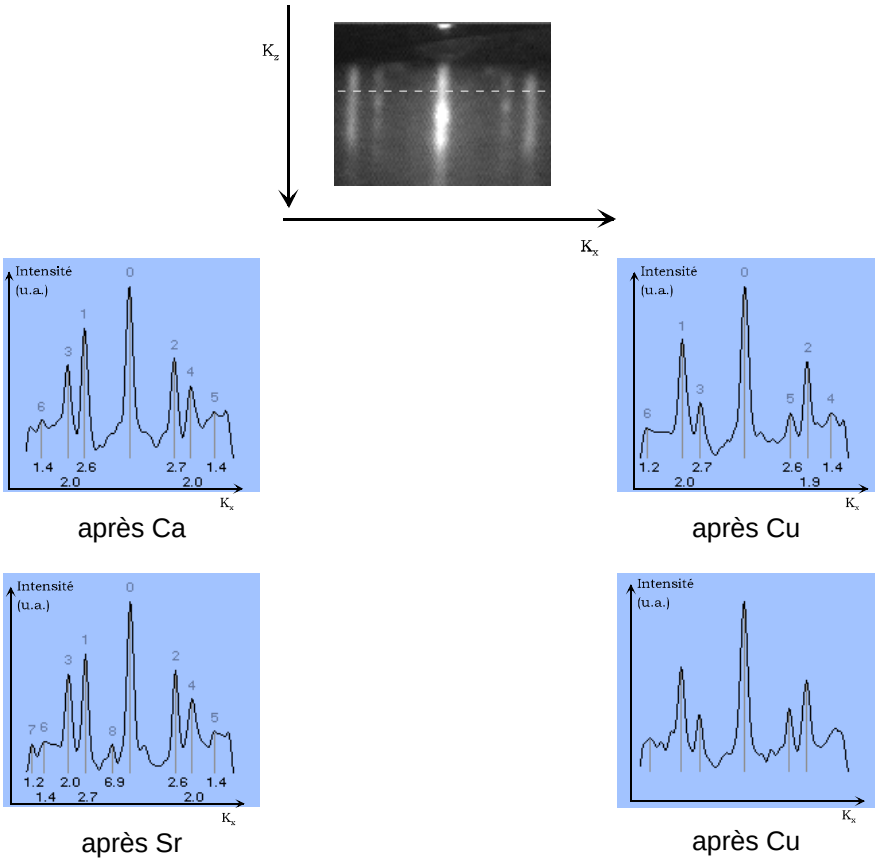


Fig. 13 Variations des intensités RHEED des raies au cours du dépôt pour le film $Sr_{0.23}Ca_{0.21}CuO_z$.

On constate d'abord que la première raie après la raie (001) n'est plus à 3.9 Å mais à 2.7 Å ce qui montre que la nouvelle maille est différente de celle du substrat.
Puis, on remarque qu'après le dépôt du Sr (ou Ca) l'intensité de la seconde raie est supérieure à celle de la troisième raie. Et après le dépôt de Cu, c'est la troisième raie qui est plus intense que la seconde. On retrouve cet effet de basculement d'intensité sur la fig. 14 : cela apparaît comme des modulations au cours du temps, coïncidant avec les ouvertures des caches. Les périodes d'ouvertures de caches sont représentées sur le coté droit des images de la fig. 14.a et b. Les lettres B S K Q correspondent respectivement au Bi, Sr, Ca et Cu.
Sur la fig. 14, on suit deux coupes à deux endroits différents du diagramme: la coupe 1 sur un creux d'intensité de la deuxième raie et la coupe 2 sur maximum. L'effet est identique dans les deux cas, bien que plus marqué sur la coupe 2.

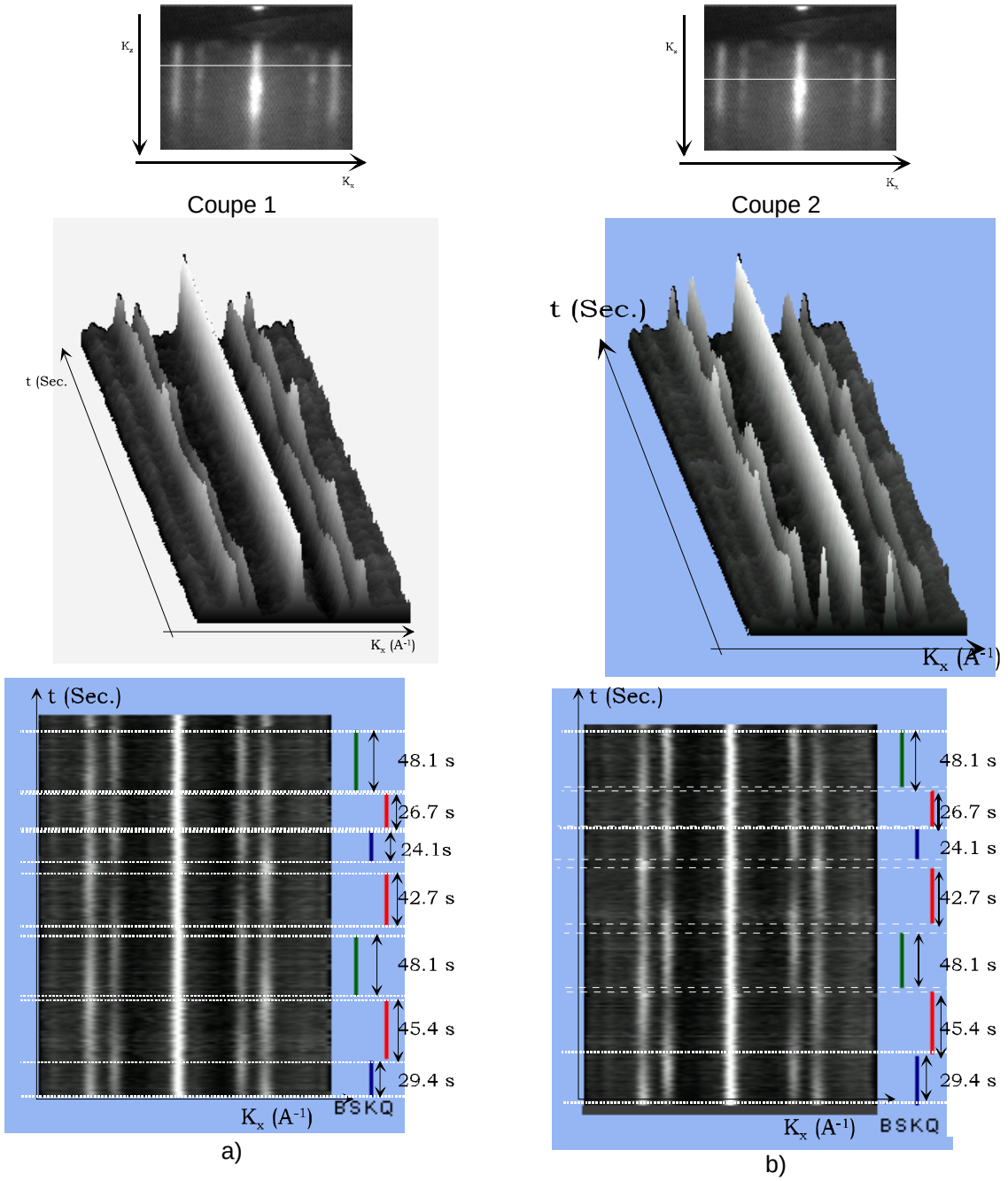


Fig. 14 Evolution de deux coupes du diagramme RHEED en fonction du temps pour le film $Sr_{0.23}Ca_{0.21}CuO_z$ (représentation 3D et 2D)

Sr et Ca ont le même effet sur les intensités, qui est différent de celui du Cu. Nous avons utilisé ces oscillations, le basculement entre les deux raies, comme guide pour la croissance.
Une fois ce type de croissance bien installé (couche tampon), on continue en mode manuel jusqu'à ce que les temps de chaque élément soient stabilisés, et on utilise alors le mode automatique.

. B. Films BiSrCaCuO

1. Identification d'autres phases parasites en croissance tridimensionnelle

a. b.

c. d.

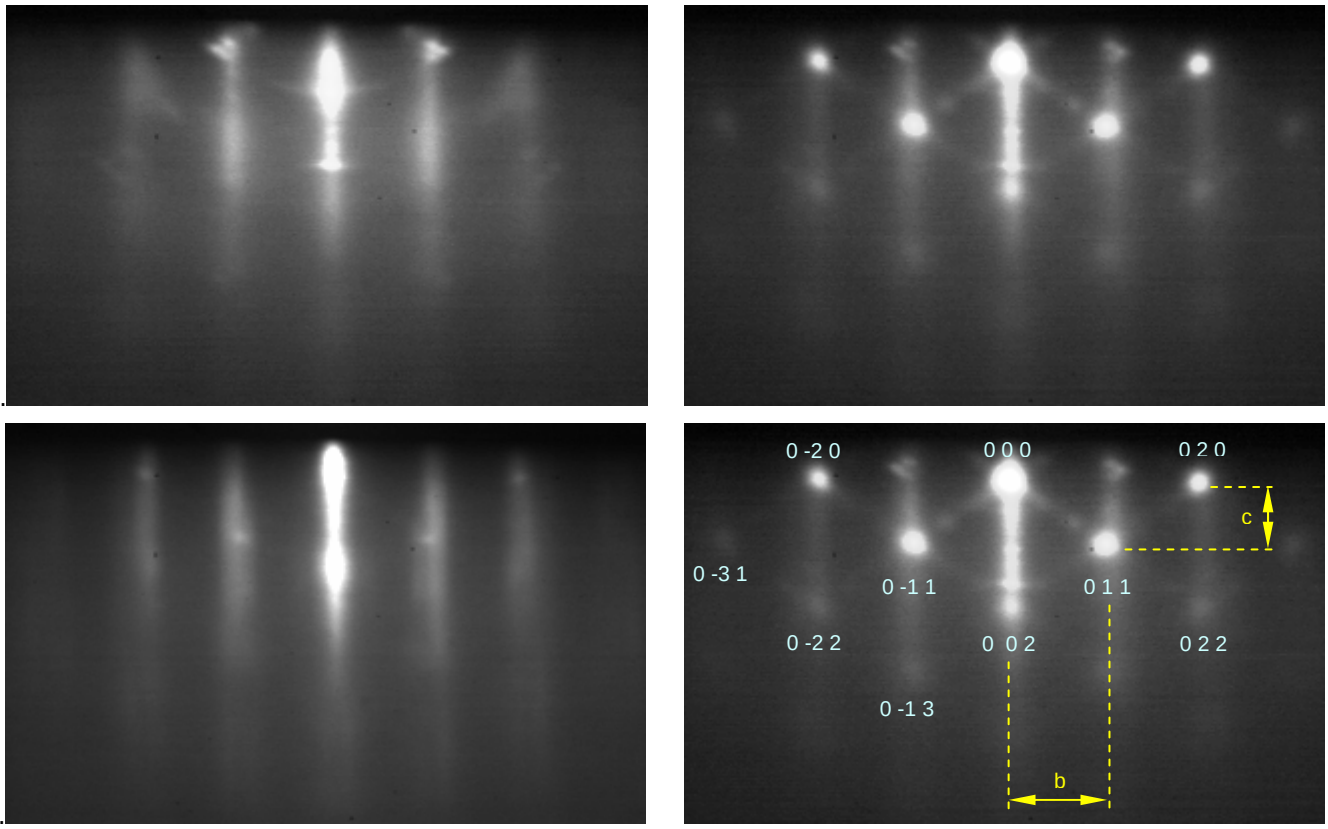


Fig. 15 Evolution de la figure de diffraction durant le dépôt de la couche tampon du film 1088.

Image enregistrée durant la séquence de la première couche moléculaire Sr-Cu-Sr-Bi complète, avant le dépôt du Bi. Le RHEED présente des points et des taches associés à la rugosité de la surface apparue durant le dépôt du Sr et du Cu.
Evolution de la figure de diffraction après le dépôt du Bi qui complète la couche moléculaire de 2201. Des taches lumineuses organisées en réseau sont superposées aux lignes de diffraction. On remarque l'absence des lignes de modulation associées au double plan di BiO.
Effacement des taches lumineuses après deux couches moléculaires de 2201.
Indexation des taches et mesure des distances. L'axe X est la direction du faisceau perpendiculaire à l'écran RHEED. Le calibrage de la mesure des distances a été effectué sur la figure de diffraction du substrat de STO.

L'évolution du RHEED démontre l'apparition d'aspérités à la surface du film pendant le dépôt du Bi. A ce stade de la croissance le dépôt du Bi devrait mener à la formation du plan de $(BiO)_2$ dont la présence est signalée dans la figure de diffraction par l'apparition des lignes de modulation caractéristiques. Dans le cas du dépôt analysé les lignes de modulation ne sont pas présentes à la fin du dépôt du Bi mais des taches lumineuses apparaissent dues à la diffraction par transmission. Leur présence prouve l'existence à la surface du film d'amas ayant une structure cristalline.
Les constantes cristallines mesurées dans cette orientation à partir et leur positionnement en réseau sont ***b*** = 3,85 – 4,07 Å et ***c*** = 5,98 – 6.38 Å (les fourchettes de valeurs ont l'origine dans l'incertitude due à la pixélisation de l'image).
Les dimensions des taches indiquent des dimensions moyennes des amas de l'ordre de 10 - 20 Å.
Des mesures utilisant d'autres azimuts n'ont pas été effectuées mais en supposant que ***a*** = ***b*** il est possible d'identifier la phase correspondante présentée dans la fig. 15.b.
Dans le tableau de l'annexe B la seule phase qui correspond au niveau de la composition chimique, des constantes et de la symétrie démontrée par la figure de diffraction est :

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 O3	3,878	3,878	6,303		120,000		Hexagonal		P3m1

2. Oscillations RHEED

Les mesures d'intensité sont affectées par des variations dues à des perturbations et non à l'évolution de la surface du film pendant la croissance. Une modalité d'éliminer ces perturbations est de ne pas utiliser les valeurs absolues mais des valeurs relatives - $I_{zone\,N} \,/\, I_{zone\,0}$ où la zone 0 est destinée aux mesures de fond et les autres zones aux mesures des intensités qui nous intéressent. Ces rapports sont moins sensibles aux perturbations (fig. 16).

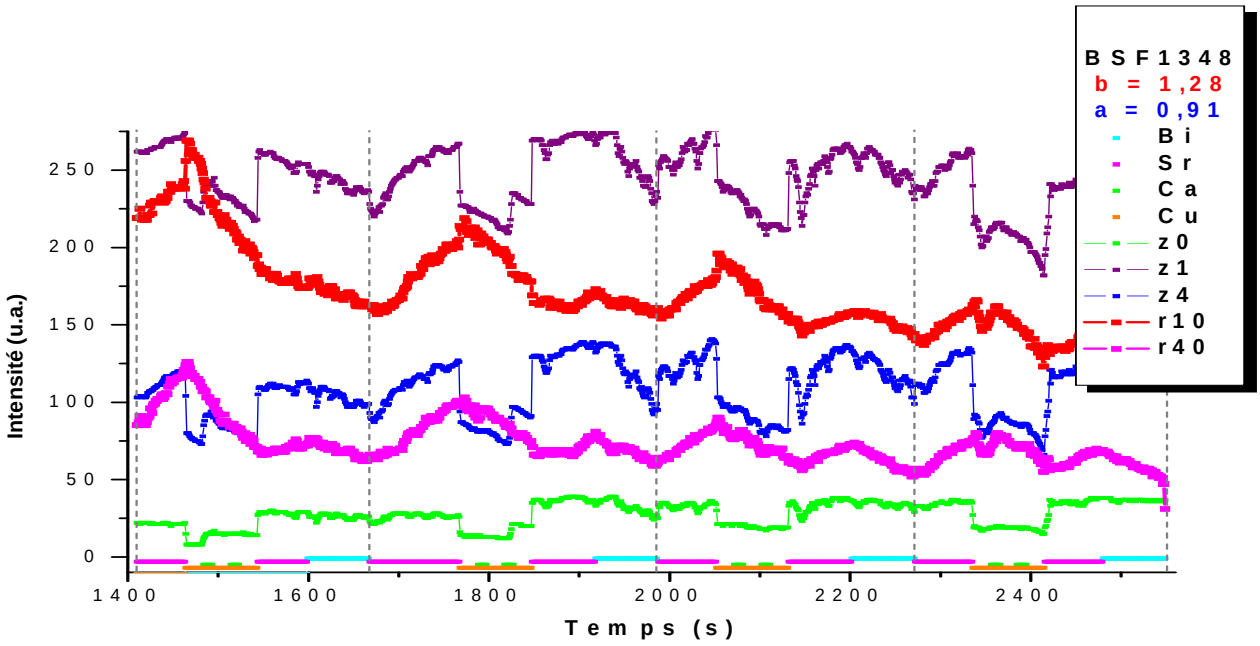


Fig. 16 Oscillations RHEED : comparaison entre les valeurs absolues et celles relatives. Les valeurs absolues (zones 0, 1 et 4) subissent des sauts brusques au moment de l'ouverture du cache du Cu. Les sauts n'apparaissent plus dans les rapports (les courbes ayant le trait épais).

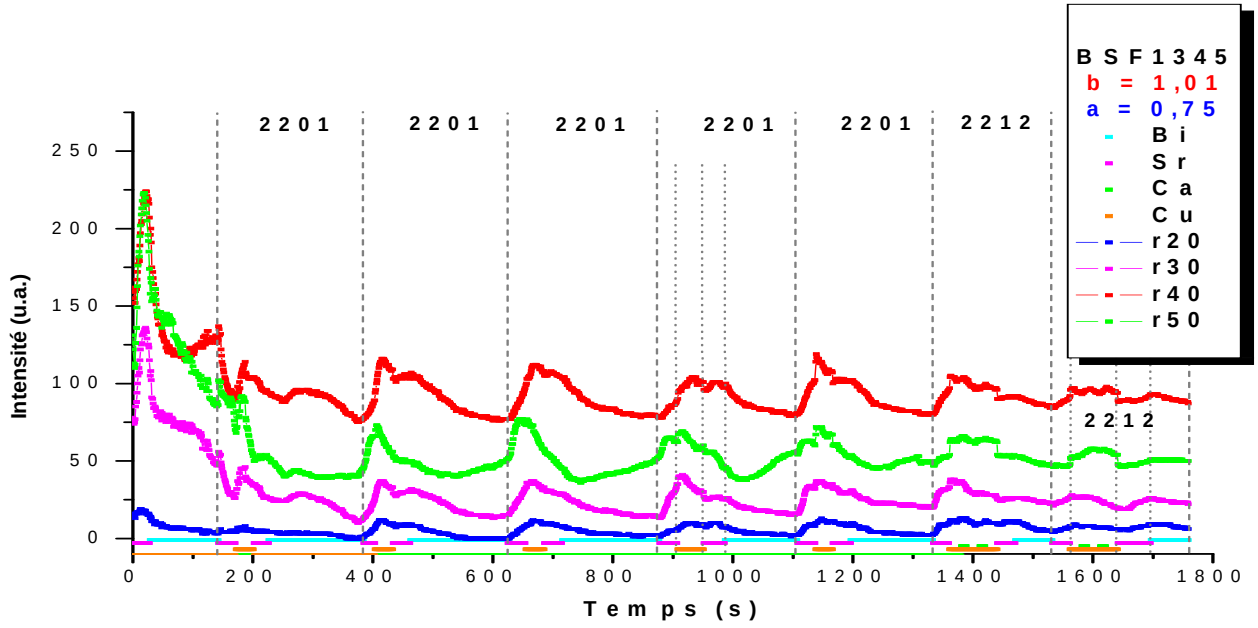


Fig. 17 Oscillations RHEED durant le dépôt manuel. Le graphique couvre le dépôt de la couche tampon et les 2 premières séquences du film. L'allure des variations d'intensité ne change pas durant les séquences du *buffer* et du film. L'ajout de Ca pour le film ne modifie pas sensiblement l'allure des variations d'intensité.

L'analyse des oscillations RHEED montre une grande diversité de cas. Il est difficile de corréler les oscillations observées à des compositions ou des structures spécifiques (voir l'annexe D). Une cause instrumentale de cette diversité de comportement est la sensibilité élevée des oscillations RHEED aux conditions géométriques de diffraction. Un écart de quelques minutes de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons par rapport à une incidence donnée peut modifier radicalement la valeur de l'amplitude et le signe de la phase des oscillations. Le manipulateur d'échantillons ne permet pas une reproductibilité suffisante de la position en rotation.
Les intensités observées dépendent fortement des zones de lecture choisies : ces zones sont placées généralement sur les lignes de diffraction. Les figures suivantes montrent trois cas fréquents d'oscillations.

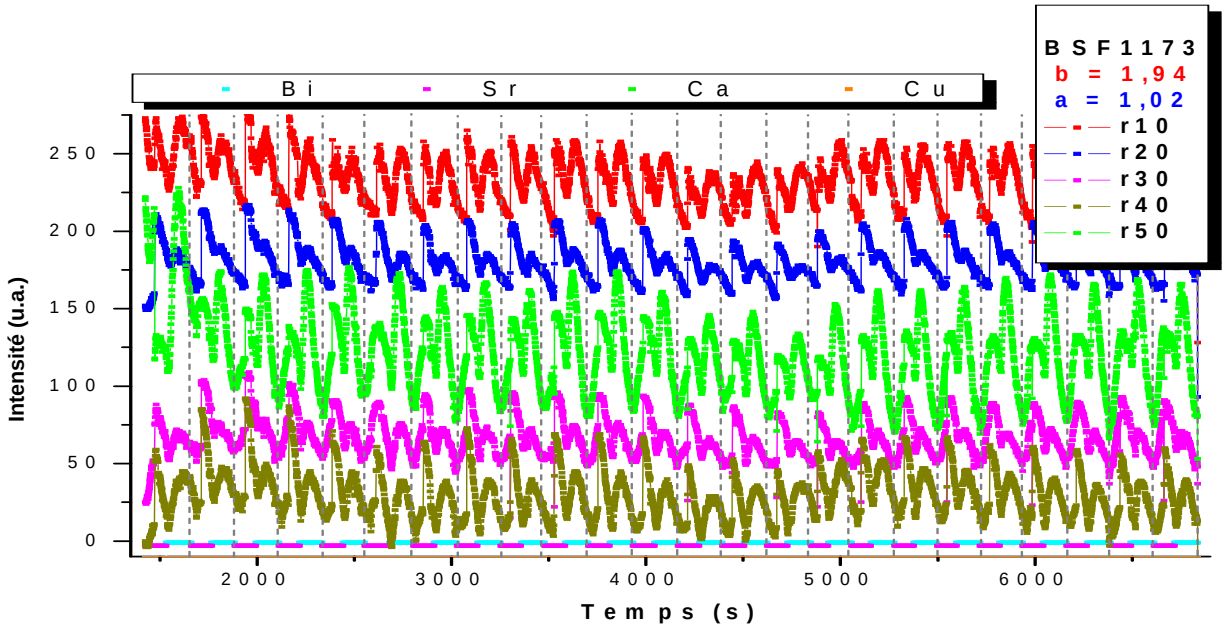


Fig. 18 Exemple d'oscillations RHEED reproductibles durant tout le dépôt du film. L'allure et l'amplitude des oscillations sont conservées jusqu'à la fin, et les valeurs moyennes des intensités restent inchangées.

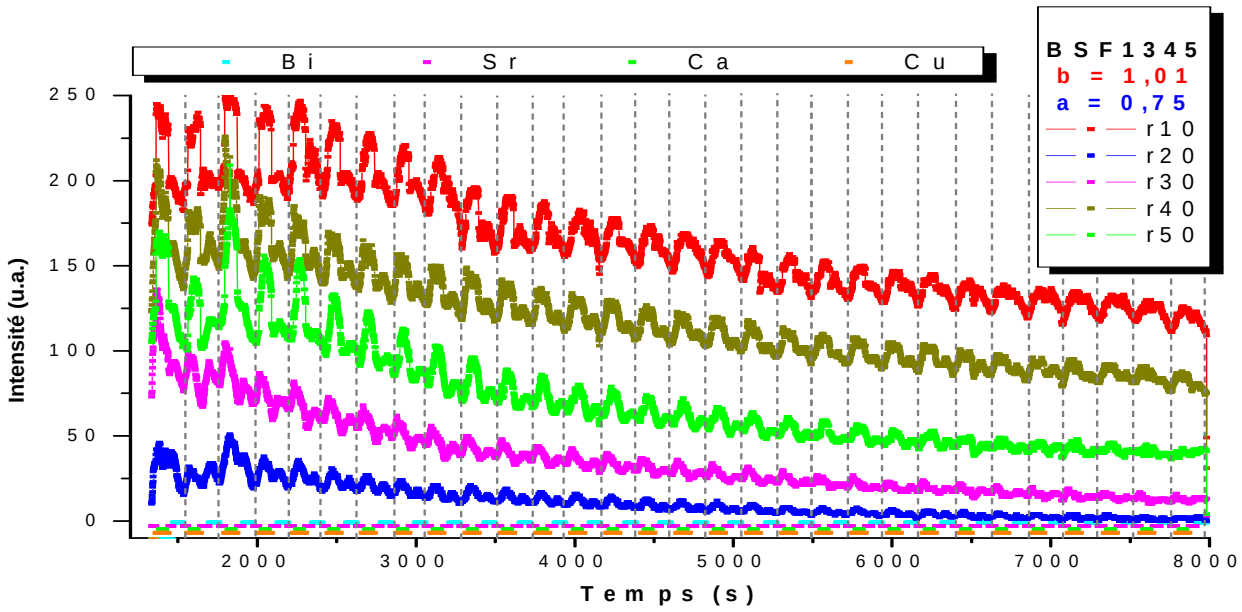


Fig. 19 Exemple d'oscillations RHEED amorties. L'allure des oscillations ne change pas mais les amplitudes et les valeurs moyennes des intensités diminuent jusqu'à la fin du dépôt.

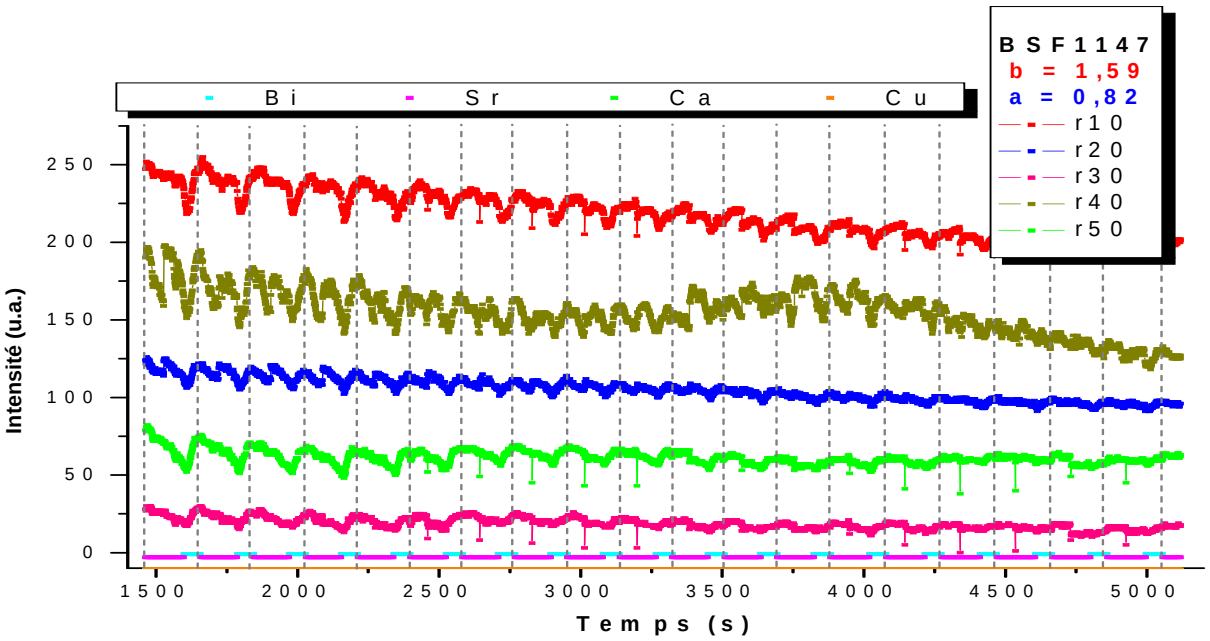


Fig. 20 Exemple d'oscillations RHEED faibles ou absentes. L'allure des oscillations, quand elles existent, change et les amplitudes sont réduites à zéro. Les valeurs moyennes des intensités restent constantes ou diminuent jusqu'à la fin.

De manière générale les films qui ont un RHEED donnent des oscillations faibles voire absentes. Les films qui ont des lignes intenses et bien contrastées dans la figure de diffractions génèrent des oscillations à fortes amplitudes quand les conditions de diffraction et de mesures sont réunies.

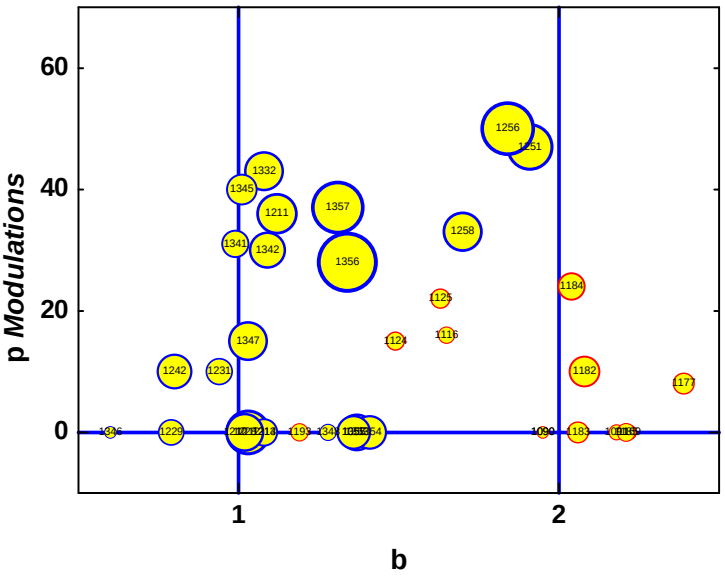
Quelques règles permettent de décrire le comportement général de ces oscillations :

- le dépôt de Bi fait baisser l'intensité du faisceau diffracté.
- le dépôt de Sr après Bi fait remonter l'intensité du faisceau diffracté.

pour Cu et Ca le sens de la variation de l'intensité est plus aléatoire, surtout à cause des perturbations du diagramme RHEED engendrées par l'ouverture du cache du Cu.

3. Croissance du plan $(BiO)_2$

Fig. 21 Diagramme qui donne la dépendance de la profondeur du creux entre les deux lignes centrales de modulation (**p *Modulations***) en fonction du paramètre de croissance ***b***. La taille des points est proportionnelle à la hauteur du pic central du RHEED.



Si l'on considère que les modulations observées sont la signature de la présence de doubles plans BiO en surface, le fait qu'on les observe très clairement à partir de b=1 est déterminant. Il permet d'éliminer le mécanisme de croissance couche par couche, au profit d'une nucléation d' amas $(BiO)_2$ constitués de plans doubles.

On remarque également une apparition brutale de modulations nettes pour $b \geq 1$: ceci est un argument fort en faveur de la structure en « mur de briques ».

Les lignes de modulation doivent leur existence aux déformations du ***double-plan* de BiO qui se trouve en surface** car les coupes HRTEM n'ont jamais montré de modulation en volume dans les composés nanostructurés.
Dans un mécanisme de croissance du BiO couche par couche, les modulations n'apparaitaient nettement que lorsque le deuxième plan BiO aurait franchi le seuil de percolation 2D, soit environ pour b=1,5. En effet, le paramètre ***p Modulations*** ne devient non négligeable qu'à partir d'un certain taux d'occupation de la surface par des zones de $(BiO)_2$ connexes. Au contraire, le seuil bien marqué à b = 1 est en bon accord avec un mécanisme de percolation des amas doubles plans $(BiO)_2$.

Par ailleurs, aucune des images HRTEM réalisées jusqu'à présent sur nos films de BiSrCaCuO ne montre pas des zones de plans simples de BiO. Toutes les images montrent que le plans, complets ou incomplets, de BiO sont des plans doubles.

En conclusion ce diagramme montre que dans nos conditions d'épitaxie (flux, oxydation, température, durées de cristallisation …) la croissance de l'oxyde de Bi ne se fait pas par plan de BiO , mais toujours par nucléation suivie d'élargissement de régions de doubles plans $(BiO)_2$. Il est important de souligner que ceci n'est pas le cas général : on peut par exemple mentionner les structures 12(n-1)n réalisées par l'équipe d'Ivan Bozovic.

V.2.3 Corrélation RHEED – Composition – Morphologie de surface

L'analyse de la morphologie de surface des films nano-structurés a permis de mettre en évidence des corrélations avec la séquence de dépôt et la composition moyenne de ces films. Les conditions de croissance et la morphologie de surface sont interdépendantes : les mécanismes de croissance sont dépendants des conditions de dépôt et déterminent la qualité de la surface mais, en sens inverse, la qualité cristalline et la composition de surface joue un rôle important dans la présence ou absence de certains mécanismes et donc de l'évolution du dépôt.

Ces deux paramètres ne sont pas les seuls à déterminer la qualité de la surface finale d'un film. Elle est le résultat de l'évolution de la croissance de la couche en question. Les films analysés ci-dessous ont été triés selon deux critères de qualité différents.

A. Incidents de croisssance

Un exemple dans ce sens est fourni par les films réalisés dans des conditions très proches – la même séquence, les mêmes flux, la même température et les mêmes conditions d'oxydation – qui présentent des morphologies différentes selon l'absence ou la présence d'incidents pendant la croissance, et de leur ampleur dans ce dernier cas.

Les incidents de croissance – dus par exemple à un blocage d'un cache - ont pour conséquence des modifications du RHEED pendant le dépôt qui montrent que la planéité ou la cristallinité de la surface a été endommagée.
Certains incidents détruisent complètement le film, la surface est fortement rugueuse. Des films ayant subi des événements de ce type ont un RHEED final flou, avec des points lumineux et / ou des cercles Debye – Scherrer.

D'autres incidents ont des conséquences de courte durée pendant la croissance et leurs manifestation dans le diagramme de diffraction électronique s'efface après une ou quelques séquences de dépôt.

Pour des diagrammes RHEED finaux similaires, les films qui n'ont pas subi d'incident durant leur croissance présentent une surface plus lisse que les films déposés dans des conditions proches mais qui en ont connu au moins un. Les films qui ont connu des incidents de croissance importants ont été éliminés de l'analyse.

B. Qualité du diagramme RHEED final

Rappelons que le diagramme final est caractérisé quantitativement par les paramètres suivants :

- intensité de la raie centrale à une position donnée
- demie largeur à mi-hauteur
- fond continu
- distance entre les premières raies
- contraste des raies de modulation
- distance des raies de modulation …

Nous avons choisi comme critère de qualité le plus fiable, la largeur à demie hauteur de la raie centrale. Nous n'avons retenu que les films dont cette largeur est inférieure à une valeur d'environ 10% de la distance entre entre les premières raies.

1. Corrélations : Morphologie de surface – Structure – Composition - RHEED

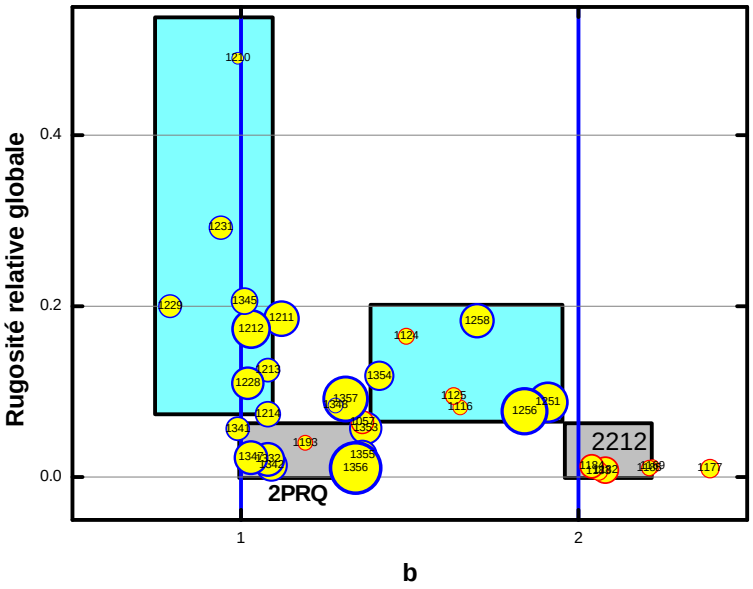


Fig. 22 Corrélations entre la rugosité relative globale et le paramètre de croissance ***b***.

La rugosité globale a été mesurée sur une surface carrée de 5 x 5 μm^2.

La taille des points est donnée par l'intensité de la ligne centrale de diffraction du diagramme RHEED

La fig. 22 démontre une forte corrélation entre le paramètre de croissance ***b*** (chap. IV.4.D.2) et la rugosité relative globale. On distingue 4 régions de rugosité étalées entre ***b*** = 0,8 et ***b*** = 2,2.
Le paramètre ***b*** est lié au taux de recouvrement moyen des plans de $(BiO)_2$ situés en demi-cellules cristallines voisines. Les régions de rugosité différentes correspondent à des taux de recouvrement ayant un sens physique bien défini :

- $0,8 < \boldsymbol{b} \leq 1,1 \Rightarrow -0,2 < \boldsymbol{x} \leq 0,1$: les plans $(BiO)_2$ étant toujours distants d'au moins un bloc 2PRQ, il n'existe pas de blocs 2212, et la rugosité est élevée.
- $1,1 < \boldsymbol{b} \leq 1,4 \Rightarrow 0,1 < \boldsymbol{x} \leq 0$, les plans $(BiO)_2$ se « recouvrent » à un taux faible. : la majorité de l'espace est occupé par la nano-phase **2PRQ**. Le reste du film est occupé par la nano phase 2212. La rugosité est faible.
- $1,4 < \boldsymbol{b} \leq 1,9 \Rightarrow 0,4 < \boldsymbol{x} \leq 0,9$: les plans $(BiO)_2$ se recouvrent à un taux élevé. Il existe un mélange de nanophases 2PRQ, et d'intercroissance de phases 22(n-1)n. La rugosité est élevée.
- $1,9 < \boldsymbol{b} \leq 2,2 \Rightarrow 0,9 < \boldsymbol{x} = 1$: la nano-phase 2212 remplit pratiquement le volume du film : celui-ci est lisse.

Dans la zone intermédiaire 2212 / 2PRQ les films présentent une rugosité plus élevée que pour les nano-phases pures ou presque.. La compétition entre les deux nano-structures peut favoriser les mécanismes de croissance 3D.

La croissance abrupte de la rugosité pour ***b*** < 1 et le pic de rugosité situé autour de ***b*** = 1,6 correspondent au comportement prévu par le modèle de films nano-structurés en "mur de briques" (chap. IV.4.D.2). Ce modèle prévoit des changements structuraux abrupts pour ***b*** = 1 quand la phase 2212 disparaît. En dessous de ***b*** = 1 la nano-phase 2PRQ coexiste avec la phase infinie. Il est connu que les films de phase infinie -surtout au Ca- sont rugueux. Le modèle aléatoire avec ses changements graduels en fonction de ***b*** ne peut pas expliquer ce comportement.

L'analyse des figures 22 et 23 donne des indications sur la composition des nanophases 2PRQ. Elle montre que les films situés dans les zones grisées sont stœchiométriques et conduisent à une croissance 2D. On en tire qualitativement les indications suivantes. Dans la nanophase 2PRQ :

- P varie de 3,5 à 5
- Q est supérieur à 4

Les films étudiés ici n'ont pas conduit à des valeurs de Q supérieures à 7,5, et l'on ne peut donc borner supérieurement la valeur de Q. Ces résultats sont en bon accord avec les modèles de nanophases proposées, et les gammes de compositions dans lesquelles la cristallisation est de bonne qualité.

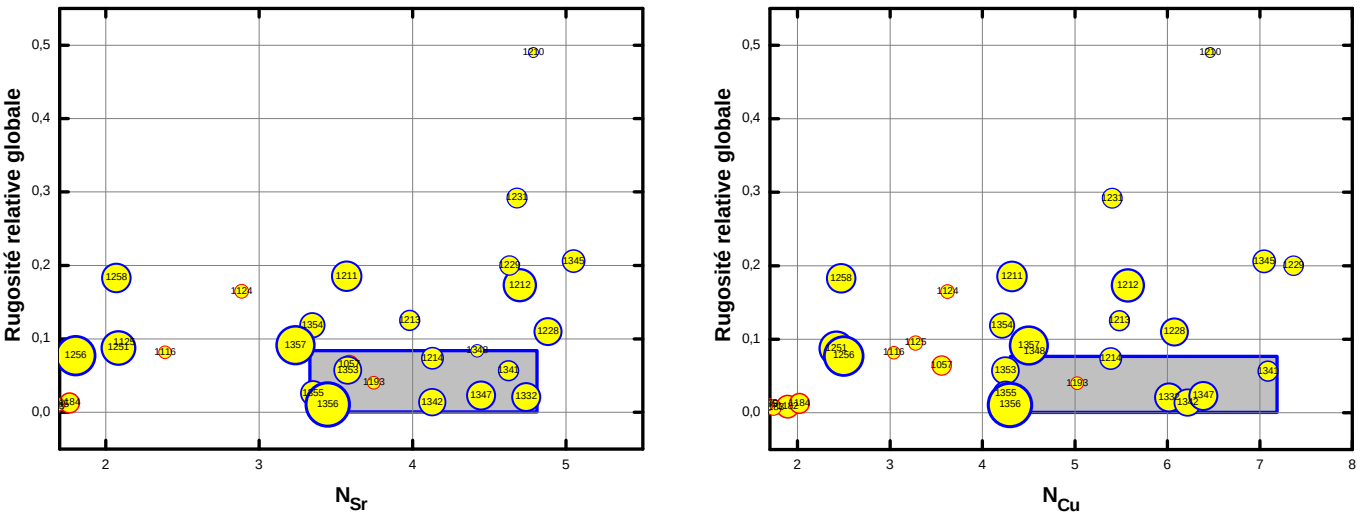


Fig. 23 Diagrammes reliant la composition à la rugosité relative globale. La taille des points est liée à l'intensité de la ligne centrale du RHEED

2. *Corrélations : Composition – Epaisseur film*

Une corrélation forte est celle de la composition moyenne du film en fonction de l'épaisseur (fig 24). Les films ultra-minces réalisés – 30 et 60 Å (une et deux cellules cristallines) – montrent un nombre de plans de Ca (normalisé à Bi = 2) élevé. Ce comportement est plus accentué pour les films les plus minces. Parmi les explications possibles a été retenue celle de la diffusion du Ca du film vers la couche tampon. Le responsable de ce phénomène est la température de croissance qui favorise la diffusion des ions de Ca^{2+} vers les couches pauvres en Ca.

Cette diffusion sature après le dépôt de 5 à 6 cellules cristallines, les films ayant une épaisseur supérieure à 200 Å ayant tous un nombre de plans de Ca proche.

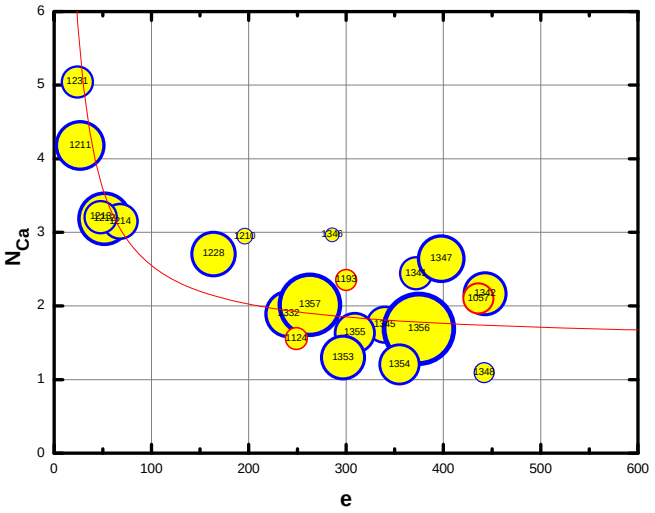


Fig. 24 Corrélations entre la composition des films exprimée par le nombre de plans atomiques de Ca normalisé à Bi = 2 en fonction de l'épaisseur du film.

La taille des points est donnée par l'intensité de la ligne centrale de diffraction du diagramme RHEED

Références :

[1] B. Eustache, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (1997)

[2] C. Partiot-Ebersolt, *Thèse de doctorat* de l'Université Paris 6 (2000)

VI. CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

VI. CONCLUSIONS et PERSPECTIVES

Nous avons utilisé l'épitaxie par jets moléculaires, la MBE, pour synthétiser des composés cuprates à structure lamellaire. L'avantage essentiel de cette méthode de croissance couche atomique par couche atomique est de permettre de réaliser des structures inaccessibles par les méthodes classiques d'élaboration de cristaux. Cette technique est en revanche complexe à mettre en oeuvre en raison du grand nombre de paramètres qui déterminent les conditions de croissance. Le degré de complexité augmente fortement avec le nombre d'espèces chimiques à combiner, et il est donc élévé dans le cas des composés du système BiSrCaCuO qui comportent cinq éléments différents. Il faut noter que la modification d'un seul paramètre parmi quelques dizaines suffit à faire évoluer la croissance dans une nouvelle direction, qui peut conduire à une nouvelle composition, et à une nouvelle structure. Ces instabilités de croissance peuvent être corrigées dans une certaine mesure, par le suivi en temps réel de la morphologie de surface par la diffraction d'électrons.

Le contrôle a priori de la croissance s'effectue essentiellement par les paramètres physiques suivants:

- <u>la séquence de dépôt</u>.
  Sa forme est dictée par la structure du composé à réaliser et reproduit en général l'ordre d'empilement des plans atomiques dans la cellule cristalline. La durée de dépôt de chaque élément chimique dépend du flux de cet élément et de sa probabilité d'adsorption ou « coefficient de collage. Nous avons observé pour la croissance des composés BiSrCaCuO dans cette situation expérimentale un effet inédit : les probabilités d'adsorption, et notamment celles du Sr et du Ca, peuvent dépendre notablement du flux des autres espèces. Les détails de la séquence de dépôt sont facilement ajustables pendant la croissance, selon l'évolution de celle-ci. Dans l'idéal, une séquence complète doit correspondre à une couche moléculaire complète. Pour les films BiSrCaCuO nanostructurés que nous avons décrits, cette condition n'est pas respectée en raison de leur structure particulière : celle-ci comporte une part de désordre et une part de nanostructure autoorganisée.

- <u>la température du substrat</u>.
  Celle-ci joue un rôle déterminant sur la qualité des films comme il a été décrit dans les chapitre I et II de ce travail. Même si sa valeur absoue n'est connue qu'à quelques dizaines de °C près, son contrôle est relativement facile et elle fait partie des paramètres modifiables durant la croissance, avec un inertie de quelques minutes. Pour la croissance de certaines phases nous avons utilisé des changement de la température au cours du processus de croissance. Un exemple en est la croissance de la couche tampon (2201) qui précède le dépôt de films BiSrCaCuO, à une température inférieure à celle du film proprement dit.

- <u>le flux de chaque source</u>
  Dans l'équipement que nous avons utilisé, le flux est ajusté avant le dépôt, et l'on ne mesure pas son l'évolution éventuelle pendant celui-ci. Les flux des sources de Bi, Sr et Ca, varient pendant la croissance pour deux raisons principalement : l'oxydation des éléments dans les creusets d'évaporation, et leur refroidissement à la suite d'ouvertures de longue durée ou répétées. Les deux phénomènes conduisent à une baisse régulière par rapport aux flux initiaux. Cette variation des flux n'est pas complètement prévisible, étant dépendante de l'état de remplissage des creusets et d'autres paramètres comme la durée totale de la croissance. L'augmentation de la durée d'ouverture des caches pour assurer le dépôt de la même quantité de matière avec un flux moindre, n'est qu'une solution imparfaite : les flux sont des paramètres analogues à des potentiels thermodynamiques, qui ont une incidence intrinsèque sur les mécanismes de croissance.
  Une amélioration importante du système actuel serait d'assurer des flux constants contrôlés en temps réel par un système optique à adsorption atomique. Le contrôle en temps réel et déjà utilisé pour l'évaporation de Cu (utilisant une balance à quartz) ce qui assure une bonne reproductibilité du dépôt de cet élément..

Dans le cas des composés cuprates, le dégré d'oxydation final est essentiel pour leurs propriétés.. Ainsi, le traitement thermique final de la croissance est-il déterminant. La procédure de

refroidissement sous pression élevée d'oxygène permet d'obtenir des films au dopage optimal, sous-dopés ou sur-dopés.

Le contrôle en temps réel de la croissance est effectué en utilisant les informations fournies par le diagramme de diffraction RHEED. Un ensemble d'applications informatiques a été réalisé pour faciliter l'ajustement en temps réel des paramètres, afin d'assurer des conditions de croissance reproductibles. Deux de ces applications contrôlent les flux des sources. La troisième contrôle la séquence de dépôt qui peut être pilotée manuellement ou automatiquement. La même application est capable d'afficher les diagrammes RHEED et de réaliser des mesures en temps réel sur ces diagrammes. L'évolution du dépôt est enregistrée ce qui permet de l'étudier plus en détail après la croissance. L'utilisation de cet ensemble de programmes a amélioré la reproductibilité des résultats comme le montre le diagramme 4' présenté dans le chapitre IV.3.A.
La généralisation du contrôle en temps réel des flux des sources conduirait à un changement dans la définition des séquences de dépôt : le *temps d'ouverture d'un cache* devrait être remplacé par la *quantité de matière à déposer* pendant l'ouverture en question. Ainsi une variation accidentelle du flux pourrait être compensée automatiquement par une variation correspondante de la durée de dépôt.

La lecture post-croissance des données RHEED est plus utile à la compréhension du dépôt si elle est confrontée aux résultats des analyses *ex-situ* : morphologie de surface, cristallinité et composition. Ce type d'analyse permet d'établir des corrélations entre l'évolution de la croissance d'une phase particulière et ses paramètres physiques finaux. Il est également utile pour établir des repères dans le diagramme RHEED utilisables pour définir plus précisément les instants optimaux d'ouverture ou de fermeture des caches.

L'analyse des diagrammes RHEED et de leur évolution a permis :

1. d'établir les modalités de pilotage de la croissance de composés à échelles de spin *selon le type de substrat utilisé*, à partir de la première couche atomique appartenant au buffer jusqu'à la fin de la croissance.

2. d'identifier la nature de phases parasites en croissance tridimensionnelle, en déterminant leurs constantes cristallines à partir des positions des points spécifiques dans le diagramme RHEED. Un tableau a été construit avec tous les oxydes simples ou complexes connus à l'heure actuelle et stables à la température ambiante. Cependant, il est en principe possible que certaines phases parasites ne soient pas répertoriées, car elles n'elles seraient stabilisées par les conditions de croissance utilisées en pratique.
   L'identification précise de ces phases pourrait nécessiter l'observation de diagrammes RHEED à différents azimuts, mais en pratique on ne dispose que des mesures réalisées avec l'azimut établi au début de la croissance. Le temps d'interruption de la croissance nécessaire à l'observation sous d'autres angles risquerait de compromettre la structure du film. La constitution d'une base de données contenant des diagrammes de diffraction spécifiques aux phases parasites et les solutions les plus efficaces pour les éliminer est utile pour le pilotage des dépôts.

3. d'effectuer des mesures quantitatives sur les images RHEED comme la largeur des lignes de diffraction et leur intensité. Le même type de mesure sur les lignes de modulation permet de quantifier la qualité cristalline superficielle du film.

4. d'enregistrer des oscillations d'intensité de diffraction. Cependant, le système d'orientation de l'échantillon de l'installation dont nous disposons et les conditions de diffraction ne permettent pas de déterminer les durées optimales de dépôt de chaque élément avec suffisamment de précision par ce seul moyen.

Dans le cas des composés BiSrCaCuO appauvris en bismuth, les micrographies HRTEM ont montré l'existence d'intercroissance à l'échelle nanométrique de phases ayant un nombre varié de nombre de plans d'oxyde de cuivre, soit cuprates CuO_2 , soit échelles de spin Cu_2O_3 . Dans la majorité de ces films on observe la présence principale de deux types de nanophases : certaines qui contiennent un nombre réduit de plans CuO (2212 ou 2223) et d'autres d'épaisseur double, ayant un nombre plus élevé de plans CuO. Ces nanophases occupent des domaines ayant des taille de l'ordre de 10nm parallèlement aux plans CuO_2.

L'analyse des donnés RHEED en corrélation avec d'autres paramètres de structure et de composition a permis de comprendre l'essentiel des mécanismes de croissance des films nanostructurés. Il est établi que, dans nos conditions de croissance, les couches de BiO nucléent essentiellement sous forme d'amas qui comportent des double-plans $(BiO)_2$. Ce mécanisme, essentiel pour l'apparition des nanophases, est confirmé par les observations HRTEM.

Une autre corrélation importante a été établie entre la concentration de bismuth et la rugosité du film. Pour des concentrations faibles le film est constitué en majorité par de nanophases d**'épaisseur double** ce qui assure une faible rugosité de la couche déposée. Pour des double plans $(BiO)_2$ complets ou presque, le film est constitué en majorité par la nanophase 2212 et les films sont également peu rugueux. Pour des taux intermédiaires la rugosité est élevée ce qui semble indiquer que les mécanismes de croissance des nanophases 2212 et d'épaisseur double sont en compétition...

Nous avons comparé deux descriptions modèles de ces nanostructures : un modèle aléatoire, et modèle "mur de briques" (ch. IV.4.D.2) qui prévoit un changement brusque de structure pour un remplssage ½ des doubles plans $(BiO)_2$. Un changement abrupt de la rugosité des films pour cette valeur est bien observé, ainsi que de l'intensité des modulations superficielles observées par RHEED : ces deux faits vont dans le sens d'une structure du type mur de briques auto-organisée par relaxation des contraintes. En résumé le modèle de structure des films nanostructurés que nous proposons est celui où les îlots de $(BiO)_2$ sont distribués uniformément en quinconce, et forment un réseau quasi-périodique. L'écart de la composition du film par rapport à la composition stoechiométrique nous a permis d'identifier 3 familles de composés bien cristallisés. Si n est le nombre de plans oxyde cuivre par nanobloc, leur composition 2PRQ est respectivement :

- **stoechiométrique** standard 22(n-1)n: phases 2256 ou 2267
- **riche Sr** de composition 2446, 2625 ou 2804, qui comportent des **doubles plans Sr**. Ces phases sont directement dérivées des phases 02(n-1)n découvertes par Adachi
- **riche Cu** comportant des plans type "échelles de spin" Cu_2O_3 de composition type 2 2 4 9,3

Ces familles de films nanostructurés ont été obtenues chacune dans des conditions spécifiques de croissance, et notamment dans des gammes de flux d'adsorption bien précises :

- stoechiométrique : flux fort de Cu et moyen de Ca
- riche Sr : flux faible de Cu et fort de Ca
- riche Cu : flux fort de Cu et faible de Ca. Ces flux sont pratiquement identiques aux flux d'adsorption des flux utilisés pour la croissance des phases aux échelles.

Les valeurs précises des flux de Sr et Bi sont moins déterminantes pour la composition du film.

On remarquera que les deux dernières familles de composés, inédites dans la littérature, sont en outre appauvries en Ca par rapport aux composés standard..

Enfin, ces deux familles conduisent à des propriétés de transport anormales à température ambiante. Les mesures de transport effectuées sur ces échantillons nanostructurés ont permis de mettre en évidence des propriétés remarquables pour des films appartenant à toutes ces familles de composés nanostructurés, mais surtout pour ceux riches en cuivre: certains des films mesurés ont présenté à la température ambiante des résistivités extrêmement faibles, voire non mesurables, par rapport aux valeurs normales des composés au Bi. On peut remarquer que plus de la moitié des films présentant des propriétés remarquables appartiennent à la famille des riches en cuivre. Les propriétés de transport ne sont pas l'objet de ce travail de thèse, aussi ne donnons nous pas ici d'autres détails sur ces résultats, présentés notamment dans la référence [1].

Références

[1] M.Laguës, C.Partiot, V.Mairet, C.Hatterer, X.Z.Xu, C.Deville Cavellin, B.Eustache, F.C.Beuran and J.BMoussy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **324** (1997) 627-639.

VII. ARTICLES

et

BREVETS

Patents

Owned by Wintici SA

Matériau électriquement conducteur et procédé de fabrication d'un tel matériau

Michel Laguës et Florin Beuran
Demande de brevet du 12/09/01 n° FR 01 11818

Matériau électriquement conducteur et procédé de fabrication d'un tel matériau

Michel Laguës et Florin Beuran
Demande de brevet du 2/09/01n° FR 01 11819

Dispositifs électroniques de commande à base de matériau supraconducteur

Michel Laguës et Florin Beuran
Demande de brevet du 25/01/02 n° FR 02 00936

Evidence Suggesting Superconductivity at 250 K in a Sequentially Deposited Cuprate Film

Michel Laguës, Xiao Ming Xie, Hassan Tebbji, Xiang Zhen Xu, Vincent Mairet, Christophe Hatterer, Cristian F. Beuran, Catherine Deville-Cavellin

An artificial cuprate compound belonging to the BiSrCaCuO family with eight adjacent CuO_2 layers in each building block was deposited on a single crystal of $SrTiO_3$ by sequentially imposed layer epitaxy. This compound undergoes a five order of magnitude resistivity drop with an onset near 280 kelvin and an offset at 250 kelvin. It exhibits a diamagnetic variation of susceptibility and magnetization below 290 kelvin. Additional observed features, such as strongly nonlinear conductivity, suggests superconductivity as a plausible explanation of the properties of this compound.

The maximum critical temperature T_c that can be reached with a superconducting cuprate is still an open question. After the discovery of YBaCuO in 1987, higher values of T_c have been observed in new cuprate compounds exhibiting the well-known sequence of atomic layers $BM_2B(CuO_2/Ca)_{n-1}CuO_2$, usually referred to as the $[r^2(n-1)n]$ compound of the cuprate family M, where usually B is Sr or Ba and M is Bi, Tl, or Hg. In 1988, the [2223] compound of the Tl family (*1*) reached 125 K, the record that held for 5 years until 1993 when the [1223] compound of the Hg family was shown to exhibit a superconductive transition at 133.5 K under atmospheric pressure (*2*) and 164 K under high pressure (*3*). These compounds are elaborated as bulk or film samples by conventional techniques, that is, the thermodynamical and chemical conditions were adjusted in order to perform the crystal growth in a region of the phase diagram where the compound is stable. For $n = 1$, 2, and 3, T_c is clearly an increasing function of n. However, until now these techniques did not allow the making of pure $[r2(n-1)n]$ phases with $n > 3$, which are suspected to be unstable at least at high deposition temperatures.

Artificial layering of cuprates with $n > 3$ was thus used by different teams in two main research directions. First, since 1987 different teams have attempted to make $ResCa_{n-1}Cu_nO_x$ with $n > 3$ (where Res stands for different types of charge reservoir blocks), either by ion beam deposition (*4*), by conventional molecular beam epitaxy with Knudsen and electron gun sources (*5*), or by laser ablation (*6*). Although the growth and the structural properties of such films with values of n up to 10 were actually described, few transport measurements have been reported as a function of n (*7*). The quality of the obtained phases was probably not sufficient for proposing an answer to the following question, "Does a special value of n correspond to a maximum T_c?". A second research route corresponds to the attempts to synthesize the "parent" layered phase $CaCuO_2$ currently called the infinite layer phase (*8*) corresponding to $n \rightarrow \infty$. More generally, phases of the family $(A_{1-x}B_x)_{1-y}CuO_2$ were made by different teams. Superconductivity was first observed in bulk materials (*9*) of this family, prepared at temperatures in the range of 1000°C under high pressure. Azuma *et al.* (*10*) have shown that T_c of a compound where A is Sr, B is Ca, $x = 0.3$, and $y = 0.1$ could reach a T_c of 110 K. The microstructure of these compounds as studied by high-resolution transmission electron microscopy (*11*) shows that the superconducting behavior is always associated with the presence of defects in intergrowth with the infinite layer phase. One explanation could be that these lamellar or loop-like defects (*12*) play the role of "charge reservoir" and are possibly required in order to dope the infinite layer phase. Recently, a new family of copper oxide compounds (*13*) was also observed to be superconductive near 100 K.

Films of infinite layer phase were also deposited by sputtering (*14*), by metal-organic chemical vapor deposition (*15*), or by laser ablation (*16, 17*). Only one team used layer-by-layer deposition with a laser ablation process, and only this team reported signs of superconductivity above 100 K in the case of the $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ phases (*18*), but no zero resistance was observed and the amount of superconductive phase was found to be small. All the other teams, who used continuous deposition, observed a semiconducting behavior of these films. However, recently a small sign of resistive transition was observed at 185 K in a $Sr_{1-x}CuO_2$ phase (*19*) deposited by conventional laser ablation with a substrate temperature of 550°C. We report the transport properties of an artificial cuprate compound belonging to the BiSrCaCuO family, deposited atomic layer by atomic layer on (100) $SrTiO_3$. The number n of CuO_2 layers in each building block is eight.

The film was grown by the sequentially imposed layer epitaxy, using a technique derived and modified from the process already described in detail (*20*). The deposition chamber is the EVA32 equipped with the commercial atomic oxygen plasma source (OPS) from RIBER (*21*). During the deposition, the local atomic pressure near the sample was kept to 5×10^{-5} torr and the substrate temperature was fixed at 500°C. Bismuth, strontium, and calcium were deposited from Knudsen cells, and the copper was evaporated from an electron gun. The surface structure of the film was monitored in real time with a 35-keV reflection high-energy electron diffraction (RHEED) gun. The oscillations of the RHEED intensity were used to stop the

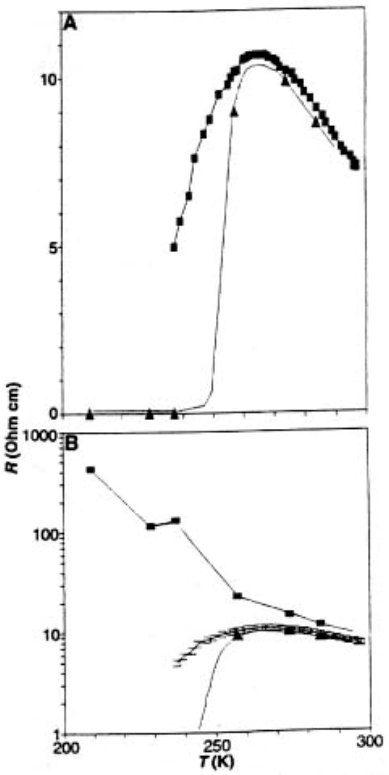


Fig. 1. Resistivity of the film versus temperature (**A**) with a current of 10^{-8} A (■) and with a current of 10^{-9} A (▲ and ---). (**B**) The same result in log-scale with addition of the resistivity measured for a current of 10^{-7} A (□).

M. Lagues, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairet, C. Hatterer, C. F. Beuran, Ecole Superieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, CNRS UPR5 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France.
C. Deville-Cavellin, Laboratoire d'Electronique, Universite Paris 12, Avenue de Gaulle, 94010 Creteil cedex, France.

deposition of each atomic layer when a maximum was reached. We observed for the growth of the 2201 phase (*17, 22*) that the sticking coefficients of the different species changed drastically during the first 5 nm of deposition. Thus the deposition sequence had to be adjusted for the first tens of atomic layers. A deposition sequence controlled by computer was then used to complete the film thickness up to ~30 nm. The distance between adjacent CuO_2 layers was measured to be 0.338 nm by x-ray diffraction. The superconducting phase was observed to be mixed with a secondary insulating phase. The detailed composition and structure of the superconducting phase remains to be determined.

Contacts were made from silver paint to allow the measurement of the dc resistivity by the four-point technique. The film resistivities for a current of 10^{-8} and 10^{-9} A are shown in Fig. 1A, and Fig. 1B presents on a logarithmic scale these values and the resistance measured with a current of 10^{-7} A. The measurements for currents of 10^{-9} and 10^{-7} A were extracted from full current-voltage (*I-V*) characteristics measured at 208, 229, 235, 257, 275, and 284 K. The *I-V* characteristics measured at 235 and 284 K are shown in Fig. 2, A and B, respectively. At 235 K, the *I-V* behavior clearly shows a region where the resistance goes below the sensitivity limit of the equipment. This region shows a critical current of -10 mA/cm^2 and disappears at temperatures above 250 K. At 229 K and at 208 K, the low-current part presents a slightly negative slope, probably related to the high resistance of the contacts. The onset of the transition is observed between 270 and 280 K. At 208 K, the low-current resistivity of the film is <1 ohm cm^{-1} (the limit of sensitivity of the equipment), whereas the normal resistivity for a large current is >100 ohm cm^{-1} (Fig. 1B), a decrease of more than five orders of magnitude. This measurement was made several weeks after the sample was prepared. The general features are reproducible but deteriorate slowly. After an additional 2 weeks the sample was structurally stable with a resistive transition over 200 K. Resistive transitions in the same temperature range have been subsequently observed on the only two other samples of the same type. Two other samples with different n values show transitions of 130 K and 165 K.

The magnetic properties of a small piece broken from the first sample (volume 5×10^{-8} cm^3) was measured both by ac susceptibility and on a Quantum Design superconducting quantum interference device (SQUID). The ac susceptibility measurement upon cooling shows a diamagnetic effect below 290 K (Fig. 3A). This effect is small and does not show a good reproducibility in intensity, but corresponds always to a negative magnetization. The variation of the magnetization versus temperature during a field cooling at 0.2 T measured with a SQUID is presented in Fig. 3B. The analysis is strongly hampered by the procedure of sample holder and substrate subtraction, which presently limit the overall sensitivity to 10^{-7} emu. The observed value of the diamagnetic transition (Fig. 3B) is very close to the sensitivity limit of the equipment, and it should be interpreted with caution. The measured variation of the magnetization corresponds roughly to an upper limit of 2×10^{-7} emu. This value leads typically to a Meissner fraction of the order of 10%, if the value of H_{c1} is in the range of hundreds of Gauss. A search for a diamagnetic hysteresis cycle was also systematically performed at various temperatures with the same sensitivity limitations. The result below 250 K is consistent with a magnetization variation of the same order of magnitude.

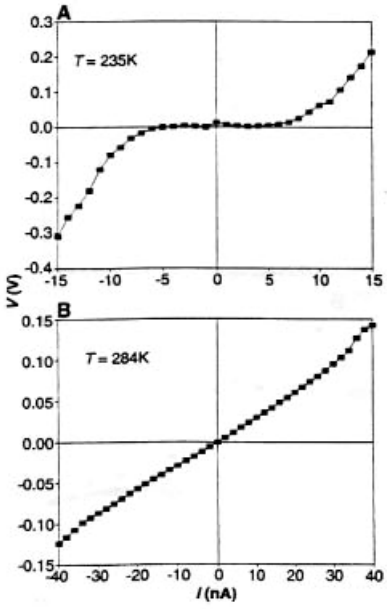


Fig. 2. Current-voltage characteristics measured at (**A**) 235 and (**B**) 284 K.

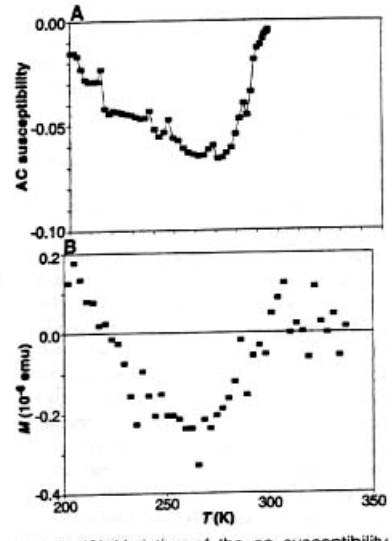


Fig. 3. (**A**) Variation of the ac susceptibility upon cooling and (**B**) variation of the magnetization versus temperature during a field cooling at 0.2 T measured with a SQUID.

REFERENCES AND NOTES

1. Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* 332, 55 (1988).
2. A. Schilling *et al.*, *ibid.* 363, 56 (1993).
3. L. Gao *et al.*, unpublished results.
4. J. Fujita, T. Yoshitake, H. Igarashi, T. Satoh, *Appl. Phys. Lett.* 56, 295 (1989).
5. S. Yokoyama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L106 (1990); I. Yoshida *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 59/60, 1443 (1991); Y. Nakayama, I. Tsukada, K. Uchinokura, *J. Appl. Phys.* 70, 4371 (1991); M. E. Klausmeier-Brown, J. N. Eckstein, I. Bozovic, G. F. Virshup, *Appl. Phys. Lett.* 60, 657 (1992); Y. Kasai, S. Sakai, P. Bodin, *Proceedings of Applied Superconductivity Conference* (Chicago, IL, August 1992), special issue of *IEEE Transactions*; J. Kwo, R. M. Fleming, H. L. Kao, D. J. Werder, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1905 (1992).
6. M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L331 (1992); M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* 60, 3045 (1992).
7. H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Misuyu, J. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1883 (1988); I. Tsukada and K. Uchinokura, *ibid.* 30, L1114 (1991); K. Nakamura, J. Sato, M. Kaise, K. Ogawa, *ibid.* 28, L77 (1990); J. N. Eckstein *et al.*, *MRS Bull.* 17, 27 (1992).
8. T. Siegrist *et al.*, *Nature* 334, 231 (1988); J. M. Triscone, M. G. Karkut, L. Antognazza, O. Brunner, O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1016 (1989).
9. M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, J. T. Markert, *Nature* 351, 549 (1991); G. Er, Y. Miyamoto, F. Kanamaru, S. Kikkawa, *Physica C* 181, 206 (1991).
10. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Nature* 356, 775 (1992).
11. Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Takeda, *Physica C* 208, 286 (1993); S. Takeno, S. I. Nakamura, Y. Terashima, T. Miura, *ibid.* 206, 75 (1993).
12. B. Domenges, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *Europhys. Lett.* 4, 211 (1987).
13. Z. Hiroi *et al.*, *Nature* 364, 315 (1993).
14. I. Yazawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L566 (1990); Y. Terashima, R. Sato, S. Takeno, S. I. Nakamura, T. Miura, *ibid.* 32, L48 (1992); H. Adachi, T. Satoh, Y. Ichikawa, K. Setsune, K. Wasa, *Physica C* 196, 14 (1992).
15. K. Kobayashi, Y. Ishihara, S. Matsushima, G. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1931 (1991).
16. M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 58, 771 (1991); D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, *ibid.* 62, 1679 (1993); N. Sugii *et al.*, *J. Appl. Phys.* 74, 4047 (1993).
17. C. Niu and C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1712 (1992).
18. X. M. Li, T. Kawai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L934 (1992).
19. D. P. Norton *et al.*, *Physica C* 217, 146 (1993).
20. X. Z. Xu, thesis, Université Paris VI (1993).
21. RIBER Instruments SA Group, 133 Bd National, 92503 Rueil Malmaison, France.
22. X. Z. Xu, M. Viret, H. Tebbji, M. Lagues, *Appl. Superconductivity* 1, 755 (1993).

23. We acknowledge G. Deutscher for numerous useful and encouraging discussions during the past 6 years. We also thank N. Bontemps and P. Monod for the magnetization measurements and P. Luzeau for the MBE deposition equipment.

18 November 1993; accepted 22 November 1993

Journal of Superconductivity, Vol. 7, No. 1, 1994

Sequential Imposed Layer Epitaxy of Cuprate Films

M. Laguës,[1] H. Tebbji,[1] V. Mairet,[1] C. Hatterer,[1] C. Deville Cavellin,[2]
C. F. Beuran,[1] N. Hass,[1] and X. Z. Xu[1]

Received 31 July 1993.

Layer-by-layer epitaxy has been used to grow cuprate films since the discovery of high-T_c compounds. This deposition technique is in principle suitable for the growth of layered crystalline structures. However, the sequential deposition of atomic layer by atomic layer of cuprate compounds has presently not been optimized. Among the difficulties to overcome are the need to control separately the deposition of three to five elements, the oxidation requirements, and the observed tendency toward the nucleation of three-dimensional aggregates. Nevertheless, this deposition process is the only one which allows one to build artificial cell structures such as $Bi_2Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ with n as large as 10. This process will also be the best one to grow films of the so-called infinite layer phase compounds belonging to the $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ family, in order to improve the transport properties and the morphological properties of the cuprate films. When performed at high substrate temperature (typically more than 600°C), the layer-by-layer epitaxy of cuprates exhibits usually 3D aggregate nucleation. Then the growth of the film no longer obeys the layer-by-layer sequence imposed during the deposition. We present here two experimental situations of true 2D sequential imposed layer epitaxy: the growth at 500°C under atomic oxygen pressure of $Bi_2Sr_2CuO_6$ and of $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ phases.

KEY WORDS: Crystal growth; cuprate films; supraconductor.

1. INTRODUCTION

Molecular beam epitaxy (MBE) and related layer-by-layer processes have been used since 1987 to deposit cuprate films [1–15]. This deposition technique seemed to be *a priori* well suited for the growth of these layered materials. Layer-by-layer growth is in principle the best technique to achieve excellent morphological properties of interfaces for multilayers, and the only technique which allows one to grow completely artificial materials. However, considering the large number of elements, the pertinent growth parameters are numerous. An exhaustive study of the deposition conditions is thus impossible to perform. Moreover, the structure of the cuprates is made of layers holding a net electrostatic charge. For instance, it is difficult to imagine that the $[CuO_2]^{2-}$ layer can be stable when deposited alone as the topmost layer on a film, because it would exhibit a charge of 1 electron per copper atom not balanced by neighboring layers. These difficulties explain why the cuprate films deposited by MBE exhibit up to now poorer superconductive properties than films which are grown by more conventional techniques. In the long run, careful studies of the deposition conditions will probably reverse this situation, as suggested by the present results showing that a perfect 2D growth can be achieved. Four different growth regimes corresponding to four ranges of substrate temperature can be roughly distinguished. Below 400°C the crystallization is poor. Between 450 and 550°C we show below that it is possible to adjust the deposition conditions in order to obtain a true 2D sequential imposed layer epitaxy (SILE), at least for the growth of $Bi_2Sr_2CuO_6$ and $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ phases. Between 550 and 700°C the formation of 3D aggregates during the deposition of copper seems to be extremely difficult to avoid, and

[1]CNRS UPR5, E.S.P.C.I. 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France.
[2]Laboratoire d'Electronique, Université Paris 12, Av. de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France.

0896-1107/94/0200-0221$07.00/0 © 1994 Plenum Publishing Corporation

these aggregates do not disappear during the deposition of the following atomic layers. On the contrary, when the substrate temperature is higher than 700°C, the nucleation of 3D aggregates is also unavoidable, but they disappear during the deposition of the following layers, especially during the deposition of bismuth [16]. The diffraction spots corresponding to these aggregates are quite sharp. This means that their size is at least of some tens of angströms, implying a typical number of atoms in the aggregate of at least one thousand. This suggests that the three-dimensional diffusion plays an important role in this range of substrate temperature. Thus, the observed growth cannot be assigned to SILE but rather to spontaneous cell-by-cell growth. This type of growth is indeed confirmed by atomic force microscopy on the surface of the films, showing steps with a thickness corresponding to a single cell [17]. Under these conditions, the process loses its basic qualities of flatness and ability to grow artificial structures.

2. GROWTH MECHANISMS

Figure 1 presents a sketch of what type of growth process can be expected in principle, when a substrate is exposed to a sequential deposition cycle. Depending on the temperature range, it is first possible to locate two absolute temperature limits: (i) below a minimum temperature T_x a good 2D crystallization of the deposited atomic layers cannot be achieved, (ii) above a temperature T_{3D} the three-dimensional diffusion is so important that the growth process cannot be 2D anymore. It must be noted that these two limits T_x and T_{3D} depend on the different compounds present on the surface, even as transitory species, at intermediate states of the chemical reactions involved for the growth. Furthermore, they do not correspond to very accurate limits but rather to temperature ranges where

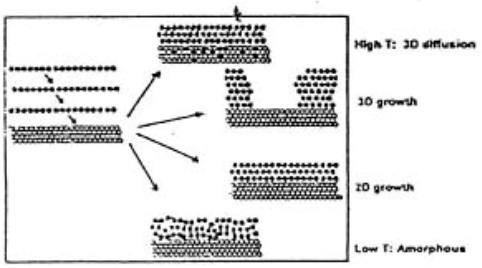


Fig. 1. The different growth situations that can be observed during atomic-layer-by-atomic-layer deposition, for various substrate temperature ranges.

there is a progressive change of the growth process. The values of the activation energies related to the crystallization and to the 3D diffusion are not expected to be very small, and thus these temperature limits T_x and T_{3D} will be quite well defined. If the temperature is between these two limits, the 2D growth will compete with the 3D growth. *A priori* any 3D compound present in the phase diagram can start to grow. In the case of cuprates which contain five different elements, the phase diagram involves probably hundreds of 3D compounds, among which some are probably more stable than the 2D atomic layer expected to grow. The only possibility to achieve the 2D growth is thus to choose thermodynamical conditions—substrate temperature, fluxes—which can either forbid 3D nucleation, or make it much slower than the typical growth time. One expects *a priori* the lowest substrate temperatures and the smallest fluxes to favor at most 2D growth against 3D nucleation. A low value of the fluxes leads to long deposition times, typically 1 min for one monolayer for the results presented in this paper. In order to avoid adsorption of impurities from the background atmosphere, the partial pressure of the residual gases has to be limited to a very low level, for instance below 10^{-9} Torr. In the present case the deposition is thus performed in the presence of a cryogenic shielding kept at 77 K. Another difficulty to overcome is related to the specific crystalline structure of the cuprates. The atomic layers hold a net electrostatic charge, and one expects thus that the $[CuO_2]^{2+}$ layer cannot be stable when deposited alone as the topmost layer on a film, because it would exhibit a charge of 1 electron per copper atom not balanced by neighboring layers. It was proposed by different teams to solve this difficulty by the simultaneous deposition of *subunit-cells*, for instance the simultaneous deposition of copper and the following element strontium or calcium. We show in the present paper that using this technique allows us to avoid the nucleation of 3D aggregates at any step of the deposition sequence.

3. EXPERIMENTAL

$Bi_2Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ and $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ films were grown layer by layer for substrate temperatures ranging from 450 to 750°C with a MBE equipment described elsewhere [18]. The bismuth, strontium, and calcium are evaporated from Knudsen cells while the copper is evaporated by an electron gun. An oxygen plasma source provides atomic oxygen in the range of 10^{-5} to 10^{-4} Torr [19]. The typical values of atomic

fluxes range between 10^{13} to 10^{15} atoms cm^{-2} s^{-1} for Bi, Sr, Ca, and Cu, while the atomic oxygen flux is in the range of 10^{16} to 10^{17} atoms cm^{-2} s^{-1}. The growth is controlled in real time by RHEED. The pattern produced by a 35 keV electron gun is digitized and the intensity of various streaks is recorded. The deposition of the first 50 Å is controlled by the oscillations of the RHEED intensity, and the opening duration of the cells is manually adjusted to correspond to a full atomic layer of each element. The following cells are deposited using a fixed sequence controlled by a computer. The typical thickness of the films is 500 Å.

4. RESULTS

We have determined, from a set of 2201 films (more than 50 depositions), the value of the average sticking coefficients of each materials: Bi, Sr, and Cu. The average sticking coefficient is calculated as the ratio between the atomic quantity measured in the films by RBS spectrometry and the quantity of atoms impinging on the film during the deposition. This last quantity is determined by *in situ* flux measurement with a vacuum gauge. The maximum value of sticking coefficients is 1. We observe lower values, very different for each kind of atoms and very sensitive to the deposition conditions.

4.1. Sticking Coefficient of Copper

The sticking coefficient of copper has been found to be sensitive to the quantity of strontium in the film. When the quantity of strontium $N_{(Sr)}$ reaches its stoichiometric value, the sticking coefficient of copper decreases drastically, as can be seen in Fig. 2a. The transition is observed at $Sr_{1.7}$, which is also observed by other authors as the experimental stoichiometry of well-crystallized 2201 samples. This phenomenon can be interpreted as follows: on a defective surface the copper atoms use the strontium vacancies as nucleation sites, while the growth is more difficult on a defect-free layer of well-crystallized SrO.

4.2. Sticking Coefficients of Bismuth

The sticking coefficient of the bismuth is relatively small (less than 0.25). Its variation with respect to the oxygen pressure in front of the substrate is presented in Fig. 2b for different T_s values. Bismuth and their oxides are very volatile compounds, and it is difficult to "stick" them on the surface of the film at high substrate temperatures. A higher oxygen pressure improves the sticking of Bi. But we observed that for an oxygen pressure higher than 10^{16} atoms cm^{-2} s^{-1} (with $T_s = 500°C$), it is very difficult to control the 2D growth, and the RHEED pattern becomes spotty in a few seconds.

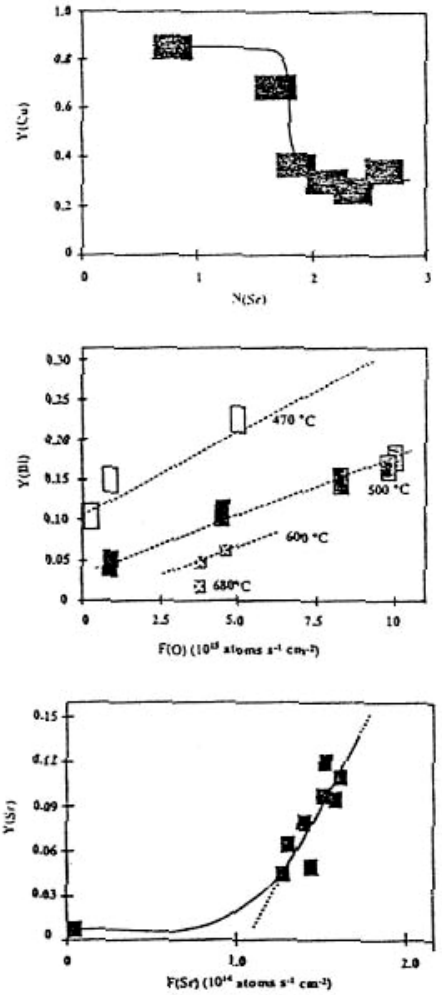


Fig. 2. Sticking coefficients of the cations in the 2201 films. (a) Cu sticking coefficient with respect to the Sr concentration; (b) Bi sticking coefficient with respect to the atomic oxygen flux; (c) Sr sticking coefficient with respect to the Sr flux.

4.3. Sticking Coefficient of Strontium

To measure the quantity of strontium in the films, RBS measurements were performed on films

deposited on MgO substrates, in order to avoid confusion with the strontium signal from the $SrTiO_3$ substrates. The typical value of the sticking coefficient of Sr (Y_{Sr}) is small, less than 0.15, and depends strongly on the strontium flux F_{Sr} (evaporation rate of the Sr source), as can be seen in Fig. 2c. Depending on the F_{Sr} value, we distinguish three regimes:

—at low flux (less than 10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1}) the average sticking coefficient is close to zero.
—at medium flux ($10^{14} < F_{Sr} < 2.2 \times 10^{14}$ atoms cm^{-2} s^{-1}), the sticking coefficient increases steeply with the flux.
—at high flux (higher than 2.2×10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1}), we observe the apparition of RHEED spots, which means a 3D nucleation.

In conclusion, a very narrow range of strontium flux is convenient to obtain 2D growth (from 1.3 to 1.8×10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1}, for $T_s = 500°C$). In this range, the sticking coefficient value is quite independent of T_s (from 500 to 700°C), and slowly decreasing with increasing oxygen flux.

The infinite layer $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ films were deposited in the same conditions. During the deposition, we never observe RHEED spots at any steps of the cycle. The only characteristics of the observed RHEED pattern are streaks and Kikuchi lines. This confirms that we control the 2D growth, layer by layer. Fine satellite streaks formed by the Bi modulation structure are observed during the deposition. The cation compositions determined by RBS measurements has been found stoichiometric, within the accuracy of the measurement (10%). The X-ray diffraction spectrum confirms the good crystallization of the films in a single 2001 phase. The rocking curve of the 008 peak shows the same FWHM width (0.3°) as those of the 001 $SrTiO_3$ peak, which confirms that the films are fully *c*-oriented. Atomic force microscopy pictures show that the film flatness is excellent (±5 Å) even at very large scales.

5. DISCUSSION

During the growth of the Bi 2201 phase, the variation of the sticking coefficient Y_{Sr} of the strontium with respect to the value of the corresponding flux suggests that the 2D growth is possible when the value of the flux is sufficiently high to allow the nucleation of a 2D dense phase, while it has to be kept sufficiently low in order to prevent the 3D nucleation. This behavior is expected if the adsorbed strontium atoms, probably present in an oxidized state, exhibit a mutual attractive interaction. The sticking coefficient Y_{Sr} is very low if the Sr flux is lower than the threshold of 1×10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1} where the first 2D aggregates appear. Indeed, the binding energy of the isolated adsorbed atoms (the 2D gas) is lower than the aggregated atoms (in the 2D dense phase), and their desorption probability is thus large. As soon as 2D aggregates are present, the corresponding atoms desorb much slower, and the growth of the layer can then start with a finite sticking coefficient. Depending on the free energy barrier ΔF_{2D} required to nucleate a 2D aggregate, the flux threshold could be due to an equilibrium nucleation if the value of ΔF_{2D} is small, or to a kinetic nucleation process if the value of ΔF_{2D} is large. If the strontium flux is larger than 2×10^{14} atoms cm^{-2} s^{-1}, the nucleation of 3D aggregates is very difficult to avoid, and the 2D growth is thus unstable. The variation of the composition with respect to the fluxes of the other cations Bi and Cu is presently under characterization.

6. CONCLUSION

The results presented in this paper show that true sequential imposed layer epitaxy (SILE) of cuprates is possible if the deposition conditions are carefully chosen. The substrate temperature has to be low and the fluxes of the elements have to be kept at the lowest possible value in order to inhibit the nucleation of 3D aggregates. The value of the fluxes should not be too small in order to prevent pollution by the background pressure during a long period of deposition. This opens up a specified field of application of the MBE deposition techniques: excellent quality of the interfaces and the possibility to deposit completely artificial phases. This is confirmed by recent results [20].

REFERENCES

1. J. Kwo, T. C. Hsieh, R. M. Fleming, M. Hong, S. H. Liou, B. A. Davidson, and L. C. Feldman, *Phys. Rev. B* 36, 4039 (1987).
2. C. Webb, S. L. Wang, J. N. Eckstein, N. Missert, K. Char, D. G. Schlom, E. S. Hellman, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* 51, 1191 (1987).
3. D. D. Berkley, A. M. Goldman, B. R. Johnson, J. Morton, and T. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 3769 (1989).
4. B. R. Johnson, K. M. Beauchamp, T. Wang, J-X. Liu, K. A. MacGreer, J-C. Wan, M.Tuominen, Y-J. Zhang, M. L. McCartney, and A. M. Goldman, *Appl. Phys. Lett.* 51, 1911 (1900).
5. D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, and K. E. Von Dessonneck, *J. Cryst. Growth* 102, 361 (1990).
6. H. Bernhoff and A. S. Flodström, *Appl. Phys. Lett.* 57, 712 (1990).

7. J. Kwo, *J. Cryst. Growth* **111**, 965 (1991).
8. M. Kawai, S. Watanabe, and T. Hanada, *J. Cryst. Growth* **112**, 745 (1991).
9. M. Ogihara, H. Abe, and T. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 703 (1991).
10. J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom, and J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* **111**, 973 (1991).
11. T. Kawai, M. Kanai, T. Matsumoto, H. Tabata, K. Horiuchi, and S. Kawai, *High-T_c Superconductor Thin Films*, L. Correra, ed., North-Holland (Amsterdam, 1992), p. 287.
12. H. S. Wang, D. Eissler, Y. Kershaw, W. Dietsche, A. Fischer, and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 778 (1992).
13. M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, I. Bozovic, J. N. Eckstein, and K. S. Ralls, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2806 (1992).
14. H. S. Wang, W. Dietsche, D. Eissler, Y. Kershaw, K. Ploog, A. Fischer, and O. Buresch, *High-T_c Superconductor Thin Films*, L. Correra, ed., North-Holland (Amsterdam, 1992), p. 549.
15. H. S. Wang, D. Eissler, W. Dietsche, A. Fischer, and K. Ploog, *J. Cryst. Growth* **126**, 565 (1993).
16. J. N. Eckstein, I. Bozovic, M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, and K. S. Ralls, *MRS Bull.* V. XVII No. 8, 27 (1992).
17. J. N. Eckstein *et al.*, *Appl. Supercond.* **1**, (1993).
18. L. Ranno, P. Bernstein, J. P. Contour, L. Force, M. Viret, X. Z. Xu, and M. Laguës, *High-T_c Superconductor Thin Films*, L. Correra, ed., North-Holland (Amsterdam, 1991), p. 511.
19. P. Luzeau, X. Z. Xu, M. Laguës, N. Hass, J. P. Contour, M. Nanot, F. Queyroux, M. Touzeau, and D. Pagnon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3938 (1990).
20. M. Laguës, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairet, C. Hatterer, C. F. Beuram, C. Deville Cavellin, *Science* **262**, 1850 (1993).

Physique de la matière condensée/*Condensed Matter Physics*

Transition résistive et diamagnétique à 250 K dans un film de cuprate déposé couche atomique par couche atomique

Michel LAGUËS, XIAO MING XIE, Hassan TEBBJI, XIANG ZHEN XU, Vincent MAIRET, Christophe HATTERER, Cristian F. BEURAN et Catherine DEVILLE-CAVELLIN

Résumé – La structure lamellaire des composés cuprates supraconducteurs permet en principe de les déposer par une séquence imposée de couches atomiques (technique SILE). Nous présentons les propriétés d'un composé cuprate artificiel déposé sous forme de film par cette technique. Ce composé de la famille BiSrCaCuO présente une chute de résistivité de plus de quatre ordres de grandeur à 250 K. Une transition diamagnétique est observée en dessous de 290 K par mesure de susceptibilité en champ magnétique alternatif, ainsi que par mesure d'aimentation bien que la valeur mesurée soit proche de la sensibilité limite. D'autres signes tels que la forte non-linéarité des caractéristiques courant-tension et une hystérésis diamagnétique permettent d'avancer l'hypothèse d'une supraconductivité à cette température.

Resistive and diamagnetic transition at 250 K in a cuprate film deposited atomic layer by atomic layer

Abstract – *The lamellar structure of superconducting cuprates in principle allows them to be deposited by Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE). We describe here the properties of a film of artificial cuprate compound deposited by this technique. This compound belonging to the BiSrCaCuO family presents a resistivity drop of more than four orders of magnitude below 250 K. A diamagnetic transition is observed below 290 K by measurement of the AC susceptibility, and by measurement of the magnetisation although the measured value is close to the sensitivity limit. Additional observed features like the strong non-linearity of the voltage-current characteristics and a diamagnetic hysteresis allow to propose the superconductivity at 250 K, as a plausible explanation of the properties of this compound.*

Abridged English Version – INTRODUCTION. – The maximum critical temperature which can be reached with a superconducting cuprate is still an open question. Since the discovery of YBaCuO in 1987, the increase of the T_c of new cuprates was observed in compounds exhibiting the well known sequence of atomic layers $\mathbf{BM_rB(CuO_2/Ca)_{n-1}CuO_2}$ usually refferred as "the $[r2(n-1)n]$ compound of the cuprate family **M**", where usually B is Sr or Ba, and M is Bi, Tl or Hg. Artificial layering of cuprates with $n > 3$ was used by different teams. Although the growth and the structural properties of such films with values of n up to 10 were actually described, the quality of the phases obtained was probably not sufficiently good to show clearly the variation tendency of T_c for $n > 3$.

We present in this paper the transport properties of an artificial cuprate compound belonging to the BiSrCaCuO family, deposited atomic layer by atomic layer on (100) $SrTiO_3$. The number n of CuO_2 layers in each building block is 8. The film was grown by the Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE), using a technique derived and modified from the process already described in detail. The surface structure of the film is monitored in real time using a 35 keV RHEED gun. The oscillations of the RHEED intensity are used to stop the deposition of each atomic layer when a maximum is reached. A deposition sequence controlled by computer is used to deposit thin film of thickness around 30 nm. The distance between adjacent CuO_2 layers is measured to be 0.338 nm by X ray diffraction. The superconducting phase is mixed with a secondary insulating phase.

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

0764-4450/94/03180591 $ 2.00 © Académie des Sciences

TRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES. – Figure 1 presents the film resistivity for various values of the current. The measurements for currents of 10^{-9} A and 10^{-7} A are extracted from full voltage-current characteristics measured at 208, 229, 235, 257, 275 and 284 K. Figure 2 presents the voltage-current characteristics measured respectively at *a*) 235 K and *b*) 284 K. At 235 K, the V(I) behaviour shows clearly a very low resistance region limited by a critical current of around 10 mA/cm^2, which vanishes at temperatures higher than 250 K. The onset of the transition is observed between 270 and 280 K. At 208 K, the low current resistivity of the film is below 1 mΩ . cm (the limit of sensitivity of the equipment) while the normal resistivity for a large current is over 100 Ω . cm (*fig.* 1 *b*), a decrease of more than 5 orders of magnitude.

The magnetic properties of a small piece of the same sample (volume 5×10^{-8} cm^3) was measured both by AC susceptibility and on a Quantum Design SQUID. Search for a diamagnetic hysteresis cycle was systematically performed at various temperatures with the same sensitivity limitations. The result below 250 K (*fig.* 3) is consistent with a magnetisation variation of the order of 10^{-6} emu. Figure 4 presents the AC susceptibility measurement upon cooling, showing a diamagnetic effect below 290 K, compared with the variation of the magnetisation versus temperature during a field cooling at 0.2 T. The observed value of the diamagnetic transition, close to the sensitivity limit of the equipment, corresponds roughly to a Meissner fraction of the order of 10%, if the value of H_{c1} is in the range of some hundreds of gauss.

INTRODUCTION. – La découverte en 1988 de la supraconductivité des composés de la famille TlBaCaCuO a proté la valeur de température critique maximale des cuprates connus à 125 K (Sheng *et al.,* 1988). La famille HgBaCaCuO découverte en 1993 atteint une température critique de 133,5 K à la pression atmosphérique (Schilling *et al.,* 1993) et environ 164 K sous pression (Nunez-Regueiro *et al.,* 1993). La question du maximum de température critique que l'on peut atteindre avec des cuprates reste aujourd'hui une question ouverte. La structure des cuprates peut être schématisée par la répétition d'une séquence de plans atomiques comprenant un bloc dit réservoir de charges **Res**, suivi de l'alternance répétée n fois de plans cuprates $\mathbf{CuO_2}$ et de plans intercalaires **A**:

$$\ldots \mathbf{Res\ CuO_2\ A\ CuO_2} \ \ldots\ \mathbf{A\ CuO_2\ A\ CuO_2\ Res} \ldots$$

Pour le composé $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ dont la température critique atteint 133,5 K le réservoir est l'ensemble des plans BaO/HgO/BaO, le nombre n de plans CuO_2 vaut 3 et le plan intercalaire est un plan de calcium. La synthèse classique des cuprates ne permet pas d'atteindre de façon reproductible les phases où n est supérieur à 3. Ces phases sont probablement métastables ou instables dans les gammes de températures supérieures à 850°C nécessaires à la croissance des matériaux massifs. Par ailleurs, les techniques de dépôt continu de films nécessitent en général des températures supérieures à 700°C qui n'ont pas non plus permis de réaliser des phases de bonne qualité où n est supérieur à 3. L'effet de n>3 sur la température critique reste donc à étudier.

Nous décrivons une approche de cette question qui consiste à réaliser les phases $Res\,CuO_2\,(ACuO_2)_{n-1}$ en déposant séquentiellement chaque plan atomique. Cette technique permet en principe de réaliser n'importe quelle séquence de plans, pourvu que l'on détermine des conditions expérimentales où le mécanisme de croissance de cette phase est stable. Les résultats présentés dans cette Note attestent le caractère prometteur de cette technique.

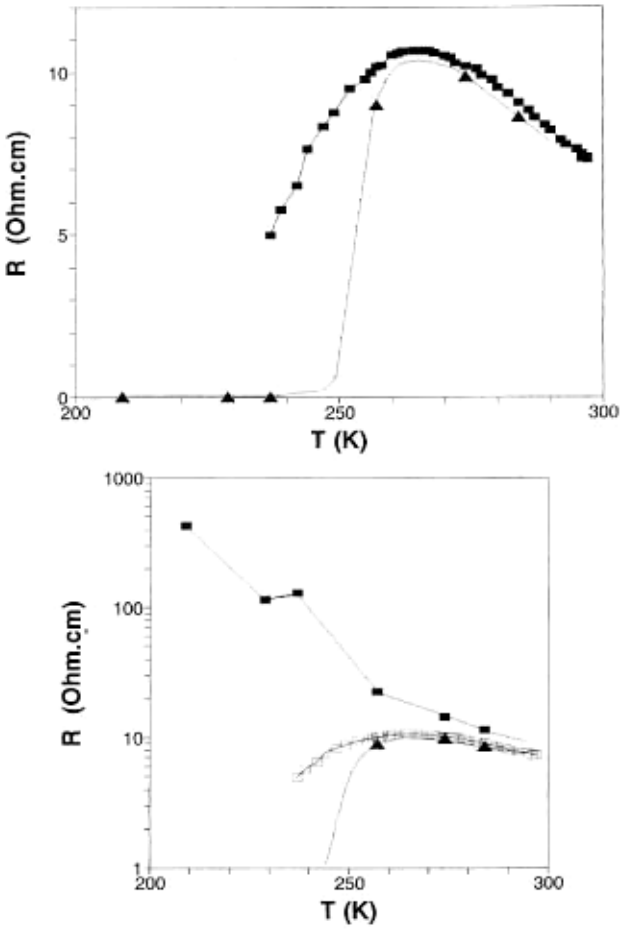


Fig. 1. – Variation de la résistivité du film réalisé en fonction de la température. *a*) pour un courant de 10^{-8} A (carrés) et pour un courant de 10^{-9} A (triangles). *b*) mêmes courants et courant de 10^{-7} A (carrés pleins). Les valeurs de résistivité présentées pour les courants de 10^{-7} et 10^{-9} A sont extraites de caractéristiques courant-tension (*fig.* 2).

Fig. 1. – Resistivity of the film versus temperature. a) current value $=10^{-9}$ A (triangles), current value $=10^{-8}$ A (squares). b) current value $=10^{-9}$ A (triangles) current value $=10^{-8}$ A (open squares) current value $=10^{-7}$ A (full squares). The resistivity values for current values of 10^{-9} and 10^{-7} A are obtained from voltage-current characteristics.

Conditions expérimentales. – Le matériau dont les propriétés sont présentées dans cette Note a été déposé sous forme de film mince par une séquence imposée de couches atomiques après modification de la technique SILE déjà décrite (Xu, 1993). Les dépôts sont réalisés dans une enceinte d'épitaxie par jets moléculaires Riber du type EVA32. L'oxydation est assurée par une source d'oxygène atomique utilisant un plasma continu. La pression locale d'oxygène atomique pendant le dépôt est de l'ordre de 5.10^{-5} Torr, tandis que la température du substrat est maintenue à 500°C. Les éléments bismuth, strontium et calcium sont déposés à partir de sources de Knudsen, tandis que le cuivre est évaporé par canon à électron. La structure du film est observée en continu par diffraction d'électrons rapides (technique RHEED), et la durée de dépôt de chaque plan atomique est ajustée pour conduire à un extremum de l'intensité de diffraction de la tache spéculaire.

Le composé réalisé appartient à la famille BiSrCaCuO. Le film est constitué de 10 blocs répétés qui comportent chacun 8 plans CuO_2. Il a une épaisseur d'environ 300 Å. La diffraction de rayons X permet de mesurer une distance de 3,38 Å entre les plans cuprates CuO_2. Une phase parasite apparaît également en quantité comparable sur le spectre de diffraction. La composition et la structure détaillée du composé sont actuellement en cours d'étude.

Propriétés de transport. – Les contacts électriques sont réalisés avec de la laque d'argent. La figure 1 présente la résistivité du film mesurée par la méthode des quatre

points pour trois valeurs différentes du courant d'échantillon. En dessous de 235 K la résistivité chute de plus de 4 ordres de grandeur. La mesure atteint alors la limite de sensibilité de l'équipement en raison de la grande résistance des contacts. Les points portés pour les valeurs du courant de 10^{-9} A (triangles pleins) et 10^{-7} A (carrés pleins sur la figure 1 *b*) sont des valeurs extraites des caractéristiques courant-tension mesurées à 208, 229, 235, 257, 275 et 284 K. La figure 2 présente deux caractéristiques courant-tension mesurées

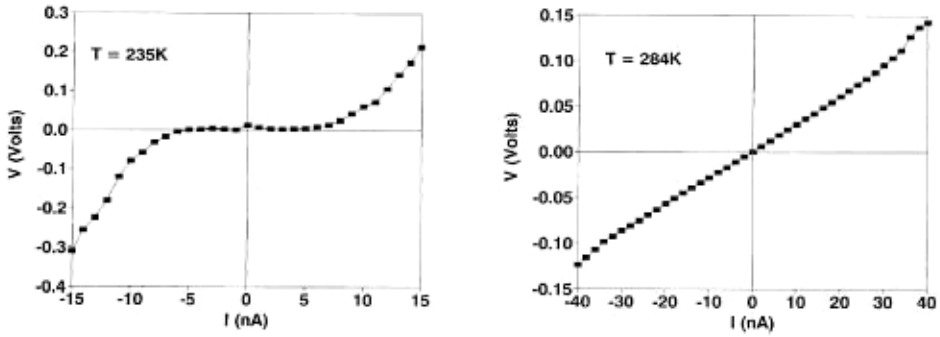


Fig. 2. – Caractéristiques courant-tension mesurées respectivement *a*) à 235 K et *b*) à 284 K.

Fig. 2. – Voltage-current characteristics measured at a) 235 K and b) 284 K.

respectivement *a*) à 235 K et *b*) à 284 K. A 235 K la caractéristique fait apparaître un palier de résistance non mesurable, limité par un courant critique de l'ordre de 10 mA/cm^2. A 208 et à 229 K, la zone à faible courant de la caractéristique courant-tension présente une pente légèrement négative, probablement en raison de la valeur élevée de la résistance des contacts. A 284 K la caractéristique courant tension ne présente pas de partie à résistance nulle, mais elle n'est pas non plus linéaire. Quelle que soit la température au-dessus de 250 K, la rupture de linéarité a lieu approximativement pour la même tension de 90 mV. A 250 K le courant critique est faible. Il augmente sensiblement jusqu'à 235 K, puis diminue progressivement pour des températures inférieures. Cette diminution est probablement due à l'augmentation considérable de la résistivité de la phase parasite dans cette région, qui entraîne elle-même un affaiblissement du couplage entre les régions supraconductrices. Cette hypothèse est confortée par le fait que la résistance du film reste inférieure à la précision des mesures pour les températures inférieures à 250 K.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. – Les propriétés magnétiques d'un fragment du même film ont été mesurées par la susceptibilité alternative par inductance mutuelle, et sur un équipement SQUID Quantum Design au Laboratoire de Physique des Solides de l'École Normale Supérieure. L'échantillon a été soumis à des cycles de champ magnétique de 1 T aux températures de 150, 200, 250, 300 et 350 K. Dans le but d'éliminer les contributions peu dépendantes de la température du substrat et du porte échantillon, le cycle d'aimantation mesuré à 350 K a été soustrait des cycles mesurés aux autres températures. Le cycle d'hystérésis ainsi obtenu à 250 K est présenté sur la figure 3. Ce cycle est affecté d'un bruit important car il suppose de modifier le champ magnétique à chaque point de mesure, et les incertitudes sont ainsi voisines des signaux mesurés.

La figure 4 *a* (petits carrés plein) présente la variation de l'aimantation entre 350 et 200 K sous un champ magnétique de 0,2 T (effet Meissner), appliqué perpendiculairement au film. L'effet diamagnétique, correspondant à 250 K à une aimantation de quelques $5 . 10^{-7}$ emu, est superposé à un signal ferromagnétique ou paramagnétique d'environ $4 . 10^{-6}$ emu. La

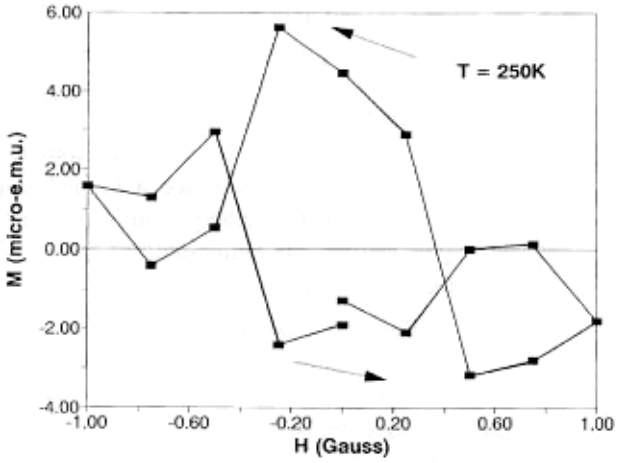


Fig. 3. – Aimantation présentée par le film au cours d'un cycle d'hystérésis à 250 K (*voir* le texte).

Fig. 3. – Magnetization of the film during a hysteresis cycle at 250 K (see text).

courbe en trait plein (*fig.* 4*b*) représente la mesure de susceptibilité AC pratiquée sur le même échantillon normalisée par rapport à l'aimantation. Le rapport signal sur bruit est meilleur que dans le cas des mesures d'aimantation, mais il est difficile de lui associer une valeur quantitative. Les valeurs de l'aimantation irréversible mesurée à champ nul (4*c* cercles pleins), et du courant critique de transport (4*d* grands blocs pleins en valeur négative) sont portées à titre de comparaison. Ces quatre informations présentent un comportement semblable dans cette région de température, indiquant une décroissance des anomalies qui disparaissent pratiquement en dessous de 200 K.

Discussion. – Différentes équipes ont tenté de réaliser les composés $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ pour $n > 3$ couche atomique par couche atomique (Fujita *et al.*, 1989; Yokohama *et al.*, 1990; Yoshida *et al.*, 1991; Nakayama *et al.*, 1991; Klausmeier-Brown *et al.*, 1992; Kasai *et al.*, 1992; Kanai *et al.*, 1992) depuis 1987. Il paraît ainsi étonnant que les propriétés que nous présentons n'aient pas été observées précédemment. Il est possible que la procédure séquentielle utilisée par ces équipes n'ait pas conduit réellement à une croissance couche atomique par couche atomique, mais bien plutôt à un mécanisme où

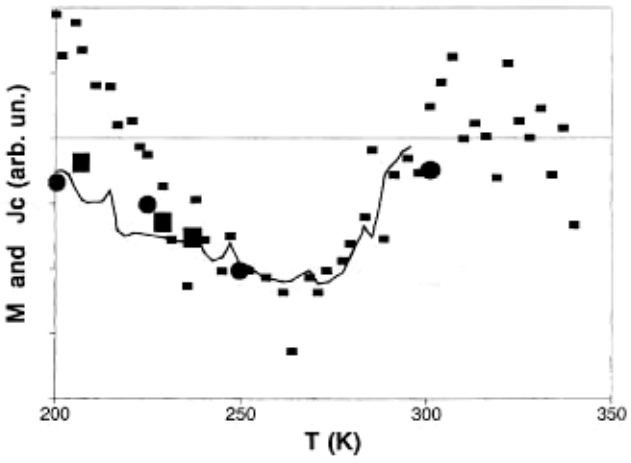


Fig. 4. – *a*) petits carrés pleins : variation de l'aimantation lors d'un refroidissement sous un champ magnétique de 0,2 T appliqué per-pendiculairement au film. *b*) ligne continue : variation de la susceptibilité en champ alternatif. *c*) irréversibilité de l'aimantation (cercles). *d*) blocs pleins : courant critique de transport, porté en, valeur négative.

Fig. 4. – a) magnetization during cooling under a magnetic field of 0.2 T applied perpendicularly to the film (small full squares). b) AC susceptibility (continuous line). c) irreversible magnetization (circles). d) critical current measured from transport (full blocks).

la diffusion tridimensionnelle détruit continûment l'empilement des couches atomiques déjà déposées. Les matériaux obtenus auraient ainsi un caractère d'alliage probablement préjudiciable aux propriétés supraconductrices. Cette hypothèse est confortée par les médiocres propriétés supraconductrices obtenues par ces mêmes équipes (Eckstein *et al.*, 1992) pour les composés conventionnels où le nombre n de plans CuO_2 prend les valeurs 1, 2 ou 3. Une autre difficulté est liée à la métastabilité possible des phases $n > 3$, qui interdirait radicalement leur élaboration à une température trop élevée. Il est possible qu'elles soient plus stables à la température de substrat de 500°C que nous avons utilisée, sensiblement plus faible que celles décrites dans la littérature.

CONCLUSION. – Les résultats présentés dans cette Note établissent qu'un composé de la famille BiSrCaCuO comprenant des blocs de 8 plans CuO_2 présente une diminution brutale de sa résistance de plus de 4 ordres de grandeur en dessous de 250 K. A la même température une transition diamagnétique est observée. Une origine plausible de ces propriétés est l'existence d'une transition supraconductrice à cette température, tandis que la non-linéarité des caractéristiques V (I) à la température ambiante laisse supposer l'existence d'une phase supraconductrice à température plus haute encore. Dans cette hypothèse ces résultats ouvriraient un champ nouveau pour la description des mécanismes de la supraconductivité dans les cuprates. Par ailleurs, ces propriétés pourraient déboucher sur des applications affranchies de la contrainte cryogénique.

Nous remercions particulièrement Nicole Bontemps et Philippe Monod pour les mesures magnétiques. L'équipement de mesure de susceptibilité alternative a été mis au point par Nir Hass de l'université de Tel Aviv, tandis que l'équipement de dépôt utilisé a été mis au point initialement par M. Pierre Luzeau. Nous tenons à les remercier vivement.

Note remise le 15 novembre 1993, acceptée après révision le 14 février 1994.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

M. NUNEZ-REGUEIRO, J. L. THOLENCE, E. V. ANTIPOV, J. J. CAPPONI et M. MAREZIO, Pressure-induced enhancement of T_c above 150 K in Hg-1223, *Science*, 97, 1993, p. 262.

J. N. ECKSTEIN, I. BOZOVIC, M. E. KLAUSMEIER, G. F. VIRSHUP et K. S. RALLS, Control of composition and microstructure in high-temperature superconductors at the atomic level by molecular beam epitaxy, *MRS Bulletin*, août 1992, p. 17.

J. FUJITA, T. YOSHITAKE, H. IGARASHI et T. SATOH, *In situ* epitaxial growth of $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_x$ films in ion beam sputtering with an atomic oxygen source, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1989, p. 295.

M. KANAI, T. KAWAI et S. KAWAI, Atomic layer control of $SrCuO_x$ and layer by layer growth of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n=1 to 5) on $SrTiO_3$ (100) by laser molecular beam epitaxy, *Jpn J. Appl. Phys.*, 31, 1992, p. L331.

Y. KASAI, S. SAKAI et P. BODIN, Heterostructures of BiSrCaCuO grown by MBE, *Proc. of Applied Superconductivity Conf.*, Chicago, USA, August 1992.

M. E. KLAUSMEIER-BROWN, J. N. ECKSTEIN, I. BOZOVIC et G. F. VIRSHUP, Accurate measurement of atomic beam flux by pseudo-double-beam atomic absorption spectroscopy for growth of thin film oxide superconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1992, p. 657.

Y. NAKAYAMA, I. TSUKADA et K. UCHINOKURA, Superconductivity of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n=2, 3, 4 and 5) thin films prepared *in situ* by molecular beam epitaxy technique, *J. Apppl. Phys.*, 70, 1991, p. 4371.

A. SCHILLING, M. CANTONI, J. D. GUO et H. R. OTT, Superconductivity above 130 K in the HgBaCaCuO system, *Nature*, 363, 1993, p. 56.

Z. Z. SHENG et A. M. HERMANN, Superconductivity in the rare–earth–free TlBaCaCuO system above liquid nitrogen temperature, *Nature*, 332, 1988, p. 55.

X. Z. XU, Les mécanismes de croissance de films $Bi_2Sr_2CuO_x$ déposés séquentiellement couche atomique par couche atomique, *Thèse de Physique des solides*, University Paris-VI, 26 mars 1993.

S. YOKOYAMA, T. ISHIBASHI, M. YAMAGAMI et M. KAWABE, Atomic layer growth of BiSrCaCuO by molecular beam epitaxy using ozone under UV irradiation, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.*, 30, 1990, p. L106.

I. YOSHIDA, M. KAMEI, K. SUZUKI, T. MORISHITA et S. TANAKA, *In situ* preparation of BiSrCaCuO thin films using an ECR oxygen plasma beam, *Nuclear Instruments ans Methods in Physics Research*, B59/60, 1991, p. 1443.

École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, CNRS UPR5, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris, France;

C. D.-C. : *Laboratoire d'Électronique, Université Paris-XII, Avenue Charles-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.*

Transport mechanisms in infinite layer phase compounds grown by molecular beam epitaxy[1]

X.M. Xie, C. Hatterer, V. Mairet, C.F. Beuran, C. Deville Cavellin*, B. Eustache, X.Z. Xu and M. Laguës
ESPCI CNRS UPR5, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France
* Laboratoire d'Electronique, Université Paris 12, Avenue. de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

Thin films of infinite layer compounds were prepared by molecular beam epitaxy. Defect layers were incorporated into the structure in order to dope the infinite layer phase. Hole type doping is usually observed. Resistivity measurements show that the conduction mechanism changes gradually with increasing doping level, from activational type to variable range hopping (or a mechanism governed by the Coulomb interaction between localized electrons) and then further to a mechanism related to weak localization which can be described by $\Delta\rho=T^{S}$*, where the exponent S ranges from 0.5 to 1.5.*

Samples were made by the Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE). The experimental procedure was described elsewhere[2]. Doping was accomplished by alternative epitaxial growth of the infinite layer phase and the defect layers consisting of Bi, Sr and Ca elements. The infinite layer phase structure is characterized by X-ray diffraction spectroscopy. All the samples selected in this study exhibit good crystallization of a single or almost single infinite layer phase structure. The composition of the samples was calculated from RBS measurements. The type of charge carrier is identified by the tendency of resistance variation upon oxidation. Most of the samples exhibit hole type doping. The room temperature resistivity ranges from ~1mΩcm to ~10 Ωcm. Different conduction mechanisms are observed with respect to resistivity range. Basic information are given in Table I corresponding to typical examples to be discussed beneath.

Table I: General information of typical samples selected

Sample No.	Composition	ρ(300K)	c (Å)	Conduction Mechanism
1	$Bi_{0.02}Sr_{0.1}Ca_{1.19}CuO_X$	14.3 Ωcm	3.21	Activational
2	$Bi_{0.07}Ca_{0.77}CuO_X$	1.6 Ωcm	3.23	3D VRH
3	$Sr_{0.32}Ca_{0.61}CuO_X$	3.3 mΩcm	3.25	$\Delta\rho\sim T^{-S}$ (S=0.58)
4	$Sr_{0.38}Ca_{0.72}CuO_X$	3.3 mΩcm	3.26	$\Delta\rho\sim T^{S}$ (S=1.5)

Figure 1a) (sample No.1) shows an Arrhenius plot of Ln(ρ) versus 1000/T for an undoped (or more accurately, very slightly doped) infinite layer phase sample. A straight line is obtained, indicating an activational mechanism of conduction. The activational energy is ~0.17 eV. Samples belonging to this category are characterized by their high room temperature resistivity, normally 1Ωcm or higher.

With the introduction of planar defects, the resistivity decreases depending on the defect structures and oxidation level. Most of the samples still show semiconducting behavior, but the temperature dependence of resistivity no longer obeys an activational mechanism. Figure 1b) (sample No.2) presents a typical measurement which fits well with the Variable Range Hopping (VRH) mechanism[3]. An estimation of the localization distance can be made on assuming a reasonable charge density at room temperature of $N\approx10^{21}$ cm^{-3} where $N\approx D(E_f)\cdot 2k_BT$. Such a rough calculation leads to a localization distance of $\lambda\approx1$ Å in the case in figure 1b) for 3D VRH. Most of the samples with intermediate resistivity belong to this category. The room temperature resistivity lies between ~10mΩcm and ~1Ωcm.For many samples with low resistivity (typically ≤ ~20-30 mΩcm), the resistivity versus temperature behavior could neither be fitted with activational nor with variable range hopping mechanism. Tentative analysis as a power law shows a temperature dependence of

$\Delta\rho - T^S$ with S varying between 0.5 and 1.5. Two examples are given in Fig.2a) (sample No.3) and Fig.2b) (sample No.4), where least square fitting gives S=0.58 and 1.5 respectively.

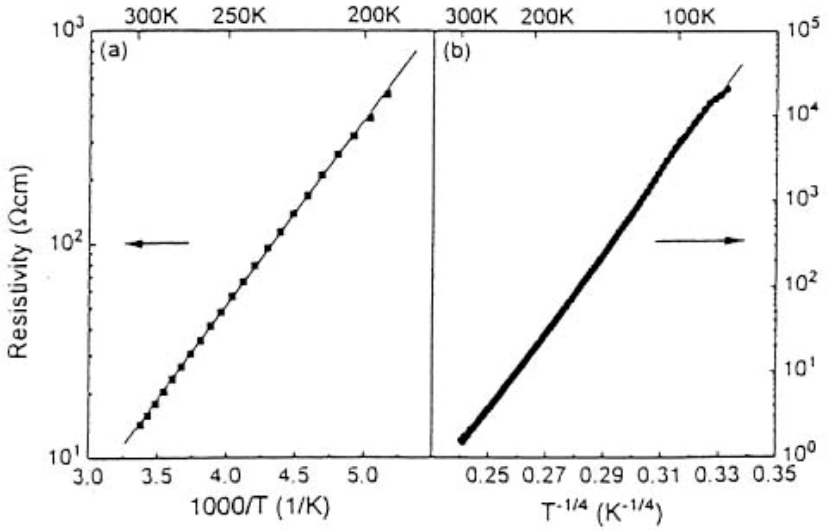


FIG. 1. (a) A $\ln(\rho)$ vs $1000/T$ plot for an undoped infinite layer phase sample (sample No. 1). (b) A typical example showing three-dimensional variable range hopping (sample No. 2).

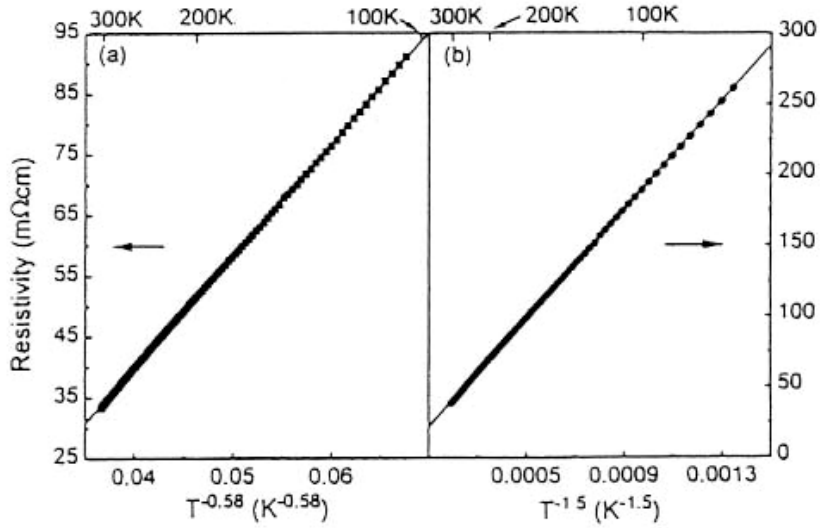


FIG. 2. Examples showing weak temperature dependence of resistivity $\Delta\rho = T^{-S}$. (a) $S=0.58$ (sample No. 3), (b) $S=1.5$ (sample No. 4).

---

[1] Ce travail a fait l'objet d'une publication : Appl.Phys.Lett **67**, 1671 (1995)

[2] Doctoral thesis of X.Z. Xu, Université Paris VI (1993).

[3] N.F. Mott and E.A. Davis, « Electron Process in Non-crystalline Materials », (Clarendon, Oxford, 1971).

Fermi Surface of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ thin film

C.J. Hatterer, V. Mairet, F.C. Beuran, X.M. Xie, X.Z. Xu, M. Laguës

Surfaces et Supraconducteurs, CNRS UPR5, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05, France.

C. Coussot, B. Eustache

WINTICI, 17 rue Jean Moulin, 94300 VINCENNES, France.

H. Adrian

Fachbereit Physik, Institüt für Physik, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Staudinger Weg 7, 55099 MAINZ, Germany.

P. Wagner

Laboratorium voor Vaste-Stoffysika en Magnetisme, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.

C. Deville Cavellin

Laboratoire d'électronique, Université Paris XII Val-de-Marne, 61 av du général de Gaulle 94010 CRETEIL, France.

G. Indlekofer, A. Taleb

LURE, Université Paris Sud, 91405 ORSAY CEDEX, France.

Abstract:

We present angular resolved photoemission spectroscopy measurements about the Fermi surface of a $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) thin film. Dispersion curves in two directions are discussed. It is confirmed that the Fermi surface observed on the Bi2212 thin film fits the bulk Fermi surface.

Key words: Angle-resolved photoemission, Band structure, Fermi surface, Thin films.

INTRODUCTION

Since the $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (BSCCO) high T_c superconducting phases were discovered [1-2], they have been widely studied. Their Fermi surface topology has been particularly investigated because of its great importance in the understanding of the mechanisms leading to superconductivity [3-5]. A good description of the electronic structure close to the Fermi level is required in order to formulate a microscopic theory for high T_c superconductors.

Several authors suggested that a Van Hove singularity close to the Fermi level was involved in the high T_c superconducting behaviour of two dimensional materials [6-8]. Though this is still controversial on a theoretical point of view, a peak in the density of states near the Fermi energy has actually been observed for $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) and $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ (Bi2201) [5, 9]. These materials show an extended saddle point, near the Fermi level, in the Γ-M direction. Strong nesting features have been observed by Dessau & al. [10], on results presenting only a few Fermi surface points, but they do not appear in the complete mapping of the Bi2212 Fermi surface performed by Aebi & al. [11]. Gap opening [12] and gap anisotropy [13-14] have also been reported. Those results concern the Fermi surface of bulk samples. In this letter, we present data from the study of a Bi2212 thin film by the angle-resolved photoemission technique (ARPES).

EXPERIMENTAL

This Bi2212 thin film was deposited by sputtering on a $SrTiO_3$ (1 0 0) substrate, its c-axis being perpendicular to the substrate plane. The deposition is described in a previous paper [15]. The sample thickness was 6000 Å (before cleavage). The composition was measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and we confirmed that the film stoechiometry is precise within 10 percent. The X-ray diffraction pattern shows a good crystallisation with a c-parameter of 30.83 Å. The superconducting transition temperature, measured by the four points method, was 84 K.

ARPES measurements were performed at Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), Orsay, France on beam line SU3. The synchrotron radiation incident photon energy was 21.8 eV. Excited electrons were collected and energy-analysed by a hemispherical VSW HA150 analyser. The overall energy resolution was 45 meV. The sample holder allows an angle adjustment in its plane (ϕ angle) and in the plane defined by the incident beam and the detection direction (θ angle). The detection direction normal to the sample surface is chosen as the origin for θ.

From the kinetic energy of the emitted electrons and the detection direction (θ , ϕ), we deduce the electron energy E_i in the solid and the parallel component $\mathbf{k}_{//}$ of its wave vector, with the expression: $|\mathbf{k}_{//}| = (2mE_{kin}/\hbar^2)^{1/2}.\sin\theta$. The knowledge of E_i and $\mathbf{k}_{//}$ provides the dispersion curve E_i Vs $|\mathbf{k}_{//}|$ in the ϕ direction. Details about the principles of the ARPES technique can be found elsewhere [16].

The ARPES technique is extremely sensitive to the surface quality: the surface must be flat down to an atomic scale to allow conservation of the parallel component of the wave vector at the sample surface crossing. Therefore, we cleaved our Bi2212 sample in the analysis chamber, in which the pressure was lower than 10^{-10} Torr, and kept it at this pressure for all the duration of the experiment. This operation leads to mirror like surfaces for BSCCO family materials because of the weak Van der Waals bounds between the double Bismuth oxide planes. For the others compounds that we intended to study, mainly the so-called Infinite Layer Phase, we could not get, so far, a surface quality suitable for photoemission experiments. The sample was cooled down to 100 K in order to increase the energy resolution. We didn't observe any noticeable surface contamination. For two ϕ directions, we measured the energy distribution curves at different θ angle values (every two degrees). The ϕ orientation of the sample was unknown when the first set of measurements was performed. A second orientation was obtained by an accurate ϕ rotation of 10°. We deduced the actual ϕ angle between the detection direction and the Γ-M direction afterwards, from symmetry considerations, though this indirect orientation determination is less reliable than methods using electron diffraction.

RESULTS

Two sets of energy distribution curves were obtained, for ϕ = 15° and ϕ = 25°. We only consider here the energies between -0.6 eV and 0.2 eV relative to the Fermi level. A peak emerging and crossing the Fermi level is clearly observed in both

plotted on Fig. 2. E_i is deduced from the position of the peak centre on the spectra. Along each of those ϕ orientations, the Fermi surface location is given by the angle θ for which the peak crosses the Fermi level. The crossing angles θ are respectively 16° for = 25° and 14° for ϕ = 15°. For ϕ = 15° a second crossing occurs at θ = 38°. From each of those values of the crossing angle, we deduce the value of $|\mathbf{k}_{//}|$ on the Fermi surface, in the corresponding ϕ direction. The values of $|\mathbf{k}_{//}|$ on the Fermi surface are respectively 0.5 $Å^{-1}$ for ϕ = 25°, 0.6 $Å^{-1}$ and 1.2 $Å^{-1}$ for ϕ = 15°. These values provide three experimental points for the Fermi surface.

We represent on Fig. 3. these experimental points compared with the Bi2212 Fermi surface map recently published by Shen & al [5], for a bulk sample. These authors describe two nested pieces of Fermi surface, one centred around the Γ point, the other - a hole pocket - around the X point. A large Fermi surface with sections parallel to each other is shown, which seems to be a common feature of all the p-type superconductors that have been studied so far. BSCCO materials also exhibit a flat band extended saddled point in the vicinity of the Fermi surface. Though its origin is not yet well understood, it appears to be of great importance for physical consequences. Such a Fermi surface does not, however, allow any conclusion about the theoretical model that should be used to describe the cuprates electronic structure near the Fermi level, as band theory and localised description of electrons may both account for this shape of the Fermi surface.

We clearly notice that our measurements, obtained for a Bi2212 thin film, are in agreement with these results presented in reference [5], obtained for a bulk sample.

On the figure, the grey points correspond to the energy distribution curves for which the signal/noise ratio is too small to identify accurately a possible structure.

CONCLUSION

Despite the experimental difficulties, we managed to perform angle resolved photoemission measurements on a $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ thin film. We showed that thin films can be used for ARPES studies and obtained dispersion curves in two direction in the Brillouin zone. We observe a peak of density of state crossing the Fermi level in both directions. Three experimental points for the Fermi surface are deduced. Though further measurements, in other ϕ orientations, should be achieved to corroborate these results, our angle resolved photoemission measurements on a thin film show that the Bi2212 Fermi surface fits the Fermi surface mapped in reference [5] for bulk material.

References:

[1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).

[2] R. M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadidiacos, D.R. Veblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C.W. Chu, Phys. Rev. Letters **60**, 1174 (1988).

[3] T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato, H. Inokuchi, Phys. Rev. B **39**, 6636 (1989).

[4] P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller, L. Schlapbach, M. Shimoda, T. Mochiku, K. Kadowaki, H. Berger, F. Lévy, Physica C **235-340**, 949 (1994).

[5] Z. X. Shen, W.E. Spicer, D.S. Dessau, D.M. King and B.O. Wells, Science **267**, 343 (1995).

[6] J. E. Hirsch and D. J. Scalapino Phys. Rev. Lett. **56**, 2732 (1986).

[7] J. Labbé and J. Bok, Europhys. Lett. **3**, 1225 (1987).

[8] R. J. Radtke and M. R. Norman, Phys. Rev. B **50**, 9554 (1994).

[9] J. Ma, C. Quitmann, R.J. Kelley, P.A. Alméras, H. Berger, G. Margaritondo, M. Onellion, Phys. Rev. B **51**, 3832 (1995).

[11] P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller and L. Schlapbach, Phys. Rev. Letters. **72**, 2757 (1994)

[12] J. M. Imer, F. Patthey, B. Dardel, W. D. Schneider, Y. Baer, Y. Petroff, A. Zettl, Phys. Rev. Letters **62**, 336 (1989).

[13] R.J. Kelley, J. Ma, C. Quitmann, G. Margaritondo, M. Onellion, Phys Rev. B **50**, 590 (1994).

[14] H. Ding, J.C. Campuzano, A.F. Bellman, T. Yokoya, M.R. Norman, M. Randeria, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki and G. Jennings, Phys. Rev. Letters **74**, 2784 (1995).

[15] P. Wagner, F. Hilmer, U. Frey, H. Adrian, T. Steinborn, L. Ranno, A. Elschner, I. Heyvaert and Y. Bruynseraede, Physica C **215**, 123 (1993).

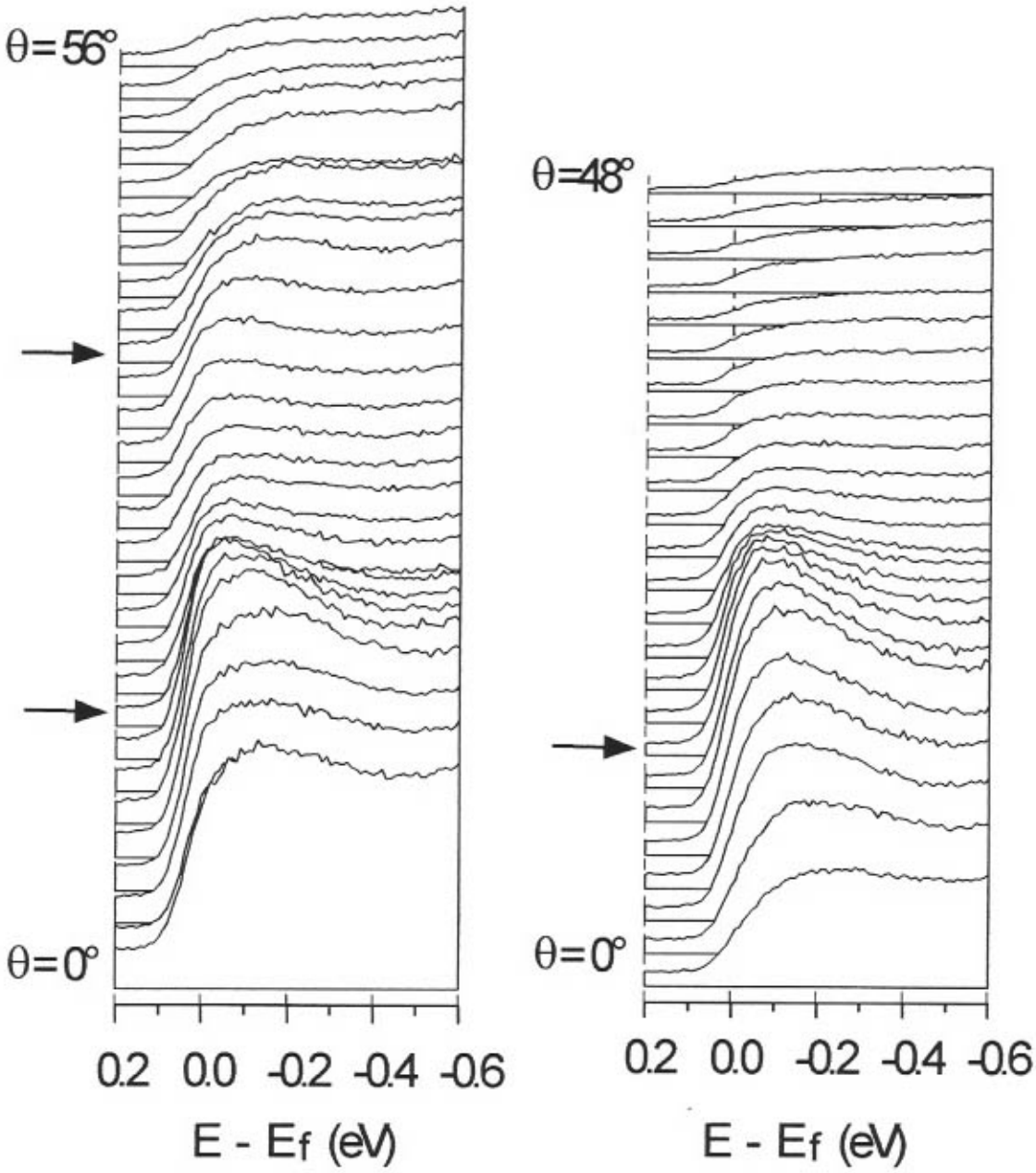
[16] W. E. Spicer « Photoelectric Emission » in Optical Properties of Solids X755 (F. Abeles Ed.) North Holland (1972).

Figure Captions:

Fig. 1: Energy distribution curves for ϕ = 15° and ϕ = 25°. The energy resolution is 45 meV. The arrows show the Fermi level crossings.

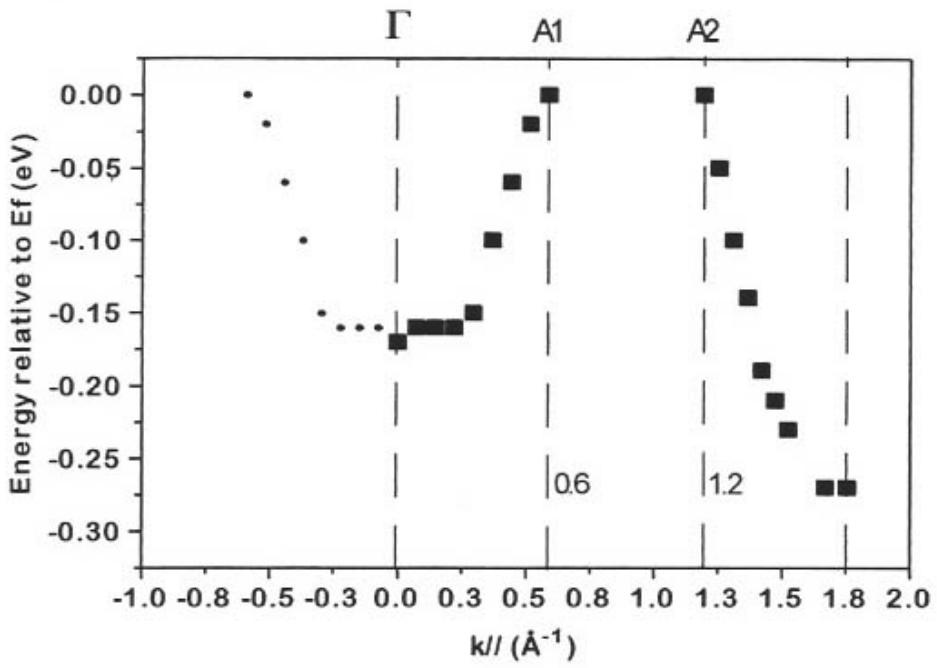
Fig. 2: Dispersion curves for ϕ = 15° and ϕ = 25°. The squares represent our experimental data, the dots are deduced by symmetry.

Fig. 3: Experimental data plotted in the Bi2212 zone of Brillouin. The open squares are the data for the Fermi surface published by Shen & al.(reference [5]) and obtained for a bulk Bi2212 sample. Our data for the Bi2212 thin film are represented by the circles. A black circle is plotted when we observe a peak of density of state near the Fermi level. An open circle is plotted when the energy distribution curve doesn't show a peak. Grey circles correspond to measurements for which a possible structure could not be identified.

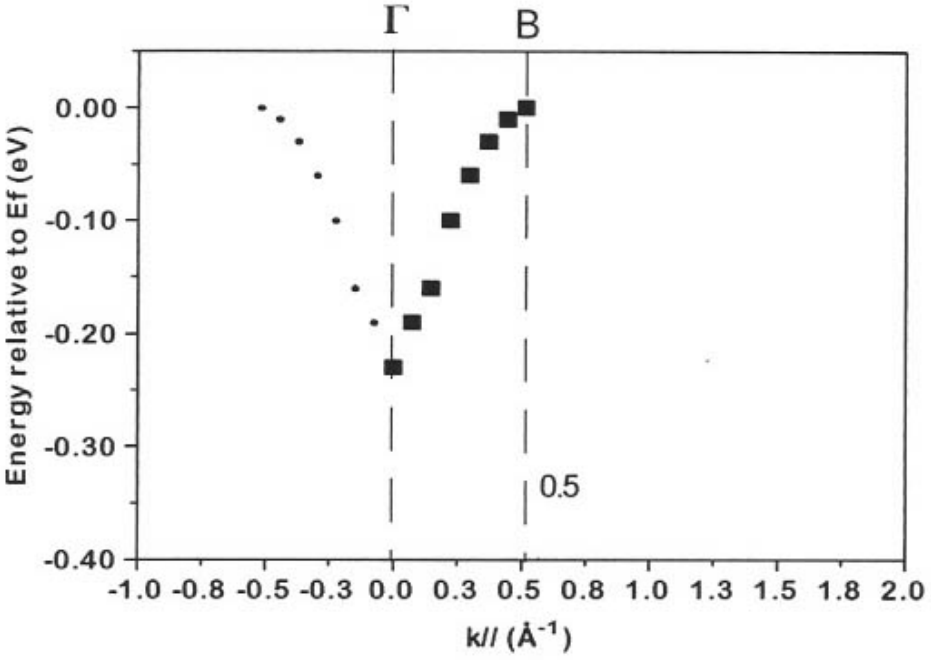


$\phi = 15°$ $\phi = 25°$

Figure 1.



ϕ = 15°



ϕ = 25°

Figure 2.

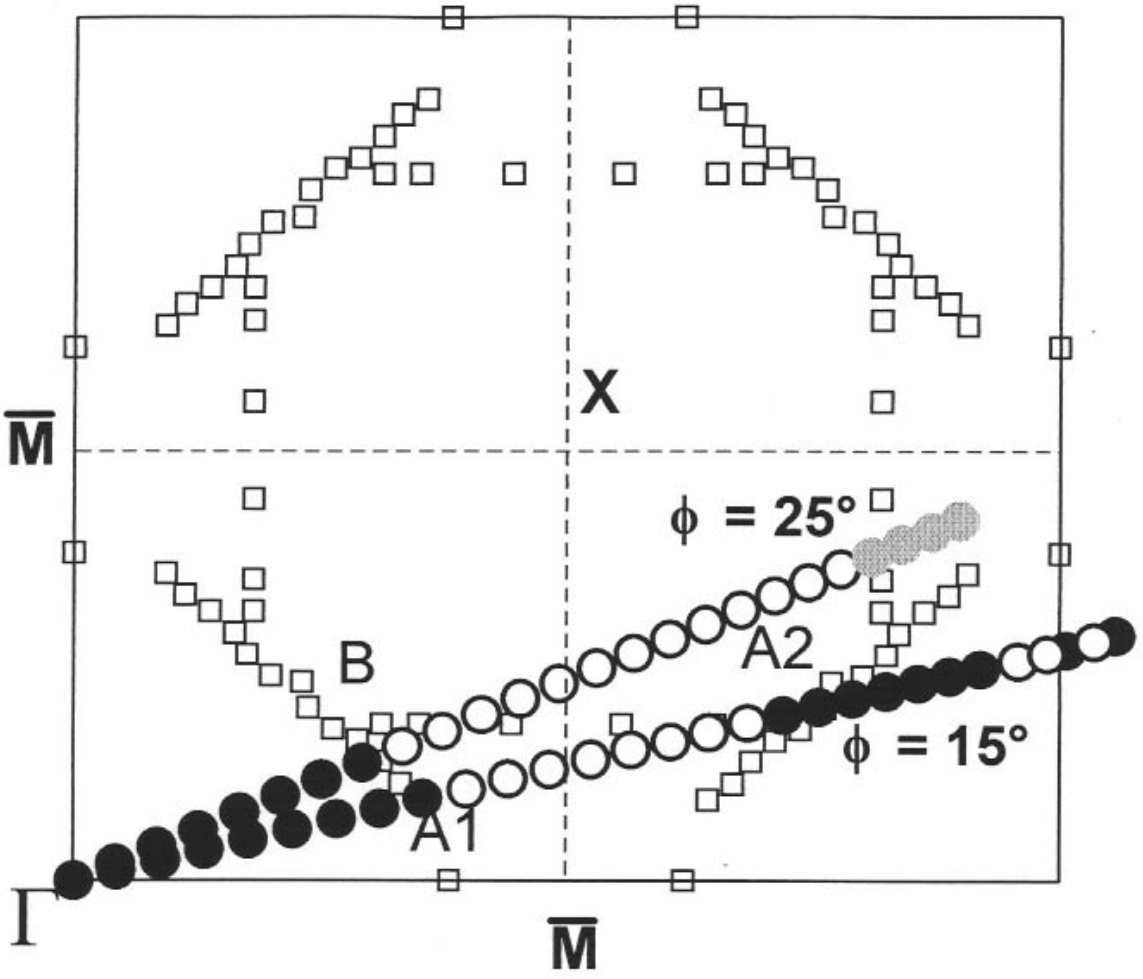


Figure 3.

THE INFINITE LAYER FAMILY of SUPERCONDUCTING CUPRATES

M.LAGUES, C.F.BEURAN, C.HATTERER, P. LAFFEZ, V.MAIRET, C.PARTIOT, X.M.XIE and X.Z.XU
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles CNRS UPR5,
10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

C. DEVILLE CAVELLIN
Laboratoire d'Electronique, Université Paris 12, Av. de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France

B. EUSTACHE and C. COUSSOT
WINTICI S.A. 17 rue Jean Moulin, 94 300 Vincennes, France

ABSTRACT

We discuss in this article the case of cuprates where the number *n* of CuO_2 planes in the superconducting block is larger than 3, and in particular the so-called *Infinite layer compounds* corresponding to the *infinite* limit of the number *n*. These compounds do not contain any Reservoir block layers.

1. Introduction

Eight years after the discovery of YBaCuO, several hundred cuprate compounds, belonging to some ten families, have been found to exhibit superconductivity around and above 100K. The general lamellar structure of these compounds is based on the intergrowth of two different block layers as sketched in figure 1a.

The first type of blocks, forming the *superconducting block layers,* present an oxygen deficient Perovskite structure in which **n** *CuO_2 planes* alternate with planes of the neighboring cation M. It has been established that the valence electrons (or holes) involved in the superconducting transition are located on these CuO_2 planes. The superconductivity of cuprates is highly anisotropic owing to their lamellar structure, the coherence length being typically of the order of 15Å within the layer plane (ab direction) and of 2 to 5Å in the perpendicular direction (c direction). However the c axis coherence length is sufficient to couple coherently the CuO_2 planes within a single superconducting block. Among the different families (Table I), the record of critical temperature increases with the number **n** of CuO_2 planes. As an example, in the compounds belonging to the « Mercury family » from 94 K when n=1 to 135K when n=3, under atmospheric pressure.

The second type of blocks, usually named the *Charge Reservoir block layers,* present generally a rock-salt oxide structure including in general two different cations A and B.

Contrary to the Superconducting blocks, the variety of the chemical nature of the Reservoir blocks is virtually infinite. It was observed that they can include numerous chemical and structural defects, and can behave as insulators or metals without affecting deeply the superconductivity. The oxygen concentration changes in these blocks depending on the oxidation or reduction treatments, inducing an injection of carriers in the superconducting blocks. A maximum value for T_c is observed when the electron or hole concentration reaches about 0.2 per copper atom. The two BO outer planes of this block are directly bound to the superconducting block layer, while **m** planes of composition AO are located in-between these two planes.

The so-called *apical oxygen atoms* belonging to the BO planes are bound to copper atoms located in the outer CuO_2 planes of the superconducting block layers. It was proposed[1] that the giant amplitude of the c-axis vibrations of these apical oxygen atoms could lead to a very efficient electron-phonon coupling. However the role played by apical oxygens in the mechanism of cuprate superconductivity is still controversial. As *perfect* infinite layer compounds do not contain any apical oxygen, the observation of superconductivity around 100K in these compounds should in principle solve this controversy. If it is actually established that no apical oxygen are present in these compounds (even as defects), such a result would be a proof that apical oxygens are not required in order to observe High Temperature Superconductivity.

1.1 The Conventional Superconducting Cuprate Families

A short naming scheme is generally used for cuprates[2] (see table I) which includes first, the name « A » of the family associated with the element A of the reservoir block, and second , a list of four numbers :

A [m 2 (n-1) n]

- the first number, m, of AO planes located in each reservoir block layer takes usually the values 2, 1 or 0.
- the second number of BO planes located in each reservoir block layer is always 2.
- the third is the number (n-1) of M planes in each superconducting block layer.
- the fourth is the number n of CuO_2 planes in each superconducting block layer.

As an example Bi2212 refers to the compound $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ and Hg1223 to $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Following the discovery of superconductivity in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$[3] in 1986 and $LnBa_2Cu_3O_7$[4] in 1987, the discovery of the BiSrCaCuO[5] and TlBaCaCuO[6,7] families in 1988 was of special importance. It was indeed possible for the first time to synthesize compounds belonging to one of these two last families with an adjustable number **n** of CuO_2 planes in each block equal to 1, 2 or 3 (see table I). In 1993, with the discovery of the Hg family[8,9] it was even possible to synthesize bulk compounds under high pressure[10,11] with n values as high as 6.

Table I **Superconducting Cuprates Genealogy**

		1986	1987	1988	1988	1993	1994	
Cuprate Family		**LaSrCuO**	**YBaCuO**	**BiSrCaCuO**	**TlBaCaCuO**	**HgBaCaCuO**	**CuXBaCaCuO**	**ILC $MCuO_2$**
Reservoir Block Layer $BO\,(AO)_m\,BO$	**A**		**Cu**	**Bi**	**Tl**	**Hg**	Cu , AgCu and $CuCO_3$	
	B	La	Ba	Sr	Ba, Sr	Ba, Sr	Ba,Sr	**?**
	m	0	1	2	1 2	1		
Supercond. Block Layer CuO_2 - $(M\,CuO_2)_{n-1}$	**M**		Y (Ln)	Ca	Ca	Ca	Ca	Sr,Ca
	n	1	2	1,2,3, ...	1,2,3, ...	1,2,3, ...	1,2,3,...	∞
T_c (K) (**Bold if optimized**)	**n=1**	**36**		**20 - ?**	**40-94 36**	**94**		44 N type
	n=2		**92**	**85 - 95**	**109**	**127**		
	n=3			**115**	**125**	**135 (160*)**	110	110** P type
	n=4					129	117	
	n=5					112	105	79 Single Crystal
	n=6					106	80	

*Under high pressure **Bulk with intergrowth of defects

At the same time, various compounds were identified by different authors as « Cu » , « CuC » or « $CuCO_3$ » cuprates[12-16]. In these compounds the Charge Reservoir contains CuO chains as in the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. It is worthwhile noting that the element B is in every case either Ba or Sr, while the element M is Ca except for the very special LnBaCuO family. In the family whose most well known member is $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, M is any rare earth element Ln.

1.2 Infinite layer structure

We discuss in this article the case of n>3, and especially the so-called *Infinite layer compounds (ILC)* without Reservoir block layers, corresponding to the limit of *infinite n* (figure 1b). These $MCuO_2$ compounds are more isotropic than any other cuprate. The Cu-Cu distance in the direction perpendicular to the CuO_2 planes ranges between 3.2 and 3.4 Å while the in-plane Cu-Cu distance is of the order of 3.87 Å. The conventional way of preparing cuprates does not yield $MCuO_2$ compounds with the infinite layer structure of figure 1b. Instead, a more stable orthorhombic phase which is insulating and does not contain any CuO_2 planes[17] is obtained. Indeed, the ILC are not stable at high temperature[18,19] except for special compositions. In 1988, using such a specific composition, Siegrist et al.[20] succeeded in synthesizing semiconducting single crystals with the infinite layer structure under atmospheric pressure. Different laboratories[21] later confirmed the possibility of stabilizing the infinite layer structure under 1 atm by carefully controlling the oxygen partial pressure.

It was then necessary to enlarge the stability region to a wider composition range in order to dope this phase and to observe a superconducting behavior. Various laboratories started preparing ILC either as bulk samples using high pressure processes, or as thin films, the epitaxial strain acting as a stabilization parameter. Since then, a number of laboratories in the world have attempted to observe superconductivity in the ILC using various doping techniques. The critical temperature record of about 110K, still holding in 1995, was obtained by Takano et al.[22] in 1992 with bulk compounds of $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_{0.9}CuO_2$ prepared at 1000°C under a 6 GPa pressure. Of note, one year later the same team published a more extended structural study[23] showing that *these compounds always contain planar defects when they are superconducting*. It is thus suspected that the so-called « ILC superconductivity » could be due to the conventional scheme of figure 1a where *the Charge Reservoir Block Layers are unidentified* (figure 1c). The aim of this article is to discuss the following open questions :

- Is it possible to dope a *perfect* Infinite Layer Compound in order to make it superconducting in the 100K range ?
- If defects are responsible for this superconductivity, what are these defects?
- If the proportion of these efficient defects is large, we may consider that they actually constitute locally new superconducting phases. What are the phases related to Infinite Layer Compounds which could be responsible for superconductivity ?

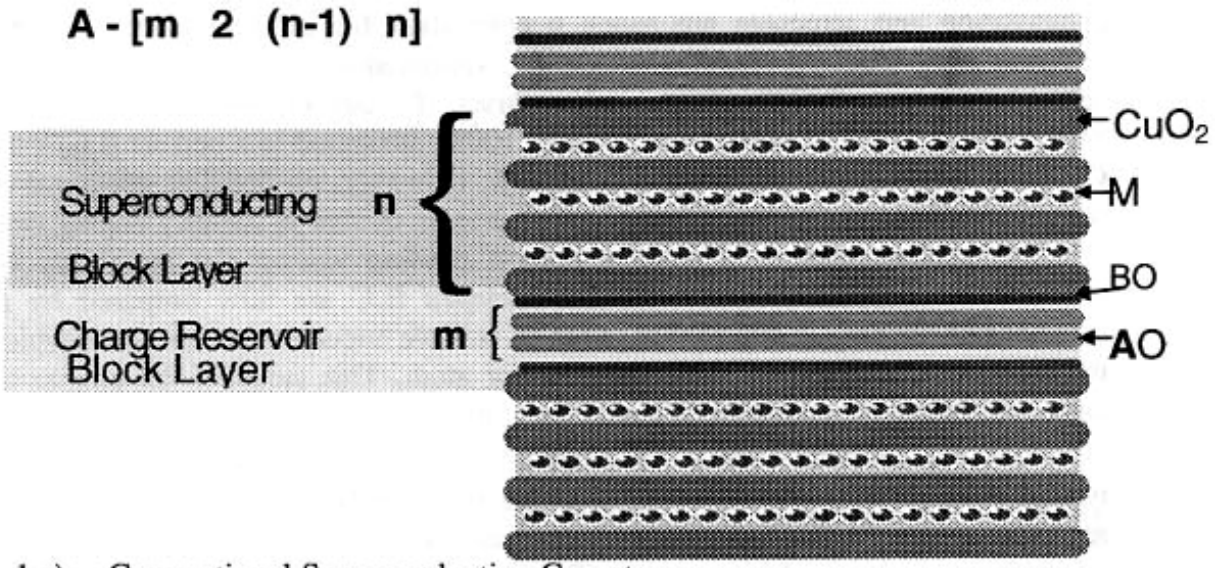


Fig. 1 a) Conventional Superconducting Cuprate

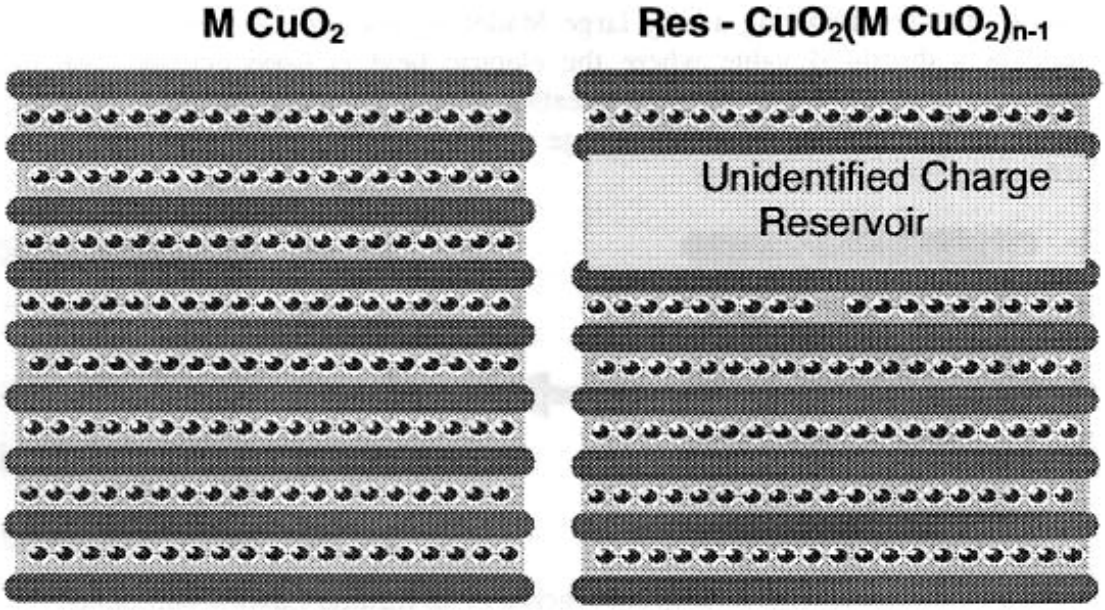


Fig. 1 b) Perfect Infinite Layer Compound

Fig. 1 c) Infinite Layer Compound including unidentified Charge Reservoirs.

As far as the first question of doping a *perfect* Infinite Layer Compound (ILC) is concerned, two points should be underlined. First of all, we review here a large number of studies about the preparation and identification of Infinite Layer Compounds either as bulk materials or thin films. Of note, very few authors were able to reproduce the results reported by Hiroi, Takano, Bando et al. from the Kyoto group, showing superconductivity in the range of 100K. This is surprising if one considers that ILC composition and structure are much simpler than for other cuprates. Moreover, the different ways to dope cuprates -oxidation, substitution, vacancies, ...- were extensively applied to these ILC in various laboratories. To our knowledge, the only report of superconductivity with a T_c in the range of 100K, attributed to a perfect ILC[24], refers to a $CaCuO_2$ single crystal showing a T_c of 79K. However, no detailed structural data were reported to check the perfection of this ILC crystal, neither to identify doping defects.

The second point is a basic argument running against the possibility of doping efficiently ILC. We have stressed that *undoped* ILC are now prepared by numerous laboratories. Doping is required in order to achieve superconductivity, the typical charge transfer required being 0.2 holes per copper atom. This value of the charge transfer is large. The chemical potential of electrons in the CuO_2 planes has thus to be increased by ΔV, from the undoped state to the doped state. The local electric field is changed by a typical amount $\Delta E = \Delta V/d$ where d is the distance between the CuO_2 plane and the reservoir center. In the ILC the charge is transferred from the M layer which is the only available reservoir in this structure (figure 2). The distance d is thus extremely short (1.6 Å). In other words such an ideal doping scheme would lead to an ionic structure, this charge transfer involving a very large Madelung energy. As soon as the charge transfer reaches a threshold value where the electric field is large enough, the structure will change. The answer to the first question is thus probably that it is impossible to reach superconductivity in the 100K range within the frame of the perfect infinite layer structure.

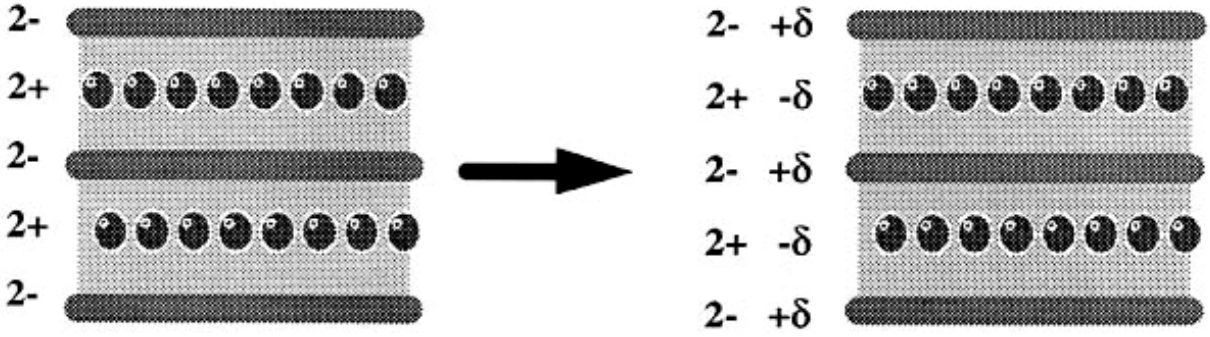


Fig. 2. Doping scheme of an Infinite Layer Compound

The number of papers published on the subject of ILC is increasing steeply. Among approximately 150 papers available at the beginning of 1995, one third were published in 1994. The figure 3 shows the increase of the number of reports presented by the most productive laboratories.

The concept of « Infinite Layer » has changed. When superconductivity was first observed by M.G.Smith et al.[25] in this type of structures, the Infinite Layer Phase was seen as the ideal picture of the simplest structure for superconducting cuprates, an almost isotropic structure. In 1995, it rather corresponds to a more general approach in the quest for Ultra High Tc. In this game of thought engineering of cuprates, the only constant seems to be the CuO_2 plane. The last part of this article about the *Spin Ladders* shows that even this point is no longer true.

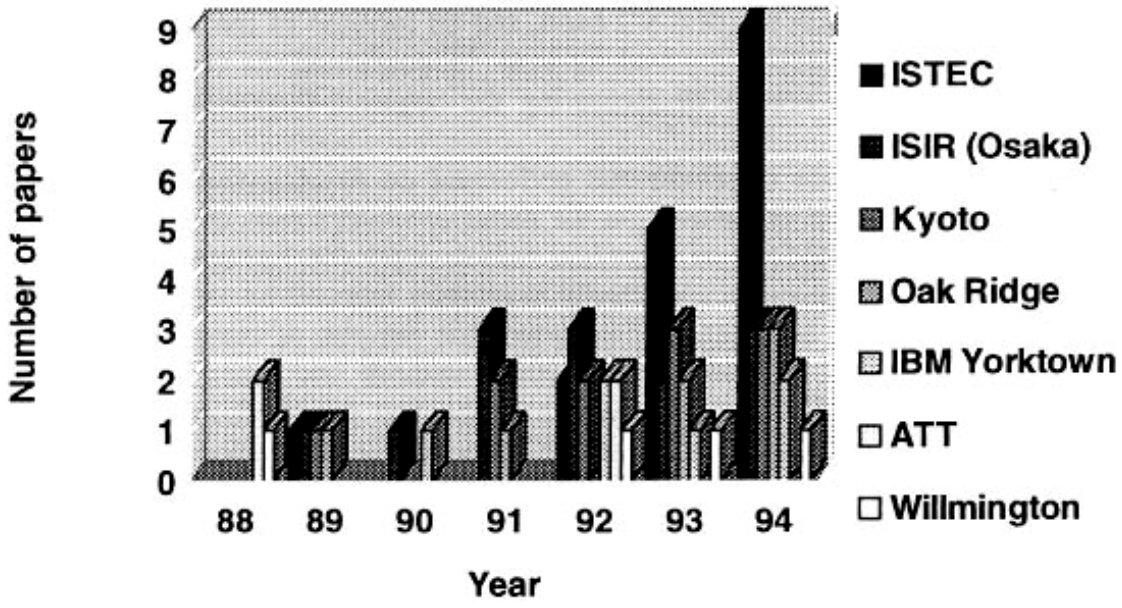


Fig. 3. Number of papers about Infinite Layer Compounds

2. Synthesis and doping of Infinite Layer Cuprates

As already stated, the first infinite layer structure reported was synthesized at atmospheric pressure and did not show any superconductive transition. When prepared at atmospheric pressure, this phase is stable only in a narrow range of compositions in the (Ca,Sr)CuO system[20,26]. The single phase domain of the infinite layer was drastically increased using high pressure techniques. Indeed, Takano et al.[27] reported a continuous variation of the cell parameters for compositions ranging from $Ba_{2/3}Sr_{1/3}CuO_2$ to $Sr_{2/3}Ca_{1/3}CuO_2$, but still no superconductivity was observed. If the Infinite Layer structure is perfect, there is no charge carrier available to induce superconductivity. The chemical doping which is required can be achieved in several ways.

2.1 Electron-type doping

The introduction of a trivalent element on the alkaline earth site is the first way which has been used in order to induce superconductivity. The CuO_2 sheet should be oxidized or reduced above or below the formal oxidation state CuO_2^{2-}, while maintaining the same oxygen coordination of the copper atoms. Using previous observations made on reduced $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$, Smith et.al.[25] succeeded in achieving electron type doping in $Sr_{1-y}Ln_yCuO_2$. They observed a resistive and a diamagnetic transition at 40K. The n-type character of the doping was confirmed by the evolution of the cell parameters versus the doping rate. Indeed, if the Cu-O bond in the CuO_2 plane is long enough, the plane can accept antibonding electrons in the $\sigma(x^2-y^2)$ band, and an increase of the **a** parameter should be observed. This was exactly observed. Er et.al [28,29] confirmed the n-type superconductivity in the (La, Sr)CuO_2 system by measuring the negative thermoelectric power of their samples.

Neutron diffraction measurements performed on $Sr_{0.9}La_{0.1}CuO_2$ [30] show that these samples do not contain any defect on the metal or oxygen sublattice, and that no excess oxygen is present in the form of interstitial defects in the (Sr, La) layer. These results seem to confirm that n-type superconductivity is actually induced by the local substitution of Ln^{3+} on the Sr^{2+} site. Ikeda et. al.[31] reported that samples of composition $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ also exhibit the ideal infinite layer structure, without any inherent defect. The linear variation of the formal copper valence with Nd content was confirmed. A similar behavior was obtained upon doping with Sm or Gd. These n-type superconductors exhibit a rather low Tc (~40K), probably because they are underdoped, the doping being limited below the optimum carrier density by the solubility limit of the lanthanide in the Sr-Cu-O phase. However, observations by high resolution electron microscopy suggest that some local defects can also play a role in the doping mechanism of the n-type ILC. This point is discussed below in the section *Defects and related phases.*

2.2 Conduction mechanisms of Infinite Layer Compounds in the normal state

Thin films of infinite layer compounds were prepared by molecular beam epitaxy in our laboratory. Defect layers were incorporated into the structure in order to dope the infinite layer phase. Hole-type doping is usually observed. Resistivity measurements show[32] that the conduction mechanism changes gradually with increasing doping level, from activated type to variable range hopping (or a mechanism governed by the Coulomb interaction between localized electrons) and then further to a mechanism related to weak localization which can be described by $\Delta\rho=T^{-S}$, where the exponent S ranges from 0.5 to 1.5.

The samples were prepared by Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE). The experimental procedure was described elsewhere[33]. Doping was accomplished by alternate epitaxial growth of the infinite layer phase and the defect layers consisting of Bi, Sr and Ca elements. The infinite layer phase structure is characterized by X-ray diffraction spectroscopy. All the samples selected in this study exhibit good crystallization of a single or almost single infinite layer phase structure. The composition of the samples was calculated from RBS measurements.

The type of charge carrier is identified by the tendency of the resistance variation upon oxidation. Most of the samples exhibit hole-type doping. The room temperature resistivity ranges from ~1mΩcm to ~10 Ωcm. Different conduction mechanisms are observed with respect to the resistivity range. Basic information is given in Table II corresponding to typical examples to be discussed below.

Table II: General information on typical selected samples

Sample No.	Composition	ρ(300K)	c (Å)	Conduction Mechanism
1	$Bi_{0.02}Sr_{0.1}Ca_{1.19}CuO_X$	14.3 Ω.cm	3.21	Activated
2	$Bi_{0.07}Ca_{0.77}CuO_X$	1.6 Ω.cm	3.23	3D VRH
3	$Sr_{0.32}Ca_{0.61}CuO_X$	3.3 mΩ.cm	3.25	$\Delta\rho \sim T^{-S}$ (S=0.58)
4	$Sr_{0.38}Ca_{0.72}CuO_X$	3.3 mΩ.cm	3.26	$\Delta\rho \sim T^{-S}$ (S=1.5)

The figure 4a (sample No.1) shows an Arrhenius plot of Ln(ρ) versus 1000/T for an undoped (or more accurately, very slightly doped) infinite layer phase sample. A straight line is obtained, indicating an activated conduction mechanism. The activated energy is ~0.17 eV. Samples belonging to this category are characterized by their high room temperature resistivity, normally 1Ωcm or higher.

With the introduction of planar defects, the resistivity decreases depending on the defect structures and oxidation level. Most of the samples still show a semiconducting behavior, but the temperature dependence of the resistivity no longer exhibits an activated conduction mechanism.

The figure 4b (sample No.2) presents a typical measurement which fits well with the Variable Range Hopping (VRH) mechanism[34].

$$\mathrm{Ln}(\rho(T)) = \ln(\rho_0) + (T_0/T)^{(1/(d+1))} \quad (1)$$

$$T_0 = c/[k_B \cdot D(E_f)\lambda^d] \quad (2)$$

where k_B is the Boltzman constant, $D(E_f)$ is the density of states at the Fermi level, d is the dimensionality of the system, λ, the localization distance and c, a constant. For 2D VRH, c≈8, and for 3D VRH, c equals about 18. The validity of this mechanism is based on two assumptions. First, the localized electrons are distributed randomly in real space and their energy levels lie homogeneously in the gap. Second, interaction between electrons is negligible. An estimation of the localization distance can be made by assuming a reasonable charge density at room temperature of $N \approx 10^{21}$ cm^{-3} where $N = D(E_f) \cdot 2k_BT$. Such a rough calculation leads to a localization distance of λ≈1 Å in the case of figure 4b for 3D VRH.

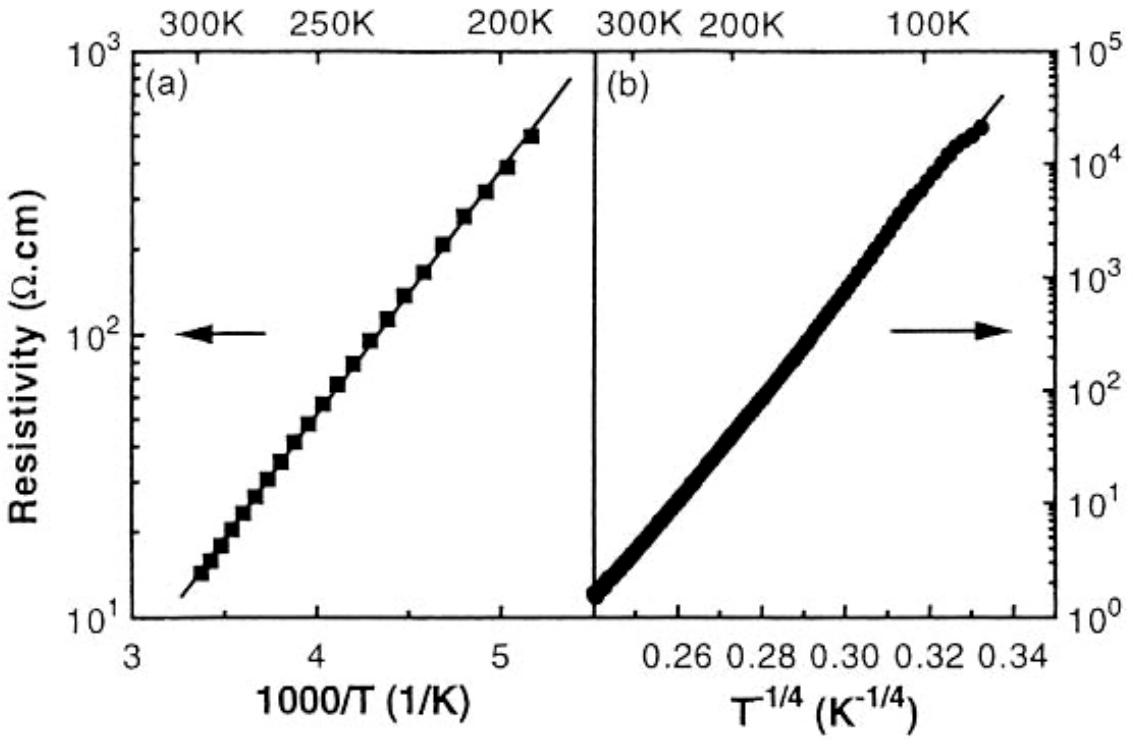


Fig. 4. a) Resistivity of an undoped infinite layer compound (sample1).
b) Resistivity showing three dimensional variable range hopping (sample .2).

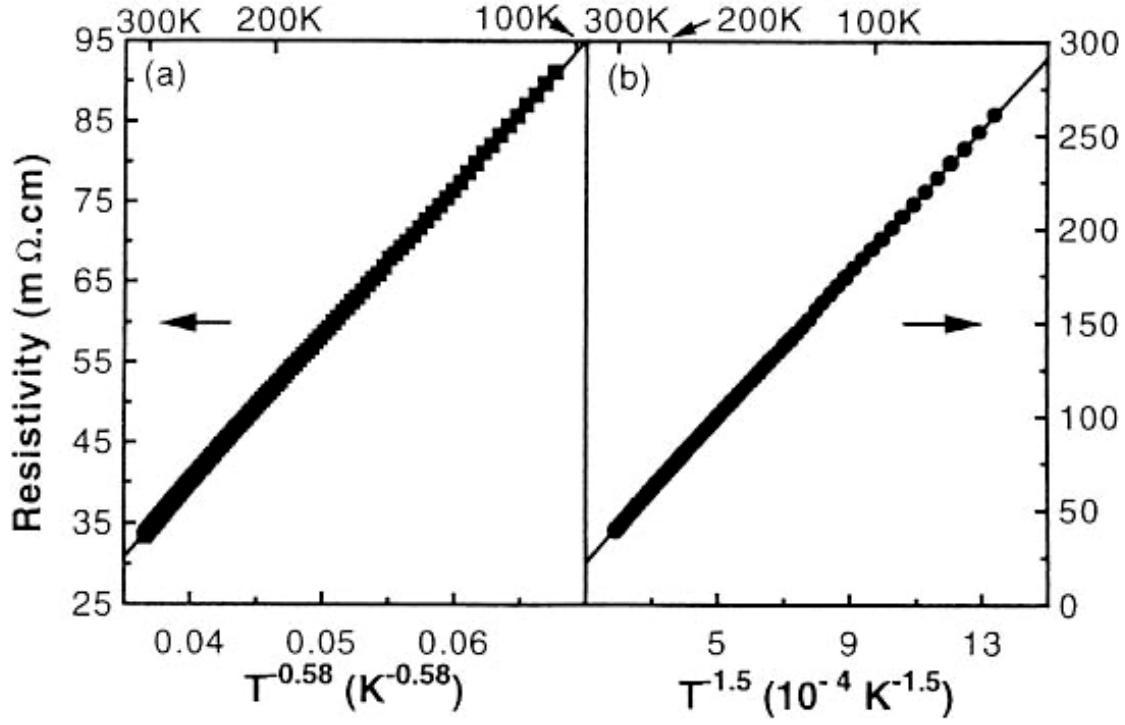


Fig. 5. Examples showing weak temperature dependence of resistivity $\Delta\rho=T^{S}$.
a) S=0.58 (sample No.3), (b) S=1.5 (sample No.4).

If the Coulomb interaction between electrons ignored in the VRH mechanism is to be taken into account, then d in equation (1) equals 1 independent of the dimensionality, and $k_B T_0 = 2e^2/(\varepsilon\lambda)$, where ε is the dielectric constant, and λ, the localization distance[35]. This mechanism was experimentally observed by P. Bernstein et al., in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$[36]. In the present case, it also gives a satisfactory fitting. As pointed out by A.L. Efros et al.[35], there exists a critical temperature $k_B T^* = e^4\lambda D(E_f)/\varepsilon^2$. For $T>T^*$, the Mott Law is still valid, and for $T<T^*$, the Coulomb interaction between electrons will no longer be negligible. As reliable values of $D(E_f)$ and dielectric constant ε are not available, it is not clear which mechanism corresponds better to the present case. Most of the samples with intermediate resistivities belong to this category. The room temperature resistivity lies between ~10mΩcm and ~1Ωcm. For many samples with low resistivity (typically ≤ ~20-30 mΩcm), the resistivity versus temperature behavior could neither be fitted with activated nor with variable range hopping mechanism. Tentative fit by a power law shows a temperature dependence $\rho \sim T^S$ with S varying between 0.5 and 1.5. Two examples are given in figure 5a (sample No.3) and figure 5b (sample No.4), where least square fitting gives S=0.58 and 1.5 respectively. Anomalous transport features such as resistance drops were often observed around 100K.

As in this study, different defect structures and oxidation levels were tried by various laboratories. It is generally observed that upon increasing the doping level (i.e. decreasing the room temperature resistivity), the conduction mechanism changes from activated type to variable range hopping and, with further doping, to weak localization. The variable range hopping regime is quite common on the semiconducting side of the cuprate superconductor[37,38], indicating that doping starts by generating localized states in the semiconducting gap. As for the power law conduction regime where $\rho \sim T^S$, since the number of cases studied is limited, it is still unknown whether S varies between 0.5~1.5 in a continuous way or not (examples with S = 0.58, 0.75, 1, 1.5 were observed). Q.Y. Ma et al[39] reported similar temperature dependences with S≈1. Kubo et al.[40] also found cases where measurements could be fitted neither with activated nor with variable range hopping mechanism. Although original data are not available, they seem to follow $\rho \sim T^S$ with S~0.5-1. The physical meaning of this conduction mechanism is not yet clear. This kind of behavior is predicted for disordered electronic systems where S depends on the dimensionality and the inelastic scattering process[41,42]. It is also possible that it reflects special electronic band structures, such as singularities. It is interesting to mention the work of Altshner and Aronov[42], who showed that interactions in a disordered Fermi liquid could lead to strong singularities near the Fermi level. They also predicted a singularity of the form $(\omega - E_F)^{-1/2}$ for the tunneling density of states and a resistivity-temperature relationship of $\rho = T^{-1/2}$. A careful examination of the detailed defect structures will be very important for the understanding of the doping mechanism and the conduction mechanisms. Systematic HRTEM studies are in progress.

Measurements of the conductivity of ILC compounds are presented in numerous reports with unsuccessful attempts to induce a superconducting behavior by substitution doping. For instance lithium and sodium doping were tried for bulk ILC[43,44] and films[40,45]. Various deposition techniques were used including sputtering[46-51], pulsed laser deposition[52-55], metal-organic chemical vapor deposition[56-58] and molecular beam epitaxy[59-61]

3. Superconducting properties

Superconductivity is observed for bulk infinite layer compounds if the pressure used for synthesis is higher than 3 Gpa. The preparation temperature is usually in the range of 1000°C. Both n-type and p-type superconductivity have been observed in $MCuO_2$ ILC. n-type superconductivity has been widely observed with Tc values ranging up to 44 K, in compounds where M is $Sr_{1-x}Ln_x$. The trivalent rare earth Ln is mostly Nd, but different elements were also used leading to the same type of behavior. The picture is different for p-type superconductivity which was clearly observed above 100K both in transport and magnetic measurements, but only by few laboratories[13,62,63]. While the superconductivity of n-type ILC may possibly be described within the frame of doped perfect ILC without apical oxygen, it seems to be extremely difficult to do so for p-type superconductivity near 100K. Most of the results were obtained or initiated by the work of the Kyoto group who has discussed these questions in depth[22] since 1991.

3.1 N-type superconducting Infinite Layer Compounds

The first demonstration of superconductivity in an ILC[25] was obtained by Nd substitution of Sr in $SrCuO_2$ prepared under high pressure, leading to n-type superconductivity. This result was confirmed by some ten laboratories, both in bulk compounds[22,28,30,31,64-67] and in films[68-74] for a composition $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$. The rare earth Ln are mainly Nd, La, Gd, Sm, Pr. The measured optimum T_c reported by the various laboratories is 43 - 44K for bulk compounds (Table III) irrespective of the substituted element Ln. The Meissner fraction may be large, up to 55% in the case of the double substitution by Ca and La[66]. On the other hand, the results obtained on films (Table IV) are different. The maximum onset T_c is 35K reported by only two authors. The resistive transitions are very wide while no Meissner measurements are presented. These results are not so convincing compared to bulk results despite the fact that the ILC films are well crystallized.

The variation of the structural parameters was examined by various authors. The figure 6 presents the measurements of Ikeda et al.[31] in comparison with the observations of Smith et al.[25]. The c axis parameter decreases from 3.43 Å for the undoped phase $SrCuO_2$ to 3.39 Å when the Ln substitution level reaches the value x = 0.1 . For further doping a break is observed in this tendency. Various authors observe a new phase for higher values of x. Sugii et al.[75] identify this phase with $(Sr_{1-x}Nd_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$ derived from the phase $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ described by McCarron[76] in 1988.

Table III N-type Superconductivity observed in ILC bulk compounds

Bulk Compound	T (°C)	P Gpa	c (Å)	a (Å)	T_c (K) on R(T)	T_c (K) off R(T)	T_c (K) Meissner	Ref.
$Sr_{0.86}Nd_{0.14}CuO_2$	1000	2.5	3.393	3.942	40	30	40	25
$Sr_{0.9}La_{0.1}CuO_2$	950-1000	3-5	3.382	3.942			43	28
$Sr_{0.85}Nd_{0.15}CuO_2$	1000	4.3	3.386	3.951			40	65
$Sr_{0.85}Sm_{0.15}CuO_2$	1050	4.5	3.371	3.949			40	65
$Sr_{0.85}Pr_{0.15}CuO_2$	925	4.3	3.394	3.956			35	65
$(Sr_{1-x}La_x)CuO_2$ x=0.1	950	3	3.412	3.947	43.5	18.0	42.5	22
$Sr_{1-x}Pr_xCuO_2$ x=0.06	1000	2.5	3.51	4.00			38	77
$Sr_{1-x}La_xCuO_2$ x=0.08	1000	2.5	3.40	4.02			23	77
$Sr_{0.9}La_{0.1}CuO_2$	950	5	3.409	3.950			42	30
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})CuO_2$ reduced	1000	6	3.351	3.901			40	62
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_2$ reduced	1000	6	3.351	3.904			40	62
$(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ x=0.14	1000	3.5	3.398	3.945			40	78
$Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$	900	3	3.390	3.946			44	31
$(Sr_{1-x}Ca_x)_{0.9}La_{0.1}CuO_2$ x=0	950	5	3.411	3.947	43.5	31.5	42.5	66
$Sr_{0.92}Sm_{0.08}CuO_2$		3					43	67

We discuss the relation between this last phase and ILC in the last part of this article. A structural phase transition around x=0.1 was also observed in films by Setsune[79] who showed on $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ deposited by RF magnetron sputtering (RFMS) that : i) superconductivity appears for x = 0.11 (T_c^{on} = 6K) , ii) superconductivity reaches a maximum T_c^{on} = 16K for x = 0.12 , iii) superconductivity disappears suddenly for x = 0.13.

N-type or p-type superconductivity are always observed close to this doping limit of 0.1 to 0.15 above which a structural transition takes place. Such a transition is also observed in $Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$ semiconducting films[70] grown by Pulsed Laser Deposition for x=0.15. The conventional explanation is that the proximity of a structural transition increases the amplitude of some vibrations, enhancing thus the electron-phonon coupling and favoring superconductivity in the BCS scenario. We have already outlined a second possibility where the lattice could be unstable above a maximum doping level. A third possibility would be that a local intergrowth with a new phase (for example related to $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$) has already occurred and provides charge reservoirs when superconductivity is observed.

Table IV N-type Superconductivity observed in ILC film compounds

Film Compound	T (°C)	Tech.	c(Å)	a(Å)	T_c (K) onset R(T)	Ref.
$(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ x=0.12	550-600	RFMS	3.39	3.85	16	68
$(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ x=0.125	600-700	PLD	3.46-3.40	3.90-3.93	26	69
$Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$ x=0.15	550	PLD	3.462		18	70
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_2$	700	PLD			35	71
$(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}CuO_2$ x=0	500	PLD	3.43-3.2		20	72
$Sr_{0.875}Nd_{0.125}CuO_{2-\delta}$	550-560	PLD	3.438	3.895	20	73
$(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ x=0.12	550 600	RFMS			35	74

This is supported by the observations of Prouteau et al. on p-type ILC : when superconductivity is achieved in the vicinity of 100K, a large amount of the $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase is always observed[13]. A fourth possibility should be noted : this threshold value for the doping level is also very close to the *magic* value of 1/8 which leads to the cancellation of superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and in other cuprates. A recent article shows a relation between this effect and magnetic ordering of the excess charge in the CuO_2 plane[80].

3.2 P-type superconducting Infinite Layer Compounds

In 1991 the first p-type superconductivity in an ILC was reported by the Kyoto group[81] in $SrCuO_2$ with Ba substitution. The maximum critical temperature was 90K for this compound. One year later, the same laboratory reported[22] for the compound $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_2$ a T_c of 110K which still holds in 1995 as a record for T_c in an ILC. In 1993 the same group presented a wide study of various compounds and dopings[62]. This study showed that the typical T_c for n and p-type ILC, 40K and 100K respectively, does not depend on structure or composition. Table V presents the main results reported for p-type superconductivity in bulk ILC.

The effect of pressure on T_c has been reported by various laboratories[82]. Takahashi et al.[67] show that for $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_2$, T_c increases up to 120K for 8 Gpa while n-type compounds are insensitive to the applied pressure. P-type superconductivity in the range of 100K was also reported by Li et al.[83-85] in $(Sr_{1-x}Ca_x)_{0.8}Na_{0.2}CuO_2$ films prepared by laser MBE. The onset of susceptibility deviation from the baseline shows up at 90K when $x < 0.5$ and 130K when $x > 0.5$.

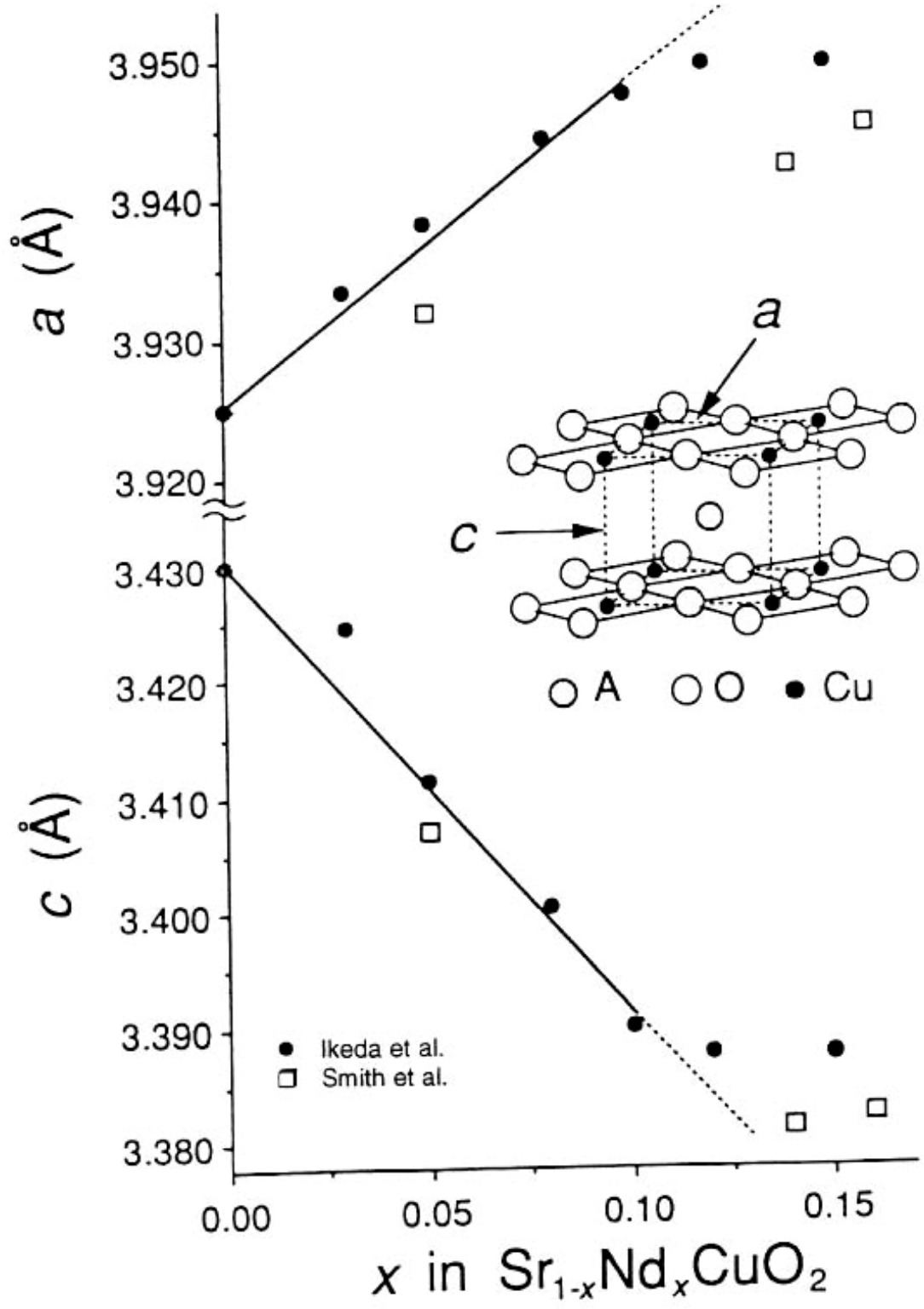


Figure 6 Variation of lattice parameters in $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ versus doping level x . (from ref 31 -black dots- and ref 25 -open squares-)

Table V Reports of p-type superconductivity in bulk ILC

Bulk compound	T (°C) prep.	P (GPa)	c (Å)	a(Å)	T_c (K) Meissner	Ref.
Ba-Sr-Cu-O	1200	6			90 60	81
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_2$	1000	6	3,350	3,902	110 75	22
$(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{1-y}CuO_2$	1000	6	3,276	3,883	110	62
$(Ca_{0.5}Sr_{0.5})_{1-y}CuO_2$	1000	6	3,301	3,890	110	62
$(Ca_{0.4}Sr_{0.6})_{1-y}CuO_2$	1000	6	3,327	3,899	110	62
$(Ca_{0.7}Sr_{0.3})_{1-y}CuO_2$	1000	6	3,353	3,906	110	62
$Sr_{1-x}CuO_2$	1000	6	3,432	3,926	100	62
$(Sr,Ba)_{1-y}CuO_2$	1000	6	3,437	3,927	90	62
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.98}CuO_2$ oxidized	1000	6	3,351	3,904	100	62
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_2$ oxidized	1000	6	3,352	3,906	110	62
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_y$ *	910	6	3.350	3.900	100	13
$(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{1.1}CuO_y$ **	1050	5.7	3.345	3.903	100	63
$Ca_{1-x-y}Sr_xY_yCuO_2$ x=0.16 y=0.02	900	**1 atm**	3.217		50	86
$CaCuO_2$ single crystal	1070	1	3.1798	3.8555	79	24

* The authors mention the presence of the phase $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$

** Presence of phases $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ and $(Sr,Ca)_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$

Some signs of possible superconductivity at an even higher temperature (180K) were also reported[83] by the same group in 1992 but not confirmed later. As for n-type ILC, the results on films (wide transitions and small Meissner effect) are not as convincing as the results on bulk compounds.

4. Defects

4.1 Defects in n-type compounds

Numerous types of defects and/or impurity phases are observed in the samples containing n-type ILC, and their relation with superconductivity cannot be ruled out. In high pressure experimentation, it is especially difficult to avoid the occurrence of pressure and temperature gradients across a sample. These gradients may lead to the local formation of impurity phases in the samples, when the conditions for single phase formation are very narrow. In $(Sr,La)CuO_2$ samples, some superstructure regions due to the ordering of La atoms were reported[87]. In the same samples some planar defects were observed corresponding to a shift of a/2 of the basic lattice, but the origin of this shearing was not discussed. Moreover, still in the n-type samples, three other kinds of superstructures were observed: a $\sqrt{2}\mathbf{a}$ x $\sqrt{2}\mathbf{b}$ in-plane modulation, a $\sqrt{2}\mathbf{a}$ x $\sqrt{2}\mathbf{c}$ modulation, and **nc** superlattices. The two first modulations were assumed to be

generated by ordering of oxygen vacancies while the origin of the **nc** superlattice is still not clear, and may be related to planar defects usually observed in p-type infinite layer samples, as will be discussed in the next paragraph.

4.2 Defects in p-type compounds

In the early papers on ILC synthesized under high pressure, with alkali earth deficient compositions[22,62] , it was assumed that superconductivity was induced by hole injection from the Sr deficient layers into the CuO_2 planes. The samples with nominal composition $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_2$ show a large diamagnetic signal at 100K if treated under O_2 flow, no diamagnetic signal if treated in an inert atmosphere, and a Tc value around 40K after a reducing process. Numerous studies published after this report confirmed that all the superconducting samples with the infinite layer structure present a large number of defects at the microscopic scale. Some of these defects are observed both in n-type and p-type samples, while others are seen only in p-type superconductors. In the description proposed by the Kyoto group[62], the defect layers are randomly distributed by all the annealing treatments. It was suggested that A ion vacancies tend to concentrate in the defect layer acting as a source of carriers. The structural model proposed for the defect was a stacking sequence :

$$\ldots CuO_2/A/CuO_2/A_{1-a}/CuO_{2-\delta}/A_{1-a}/CuO_2/A \ldots$$

This model was supported by the measurement of the distance between two successive CuO_2 planes within the defective region , which showed an increase from 3.4 Å to 3.7 Å suggesting an increase of the electrostatic repulsion between the $[CuO_2]^{2-}$ planes. On the other hand, Zhang and co-workers [88,89] gave a different interpretation for the planar defects observed in 100K infinite layer phases. HRTEM simulations suggest that the defects are due to the substitution of a CuO_2 plane by a SrO plane. This forms a triple SrO layer, the external SrO planes being oxygen deficient (figure 7) :

$$\ldots CuO_2/Sr/CuO_2/SrO_{1-\delta}/SrO/SrO_{1-\delta}/CuO_2/Sr/CuO_2 \ldots$$

The distance from the center of this type of planar defect to the CuO_2 planes is about 3.7 A, which is in good agreement with the observation of Hiroi et al. The observation of this triple SrO layer implies the presence of apical oxygen -for about half of the Cu atoms- in the CuO_2 plane. This is consistent with the observations made in other cuprates and especially in the $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$ phase. Other interesting defects were observed in thin films. Wen et al.[90] reported nearly perfect infinite layer phases in films prepared by RF plasma evaporation, without doping or annealing. Planar defects consisting of double SrO layers perpendicular to the substrate were observed. Grains with their c axis in the surface substrate plane were also observed.

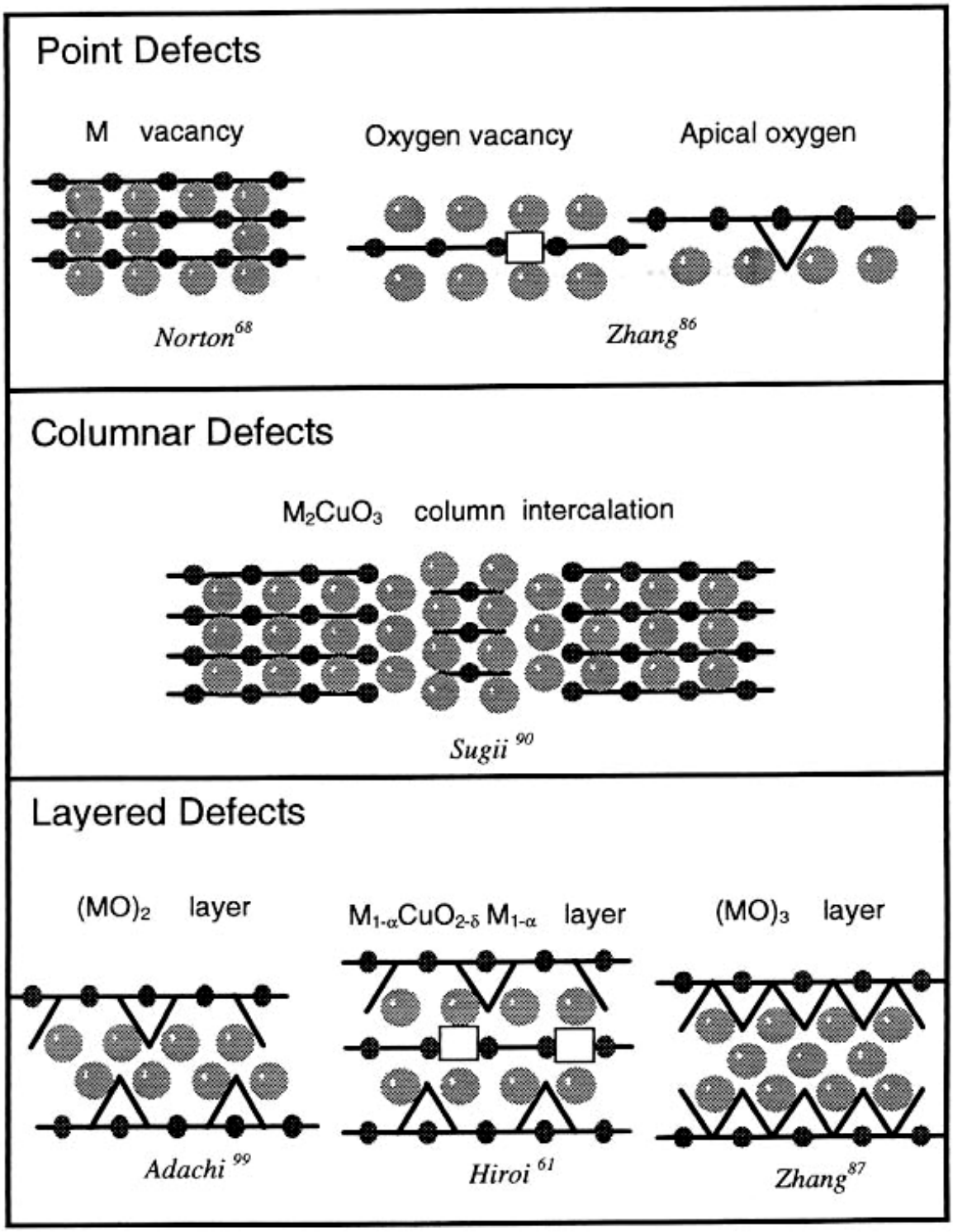


Fig. 7. Typical defects observed by HRTEM in ILC compounds. The nature of some defects is controversial : the last two pictures correspond to descriptions of the same layered defect by two different laboratories.

These two kinds of defects are probably inherent to the epitaxial growth process and will not be discussed in this section. The same defects were observed by Takeno et. al[91]. On the other hand, Sugii et al.[92] reported local regions with coherent growth of Sr_2CuO_3 described in the next section. An interesting feature is observed[90] in films doped by Na substitution : planar defects are formed periodically along the **c** direction, suggesting that Na atoms are localized in defect layers with a local change of the **c** axis parameter.

Finally, some films annealed in oxygen plasma[90] show a superstructure of $2\sqrt{2}\mathbf{a} \times 2\sqrt{2}\mathbf{a} \times \mathbf{c}$. The authors suggest that this is due to excess oxygen in the infinite layer $SrCuO_{2+\delta}$ structure. The thermal diffusion of oxygen atoms is the most plausible cause for the observed unstability of this structure under the electron beam or for temperatures above 300°C. This means that the Sr layer contains apical oxygen atoms at a concentration δ at least. But these apical oxygens probably induce a strong deformation of the CuO_2 planes hindering any possible superconductivity. We must mention that all attempts to induce superconductivity in ILC by chemical doping using monovalent cations such as Na or Li have failed. The figure 7 summarizes the different defects observed in infinite layer phases and indicates which ones are potential candidates for the explanation of superconductivity in infinite layer p-type superconductors.

5. Phases related to the Infinite Layer in the (Sr, Ca)-Cu-O system

Among the bulk compounds belonging to the {(Sr,Ca)-Cu-O} system, the following have been prepared under atmospheric pressure : Sr_2CuO_3[93], $SrCuO_2$[94], $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$[95], Ca_6CuO_2[96] . These three oxide compounds include structural planar square CuO_4 units, but do not contain CuO_2 planes. The phases belonging to the family $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ show complicated structures[97,98]. In more recent studies the synthesis of various phases related to infinite layers were reported. Some of them exhibit a superconducting behavior. The next sections describe two families often observed in superconducting ILC [63]:

- The phases in which Infinite Layer blocks are intergrown with rock-salt type blocks. The $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ homologous series leading to Tc values up to 100K is presented in the next section *5.1*. These (Sr,Ca) rich compounds where the ratio (Sr+Ca)/Cu is larger than 1, correspond to the scheme [0 2 (n-1) n], meaning that the Reservoir region of these compounds contains only a double (Sr,Ca)O plane.
- The phases including double Cu-O chains as defects within the $\mathbf{CuO_2}$ planes. The $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ homologous series[99] which refers to the so-called *Spin Ladders*, is presented in section *5.2*. In these compounds the ratio Sr/Cu is smaller than 1.

A monoclinic phase with the formulation SrCuOy has also been described[100]. This phase presents a layered structure similar to ILC along the c axis. The network in the ab plane results from a shearing of every third [Cu-O] square rows along the [110] direction. Recent reports[101,102] describes the conversion of semiconductive infinite layer film $SrCuO_2$ and $BaCuO_2$ into metallic oxycarbonate compounds by thermal processing in air. This last compound exhibits superconducting properties with an onset T_c of 26K.

5.1 The $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ homologous series

Adachi et al.[103-105] reported evidence of superconductivity in the family of compounds $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ prepared under high pressure, corresponding to the [0 2 (n-1) n] compounds in the conventional scheme (figure 1a). Until now, attempts to prepare these compounds at lower pressures have failed to show any superconductivity[106-109]. The phases of this family show double SrO layers periodically distributed along the **c** axis. The structure of these compounds can be described as the intergrowth of blocks of the infinite layer $[(Sr,Ca)CuO_{2+\delta}]_n$, with a double rock salt layer SrO. This results in a layered structure with n CuO_2 planes per unit cell. In the Sr-Cu-O system, the member n=1 which exhibits the K_2NiF_4 structure, was first observed by Lobo et al.[110]. It was first synthesized under 16 MPa of oxygen, with a high valence for the copper, but no superconductivity was observed. In the same system the evidence of superconductivity was also reported[23,111-117] for the two members n=1 and n=2 of the family. Critical temperatures ranging from 70K to 100K were reported, depending on the synthesis conditions. The members of the family corresponding to n=2,3,4 have also been prepared[23].

The tetragonal $Sr_2CuO_{3+\delta}$ phase is thought to be the high pressure form of the orthorombic Sr_2CuO_3 phase. The structure of this latter is derived from La_2CuO_4 by eliminating alternate rows of oxygen atoms along the b axis in the perovskite layer. It can thus be described as an oxygen deficient intergrowth of the K_2NiF_4 type, the oxygen vacancies leading to an orthorhombic symmetry. Assuming that CuO_2 planes are necessary for the observation of high Tc superconductivity, Hiroi et al. proposed a model for the high pressure form. In this model, under high pressure 50% of the apical oxygen of the low pressure structure Sr_2CuO_3 move to fulfill the oxidation in the CuO_2 planes. This results in a high number of oxygen vacancies on the apical sites, where excess oxygen δ may be added. However, the high pressure form without oxygen excess (δ=0) has not been isolated. A tetragonal phase prepared under atmospheric pressure can be synthesized but does not show any superconductive transition[110,118]. Neutron powder diffraction performed on both atmospheric pressure and high pressure synthesized samples confirms the La_2CuO_4 type tetragonal structure with oxygen vacancies located in the CuO_2 planes, and not in the $(SrO)_2$ layers. Slight differences in the lattice parameters of the two samples were observed[117]. Fluorination of the compound Sr_2CuO_3 was reported[119-122] at ambient pressure leading to a superconducting phase $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$ with an onset T_c up to 64K. This result shows that it is possible to avoid the use of high pressure to get superconducting properties in this family. However the atmospheric pressure synthesis of Sr_2CuO_{3+x} does not lead presently to superconductiving protperties[123]. If one remembers that the observed superconducting fractions are still very small for these compounds, the presence of an unidentified phase responsible for superconductivity in samples prepared under high pressure cannot be ruled out. On the other hand, Shaked et al.[63] claim that superconductivity in high pressure synthesized samples with an average composition of $(Sr,Ca)_yCuO_2$ are superconducting only if y is slightly different from 1, for instance y=1.1 . They suggest that the superconducting properties are due to small amounts of phases belonging to the $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ homologous serie, and not to the infinite layer phase .

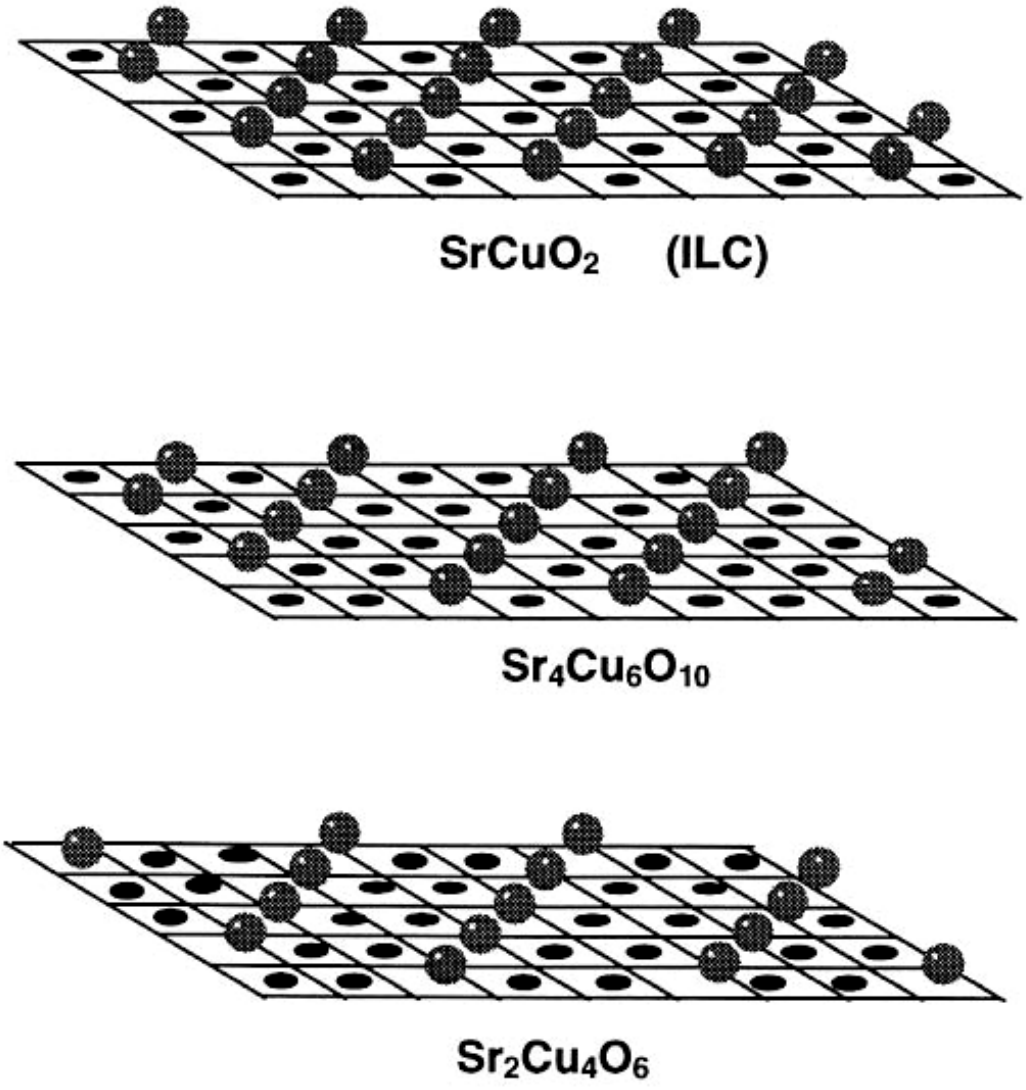


Fig. 8 Structure of the unit cell for the first two members (n=3 and n=5) of the Spin Ladder family $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ compared to the ILC structure.

5.2 The $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ homologous series (Spin Ladders)

In a paper summarizing the various cuprates prepared under high pressure Hiroi and Takano recently introduced a new family[124] in which the ratio Sr/Cu is smaller than 1. These compounds belong to the $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ homologous serie, referred as *Spin Ladders* because the CuO_4 tetragonal units are distributed along stripes looking like ladders. Figure 8 compares the unit cell of the two first members of this family to the structure of the infinite layer compounds. The magnetic properties of these compounds[125,126] are supposed to be very interesting due to the frustration of the antiferromagnetic order for special values of n (3,7,...). It was suggested by Rice[127] that this frustration could lead to superconductivity with high critical temperatures. It was shown by Hiroi[124] that the compound n=3 presents a zero magnetic susceptibility at very low temperature, but no superconductivity was observed in these compounds until now. It was reported[128] recently that the ladder compound $(La,Sr)CuO_{2.5}$ prepared under high pressure shows no superconductivity. This family of compounds could nevertheless open a new field in the quest of very high T_c.

The relation between the phase $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ and Spin Ladders must be outlined. This last phase may indeed be described as the intergrowth of the unit cell $Sr_2Cu_4O_6$ (figure 8) with a $Sr_7Cu_{10}O_{20}$ block containing CuO_2 chains[76]. It seems that the oxygen content of this phase was never directly checked, and the level of occupation of the sites is thus not accurately known. The nominal oxidation level of the $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase corresponds to an average valence of 2.25 for the copper, and a valence of 2.6 for the copper atoms located in the $Sr_7Cu_{10}O_{20}$ block. The $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase shows up often as a secondary phase when superconductivity is observed in ILC, both in the case of n-type[75] and p-type doping[13].

6. Artificial structures

As far as phases related to the Infinite Layer Compounds are concerned, one has to mention the artificial superlattices grown block layer by block layer using MBE[71,129], RF magnetron sputtering[130] or Pulse Laser Deposition[116,131]. Resistive and magnetic anomalies up to 250K were reported for structures grown atomic layer by atomic layer using laser MBE[83-85,132,133] and conventional MBE [134,135,136]. Basically, MBE should be the best technique for the atomic layer engineering of artificial cuprates if some intrinsic difficulties were solved. One of the most important challenges is to use sufficiently low deposition temperature (around 500°C) in order to ensure a 2D growth process, and simultaneously to reach a perfect crystallization of each atomic layer. Presently the quality of the superconducting transition in films grown below 600°C is poor, probably due to structural defects which are not recoiled in this range of temperatures.

7. Conclusion

With their small and almost isotropic crystalline cells, the Infinite Layer Compounds should be the simplest superconducting cuprates. Moreover, critical temperatures in the range of 100K have been reached in compounds excluding any volatile or toxic elements like Tl or Hg. On the other hand, the preparation of these bulk compounds presently requires a pressure higher than 3GPa. In addition, no clear superconductivity around 100K is obtained until now in ILC films. Before ILC superconducting cuprates find practical use in the 100K range a number of questions must be solved. Among these questions, the origin of the doping in p-type compounds is controversial, the superconducting samples exhibit typical Meissner fractions of only 20%, and the observed transitions are wide.

The controversy about the kind of defects responsible for superconductivity in p-type samples is related to the more general question of the role of apical oxygen. While the Kyoto group claims that no apical oxygens are necessary to get p-type superconductivity[115,137], different laboratories disagree on their structural description of the defects responsible for the doping[88] and suggest that these defects do contain apical oxygens. Among the phases related to ILC, two homologous series were briefly described in this article, the $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ or [0 2 (n-1) n] family, and the $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ homologous series or Spin Ladders. The former fits to the conventional cuprate structure sketched in figure 1, while in the latter the CuO_2 planes contain periodical double Cu lines -ladder boundaries- as defects. Superconductivity was observed in the [0 2 (n-1) n] family around 100K, while Spin Ladders compounds do not exhibit any superconductive properties until now. Nevertheless these new phases, together with ILC, are useful building blocks for the future engineering of cuprate compounds.

8. References

1. K.A.Müller, *Physica C* **185-189** (1991) 3
2. H.Shaked, P.Keane, J.C.Rodriguez, F.F.Owen, R.L.Hitterman and J.D.Jorgensen, *Crystal Structures of the High Tc Superconducting Copper-Oxides Physica C* (Elsevier Amsterdam 1994)
3. J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Z.Phys.* **B64** (1986) 189
4. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.J.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, *Phys.Rev.Lett.* **58** (1987) 908
5. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, *Jpn. J. Appl.Phys.* **27** (1988) L209
6. Z.Z.Sheng and Hermann, *Nature* **332** (1988) 55
7. Z.Z.Sheng and Hermann, *Nature* **332** (1988) 138
8. A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo and H.R.Ott, *Nature* **363** (1993) 56
9. E.V.Antipov , S.Loureiro, C.Chaillout, J.J.Capponi, P.Bordet, J.L.Tholence, S.N.Putilin and M.Marezio, *Physica C* **215** (1993) 1
10. E.V.Antipov, S.N.Putilin,E.M.Kopnin, J.J.Capponi, C.Chaillout, S.M.Loureiro, M.Marezio and A.Santoro, *Physica C* **235-240** (1994) 21

11. S.M.Lourei , E.V Antipov, E.T.Alexandre, E.Kopnin, M.F.Gorius, B.Souletie, M.Perroux, R.Argoud, O.Gheorghe, J.L.Tholence and J.J.Capponi, *Physica C* **235-240** (1994) 905

12. C.Chaillout , M.A.Alario Franco, P.Bordet, J.J.Capponi, J.Chevenas, C.Colliex, T.Fournier, M.Marezio, S.de Brion, B.Souletie, A.Sulpice, J.Thibault, J.L.Tholence and M.Perroux, *Physica C* **235-240** (1994) 993

13. C.Prouteau , P.Strobel, J.J.Capponi, C.Chaillout and J.L.Tholence, *Physica C* **228** (1994) 63

14. M.Ihara , K.Tokiwa, A.Iyo, M.Hirabayashi, N.Terada, M.Tokumoto and Y.S.Song, *Physica C* **235-240** (1994) 981

15. E Takayama-Muromachi , T.Kawashima, M.Isobe and Y.Matsui, *Physica C* **235-240** (1994) 987

16. M.Huvé, C.Michel, A.Maignan, M.Hervieu, C.Martin and B.Raveau, *Physica C* **205** (1993) 219

17. B.Raveau, C.Michel, M.Hervieu and D.Groult, in *Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides* (Springer-Verlag, 1991) p14

18. X.Zhou , C.Dong, F.Wu, H.Chen, G.Che, Y.Yao and Z.Zhao, *Physica C* **235-240** (1994) 995

19. Z.Liu , S.Koriyama and H.Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395

20. T.Siegrist , S.M.Zahurak, D.W.Murphy and R.S.Roth, *Nature* **334** (1988) 231

21 . C.-J.Liu, S.Koriyama and H.Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395

22. M.Azuma , Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando and Y.Takeda, *Nature* **356** (1992) 775

23. Z.Hiroi , M Takano, M.Azuma and Y.Takeda, *Nature* **364** (1993) 315

24. J.Karpinski and I.Mangelshots, *Physica C* **235-240** (1994) 917

25. M.G.Smith , A.Manthiram, J.Zhou, J.B.Goodenough and J.T.Markert, *Nature* **351** (1991) 549

26. C.-J.Liu, S.Koriyama and H.Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395

27. M.Takano, Y.Takeda, H.Okada, M.Miyamoto and T.Kusaka, *Physica C* **159** (1989) 375

28. G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru and S.Kikkawa, *Physica C* **181** (1991) 206

29. G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru and S.Kikkawa, *Physica C* **196** (1992) 271

30 J.D Jorgensen, P.G Radaelli, D.G Hinks, J.L Wagner, S.Kikkawa, G.Er and F.Kanamaru, *Phys.Rev.* **B 47** (1993) 21

31. N.Ikeda, Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano, Y.Bando, Y Takeda, *Physica C* **210** (1993) 367

32. X.M.Xie, C.Hatterer, V.Mairet, C.F.Beuran, C.Coussot, C.Deville Cavellin, B.Eustache, P.Laffez, X.Z.Xu and M.Laguës, *Appl.Phys.Lett.* **67** (1995) 1671

33. X.Z.Xu *Doctoral thesis, Paris VI University* (1993).

34. N.F.Mott and E.A.Davis, *Electron Processes in Non-crystalline Materials*, (Clarendon, Oxford, 1971)

35. A.L.Efros and B.I.Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975) L49

36. P.Bernstein, J.Bok and A.Zylbersztejn, *Solid State Commun.* **70** (1989) 271

37. H.-S.Wang, W.Dietsche, L.Viczian and X.-Q.Pan, *Physica C* **235-240** (1994) 977

38. B.Jayaram, P.C.Lanchester, M.T.Weller, *Phys.Rev.* **B43** (1991) 5444

39. Q.Y.Ma, P.Dosanjh, I.Entin, R.Liang, J.F.Carolan, and W.N.Hardy, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 3089

40. K.Kubo and H.Yamauchi, *Phys.Rev.*B **49** (1994) 1289

41. see page 302 of the following review article: Patrick A.Lee, T.V.Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 287

42. A.C.Sacharoff and R.M.Westervelt and J.Bevk, *Phys.Rev.* **B26** (1982) 5976

43. W.Widder , L.Bauernfeind, W.Hofmann, M.Stebani and H.F.Braun, *Physica C* **235-240** (1994) 997

44. P.Strobel , J.Decker, C.Prouteau and R.Argoud, *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 424

45. K.Kubo , M.Ichikawa, N.Sugii, K.Yamamoto and H.Yamauchi, *Phys.Rev.* B **49** (1994) 6919

46. I.Yazawa , N.Terada, K.Matsushini, R.Sigise, M.Jo and H.Ihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L566

47. N.Terada , G.Zouganelis, M.Jo, M.Hirabayashi, K.Kaneko and H.Iraha , *Physica C* **185** (1991) 2019

48. N.Terada , S.Ishibashi, M.Jo, M.Hirabayashi and H.Ihara, *J.Phys.Chem.Sol* **54** (1993) 1207

49. T.Satoh, H.Adachi, Y.Ichikawa, K.Setsune, K.Wasa, H.Seika-cho and S.Gun, *SPIE J.* **2157** (1994) 199

50. T.Terashima , R.Sato, S.Takeno, S.I.Nakamura and T.Miura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L48

51. H.Yakabe , A.Kume, J.G.Wen, M.Kosuge, Y.Shiohara and N.Koshizuka, *Physica C* **232** (1994) 371

52. C.Niu and C.M.Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3570

53. T. Maeda, M.Yoshimoto,K.Shimozono and H.Koinuma, *Physica C* **247** (1995) 142

54. D.P.Norton , B.C.Chakoumakos, J.D.Budai and D.H.Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1679

55. K.Koguchi, T.Matsumoto and T.Kawai, *Science* **267** (1995) 71

56. K.Kobayashi , Y.Ishihara, S.Matsushima and G.Okada, *Jpn. J. App. Phys.* **30** (1991) 1931

57. K.Kobayashi , Y.Ishihara, S.Matsushima and G.Okada, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2868

58. S.S.Yom , N.Kubota, H.Sakai and Y.Shiohara , *Physica C* **235-240** (1994) 985

59. S.Oda , M.Kobayashi and H.Zama, *Physica C* **235-240** (1994) 979

60. R.Feenstra , X Li, M.Kanai, T.Kawai, S.Kawai, J.D.Budai, E.C.Jones, Y.R.Sun, J.R.Thompson, S.J.Pennycook and D.K.Christen, *Physica C* **224** (1994) 300

61. A.Gupta , M.T Shaw, M.Y.Chern, B.W.Hussey, A.M.Guloy and B.A.Scott, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 190

62. Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano and Y.Takeda, *Physica C* **208** (1993) 286

63. H. Shaked, Y.Shimakawa, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, J.D. Jorgersen, P.D.Han and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11784

64. G.Er , S.Kikkawa, F.Kanamaru, Y.Miyamoto, S.Tanaka, M.Sera, M.Sato, Z.Hiroi, M.Takano and Y.Bando, *Physica C* **196** (1992) 271

65. W.Korczak , M.Perroux and P.Strobel, *Physica C* **193** (1992) 303

66. G.Er , S.Kikkawa and F.Kanamaru, *Physica C* **235-240** (1994) 983

67. H.Takahashi , N.Mori, M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, *Physica C* **227** (1994) 395

68. H.Adachi , T.Satoh, Y.Ichikawa, K.Setsune and K.Wasa, *Physica C* **196** (1992) 14

69. N.Sugii , K Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1024

70. D.P.Norton , B.C.Chakoumakos, E.C.Jones, D.K.Christen and D.H.Lowndes, *Physica C* **217** (1993) 146

71. M.Y.Chern , A.Gupta and B.W.Hussey, *J. Vac. Sci Tech. A* **11** (1993) 637

72. C.Niu and C.M.Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1712

73. N.Sugii , K.Matsuura, K.Kubo, K.Yamamoto, M.Ichikawa and H.Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 4047

74. E.Koller , L.Mieville, L.Fabrega, J.M.Triscone and O.Fischer, *Physica C* **235-240** (1994) 707

75. N.Sugii , M.Ichikawa, K.Kubo, M.Ichikawa, K.Yamamoto, H.Yamauchi and S.Tanaka, *Physica C* **196** (1992) 129

76. Mc Carron, M.A Subramanian, J.C.Calabrese and R.L.Harlow, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1355

77. S.Tao, H.U.Nissen, C.Beeli, M.Cantoni, M.G.Smith, J.Zhou and J.B.Goodenough, *Physica C* **204** (1992) 117

78. Y.Yao , W.Xu, X.Zhou, J.Li, Z.Zhao, Y.Peng, F.Li, S.Liu and W.Wang, *Physica C* **210** (1993) 80

79. K.Setsune, *Istec Journal* **5** (1992) 32

80. J.M.Tranquada, B.J.Sternlleb, J.D.Axe, Y.Nakamura and S.Uchida, *Nature* **375** (1995) 561

81. M.Takano , M Azuma, Z.Hiroi, Y.Bando and Y.Takeda , *Physica C* **176** (1991) 441

82. C.L.Wooter , -Hoan O.Beom, J.T.Markert, M.G.Smith, A.Manthiram, J.Zhou and J.B.Goodenough, *Physica C* **192** (1992) 13

83. X.Li , T.Kawai and S.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L934

84. X.Li , T.Kawai and S.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L18

85. X.Li , T.Kawai, *Physica C* **229** (1994) 251

86. H. Matsuo, Y. Koike, T. Noji, N. Kobayashi and Y. Saito, *Physica C* **196** (1992) 276

87. S.Tao, H.U Nissen, C.Beeli, M.Cantoni, M.G Smith, J.Zhou, and J.BGoodenough, *Physica C* **204** (1992) 117

88. H.Zhang, Y.Wang, V.P Dravid, L.D.Marks, P.D.Han, D.A.Payne, P.G.Radaelli and J.D Jorgensen, *Nature* **370** (1994) 352

89. H.Zhang, Y.Wang, V.P Dravid, L.D.Marks, P.D.Han and D.A.Payne, *Ultramicroscopy* **57** (1995) 103

90. J.G Wen, H.Yakabe, A.Kume, Y.Shiohara, N.Koshizuka and S.Tanaka, *Physica C* **228** (1994) 279

91. S.Takeno, S.Nakamura, Y.Terashima and T.Miura, *Physica C* **206** (1993) 75

92. N.Sugii, M.Ichikawa, K.Hayashi, K.Kubo, K.Ymamoto and H.Yamauchi, *Physica C* **213** (1993) 345

93. C.L Teske and H.Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371** (1969) 325

94. C.L Teske and H.Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379** (1970)234

95. T.Siegrist, L.F Schneemeher, S.A Sunshine and J.V Waszczak, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1429

96. T.G.N. Babu, and C.Greaves, *Mat. Res. Bull.* **26** (1991) 499

97. R.S.Roth , J.Rawn C, J.J.Ritter and B.P.Burton, *J.Am.Chem.Soc.* **72** (1989) 1545

98. O.Milat, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, M.Mehbod and R.Deltour , *Acta Cryst.* **A48** (1992) 618

99. Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano, B.Bando, *J. Solid State Chem.* **95** (1991) 230

100. X.-J Wu, P.Laffez, H.Yamauchi, N.Môri, *Physica C* **228** (1994) 292

101 . R.Feenstra , J.D.Budai and D.K.Christen, *Appl.Phys.Lett.* **67** (1995) 9

102. H. Adachi, M.Sakai, T.Satoh and K.Setsune, *Physica C* **244** (1995) 282

103. S.Adachi , H.Yamauchi , S.Tanaka and N.Môri, *Physica C* **208** (1992) 226

104. S.Adachi , H.Yamauchi , S.Tanaka and N.Môri, *Physica C* **212** (1993) 164

105. S.Adachi , H.Yamauchi, S.Yanaka and N.Mori , *J.Superconductivity* **7** (1994) 55

106. D.Vaknin , S.K.Sinha, C.Stassis, L.L.Miller and D.C.Johnston, *Phys.Rev. B* **41** (1990) 1926

107. S.Horiuchi , K.Shoda, X.J.Wu, H.Nozaki and M.Tsutsumi, *Physica C* **168** (1990) 205

108. D.R.Lines , M.T Weller., D.B.Currie and D.M.Ogbome, *Mat. Res. Bull.* **26** (1991) 323

109. T.Ami , M.K Crawford, R.L.Harlow, Z.G.Li, T.Vogt, Q.Zhu and D.E.Cox, *Physica C* **235-240** (1994) 1003

110. R.C Lobo, F.J Berry and C Greaves, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 513

111. P Laffez, S Adachi, H Yamauchi and N Môri *Proceedings of ISS-93 (26-29 Oct 1993, Hiroshima,Japan) Advances in superconductivity* (Springer-Verlag, 1993) p.301

112 . P Laffez, X.-J Wu, S Adachi, H Yamauchi and N Môri, *Physica C* **222** (1994) 303

113. P.D Han, L.Chang and D.A Payne, *Physica C* **228** (1994) 129

114. Z.Hiroi , K.Yamaura, M.Azuma and M.Takano, *Physica C* **235-240** (1994) 1005

115. Z.Hiroi , N Kobayashi and M.Takano, *Nature* **371** (1994) 139

116. D.P.Norton , B.C Chakoumakos, J.D.Budai, D.H.Lowndes, B.C.Sales, J.R.Thompson and D.K.Christen, *Science* **265** (1994) 2074

117. Y.Shimakawa , J.D.Jorgersen, J.F.Mitchell, B.A.Hunter, H.Shaked, D.G.Hinks, R.L.Hitterman, Z.Hiroi and M.Takano, *Physica C* **228** (1994) 73

118. J.F Mitchell, D.G Hinks and J.L Wagner, *Physica C* **227** (1994) 279

119. M..Al Mamouri , P.P.Edwards, C.Greaves and M.Slaski, *Nature* **369** (1994) 382

120. B. Morosin, E.L.Venturini, J.E.Schirber, R.G.Dunn and P.P.Newcomer, *Physica C* **241** (1995) 181

121. J.E.Schirben, B.Morosin, E.L.Venturini and W.R.Bayless, *Physica C* **245** (1995) 270

122. P.R. Slater, P.R.Slater, P.P. Edwards, C. Greaves, I.Gameson, M.G.rancesconi, J.P.Hodges, M.AL-Mamouri and M. Slaski, *Physica C* **241** (1995) 151

123. J.F. Mitchell, D.G. Hinks and J.L.Wagner , *Physica C* **227** (1994) 279

124. Z.Hiroi, and M.Takano, *Physica C* **235-240** (1994) 29

125. T.Tatsuki, S.Adachi, M.Itoh, T.Tamura, X.J.Wu, C.Q.Jin, H.Yamauchi, N.Koshizuka and S.Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L615

126. M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, K.Ishida and Y.Kitaoka, *Phys.Rev.Lett.* **73** (1994) 3463

127. T.M.Rice, *Europhys. Lett.* **23** (1993) 445

128. Z.Hiroi and M.Takano, *Nature* **377** (1995) 41

129. A.Gupta , M.T Shaw, M.Y.Chern, B.W.Hussey, A.M.Guloy and B.A.Scott, *J. Sol. State Chem.* **114** (1995) 190

130. H.Raffy, S.Labdi, Z.Z.Li, H.Rifi, S.F.Kim, S.Metgert, O.Laborde and P.Monceau *Physica C* **235-240** (1994) 182

131. J.L.Allen, B.Mercey, W.Prellier, J.F.Hamet, M.Hervieu and B.Raveau *Physica C* **241** (1995) 158

132. S. Matunari, M.Kanai and T.Kawai, *Physica C* **253** (1995) 217

133. X.Li , M.Kanai, T.Kawai and S.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L217

134. A.Brazdeikis, A.Vailionis and A.S.Flodström, *Physica C* **235-240** (1994) 711

135 . M.Laguës , X.M Xie., H.Tebbji, X.Z.Xu, V.Mairet, C.Hatterer, C.F.Beuran and C.Deville Cavelin , *Science* **262** (1993) 1850

136 . M.Laguës , X.M Xie., H.Tebbji, X.Z.Xu, V.Mairet, C.Hatterer, C.F.Beuran and C.Deville Cavelin, *C.R.Acad.Sci. Paris* **318** (1994) 591

137. D.N. Argyriou, J.D. Jorgersen, J.F. Mitchell, B.A. Hunter, H. Shaked, D.G. Hinks, R.L. Hitterman, Z. Hiroi, M. Takano, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 8434

E-MRS 1996 Spring meeting
(Strasbourg, France 4-7 juin 1996)
to be published in **J. of Alloys and Compounds**

Study of apical oxygen atoms in a spin-ladder cuprate compound by x-ray absorption spectroscopy near the Cu K edge

C. J. Hatterer[(a)*], B. Eustache[(a)], L. Collin[(a)], A. Michalowicz[(b)(d)], J. Moscovici[(b)], C. Deville Cavellin[(a)(c)], C. F. Beuran[(a)], C. Partiot[(a)], P. Germain[(a)], X. Z. Xu[(a)], M. Laguës[(a)], A. Traverse[(d)].

(a) Surfaces et Supraconducteurs, CNRS UPR5, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

* Tel: (33) (1) 40 79 47 01, Fax: (33) (1) 40 79 44 25, E-mail: xtof@hugo.espci.fr

(b) Laboratoire de Physique des Milieux Désordonnés, Université Paris XII Val-de-Marne, 61 av. du général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

(c) Laboratoire d'Electronique, Université Paris XII Val-de-Marne, 61 av. du général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

(d) LURE, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex, France.

Abstract

The structure of high-T_c superconducting cuprate compounds is based on CuO_2 planes alternating with blocks that behave as charge reservoirs. The apical oxygen atoms which belong to these reservoirs are suspected to play a role in the mechanism of superconductivity. It thus seems necessary to measure the amount of apical oxygen atoms in various compounds, as a function of the superconducting properties.

Polarisation dependent x-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were performed near the Cu K-edge on three types of phases. We collected information about the neighbourhood of the copper atom in the cuprate planes and in the direction perpendicular to these planes. Two of these phases have well known structures: Bi2212 in which copper atoms are on a pyramidal site and infinite layer phase, a square planar cuprate without apical oxygen. We used the obtained results as reference data to study a new copper-rich phase related to the spin-ladder series.

Key Words:

X-ray absorption Spectroscopy, Cuprate compounds, Spin-ladders, Apical oxygen, Thin films.

1. Introduction

Cuprate compounds have exhibited the highest superconductivity transition temperatures observed so far. The structure of these materials is lamellar and based on the intergrowth of two types of block layers [1]. The superconducting block layers present an oxygen deficient perovskite structure in which n CuO_2 planes alternate with planes of the neighbouring cation **M**. The charge carriers involved in the superconducting transition are located in these CuO_2 planes. The second type of blocks, the charge reservoir, presents generally a rock-salt structure including two different cations A and B.

Depending on the compound, the copper ions of the CuO_2 planes may exhibit three different co-ordination sites:

- The square planar site, in which the copper ion has four oxygen neighbours in the CuO_2 plane (along **x** and **y** axis) and no *apical* oxygen neighbours, along the direction orthogonal to the plane (**z** axis).
- The pyramidal site, in which the copper ion has one more oxygen neighbour in apical position.
- The distorted octahedral site, in which the copper ion has six oxygen neighbours, four in the plane and two apical oxygen neighbours along the **z** axis.

Though their role is still controversial, it has been suggested [2] that these apical oxygen atoms are involved in the mechanism of superconductivity because of their large vibration amplitude along the **z** axis which could lead to an enhanced electron-phonon coupling. Is the presence of apical oxygen atoms necessary to observe high temperature superconductivity ? The question is still being debated. Among the numerous High-T_c compounds, there is only one example of superconductivity in a material that does not contain any apical oxygen: the infinite layer phase in which superconductivity was observed up to 110 K [3] [4]. A different explanation, involving the presence of a secondary phase, has however been proposed for this superconductivity [5]

The study of the apical oxygen concentration is therefore of great interest in order to establish whether their presence is linked to superconductivity and to check their effect on the transition temperature.

In the present work, we attempt to detect apical oxygen atoms in compounds that belong to the spin ladder phases family. It was shown by B. Poumellec & al. [6] that, in similar phases, X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) near the Cu K edge was sensitive to the number of apical oxygen atoms and that the absorption spectra were affected in a characteristic way by their presence.

We therefore decided to perform X-ray absorption experiments near the copper K edge on four cuprate thin film samples. Two of them are reference samples of well identified phases: Infinite Layer Compound (ILC) that does not contain any apical oxygen and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) that contains one apical oxygen per copper atom. We used the obtained results as reference data to study a phase related to the spin-ladder series. For this last phase, XAS experiments were performed on the « as grown » sample and on the same sample after further oxygenation.

2. Experimental and data treatment

X-ray absorption experiments were performed at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, Orsay, France) on beam line D42 of the storage ring DCI (1.85 GeV, 300mA). The x-ray absorption spectra at the Cu K edge (excitation photon energy: 8970-9020 eV) were recorded by detection of the photoemission total yield. We performed these measurements with two polarisation of the electric field **e**: respectively in the **x**, **y** plane (**e** $\perp$ **z**) and along the **z** direction (**e** // **z**). We used a pure copper foil to calibrate the incident beam energy.

The samples that we studied were thin films. ILC and Bi2212 samples were deposited on Strontium Titanate ($SrTiO_3$) substrates in the (1 0 0) orientation. Spin-ladder samples were grown on Magnesium Oxide (MgO) in the (1 0 0) orientation. Compositions were measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The values of c, their cell parameter in the direction **z** orthogonal to the sample surface, were determined from the x-ray diffraction patterns.

The infinite layer $Sr_{0.4}Ca_{0.6}CuO_x$ and the spin ladder $Ca_{0.5}CuO_x$ samples were deposited by sequential imposed layer epitaxy (SILE) [7]. The Bi2212 sample was deposited by sputtering as described in a previous paper [8].

For all the samples, x-ray diffraction patterns show a good crystallisation and values of the c parameter compatible with the previously published ones [9][10][11].

High Resolution Electron Microscopy (HREM) observations of the copper-rich compound, grown by SILE in our laboratory, show the presence of spin-ladder planes [12] as sketched on Figure 1. A comparable phase has been described by Z. Hiroi & al. [11]. Its structure is based on the intergrowth of Cu_2O_3 planes, forming a ladder like pattern, and alkaline earth planes. This spin ladder family is believed to be of great interest for superconductivity because it makes antiferromagnetism impossible [13]. In our sample, the planes between the Cu_2O_3 sheets seem, however, to be different from pure alkaline earth planes. Their identification is in

progress and a detailed discussion of the crystalline structure characterised by x-ray diffraction and HREM will be published elsewhere.

In order to study their relative concentration in apical oxygen, we performed XAS experiments on spin ladder phase, first on the "as grown" sample, and then on the same sample after further oxygenation under ozone flux.

All the experimental spectra were treated in the same way: the pre-edge straight line was removed and the spectra were normalised at the half height of the first EXAFS oscillation.

3. Results and discussion

We present the experimental spectra for both polarisations on figures 2 (**e** $\perp$ **z**) and 3 (**e** // **z**). Each figure presents four spectra corresponding to the following compounds: ILC without any apical oxygen (a), Bi2212 with one apical oxygen per copper ion (b), as grown (c) and oxygenated (d) spin ladder phase.

Our results for Bi2212 are in agreement with those already published [14 , 6]. Our spectra for the Infinite Layer Compound is very close to the spectra obtained on Nd_2CuO_4 [15] [16], in which there is also no apical oxygen.

3.1. Polarisation e $\perp$ z

The spectra for Bi2212 and ILC (figure 2 (a) and (b) respectively) are almost the same, due to the same arrangement of the CuO_4 squares in the CuO_2 planes. The main structural differences between ILC and Bi2212 concern the atomic plane stacking along the **z** direction and the presence of apical oxygen in Bi2212. Thus, the similarity of their **e** $\perp$ **z** spectra was expected. The spin-ladder Cu_2O_3 planes, in which the CuO_4 squares organisation is different, do not lead to the same structures on the spectra (figure 2 (c) and (d)). Only slight differences between spin-ladder spectra, before and after oxygenation, are observed in this polarisation. This suggests that the Cu_2O_3 planes are not affected by the increasing of oxygen concentration.

3.2. Polarisation e // z

Despite the structural differences of copper oxide planes between the reference compounds and the spin-ladder phase, their respective spectra are still comparable due to the same oxygen arrangement around the copper ion (CuO_4 squares) in the CuO_2 and Cu_2O_3 planes.

As for the **e** $\perp$ **z** polarisation, the **e** // **z** spectra of spin-ladder compounds are different compared to the reference spectra. It confirms that the structure of spin-ladder is different, not only in the way CuO_4 squares share their corners, but also in the atomic planes stacking along the **z** direction. Peaks B1, B2 and B3 are still present on spin-ladder spectra but with different amplitudes and widths. The differences of the general shape of references and spin-ladder spectra respectively, indicates that, even in the polarisation **e** // **z**, the arrangement of the CuO_4 square in the copper oxide planes have an influence on the spectra. This suggests that one has to take into account, not only the first oxygen neighbours but also the long range arrangement to formulate an accurate description for the physical origin of the different features observed on the spectra. For this reason, discussion of the absolute values of these peaks is irrelevant. Therefore, our discussion will focus on the relative variation of the spin-ladder XAS spectra when oxygen is added.

Comparing the spectra of ILC and Bi2212 (figure 3 (a) and (b) respectively), we notice that when apical oxygen is added to the copper ion neighbourhood, the intensity of peak B1 decreases while the intensity of peak B2 increases. This is in agreement with the remarks made by B. Poumellec & al. [6] as they compared cuprate compounds with one (Bi2212), 2/3 (Bi2223), two (La_2CuO_4) or none (Pr_2CuO_4), apical oxygen per copper atom. In La_2CuO_4 (two apical oxygen per copper atom), the structure B1 has almost disappeared [16] and the ratio of intensities I(B2)/I(B1) is much higher than in our Bi2212 and ILC samples. A broadening of peak B1 seems to go with its intensity decreasing.

We present in table 1 the relative amplitude of peaks B1 and B2 in the studied compounds. Considering the reference samples, we confirm that the ratio I(B2)/I(B1) increases with addition of an apical oxygen atom per copper ion. For the spin-ladder compounds, when increasing the oxygen concentration, I(B2)/I(B1) evolves in the same way. We assume therefore that this variation is due to the bounding of at least a fraction of the added amount of oxygen in apical position on the copper site.

4. Conclusion

We performed x ray absorption experiments near the copper K edge to test the possibility of detecting apical oxygen in the studied compounds. Absorption spectra of compounds with one or no apical oxygen were used as reference data in order to study a phase from the spin ladder compounds family. We succeeded in identifying a characteristic evolution in the spin-ladder spectra which is linked to the amount of apical oxygen. Our apical oxygen studies are still qualitative however. In order to perform quantitative

measurements of apical oxygen concentration, we would need a satisfactory theory for XAS near the edge which is not available so far. The features on this kind of absorption spectra have been interpreted in different ways depending on the authors. Some of them adopt a description in terms of transition from 1s state to 4p orbital (B2), B1 being a shake-down peak of B2 [15] [16] [17]. Other authors claim that the solid state effect is predominant in this kind of spectra and that one has to consider a large cluster of atoms neighbouring the absorbing one to explain the different features [18] [14]. In default of quantitative concentration measurements possibilities, XAS can still be used to study apical oxygen in cuprates as the spectra evolve in a characteristic way when the amount of apical oxygen changes.

Yet, our assumptions need to be confirmed by other experiments. X ray absorption near the oxygen K-edge could be of great help to collect more information on this subject.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge Dr. J. Y. Laval (Laboratoire de Physique des Solides, ESPCI, Paris, France) for high resolution electronic microscopy experiments and Dr B. Poumellec for helpful discussions.

Figure Caption:

Figure 1: Structure of the spin ladder Cu_2O_3 planes. Solid lines represent the ladder like pattern.

Figure 2: Near Cu K edge absorption spectra with the electric field orthogonal to the **z** axis. (a) Infinite Layer Compound, copper ions on square planar sites, no apical oxygen. (b) Bi2212, pyramidal sites, one apical oxygen per copper ion. (c) As grown spin ladder sample. (d) Oxygenated spin ladder sample. For curves (b), (c) and (d), the intensity origin has been shifted by an arbitrary quantity to make the picture clearer.

Figure 3: Near Cu K edge absorption spectra with the electric field parallel to the **z** axis. (a) Infinite Layer Compound, copper ions on square planar sites, no apical oxygen. (b) Bi2212, pyramidal sites, one apical oxygen per copper ion. (c) As grown spin ladder sample. (d) Oxygenated spin ladder sample. For curves (b), (c) and (d), the intensity origin has been shifted to make the picture clearer.

Table Caption

Table 1: Intensity ratio I(B2)/I(B1) of peaks B2 and B1 (**e** // **z** polarisation) for the four studied samples.

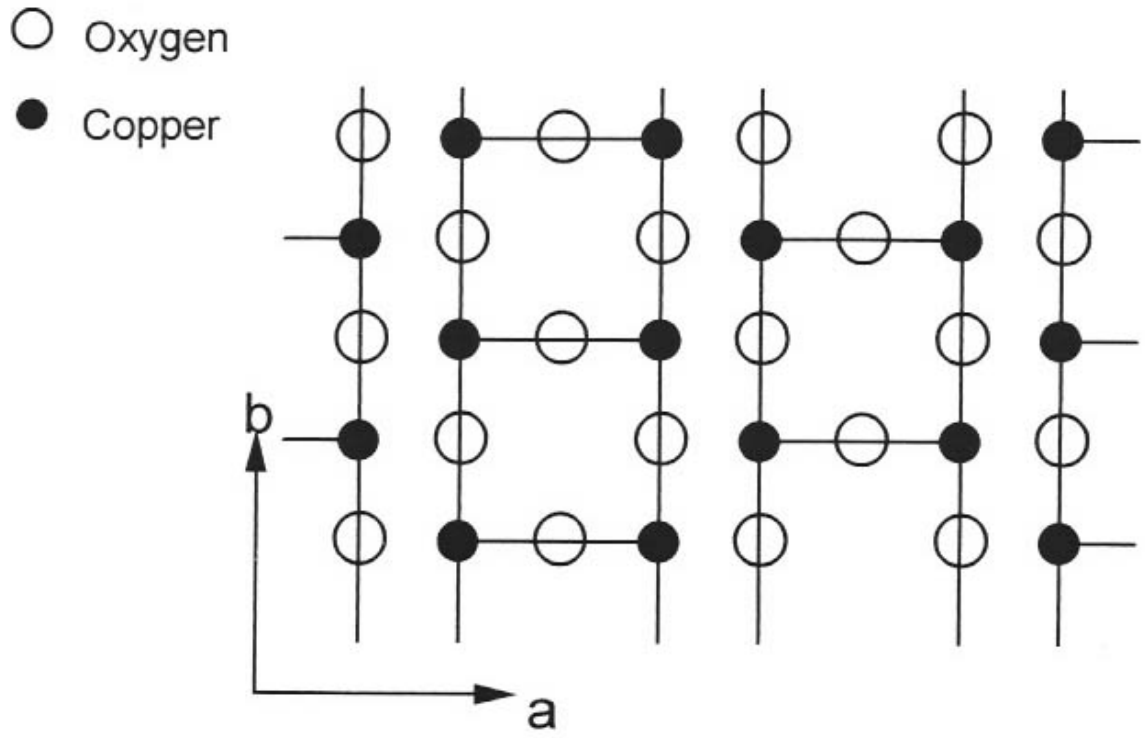


Figure 1

Compound	ILC	Bi2212	Spin-Ladder As grown	Spin-Ladder Oxygenated
I(B2)/I(B1)	2.3	3.4	1.5	1.7

Table 1

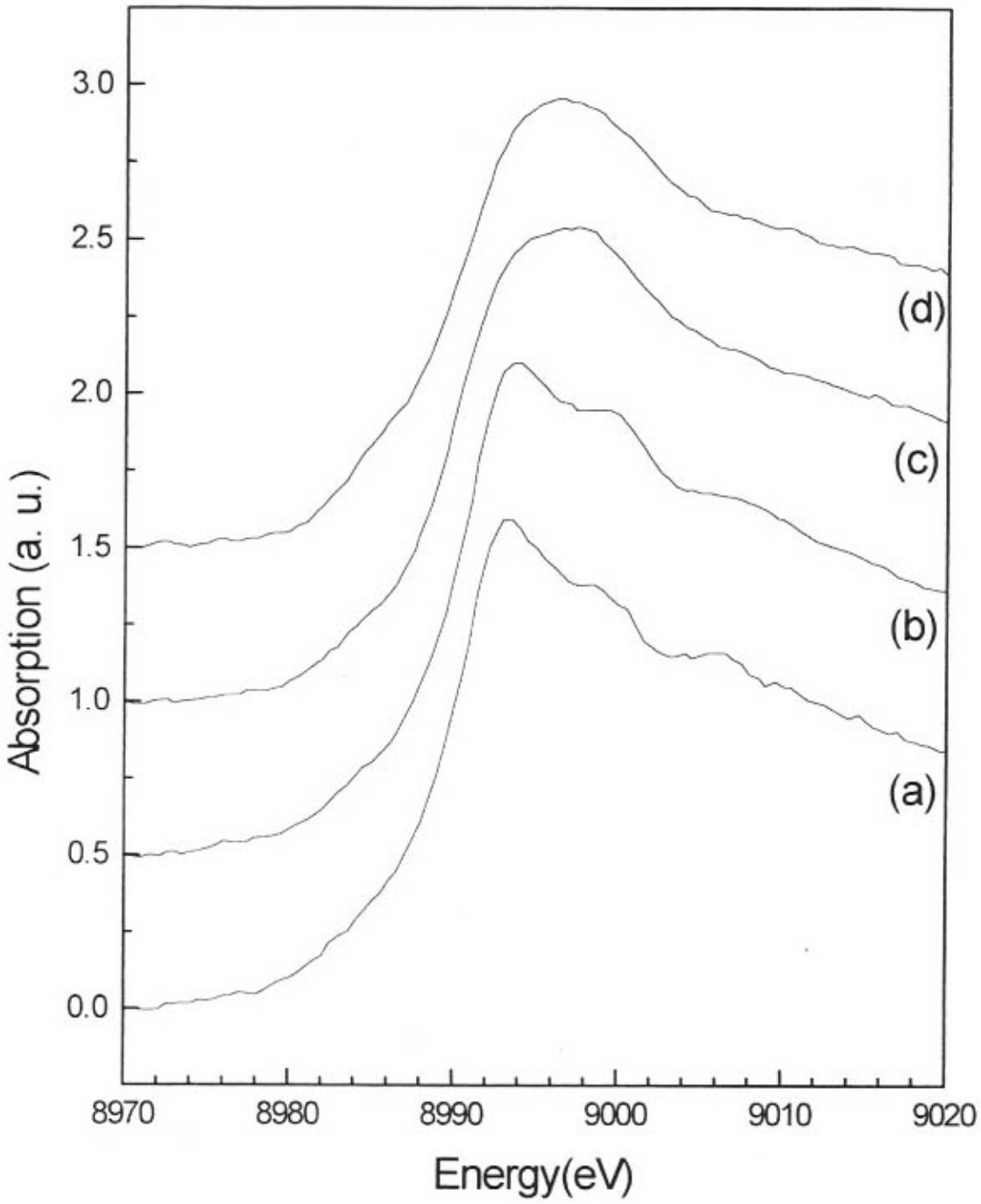

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Absorption (a. u.)
(d)
(c)
(b)
(a)
8970
8980
8990
9000
9010
9020
Energy(eV)

Figure 2

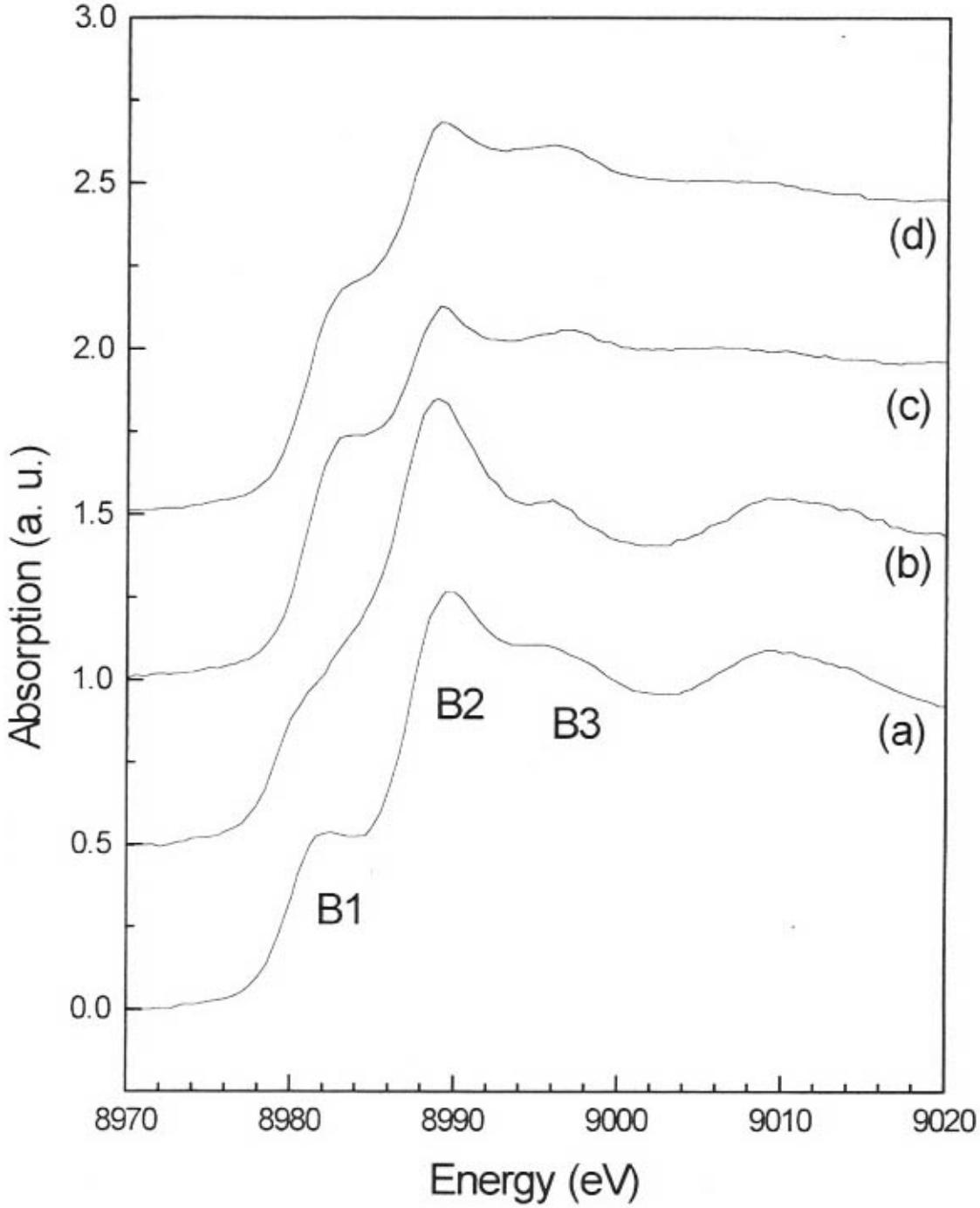

3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Absorption (a. u.)
(d)
(c)
(b)
(a)
B1
B2
B3
8970
8980
8990
9000
9010
9020
Energy (eV)

Figure 3

References

[1] M.Laguës, C.F.Beuran, C.Hatterer, V.Mairet, P.Laffez, X.M.Xie, X.Z.Xu, C.Deville Cavellin, B.Eustache, C.Coussot, to be published in Coherence in High Tc superconductors, edited by A.Revcolevschi and G.Deutscher, World Scientific (1996).

[2] K.A.Muller, Physica C **185-189** (1991) 3.

[3] M.Takano, M.Azuma, Z.Hiroi, Y.Bando, Y.Takeda, Physica C **176** (1991) 441.

[4] M.Azuma, Z.Hiroi, M. Takano, Y.Bando, Y.Takeda, Nature **356** (1992) 775.

[5] H.Shaked, Y.Shimakawa, B.A.Hunter, R.L.Hiterman, J.D.Jorgensen, P.D.Han, D.A.Payne, Phys. Rev **51** (1995) 11784.

[6] B.Poumellec, R.Cortes, S.Labdi, H.Raffy, B.Roas, C.Fretigny, Phys. Stat. Sol. (b) **170** (1992) 653.

[7] X.Z.Xu, Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France (1993).

[8] P.Wagner, F.Hilmer, U.Frey. H.Adrian, T.Steinborn, L.Ranno, A.Elschner, I.Heyvaert, Y.Bruynseraede, Physica C **215** (1993) 123.

[9] T.Siegriest, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, R.S. Roth, Nature **334** (1988) 231.

[10] R.M.Hazen, C.T.Prewitt, R.J.Angel, N.L.Ross, L.W.Finger, C.G.Hadidiacos, D.R.Veblen, P.J.Heaney, P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, Y.Y.Xue, Z.J.Huang, L.Gao, J.Bechtold, C.W.Wu, Phys. Rev. Lett. **60**, 1174 (1988).

[11] Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano, Y.Bando, J. Solid State Chem. **95** (1991) 230.

[12] B.Eustache, C.F.Beuran, C.Deville Cavellin, C.J.Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.Z.Xu, P.Germain, M.Laguës, MRS Spring Meeting, Strasbourg (1996).

[13] D.J.Scalapino, Nature **377** (1995) 12, and references therein.

[14] A.Bianconi, C.Li, F.Campanella, S.Della Longa, I.Pettiti, M.Pompa, S.Turtù, D.Udron, Phys. Rev. B **44** (1991) 4560.

[15] N.Kosugi, Y.Tokura, H.Takagi, S.Ushida, Phys. Rev. B **41** (1990) 131.

[16] H.Tolentino, M.Medarde, A.Fontaine, F.Baudelet, E.Dartyge, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **62** (1993) 167.

[17] R.A.Bair, W.A.Goddard, Phys.Rev. B **22** (1980) 2767.

[18] J.Guo, D.E.Ellis, G.L.Goodman, E.E.Alp, L.Soderholm, G.K.Shenoy, Phys. Rev. B **41** (1990) 82..

Invited Paper

On the way from Infinite Layer Compounds to Atomic Engineering of Superconducting Cuprates

M. Laguës, C.F.Beuran, C. Deville Cavellin, B.Eustache, P.Germain, C.Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.M.Xie and X.Z.Xu

Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs

Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles - Université Paris 12 - CNRS UPR5, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

With the support of Wintici SA

The quest for new cuprates compounds exhibiting superconducting properties at elevated temperatures was intensified recently. The synthesis under high pressure led first to an increased Tc record of around 160K with Hg compounds, and second to new bulk compounds including Cu, CO_3 and infinite layer families. Meanwhile the results concerning thin films of new cuprates, even grown by atomic layering, were not as convincing. We describe here the growth of infinite layer related compounds with emphasis on the growth mechanisms. The deposition is performed in the range of 500 to 550°C under atomic oxygen, using real time control by RHEED intensity. Various deposition sequences were used leading mainly to two basic families. The first one belongs to the infinite layer family, while the other one seems to belong to the spin ladder $Ca_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ family. Transport properties in a wide range of temperatures are presented and discussed.

Keywords: Superconductivity, Cuprates, Thin films, MBE, Growth mechanisms, Infinite layer, Atomic layering

1. INTRODUCTION

Following the discovery of superconductivity in $La_{2-x}Ba_xCuO_4$[1] in 1986 and $LnBa_2Cu_3O_7$[2] in 1987, the discovery of the BiSrCaCuO[3] and TlBaCaCuO[4,5] families in 1988 was of special importance. Within these two families it was indeed possible to synthesize compounds with an adjustable number n equal to 1, 2 or 3 of CuO_2 planes in each crystalline cell. In 1993, with the discovery of the Hg family[6,7] it became even possible to synthesize bulk compounds under high pressure[8,9] with n values as high as 6. At the same time, various compounds were identified by different authors as « Cu » , « CuC » or « $CuCO_3$ » cuprates[10-14]. In these last compounds the charge reservoir region contains CuO chains as in the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. It is worthwhile noting that the cation separating the is Ca except for the very special *Ln*BaCuO family. In this family, whose most well known member is $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Ln* is any rare earth element. The aim of this article is to discuss the MBE growth of so-called *Infinite layer compounds* (ILC).We present the state of the art for ILC and the controversy about the role of apical oxygen .

1.1. The Infinite layer compounds

The infinite layer structure of $MCuO_2$ compounds corresponds to cuprates in the limit case of *infinite n*. These compounds which include CuO_2 planes and no *Reservoir* block layers, are more isotropic than any other cuprates. The c axis parameter corresponds to the Cu-Cu distance in the direction perpendicular to the CuO_2 planes ranging between 3.2 and 3.4 Å, a value smaller than the in-plane Cu-Cu distance of the order of 3.87 Å. The conventional way of preparing cuprates does not yield $MCuO_2$ compounds with the infinite layer structure including CuO_2 planes. Instead, a more stable orthorhombic phase is obtained which is insulating[15]. Indeed, the ILC are not stable at high temperature[16,17] except for special compositions. In 1988, using such a specific composition, Siegrist et al.[18] succeeded in synthesizing semiconducting single crystals with the infinite layer structure under atmospheric pressure. Different laboratories[19] later confirmed the possibility of stabilizing the infinite layer structure under 1 atm by carefully controlling the oxygen partial pressure.

In order to dope this phase and to observe a superconducting behavior, various laboratories started preparing ILC either as bulk samples using high pressure processes, or as thin films, the epitaxial strain acting as a stabilization

0-8194-2071-9/96/$6.00

parameter. Since then, a number of laboratories in the world have attempted to observe superconductivity in the ILC using various doping techniques. The critical temperature record of about 110K, still holding in 1995, was obtained by Takano et al.[20] in 1992 with bulk compounds of $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_{0.9}CuO_2$ prepared at 1000°C under a 6 GPa pressure. Of note, one year later the same team published a more extended structural study[21] showing that *these compounds always contain planar defects when they are superconducting*. It is thus suspected that the so-called « ILC superconductivity » could be due to the presence of unidentified charge Reservoir Block Layers. One can thus ask the following questions :

- Is it possible to dope perfect Infinite Layer in order to make it superconducting in the 100K range ?
- If defects are responsible for this superconductivity, what are these defects?
- If the proportion of these efficient defects is large, we may consider that they actually constitute locally new superconducting phases. What are these phases ?

As far as the first question of doping a *perfect* Infinite Layer Compound (ILC) is concerned, two points should be underlined. First of all, we review here a number of studies about the preparation and identification of Infinite Layer Compounds either as bulk materials or thin films. Of note, very few authors were able to reproduce the results reported by Hiroi, Takano, Bando et al. from the Kyoto group, showing superconductivity in the range of 100K. This is surprising if one considers that ILC composition and structure are much simpler than for other cuprates. Moreover, the different ways to dope cuprates -oxidation, substitution, vacancies, ...- were extensively applied to these ILC in various laboratories. To our knowledge, the only report of superconductivity with a T_c in the range of 100K, attributed to a perfect ILC[22], refers to a $CaCuO_2$ single crystal showing a T_c of 79K. However, no detailed structural data were reported to check the perfection of this ILC crystal, neither to identify doping defects.

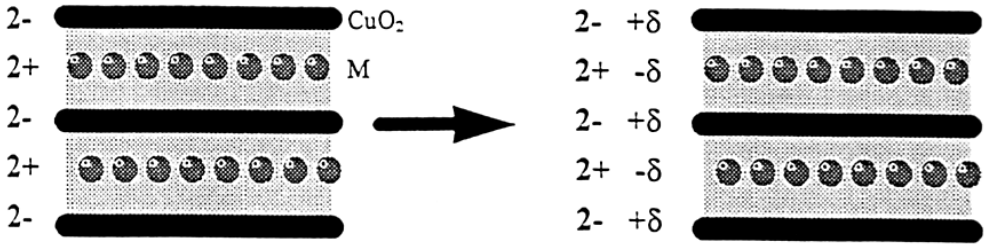


Fig. 1. Doping scheme of an Infinite Layer Compound

The second point is a basic argument running against the possibility of doping efficiently ILC. We have stressed that *undoped* ILC are now prepared by numerous laboratories. Doping is required in order to achieve superconductivity, the typical charge transfer required being 0.2 holes per copper atom. This value of the charge transfer is large. The chemical potential of electrons in the CuO_2 planes has thus to be increased by ΔV, from the undoped state to the doped state. The local electric field is changed by a typical amount $\Delta E = \Delta V/d$ where d is the distance between the CuO_2 plane and the reservoir center. In the ILC the charge is transferred from the M layer which is the only available reservoir in this structure (figure 1). The distance d is thus extremely short (1.6 Å). In other words such an ideal doping scheme would lead to an ionic structure, this charge transfer involving a very large Madelung energy. As soon as the charge transfer reaches a threshold value where the electric field is large enough, the structure will change. The answer to the first question is thus probably that it is impossible to reach superconductivity in the 100K range within the frame of the perfect infinite layer structure.

1.2. Superconductivity in infinite layer compounds

Superconductivity is observed for bulk infinite layer compounds if the pressure used for synthesis is higher than 3 Gpa. The preparation temperature is usually in the range of 1000°C. Both n-type and p-type superconductivity have been observed in $MCuO_2$ ILC. N-type superconductivity has been widely observed with Tc values ranging up to 44 K, in compounds where M is $Sr_{1-x}Ln_x$. The trivalent rare earth Ln is mostly Nd, but different elements were also used leading to the same type of behavior. The picture is different for p-type superconductivity which was clearly observed above 100K both in transport and magnetic measurements, but only by few laboratories[11,23,24]. While the superconductivity of n-type ILC may possibly be described within the frame of doped perfect ILC without apical oxygen, it seems to be more difficult to do so for p-type superconductivity near 100K. Most of the results were obtained or initiated by the work of the Kyoto group who has discussed these questions in depth[20] since 1991. The concept of « Infinite Layer » has changed. When superconductivity was first observed by M.G.Smith et al.[25] in this type of structures, the Infinite Layer Phase was seen as the ideal picture of the simplest structure for superconducting cuprates, an almost isotropic structure. In 1995, it rather corresponds to a more general approach in the quest for Ultra High Tc.

1.2.1. N-type superconducting Infinite Layer Compounds

The first demonstration of superconductivity in an ILC[25] was obtained by Nd substitution of Sr in $SrCuO_2$ prepared under high pressure, leading to n-type superconductivity. This result was confirmed by some ten laboratories, both in bulk compounds[20,26-35] and in films[36-42] for a composition $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$. The rare earth Ln are mainly Nd, La, Gd, Sm, Pr. The measured optimum T_c reported by the various laboratories is 44K for bulk compounds irrespective of the substituted element Ln. The Meissner fraction may be large, up to 55% in the case of the double substitution by Ca and La[33]. On the other hand, the results obtained on films are different. The maximum onset T_c is 35K reported by only two authors. The resistive transitions are very wide while generally no Meissner measurements are presented. These results are not so convincing compared to bulk results despite the fact that the ILC films are well crystallized.

The variation of the structural parameters was examined by various authors. The c axis parameter decreases from 3.43 Å for the undoped phase $SrCuO_2$ to 3.39 Å when the Ln substitution level reaches the value x = 0.1 . For further doping a break is observed in this tendency. Another phase is often observed for higher values of x. Sugii et al.[43] identify this phase as $(Sr_{1-x}Nd_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$ derived from the phase $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ described by McCarron[44] in 1988. A structural phase transition around x=0.1 was also observed in films by Setsune[45] who showed on $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ deposited by RF magnetron sputtering (RFMS) that : i) superconductivity appears for x = 0.11 (T_c^{on} = 6K) , ii) superconductivity reaches a maximum T_c^{on} = 16K for x = 0.12 , iii) superconductivity disappears suddenly for x = 0.13.

N-type or p-type superconductivity are always observed close to this doping limit of 0.1 to 0.15 above which a structural transition takes place. Such a transition is also observed in $Sr_{1-x}CuO_{2-\delta}$ semiconducting films[38] grown by Pulsed Laser Deposition for x=0.15. The conventional explanation is that the proximity of a structural transition increases the amplitude of some vibrations, enhancing thus the electron-phonon coupling and favoring superconductivity in the BCS scenario. We have already outlined a second possibility where the lattice could be unstable above a maximum doping level. A third possibility would be that a local intergrowth with a new phase (for example related to $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$) has already occurred and provides charge reservoirs when superconductivity is observed. This is supported by the observations of Prouteau et al. on p-type ILC : when superconductivity is achieved in the vicinity of 100K, a large amount of the $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase is always observed[11].

1.2.2. P-type superconducting Infinite Layer Compounds

In 1991 the first p-type superconductivity in an ILC was reported by the Kyoto group[46] in $SrCuO_2$ with Ba substitution. The maximum critical temperature was 90K for this compound. One year later, the same laboratory reported[20] for the compound $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}CuO_2$ a T_c of 110K which still holds in 1995 as a record for T_c in an ILC. In 1993 the same group presented a wide study of various compounds and dopings[23] This study showed that the typical T_c for n and p-type ILC, 40K and 100K respectively, does not depend on structure or composition. This strange behavior

and the fact that the Meissner fraction are generally small, typically 20%, one can suspect that the superconducting phase is actually not the doped infinite layer. This point of view is shared by various teams as we show in the next part.

The effect of pressure on T_c has been reported by various laboratories[47]. Takahashi et al.[34] show that for $(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_2$, T_c increases up to 120K for 8 Gpa while n-type compounds are insensitive to the applied pressure. P-type superconductivity in the range of 100K was also reported by Li et al.[48-50] in $(Sr_{1-x}Ca_x)_{0.8}Na_{0.2}CuO_2$ films prepared by laser MBE. The onset of susceptibility deviation from the baseline shows up at 90K when $x < 0.5$ and 130K when $x > 0.5$. The results on films (wide transitions and small Meissner effect) seem even less convincing for p-type than for n-type infinite layer compounds.

1.3. [0 2 (n-1) n] compounds : apical oxygen controversy

Adachi et al.[51-53] reported evidence of superconductivity in the family of compounds $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ prepared under high pressure, corresponding to the [0 2 (n-1) n] compounds in the conventional scheme. Until now, attempts to prepare these compounds at lower pressures have failed to show any superconductivity[54-57]. The phases of this family include double SrO layers periodically distributed along the c axis. The structure of these compounds can be described as the intergrowth of blocks of the infinite layer $[(Sr,Ca)CuO_{2+\delta}]_n$, with a double rock salt layer SrO. This results in a layered structure with n CuO_2 planes per unit cell. In the Sr-Cu-O system, the member n=1 which exhibits the K_2NiF_4 structure, was first observed by Lobo et al.[58]. It was first synthesized under 16 MPa of oxygen, with a high valence for the copper, but no superconductivity was observed. In the same system the evidence of superconductivity was also reported[21,59-65] for the two members n=1 and n=2 of the family. Critical temperatures ranging from 70K to 100K were reported, depending on the synthesis conditions. The members of the family corresponding to n=2,3,4 have also been prepared[21].

Atmospheric pressure synthesis of Sr_2CuO_{3+x} does not lead presently to superconducting properties[66]. If one remembers that the observed superconducting fractions are still very small for these compounds, the presence of an unidentified phase responsible for superconductivity in samples prepared under high pressure cannot be ruled out. On the other hand, Shaked et al.[24] claim that superconductivity in high pressure synthesized samples with an average composition of $(Sr,Ca)_yCuO_2$ are superconducting only if y is slightly different from 1, for instance y=1.1 . They suggest that the superconducting properties are due to small amounts of phases belonging to the $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$ homologous series containing apical oxygens, and not to the infinite layer phase .

2. MBE GROWTH MECHANISMS OF INFINITE LAYER COMPOUNDS

Thin films of infinite layer compounds were prepared by Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE). The experimental procedure was described elsewhere[67]. Defect layers were incorporated into the structure in order to dope the infinite layer phase. Hole-type doping is usually observed. Doping was accomplished by alternate epitaxial growth of the infinite layer phase and the defect layers consisting of Bi, Sr and Ca elements. The infinite layer phase structure is characterized by X-ray diffraction spectroscopy. The samples selected in this study exhibit good crystallization of a single or almost single infinite layer phase structure. The composition of the samples was calculated from RBS measurements. The growth was controlled in real time by the RHEED intensity. The completion of each atomic layer was obtained by closing the corresponding source shutter, when the intensity reaches an extremum. The growth temperature was 500°C. In these conditions, the growth mechanism is two-dimensional.

The average sticking coefficient Y_{El} was systematically calculated for each element *El* in order to describe more quantitatively the mechanisms. This quantity is the ratio between the amount Q_{El}^{Film} of *El* incorporated in the film as measured by RBS, to the actual number Q_{El}^{imp} of *El* atoms which impinged the surface of the film during deposition. This last quantity Q_{el}^{imp} is the product of the atomic flux by the time during which the source *El* was open. The first experimental observation is that this sticking efficiency is always lower than 1, and that its value depends strongly as expected on substrate temperature, on atomic oxygen pressure, and on the nature of the underlying layer. On the other hand, a strong dependency was observed for Y_{El} as a function of the corresponding atomic flux F_{El} . This was first evidenced[67-70] for the growth of Bi2201 especially for the sticking coefficient of Sr. The same behavior was observed both for Sr and Ca in the case of all types of compounds that were synthesized.

Three different flux regimes are observed : i) for a low value of the flux, the sticking efficiency Y is very low, and a only a small concentration of the corresponding element can be obtained in the film. Above a definite threshold F_1 , Y increases steeply. Just above this threshold the growth is two-dimensional and leads to well crystallized films. Above a second threshold value F_2 the growth is generally three-dimensional and the films are no more well crystallized. For all the studied cases, the ratio F_2/F_1 is roughly equal to 2. This behavior may be suggests that the growth of an atomic layer starts by the nucleation of two-dimensional aggregates. These are more stable than isolated atoms if the lateral interaction between adatoms is attractive. The oxidation of the adatoms could be efficient only in contact with an aggregate. In this picture, F_1 is the nucleation threshold , i.e. the minimum flux sufficiently larger than the desorption flux of adatoms to enable aggregate nucleation. A second layer may also start to nucleate when the surface coverage is large enough. Numerical simulations of a simple growth model show that this occurs above a second threshold flux corresponding to F2. In principle, the closest is the flux to F_1 , the most perfect should be the growth. But also the longest will be the time to complete the layer. Practically, an optimal regime has thus been chosen around the average value of F_1 and F_2 .

3. TYPICAL TRANSPORT RESULTS

Resistivity measurements of infinite layer related compounds show[71] that the conduction mechanism changes gradually with increasing doping level, from activated type to variable range hopping (or a mechanism governed by the Coulomb interaction between localized electrons) and then further to a mechanism related to weak localization which can be described by $\Delta\rho=T^S$, where the exponent S ranges from 0.5 to 1.5. The type of charge carrier is identified by the tendency of the resistance variation upon oxidation. Most of the samples exhibit hole-type doping. The room temperature resistivity ranges from ~1mΩcm to ~10 Ωcm. Different conduction mechanisms are observed with respect to the resistivity range. Basic information is given in Table I corresponding to typical examples to be discussed below.

Table I : General information on typical selected samples

Sample No.	Composition	ρ(300K)	c (Å)	Conduction Mechanism
1	$Bi_{0.02}Sr_{0.1}Ca_{1.19}CuO_X$	14.3 Ω.cm	3.21	Activated
2	$Bi_{0.07}Ca_{0.77}CuO_X$	1.6 Ω.cm	3.23	3D VRH
3	$Sr_{0.32}Ca_{0.61}CuO_X$	3.3 mΩ.cm	3.25	$\Delta\rho\sim T^S$ (S=0.58)
4	$Sr_{0.38}Ca_{0.72}CuO_X$	3.3 mΩ.cm	3.26	$\Delta\rho\sim T^S$ (S=1.5)

The figure 2a (sample No.1) shows an Arrhenius plot of Ln(ρ) versus 1000/T for an undoped (or more accurately, very slightly doped) infinite layer phase sample. A straight line is obtained, indicating an activated conduction mechanism. The activated energy is ~0.17 eV. Samples belonging to this category are characterized by their high room temperature resistivity, normally 1Ωcm or higher.

With the introduction of planar defects, the resistivity decreases depending on the defect structures and oxidation level. Most of the samples still show a semiconducting behavior, but the temperature dependence of the resistivity no longer exhibits an activated conduction mechanism.The figure 2b (sample No.2) presents a typical measurement which fits well with the Variable Range Hopping (VRH) mechanism[72].

$$\mathrm{Ln}(\rho(T)) = \ln(\rho_0) + (T_0/T)^{(1/(d+1))} \quad (1)$$

$$T_0=c/[k_B\cdot D(E_f)\lambda^d] \quad (2)$$

where k_B is the Boltzman constant, $D(E_f)$ is the density of states at the Fermi level, d is the dimensionality of the system, λ, the localization distance and c, a constant. For 2D VRH, c≈8, and for 3D VRH, c equals about 18. The

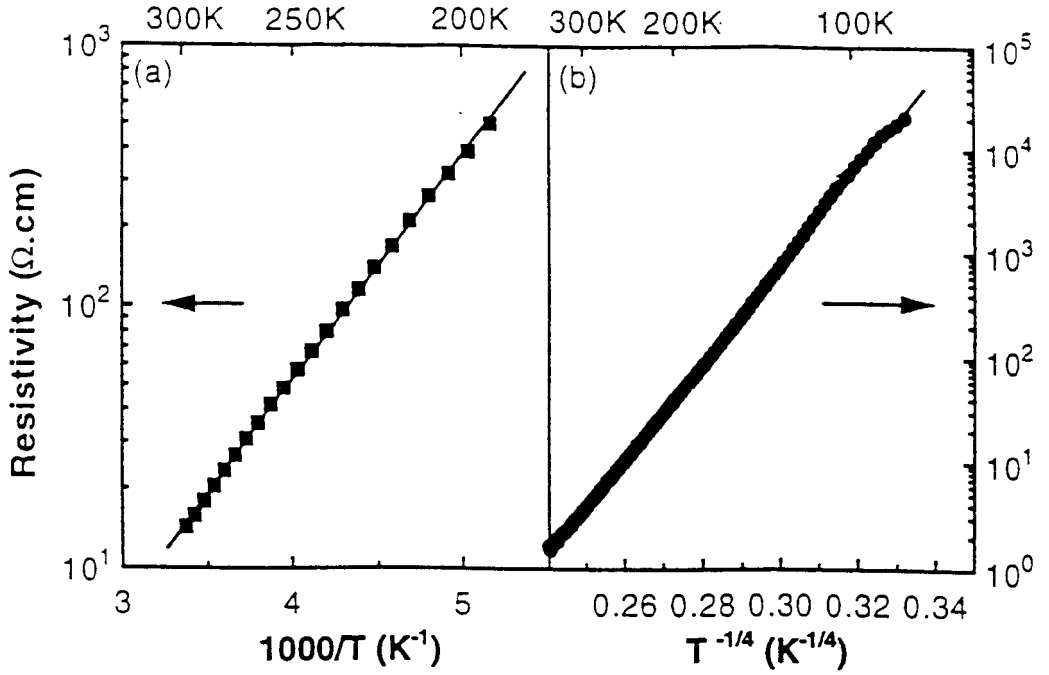


Fig. 2. a) Resistivity of an undoped infinite layer compound (sample1).
b) Resistivity showing three dimensional variable range hopping (sample .2).

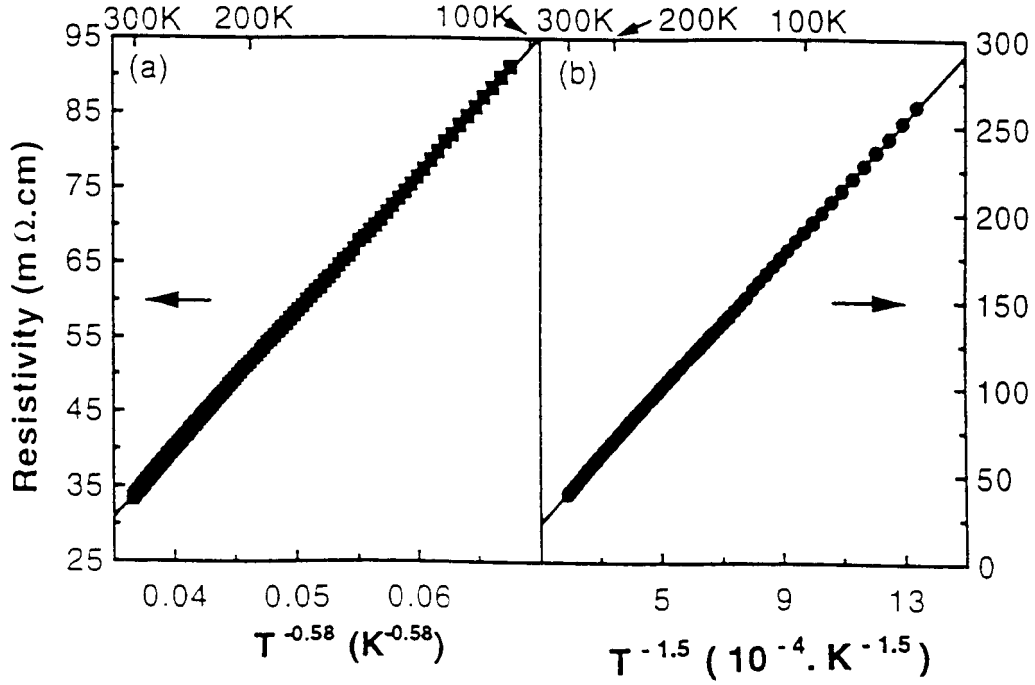


Fig. 3. Examples showing weak temperature dependence of resistivity $\Delta\rho=T^{S}$.
a) S=0.58 (sample No.3), (b) S=1.5 (sample No.4).

validity of this mechanism is based on two assumptions. First, the localized electrons are distributed randomly in real space and their energy levels lie homogeneously in the gap. Second, interaction between electrons is negligible. An estimation of the localization distance can be made by assuming a reasonable charge density at room temperature of $N \approx 10^{21}$ cm^{-3} where $N \approx D(E_f) \cdot 2k_BT$. Such a rough calculation leads to a localization distance of $\lambda \approx 1$ Å in the case of figure 2b for 3D VRH.

If the Coulomb interaction between electrons ignored in the VRH mechanism is to be taken into account, then d in equation (1) equals 1 independent of the dimensionality, and $k_BT_0 = 2e^2/(\varepsilon\lambda)$, where ε is the dielectric constant, and λ, the localization distance[73]. This mechanism was experimentally observed by P. Bernstein et al., in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$[74]. In the present case, it also gives a satisfactory fitting. As pointed out by A.L. Efros et al.[73], there exists a critical temperature $k_BT^* = e^4\lambda D(E_f)/\varepsilon^2$. For $T > T^*$, the Mott Law is still valid, and for $T < T^*$, the Coulomb interaction between electrons will no longer be negligible. As reliable values of $D(E_f)$ and dielectric constant ε are not available, it is not clear which mechanism corresponds better to the present case. Most of the samples with intermediate resistivities belong to this category. The room temperature resistivity lies between ~10mΩcm and ~1Ωcm. For many samples with low resistivity (typically ≤ ~20-30 mΩcm), the resistivity versus temperature behavior could neither be fitted with activated nor with variable range hopping mechanism. Tentative fit by a power law shows a temperature dependence $\rho \sim T^S$ with S varying between 0.5 and 1.5. Two examples are given in figure 3a (sample No.3) and figure 3b (sample No.4), where least square fitting gives S=0.58 and 1.5 respectively. Anomalous transport features such as resistance drops were often observed around 100K.

As in this study, different defect structures and oxidation levels were tried by various laboratories. It is generally observed that upon increasing the doping level (i.e. decreasing the room temperature resistivity), the conduction mechanism changes from activated type to variable range hopping and, with further doping, to weak localization. The variable range hopping regime is quite common on the semiconducting side of the cuprate superconductor[75,76], indicating that doping starts by generating localized states in the semiconducting gap. As for the power law conduction regime where $\rho \sim T^S$, since the number of cases studied is limited, it is still unknown whether S varies between 0.5~1.5 in a continuous way or not (examples with S = 0.58, 0.75, 1, 1.5 were observed). Q.Y. Ma et al[77] reported similar temperature dependencies with S≈1. Kubo et al.[78] also found cases where measurements could be fitted neither with activated nor with variable range hopping mechanism. Although original data are not available, they seem to follow $\rho \sim T^S$ with S~0.5-1. The physical meaning of this conduction mechanism is not yet clear. This kind of behavior is predicted for disordered electronic systems where S depends on the dimensionality and the inelastic scattering process[79,80]. It is also possible that it reflects special electronic band structures, such as singularities. It is interesting to mention the work of Altshner and Aronov[80], who showed that interactions in a disordered Fermi liquid could lead to strong singularities near the Fermi level. They also predicted a singularity of the form $(\omega - E_F)^{-1/2}$ for the tunneling density of states and a resistivity-temperature relationship of $\rho = T^{1/2}$. A careful examination of the detailed defect structures will be very important for the understanding of the doping mechanism and the conduction mechanisms. Systematic HRTEM studies are in progress.

The specific growth conditions used in this work lead to compounds which exhibit strong transport anomalies in the neighborhood of room temperature[81]. The possible origins of this behavior are under study.

4. CONCLUSION

Eight years following the first attempts to grow superconducting cuprates by conventional MBE or laser MBE, this technique is still one of the best hopes to design new compounds. It allows to build excellent c-axis Josephson junctions[82] better than any other deposition technique. Since 1991, our results have shown that purely 2D growth of various cuprates is observed in a *low temperature regime* (Tsubstrate around 500°C). This opens in principle an avenue for the engineering of new artificial cuprates. The study of Infinite Layer compounds and of compounds obtained by mutual intergrowth should provide new light on the superconductivity mechanisms. It provides also an approach towards the open question of the maximum T_c which could be reached with cuprate compounds.

1. J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Z.Phys.* **B64** (1986) 189
2. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.J.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, *Phys.Rev.Lett.* **58** (1987) 908
3. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, *Jpn. J. Appl.Phys.* **27** (1988) L209
4. Z.Z.Sheng and Hermann, *Nature* **332** (1988) 55
5. Z.Z.Sheng and Hermann, *Nature* **332** (1988) 138
6. A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo and H.R.Ott, *Nature* **363** (1993) 56
7. E.V.Antipov , S.Loureiro, C.Chaillout, J.J.Capponi, P.Bordet, J.L.Tholence, S.N.Putilin and M.Marezio, *Physica C* **215** (1993) 1
8. E.V.Antipov, S.N.Putilin,E.M.Kopnin, J.J.Capponi, C.Chaillout, S.M.Loureiro, M.Marezio and A.Santoro, *Physica C* **235-240** (1994) 21
9. S.M.Lourei , E.V Antipov, E.T.Alexandre, E.Kopnin, M.F.Gorius, B.Souletie, M.Perroux, R.Argoud, O.Gheorghe, J.L.Tholence and J.J.Capponi, *Physica C* **235-240** (1994) 905
10. C.Chaillout , M.A.Alario Franco, P.Bordet, J.J.Capponi, J.Chevenas, C.Colliex, T.Fournier, M.Marezio, S.de Brion, B.Souletie, A.Sulpice, J.Thibault, J.L.Tholence and M.Perroux, *Physica C* **235-240** (1994) 993
11. C.Prouteau , P.Strobel, J.J.Capponi, C.Chaillout and J.L.Tholence, *Physica C* **228** (1994) 63
12. M.Ihara , K.Tokiwa, A.Iyo, M.Hirabayashi, N.Terada, M.Tokumoto and Y.S.Song, *Physica C* **235-240** (1994) 981
13. E Takayama-Muromachi , T.Kawashima, M.Isobe and Y.Matsui, *Physica C* **235-240** (1994) 987
14. M.Huvé, C.Michel, A.Maignan, M.Hervieu, C.Martin and B.Raveau, *Physica C* **205** (1993) 219
15. B.Raveau, C.Michel, M.Hervieu and D.Groult, in *Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides* (Springer-Verlag, 1991) p14
16. X.Zhou , C.Dong, F.Wu, H.Chen, G.Che, Y.Yao and Z.Zhao, *Physica C* **235-240** (1994) 995
17. Z.Liu , S.Koriyama and H.Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395
18. T.Siegrist , S.M.Zahurak, D.W.Murphy and R.S.Roth, *Nature* **334** (1988) 231
19. C.-J.Liu, S.Koriyama and H.Yamauchi, *Physica C* **215** (1993) 395
20. M.Azuma . Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando and Y.Takeda, *Nature* **356** (1992) 775
21. Z.Hiroi , M Takano, M.Azuma and Y.Takeda, *Nature* **364** (1993) 315
22. J.Karpinski and I.Mangelshots, *Physica C* **235-240** (1994) 917
23. Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano and Y.Takeda, *Physica C* **208** (1993) 286
24. H. Shaked, Y.Shimakawa, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen, P.D.Han and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11784
25. M.G.Smith , A.Manthiram, J.Zhou, J.B.Goodenough and J.T.Markert, *Nature* **351** (1991) 549
26. G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru and S.Kikkawa, *Physica C* **181** (1991) 206

27. G.Er, Y.Miyamoto, F.Kanamaru and S.Kikkawa, *Physica C* **196** (1992) 271

28. G.Er , S.Kikkawa, F.Kanamaru, Y.Miyamoto, S.Tanaka, M.Sera, M.Sato, Z.Hiroi, M.Takano and Y.Bando, *Physica C* **196** (1992) 271

29 J.D Jorgensen, P.G Radaelli, D.G Hinks, J.L Wagner, S.Kikkawa, G.Er and F.Kanamaru, *Phys.Rev.* **B 47** (1993) 21

30. N.Ikeda, Z.Hiroi, M.Azuma, M.Takano, Y.Bando, Y Takeda, *Physica C* **210** (1993) 367

31. Y.Yao , W.Xu, X.Zhou, J.Li, Z.Zhao, Y.Peng, F.Li, S.Liu and W.Wang, *Physica C* **210** (1993) 80

32. W.Korczak , M.Perroux and P.Strobel, *Physica C* **193** (1992) 303

33. G.Er , S.Kikkawa and F.Kanamaru, *Physica C* **235-240** (1994) 983

34. S.Tao, H.U.Nissen, C.Beeli, M.Cantoni, M.G.Smith, J.Zhou and J.B.Goodenough, *Physica C* **204** (1992) 117

35. H.Takahashi , N.Mori, M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, *Physica C* **227** (1994) 395

36. H.Adachi , T.Satoh, Y.Ichikawa, K.Setsune and K.Wasa, *Physica C* **196** (1992) 14

37. N.Sugii , K Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1024

38. D.P.Norton , B.C.Chakoumakos, E.C.Jones, D.K.Christen and D.H.Lowndes, *Physica C* **217** (1993) 146

39. M.Y.Chern , A.Gupta and B.W.Hussey, *J. Vac. Sci Tech. A* **11** (1993) 637

40. C.Niu and C.M.Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1712

41. N.Sugii , K.Matsuura, K.Kubo, K.Yamamoto, M.Ichikawa and H.Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 4047

42. E.Koller , L.Mieville, L.Fabrega, J.M.Triscone and O.Fischer, *Physica C* **235-240** (1994) 707

43. N.Sugii , M.Ichikawa, K.Kubo, M.Ichikawa, K.Yamamoto, H.Yamauchi and S.Tanaka, *Physica C* **196** (1992) 129

44. Mc Carron, M.A Subramanian, J.C.Calabrese and R.L.Harlow, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1355

45. K.Setsune, *Istec Journal* **5** (1992) 32

46. M.Takano , M Azuma, Z.Hiroi, Y.Bando and Y.Takeda , *Physica C* **176** (1991) 441

47. C.L.Wooter , -Hoan O.Beom, J.T.Markert, M.G.Smith, A.Manthiram, J.Zhou and J.B.Goodenough, *Physica C* **192** (1992) 13

48. X.Li , T.Kawai and S.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L934

49. X.Li , T.Kawai and S.Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L18

50. X.Li , T.Kawai, *Physica C* **229** (1994) 251

51. S.Adachi , H.Yamauchi , S.Tanaka and N.Môri, *Physica C* **208** (1992) 226

52. S.Adachi , H.Yamauchi , S.Tanaka and N.Môri, *Physica C* **212** (1993) 164

53. S.Adachi , H.Yamauchi, S.Yanaka and N.Mori , *J.Superconductivity* **7** (1994) 55

54. D.Vaknin , S.K.Sinha, C.Stassis, L.L.Miller and D.C.Johnston, *Phys.Rev. B* **41** (1990) 1926

55. S.Horiuchi , K.Shoda, X.J.Wu, H.Nozaki and M.Tsutsumi, *Physica C* **168** (1990) 205

56. D.R.Lines , M.T Weller., D.B.Currie and D.M.Ogborne, *Mat. Res. Bull.* **26** (1991) 323

57. T.Ami , M.K Crawford, R.L.Harlow, Z.G.Li, T.Vogt, Q.Zhu and D.E.Cox, *Physica C* **235-240**(1994)1003

58. R.C Lobo, F.J Berry and C Greaves, *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 513

59. P Laffez, S Adachi, H Yamauchi and N Môri *Proceedings of ISS-93 (26-29 Oct 1993, Hiroshima,Japan) Advances in superconductivity* (Springer-Verlag, 1993) p.301

60 . P Laffez, X.-J Wu, S Adachi, H Yamauchi and N Môri, *Physica C* **222** (1994) 303

61. P.D Han, L.Chang and D.A Payne, *Physica C* **228** (1994) 129

Z.Hiroi , K.Yamaura, M.Azuma and M.Takano, *Physica C* **235-240** (1994) 1005

Z.Hiroi , N Kobayashi and M.Takano, *Nature* **371** (1994) 139

D.P.Norton , B.C Chakoumakos, J.D.Budai, D.H.Lowndes, B.C.Sales, J.R.Thompson and D.K.Christen, *Science* **265** (1994) 2074

Y.Shimakawa , J.D.Jorgensen, J.F.Mitchell, B.A.Hunter, H.Shaked, D.G.Hinks, R.L.Hitterman, Z.Hiroi and M.Takano, *Physica C* **228** (1994) 73

J.F. Mitchell, D.G. Hinks and J.L.Wagner , *Physica C* **227** (1994) 279

X.Z.Xu Doctoral thesis, Paris VI University (1993).

X.Z.Xu, M.Viret, H.Tebbji, C.Deville Cavellin and M.Laguës, *Applied Superconductivity* **1** (1993)755

M.Laguës, H.Tebbji, V.Mairet, C.Hatterer, C.Deville-Cavellin* C.F.Beuran, N.Hass and X.Z.Xu *Journal of Superconductivity* **7** (1994) 221

X.Z.Xu, M.Viret, H.Tebbji, V.Mairet, C.Hatterer, C.Deville Cavellin, C.F.Beuran and M.Laguës *Solid Stat. Comm.* **92** (1994) 443

X.M.Xie, C.Hatterer, V.Mairet, C.F.Beuran, C.Coussot, C.Deville Cavellin, B.Eustache, P.Laffez, X.Z.Xu and M.Laguës, *Appl.Phys.Lett.* 67 (1995) 1671

N.F.Mott and E.A.Davis, *Electron Processes in Non-crystalline Materials*, (Clarendon, Oxford, 1971)

A.L.Efros and B.I.Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** (1975) L49

P.Bernstein, J.Bok and A.Zylbersztejn, *Solid State Commun.* **70** (1989) 271

H.-S.Wang, W.Dietsche, L.Viczian and X.-Q.Pan, *Physica C* **235-240** (1994) 977

B.Jayaram, P.C.Lanchester, M.T.Weller, *Phys.Rev.* **B43** (1991) 5444

Q.Y.Ma, P.Dosanjh, I.Entin, R.Liang, J.F.Carolan, and W.N.Hardy, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 3089

K.Kubo and H.Yamauchi, *Phys.Rev.*B **49** (1994) 1289

see page 302 of the following review article: Patrick A.Lee, T.V.Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 287

A.C.Sacharoff and R.M.Westervelt and J.Bevk, *Phys.Rev.* **B26** (1982) 5976

M.Laguës, X.M.Xie, H.Tebbji, X.Z.Xu, V.Mairet, C.Hatterer, C.F.Beuran, and C.Deville Cavellin *Science* 262 (1993) 1850 and *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* t.**318** (1994)591

J.N.Eckstein, I.Bozovic G.F.Virshup, R.Ono and S.Benz, IEEE Trans.Appl.Supercond. **5** (1995) 3284

C. R. Acad. Sci. Paris, t. 324, Série II *b*, p. 627-639, 1997
Solides, fluides : propriétés électroniques et optiques/*Solids, fluids: electronic and optical properties*
(Physique statistique, thermodynamique/*Statistical physics, thermodynamics*)

Room temperature transport properties of new BiSrCaCuO compounds

Michel LAGUËS, Claire PARTIOT, Vincent MAIRET, Christophe HATTERER, Xiang Zhen XU, Catherine DEVILLE CAVELLIN, Cristian Florin BEURAN, Betty EUSTACHE and Jean-Baptiste MOUSSY

M. L., C. P., V. M., C. H., X. Z. X. and C. D. C.: Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, CNRS UPR5, Université Paris 12, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris ;
E-mail: michel.lagues@espci.fr
C. F. B., B. E. and J.-B. M.: Wintici SA, 17, rue Jean-Moulin, 94300 Vincennes, France.

Abstract. New compounds belonging to the BiSrCaCuO cuprate family have been synthesized by sequentially imposed layer epitaxy. The Cu/Ca ratio in these compounds is typically twice the value for conventional $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. A second characteristic of the new compounds is a Bi deficiency relative to conventional BSCCO. The room temperature electrical resistivity of these compounds reaches extremely low values, orders of magnitude below that of copper. Strongly non-linear $I(V)$ characteristics of various forms are observed. Typical examples are described where the voltage dependence at the onset of measurable dissipation is either exponential or parabolic as a function of current intensity. Examples are also presented where $I(V)$ exhibits an hysteretic behavior.

Propriétés de transport à la température ambiante de nouveaux composés BiSrCaCuO

Résumé. *Nous avons étudié les propriétés de transport de nouveaux composés appartenant à la famille des cuprates BiSrCaCuO, sous forme de films minces déposés par épitaxie par jets moléculaires. Ces composés présentent les caractéristiques chimiques suivantes : le rapport Cu/Ca présente d'une part une valeur typiquement double de celle observée dans les composés habituels de composition $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, et, d'autre part, la concentration de Bi est fortement déficiente par rapport à ces composés habituels. La résistivité à température ambiante des échantillons correspondant à ces caractéristiques (11 échantillons mesurés) atteint des valeurs très faibles, de l'ordre de 1 $\mu\Omega$. cm ou moins. Dans plusieurs cas, la résistivité est inférieure à 10^{-9} Ω . cm, limite expérimentale de la mesure. Les caractéristiques courant-tension* I(V) *sont*

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

1251-8069/97/03240627 © Académie des Sciences/Elsevier, Paris

fortement non linéaires. Différents exemples typiques sont décrits où l'apparition d'une dissipation mesurable présente une dépendance exponentielle ou parabolique en fonction du courant, parfois accompagnée d'un comportement hystérétique. Ces propriétés permettent d'envisager plusieurs origines physiques parmi lesquelles un comportement supraconducteur, ou une situation d'effet Hall quantique. Une hypothèse est proposée pour rendre compte de la composition particulière de ces échantillons : les plans cuprates de la structure habituelle $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ *seraient remplacés par des plans du type* échelles de spin *dont la composition est enrichie en cuivre par rapport aux plans cuprates. Le calcul du paramètre qui caractériserait les éventuelles échelles dans ces échantillons conduit à la valeur* h = *3, associée à la structure la plus simple où les échelles présentent deux montants. Nous avons observé et caractérisé de telles structures d'échelles dans des échantillons du système SrCaCuO préparés par la même technique. Des études de microscopie électronique à très haute résolution sont en cours pour confirmer cette hypothèse.*

Introduction

Superconducting cuprates (see for instance Shaked *et al.*, 1994) belong to the homologous series $M_rB_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$. In the main families, M is Cu, Bi, Tl or Hg, while B is Sr or Ba. The present results were obtained on BiSrCaCuO compounds. A number of laboratories have attempted to increase the number n of CuO_2 planes per cell, as the T_c of superconducting cuprates increases with n up to at least $n = 3$ (Bok, 1988). Artificial layering leading to cuprates with $n > 3$ was reported by various authors (Fujita *et al.*, 1989; Yokoyama *et al.*, 1990; Yoshida *et al.*, 1991; Nakayama *et al.*, 1991; Klausermeier-Brown *et al.*, 1992; Kasai *et al.*, 1992; Kwo, 1992; Kanai *et al.*, 1992; Chern *et al.*, 1992). However, the transport measurements do not show an increase in T_c as a function of n, but instead a slight decrease (Adachi *et al.*, 1988; Nakamura *et al.*, 1990; Tsukada *et al.*, 1991; Eckstein *et al.*, 1992). The same behavior was observed for bulk Hg cuprates up to $n = 6$ prepared under very high pressure (Antipov *et al.*, 1994). A possible explanation of this decrease is the limit of the oxidation ability of the reservoir block-layer: for $n = 4$, the charge transfer required to reach the optimum superconductivity should be close to one electron per Hg atom. Our approach to atomic engineering was carried out with the aim of overcoming this main difficulty in optimally doping cuprates when the number of CuO_2 planes per cell is increased above three. The synthesis of *infinite-layer compounds* is another research route explored by a number of laboratories, after Azuma *et al.* showed that the critical temperature of (Sr, Ca) CuO_2 compounds could reach a T_c of 110 K (Siegrist *et al.*, 1988; Azuma *et al.*, 1992; Laguës *et al.*, 1996). This result is still controversial today: a number of authors suggest that the observed superconducting behavior could be due to unidentified defects (Hiroi *et al.*, 1993 *a*; Takeno *et al.*, 1993) or to secondary phase (Hiroi *et al.*, 1993 *b*; Shaked *et al.*, 1995). Moreover, the films of pure or doped infinite layer compounds deposited by a number of laboratories do not show any convincing superconductivity around 100 K (Yazawa *et al.*, 1990; Kobayashi *et al.*, 1991; Kanai *et al.*, 1991; Terashima *et al.*, 1992; Adachi *et al.*, 1992; Niu *et al.*, 1992; Norton *et al.*, 1993; Sugii *et al.*, 1993; Xie *et al.*, 1995).

We have developed a research program on cuprate compounds prepared by sequential atomic layering. The detailed study of their structure and their properties led us to the preparation of BiSrCaCuO compounds with an unconventional composition, which are submitted to a detailed structural study by X-ray diffraction and HRTEM. Approximately 100 of the films that were deposited exhibit remarkable transport properties at room temperature: non-linear $I(V)$ characteristics, sudden resistivity changes and hysteresis. Furthermore, two of these samples have shown a non-measurable resistivity — smaller than 1 $n\Omega \cdot cm$ — at room temperature, reproducibly observed over approximately 1 week.

In these films the copper planes represent a copper atom density around twice the value of the calcium density in the adjacent layers. This copper–rich composition corresponds to the composition of the two-leg ladder compound $Ca_2Cu_4O_6$, which has been proposed as a good candidate for high temperature superconductivity (Rice *et al.*, 1993; Dagotto *et al.*, 1996; Carter *et al.*, 1996; Motoyama *et al.*, 1996). The typical double copper row structure was observed directly by HRTEM in SrCuO compounds with the same ratio of copper to cation (Laguës *et al.*, 1997; Laval *et al.*, 1997). A recent report describes the superconductivity of a SrCaCuO ladder compound under very high pressure with a T_c of 12 K (Uehara *et al.*, 1996). We have observed recently superconducting properties at 42 K under atmospheric pressure in a sample of composition $Bi_4Sr_4Ca_3Cu_{10}O_x$ (Laguës *et al.*, 1996, 1997). Again, the composition of this sample is consistent with a two-leg spin ladder structure. The new compounds presented here combine a composition that corresponds to a two-leg ladder structure in the CuO plane with doping by BiSrO block-layers.

Experimental

The films were grown by the sequentially imposed layer epitaxy (SILE). The deposition chamber is a Riber Eva32 equipped with an atomic oxygen plasma source. The substrate is $SrTiO_3$ (100). During the deposition the local pressure near the sample is kept to 10^{-4} Torr of atomic oxygen, while the substrate temperature is in the range 700–800 °C. Bismuth, strontium and calcium are deposited from Knudsen cells. Copper is evaporated by an electron gun. The surface structure of the film is monitored in real time using the diffraction pattern of a 35 keV electron beam. The oscillations of the RHEED intensity are used to stop the deposition of each atomic layer when an extremum is reached. As the sticking coefficients of the different species change during the deposition of the first 5 nm or so (Xu *et al.*, 1993), the deposition sequence is adjusted in real time for these first few atomic layers. A deposition sequence controlled by a computer is then used to complete the growth bringing the film thickness up to around 20 nm. Silver paint was used for electrical contacts. The contact resistances, systematically measured, show typical values in the range 1–100 Ω. The contact resistances often decrease down to values as low as 0.1 Ω when the current intensity flowing through the contact is increased over some tens of mA. $I(V)$ characteristics and DC resistivity are measured by the four-point technique using a Keithley 2400 source-meter, which allows pulse measurements up to $I = 1$ A. Two-point $I(V)$ measurements are also performed systematically. The pulse mode — typically a 10 Hz repeat of 1 ms pulses — was used for intensities larger than 1 mA. The sensitivity of this equipment is 1 μV. This leads to a typical lower limit of 10^{-9} Ω . cm for the resistivity measurements.

Structure and composition

Various deposition sequences were used, and a wide range of compositions was explored. Rutherford backscattering studies allow an absolute measurement of the amount of each element (except for the oxygen) deposited during one sequence. A detailed study of the growth of compounds without Bi in the system (Sr, Ca, Cu, O) has demonstrated that spin ladder structures lead to the most stable growth process with our deposition conditions between 500 and 600 °C (Mairet *et al.*, 1995; Hatterer, 1996; Eustache *et al.*, 1996). The compounds presented here, which include BiO reservoir block layers, exhibit also the most stable growth for a composition corresponding to a two-leg ladder structure, although at a higher substrate temperature. HRTEM observations are presently in progress in order to verify the presence of ladders.

Whatever the local structure of these compounds, we use a ladder scheme in order to classify the compounds by their composition: it is assumed that the copper layers of the deposited films exhibit the composition of m-leg spin ladder structures $Ca_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$. The order h of the ladder is related to the number m of legs by $h = 2m - 1$. The simplest structure, the two-leg ladder, corresponds thus to $h = 3$. Compared to the standard compounds $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$, if the copper-oxide planes are replaced by ladder layers $Cu_{h+1}O_{2h}$ we expect to observe the modified composition $[Bi_2Sr_2Ca_{n-1}]_{h-1}[Cu_n]_{h+1}O_y$. We assume here that the reservoir block-layer builds itself by epitaxy onto the ladder structure with a reduced surface density as do the Ca layers. Another peculiarity of the composition corresponds to the variation of the average amount of BiO deposited during each sequence: a parameter **r** replaces the standard number two of planes per cell for Bi. Finally, if one takes into account the possibility of mutual substitution between Sr and Ca, the following composition scheme can be used:

$$Bi_{r(1-1/h)}(Sr, Ca)_{(n+1)(1-1/h)}Cu_{n(1+1/h)}O_y$$

where the composition of standard compounds corresponds to $1/h = 0$, $r = 2$ and an amount of Sr equal to that of Bi. The number of copper-oxide planes per cell and the two additional parameters h and r are calculated for each film from the measured composition. Values of n, h and r were typically explored in the following ranges: between 1 and 8 for n, between – 0.5 and + 0.5 for $1/h$ and between 0 and 2 for r. Definite values of the parameters h and r seem to be directly related to a very low resistivity at room temperature.

TABLE I

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H
h Average ladder order	2.5	3.3	3.3	2.5	2.9	2.4	3.5	2.9
r Average number of Bi planes per cell	1.3	0.9	0.8	0.75	0.8	0.9	0.9	1.4

Table I presents the values of h and r parameters for eight films that have shown a very low resistivity at room temperature. *Figure 1* presents 11 low-resistivity films (open centered circles) in the diagram (r, $1/h$) compared with other films exhibiting at room temperature a resistivity larger than 10 μΩ . cm. (Negative values of h may be observed for films containing an excess of calcium.) Conventional $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ compounds are located at the point (2, 0) marked by a full circle, while samples A to H are located around the point (1, 1/3). In sample A, whose electrical properties were described elsewhere (Laguës *et al.*, 1993), Sr atoms are fully substituted by Ca. For these samples, the value of h is between 2.4 and 3.5. This result suggests that the corresponding compounds contain mainly two-leg spin ladders. The values of r range from 0.75 to 1.4, all of which correspond to very deficient Bi reservoir layers compared to conventional BiSrCaCuO compounds.

Transport and magnetic properties

All the transport properties described in the present report were measured close to room temperature, in the range 290–300 K. Upon heating up to 400 K, no large variation of the resistivities was observed, although abrupt changes towards a higher resistivity — typically 1 mΩ . cm — were also observed.

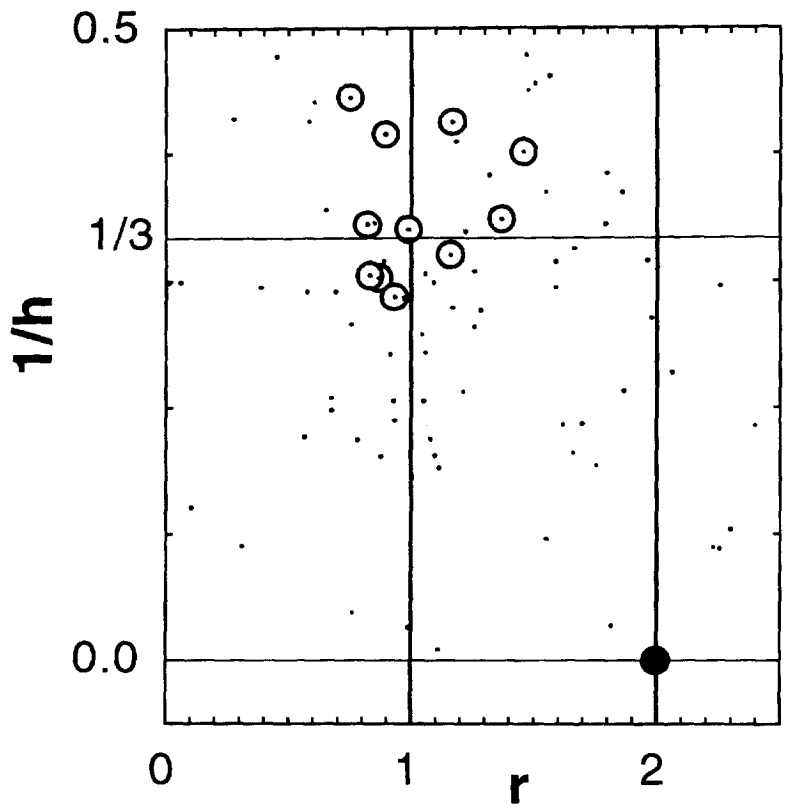


Fig. 1. – BiSrCaCuO films of composition $Bi_{r(1-1/h)}(Sr, Ca)_{(n+1)(1-1/h)}Cu_{n(1+1/h)}O_y$ in the coordinates (r, h). Open centered circles: films with a room temperature resistivity of the order of 1 μΩ . cm or less. Full dots: films with a room temperature resistivity larger than 10 μΩ . cm. Conventional $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ compounds are located at the point (2, 0) marked by a full circle.

Fig. 1. – Films de la famille BiSrCaCuO de composition $Bi_{r(1-1/h)}(Sr, Ca)_{(n+1)(1-1/h)}Cu_{n(1+1/h)}O_y$ dans les coordonnées (r, h). Cercles centrés : films dont la résistivité à température ambiante est de l'ordre de 1 μΩ . cm ou moins. Points : films dont la résistivité à température ambiante est de l'ordre de 10 μΩ . cm ou plus. Les composés $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ habituels sont situés au point (2, 0) marqué par un cercle noir.

Figures 2–5 present typical $I(V)$ characteristics observed for samples C, G and H. *Figure 2* presents a typical $I(V)$ characteristic for the film G where the resistivity is below the detection limit of the equipment — roughly 10^{-9} Ω . cm — when the current intensity is below a threshold current I_c = 1.5 mA. Black lines correspond to increasing intensity and gray lines to decreasing intensity. The offset voltage of around 20 μV in this case, was not subtracted for clarity. This voltage is partly due to contact interfaces, and partly to the pulse mode used here. The inset presents a zoom of the region around the onset of measurable dissipation, which shows an approximately exponential behavior of the voltage versus current over at least three orders of magnitude — more if the offset voltage is subtracted. Characteristic b) of the inset was measured 2 h 20 min later than characteristic a) under a magnetic field of 0.6 T, and after numerous similar measurements under various magnetic field values ranging from –0.6 to 0.6 T. In the present case, the effect of these values of magnetic field was slight, smaller than or of the order of the observed steady decrease of the threshold current I_c.

The origin of this decrease was not identified. *Figure 3* presents a typical characteristic observed for sample H. Below a threshold current of the order of 6 mA, the resistivity is non-measurable. For higher current intensities the characteristic departs strongly from an ohmic behavior. The fit with a power law behavior $V \approx I^{\alpha}$ leads to an α of the order of two.

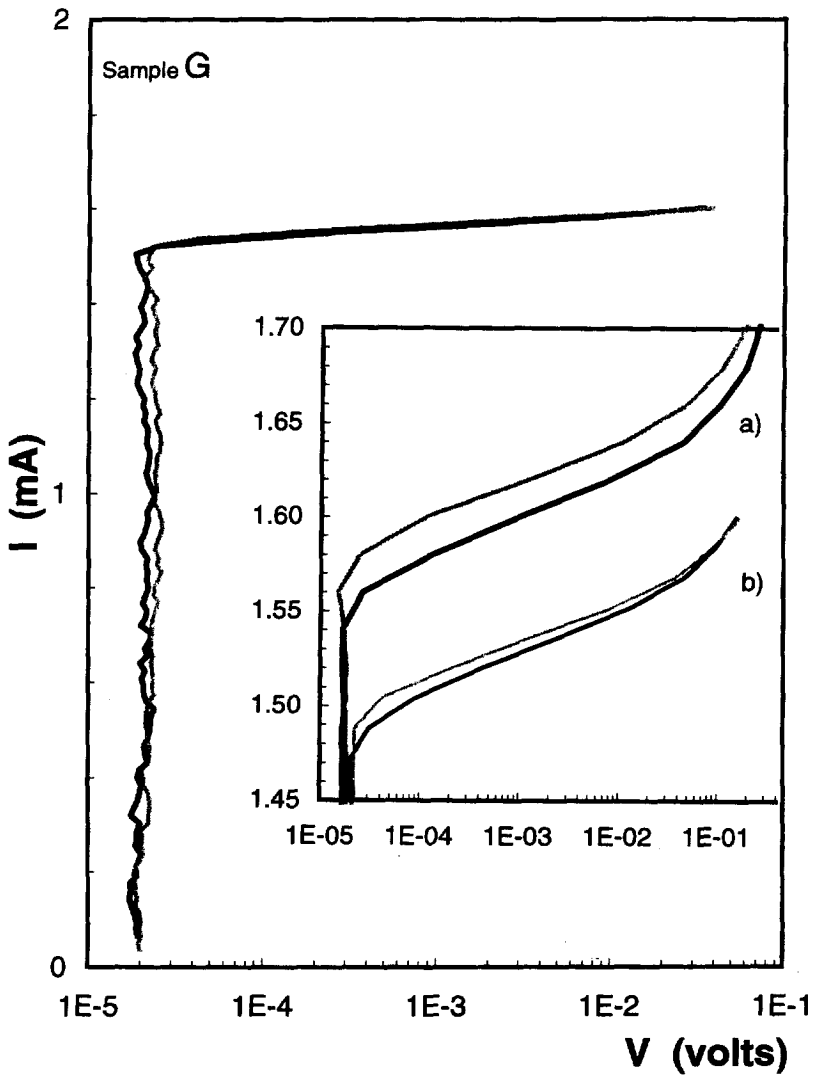


Fig. 2. – Typical $I(V)$ characteristics for the film G. Black lines correspond to increasing intensity and gray lines to decreasing intensity. The inset presents a zoom around the onset of measurable dissipation which shows an exponential behavior of the voltage versus current. Characteristic b) was measured 2 h 20 min later than characteristic a).

Fig. 2. – Caractéristiques I(V) *typiques pour le film G. Les lignes noires correspondent à l'augmentation de l'intensité, les lignes grises à la diminution de l'intensité. L'encart présente un agrandissement de la région de courant où apparait une dissipation mesurable : la dépendance de la tension en fonction du courant est exponentielle sur plus de trois ordres de grandeur. La caractéristique b) a été mesurée 2 h 20 min plus tard que la caractéristique a).*

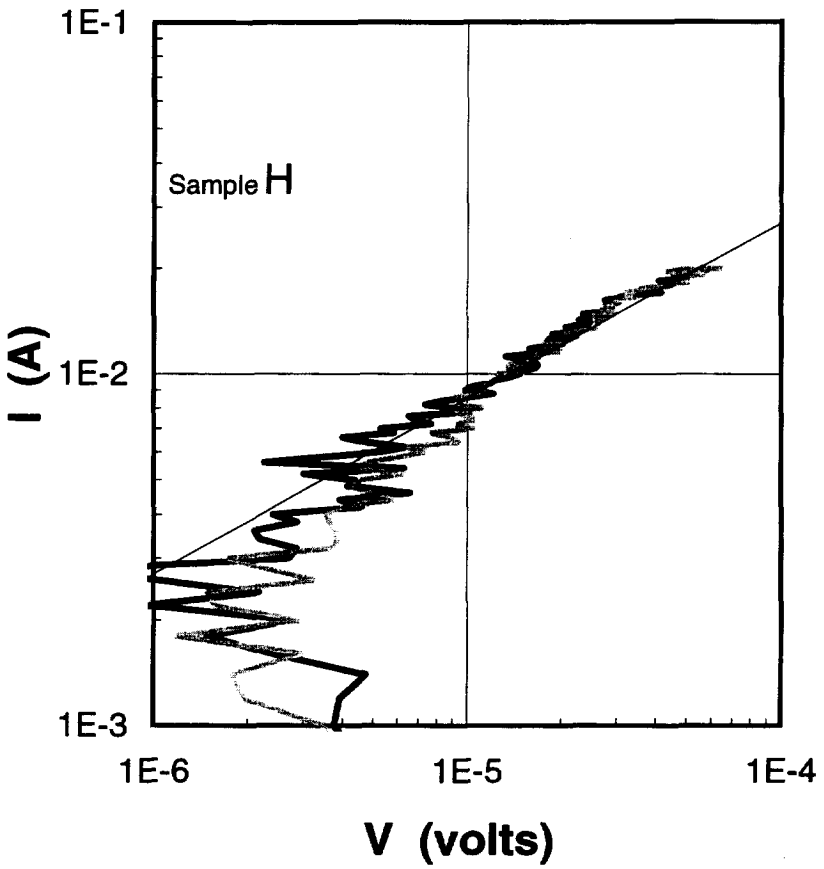


Fig. 3. – Typical $I(V)$ characteristic observed for sample H. The black line corresponds to increasing intensity and the gray line to decreasing intensity. The straight line corresponds to $V \approx I^2$.

Fig. 3. – Caractéristique I(V) *typique pour le film H. Les lignes noires correspondent à l'augmentation de l'intensité, les lignes grises à la diminution de l'intensité. La ligne droite correspond à* $V \approx I^2$.

Figure 4 presents a typical $I(V)$ characteristic observed for sample C. The high current resistance R_N is of the order of 20 kΩ and the value of the threshold current I_c is 0.14 mA. The onset of measurable dissipation obeys $V \approx (I^2 - I_c^2)^{1/2}$. This type of characteristic was observed for numerous samples, but generally with a finite slope below I_c. *Figure 5* presents a typical characteristic observed for sample H both on a linear scale (*fig. 5a*) and on a log–log scale (*fig. 5b*). The threshold current is of the order of 10 mA, but the value varied from 0 to 30 mA — corresponding to 30 kA/cm^2 — from one $I(V)$ record to the following. On the other hand, the value of the high current resistance R_N remained between 2.5 and 3 Ω. (This value is close to what was measured for a pure copper film of the same thickness.) The product $R_N \cdot I_C$ thus reaches values as high as 90 mV.

Measurements of $I(V)$ under magnetic fields ranging from 0 to 1 T were performed for various samples, but the observed effects were often not clearly different from the observed evolution as a function of time. *Figure 6* presents an example where the magnetoresistance effect was clearly

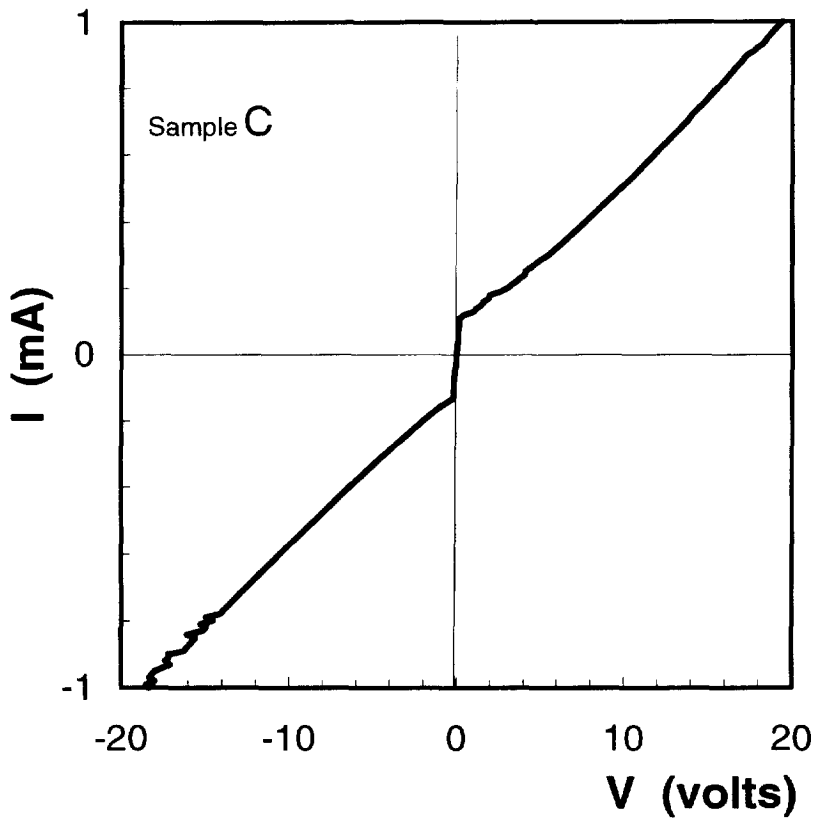


Fig. 4. – Typical $I(V)$ characteristic observed for sample C. The low current and high current resistances are, respectively, of the order of 4 Ω and 20 kΩ.

Fig. 4. – Caractéristique I(V) *typique pour le film C. Les résistances à faible courant et à fort courant sont respectivement de l'ordre de* 4 Ω *et* 20 kΩ.

measured, in the case of sample C. The resistance measured here corresponds to the resistance in *figure 4* below the threshold current. No diamagnetic response was observed using a SQUID magnetometer with a detection limit of 10^{-7} emu, either at room temperature or lower.

Discussion

These transport measurements illustrate the exceptional metallic properties of this family of unconventional BiSrCaCuO compounds. Among different possible interpretations of this unusual electrical behavior, the occurrence of a possible superconducting mechanism may be considered in reference to the shape of the transport $I(V)$ characteristics. Indeed the inset of *figure 2* shows an exponential behavior of the voltage versus the current. This is observed for instance in the case of flux-creep in a superconducting material. In this case, the semilog slope should be proportional to the local magnetic field. The possible presence of an internal magnetic field is presently under investigation. In a different case (*fig. 3*) the $I(V)$ characteristic is better described by a power law, expected if the dissipation would

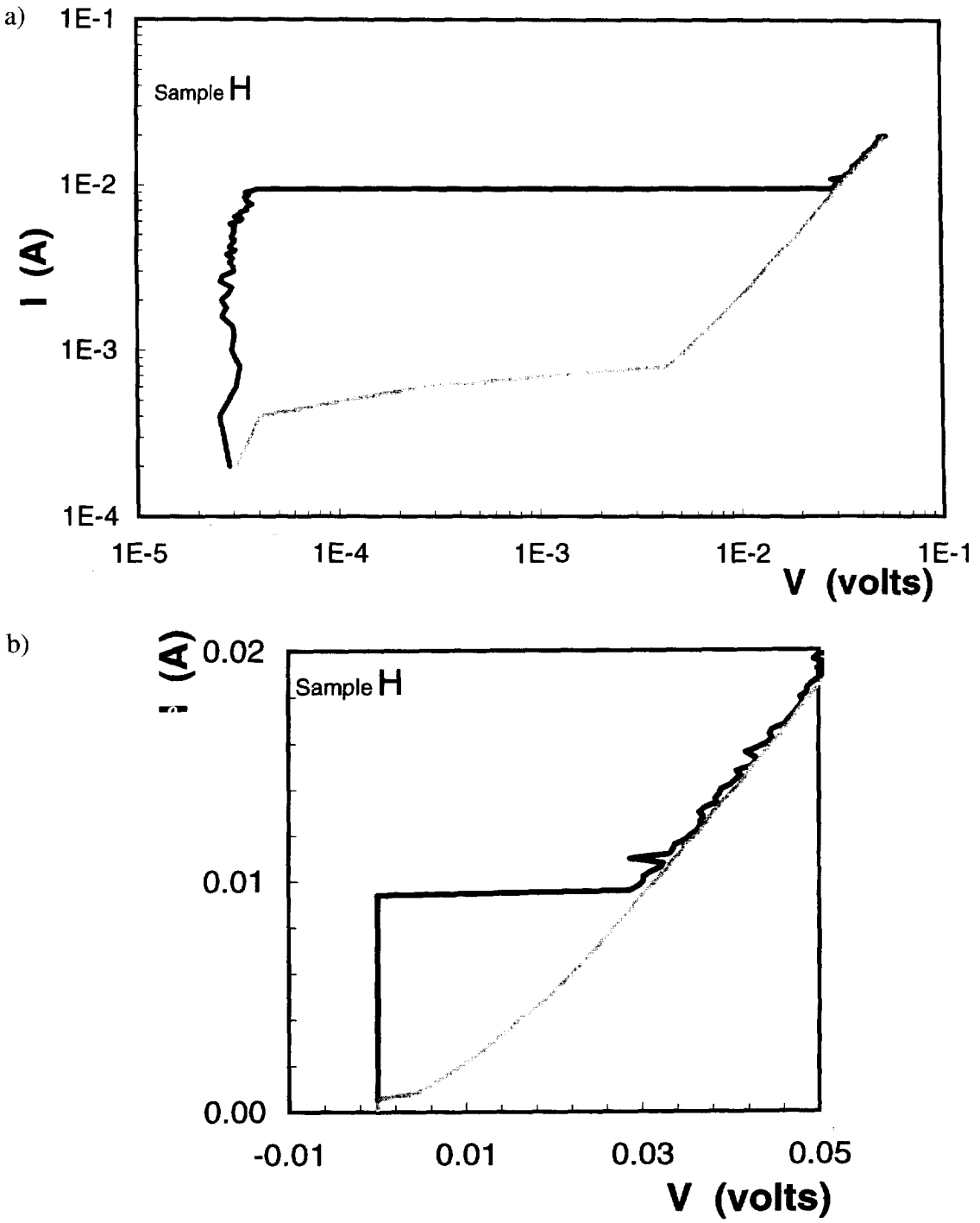


Fig. 5. – Typical *I(V)* characteristic observed for sample H a) on log–log scale and b) on linear scale. The black line corresponds to increasing intensity and the gray line to decreasing intensity.

Fig. 5. – Caractéristique I(V) *typique pour le film H a) en échelle log–log et b) en échelle linéaire. La ligne noire correspond à l'augmentation de l'intensité, la ligne grise à la diminution de l'intensité.*

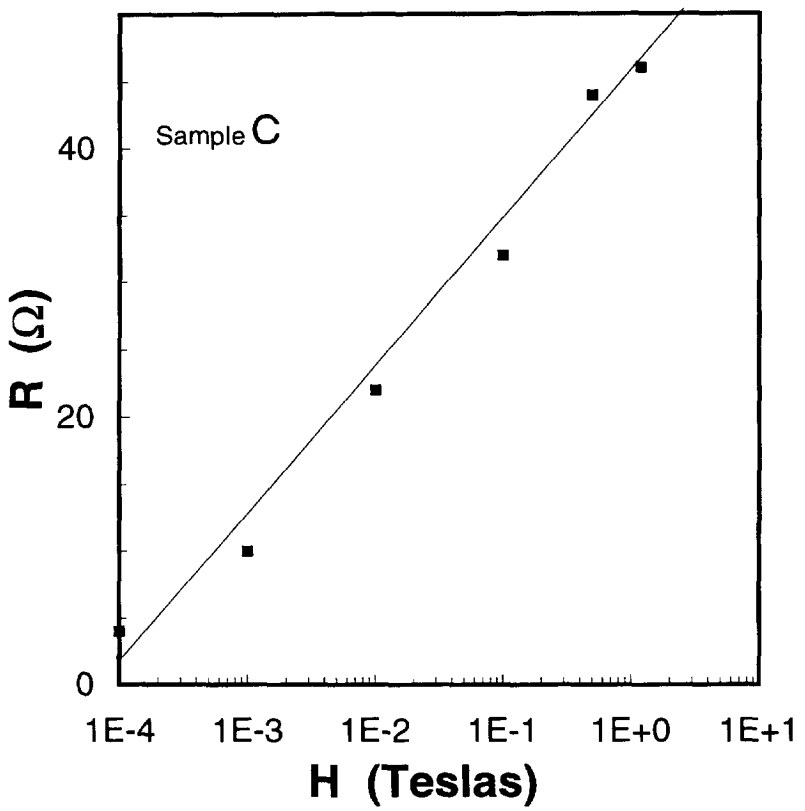


Fig. 6. – Low current resistance of sample C presented in *figure 4*, as a function of the magnetic field (the line is a guide for the eye).

Fig. 6. – Variation de la resistance à faible courant de l'échantillon C présentée sur la figure 4, *en fonction du champ magnétique (la ligne est destinée à aider la lecture de la figure).*

originate from the relaxation in a vortex glass (Hebard *et al.*, 1983). The characteristic presented in *figure 4* corresponds to what would be expected for an overdamped Josephson behavior, while the characteristic in *figure 5* could correspond either to an underdamped Josephson behavior or to dynamics of the vortex phase in a superconducting material (Fendrich *et al.*, 1996). The low sensitivity to the magnetic field seems strange specially for Josephson effects, except if one considers the case of intrinsic Josephson effect, well-known in conventional BiSrCaCuO compounds (Kleiner *et al.*, 1994). Compared to the normal Josephson effect, which is typically sensitive to magnetic fields of the order of 1 Gauss, the characteristic fields for the intrinsic Josephson effect may reach more than 1 T owing to the very small cross-section of a typical intrinsic Josephson junction. However, various other physical mechanisms may be considered to describe these transport properties, among which the fractional quantum Hall state (Stone, 1990). This state observed under high magnetic fields, in two-dimensional electron gas, for instance in organic compounds could appear in the present layered copper-oxide compounds. This state also has many common properties with superfluid phases, including long range order and zero resistivity.

Conclusion

These preliminary results need to be confirmed and studied in detail, for instance as a function of temperature and magnetic field. The transport properties of these compounds seem to be closely related i) to a ratio Cu/Ca typically doubled compared to conventional BiSrCaCuO, and ii) to a strongly deficient Bi stoichiometry of the BiSrO block-layers (*fig. 1*). As far as the first point is concerned, a number of properties converge towards an optimum value of three for the parameter *h*, including the crystalline quality of the films and the value of the threshold current density measured on the films (*fig. 7*). The second common characteristic of these samples, the Bi deficiency, could favor the three-dimensional coupling if a superconducting mechanism is indeed involved in the observed transport properties. The compositions of the 11 samples that have shown a resistivity of the order of 1 $\mu\Omega$. cm or smaller, are all located around the same point in the (r, $1/h$) plot (*fig. 1*). Moreover, almost all the samples whose composition lies near this point have shown such an extremely low resistivity. A study of the structure by HRTEM is in progress.

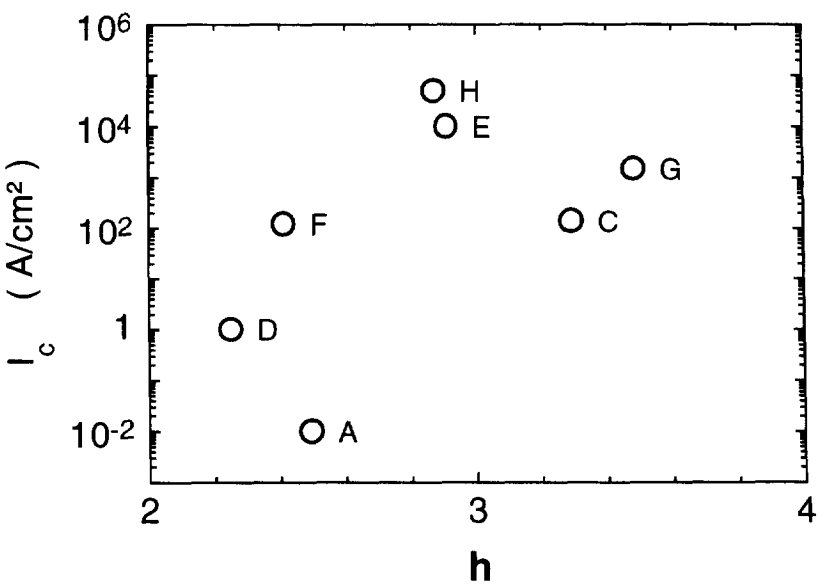


Fig. 7. – Current density at the onset of measurable dissipation measured on various samples as a function of the ladder order *h* (see text).

Fig. 7. – Densité de courant à l'apparition d'une dissipation mesurable pour différents échantillons en fonction du paramètre h *caractérisant la structure d'échelles (voir le texte).*

Acknowledgments. The research on cuprates was initiated in 1987 by Jacques Lewiner who the authors would like to acknowledge for providing essential support during the past 10 years. We would also like to acknowledge the support of Pierre Gilles de Gennes, head of ESPCI, for invaluable advice and discussions. SQUID measurements were performed at ENS in collaboration with Nicole Bontemps. RBS measurements were performed in Université Paris 7 with the support of the GRD86 of CNRS. This work was financially supported by Sofinnova, Anvar, Conseil Régional d'Ile de France and CRITT Chimie Ile de France.

Note remise le 28 février 1997, acceptée le 24 mars 1997.

References

Adachi H. *et al.*, 1988. Formation of superconducting BiSrCaCuO thin films with controlled c-axis lattice spacing by multitarget sputtering, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.*, 27, pp. L1883.

Adachi H. *et al.*, 1992. Superconducting (Sr, Nd) CuO_y thin films with infinite-layer structure, *Physica C*, 196, pp. 14.

Antipov E. V. *et al.*, 1994. Mercury-based copper mixed-oxide superconductors, *Physica C*, 235-240, pp. 21.

Azuma M. *et al.*, 1992. Superconductivity at 110 K in the infinite-layer compound $(Sr_{1-x})_{1-y}CuO_2$, *Nature*, 356, pp. 775.

Bok J., 1988. Variation of Tc with the number of CuO_2 adjacent planes in the copper oxide compounds, *Solid Stat. Comm.*, 67, pp. 251-252.

Carter S. A. *et al.*, 1996. Hole doping of the CuO_2 chains in (La, Sr, Ca)$_{14}Cu_{24}O_{41}$, *Phys. Rev. Lett.*, 77, pp. 1378.

Chern M. Y. *et al.*, 1992. Layer-by-layer deposition of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_x$ films by pulsed laser ablation, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 3045.

Dagotto E. *et al.*, 1996. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: the ladder materials, *Science*, 271, pp. 618.

Eckstein J. N. *et al.*, 1992. Control of composition and microstructure in high-temperature superconductors at the atomic level by molecular beam epitaxy, *MRS Bull.*, pp. 1.

Eustache B. *et al.*, 1996. MBE growth of metallic compounds on the copper rich side of the (Sr, Ca)–Cu–O system, *J. Alloys and Compounds*, in press.

Fendrich J. A. *et al.*, 1996. Static and dynamic vortex phases in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Phys. Rev. Lett.*, 77, pp. 2073.

Fujita J. *et al.*, 1989. In situ epitaxial growth of $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_x$ films in ion beam sputtering with an atomic oxygen source, *Appl. Phys. Lett.*, 56, pp. 295.

Hatterer Ch., 1996. Étude des propriétés physiques de couches minces de cuprates de type SrCaCuO déposés par épitaxie par jets moléculaires, PhD thesis, Université Paris VI P. and M. Curie.

Hebard A. F. *et al.*, 1983. Critical-exponent measurements of two-dimensional superconductors, *Phys. Rev. Lett.*, 50, pp. 1603.

Hiroi *et al.*, 1993 *a*. Structure and superconductivity of the infinite-layer compound $(Ca_{1-y}Sr_y)_{1-x}CuO_{2-z}$, *Physica C*, 208, pp. 286.

Hiroi Z. *et al.*, 1993 *b*. A new family of copper oxide superconductors $Sr_{n+1}CuO_{2n+1+\delta}$, *Nature*, 364, pp. 315.

Kanai M. *et al.*, 1991. Atomic layer and unit cell layer growth of (Ca, Sr) CuO_2 thin film by laser molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 58, pp. 771.

Kanai M. *et al.*, 1992. Atomic layer control of $SrCuO_x$ and layer by layer growth of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1 to 5) on $SrTiO_3$ (100) by laser molecular beam epitaxy, *Jpn J. Appl. Phys.* 31, pp. L331.

Kasai Y. *et al.*, 1992. Heterostructures of BiSrCaCuO grown by MBE, *Proc. of Applied Superconductivity Conf., Chicago, August 1992*, special issue of *IEEE Trans.*

Klausmeier-Brown M. E. *et al.*, 1992. Accurate measurement of atomic beam flux by pseudo-double-beam atomic absorption spectroscopy for growth of thin film oxide superconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 657.

Kleiner R. *et al.*, 1994. Intrinsic Josephson effect in high Tc superconductors, *Phys. Rev.* B, 49, pp. 1327.

Kobayashi K. *et al.*, 1991. Electrical and optical properties of $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ films prepared by organometallic chemical vapor deposition method, *Jpn J. Appl. Phys.*, 30, pp. L1931.

Koch R. H. *et al.*, 1989. Experimental evidence for vortex glass superconductivity in YBaCuO, *Phys. Rev. Lett.*, 63, pp. 1511.

Kwo J. *et al.*, 1992. Single domain high Tc $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ films with tilted CuO_2 planes, *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 1905.

Laguës M. *et al.*, 1996. The infinite layer family of superconducting cuprates, p. 70 in *Coherence in Superconductors*, **Deutscher G. and Revcoleschi A.,** Eds, World Scientific and the references herein.

Laguës M. *et al.*, 1993. Evidence suggesting superconductivity at 250 K in a sequentially deposited cuprate film, *Science*, 262, pp. 1850.

Laguës M. *et al.*, 1994. Transition résistive et diamagnétique à 250 K dans un film de cuprate déposé couche atomique par couche atomique, *C. R. Acad. Sci.* 318, pp. 591.

Laguës M. *et al.*, 1996. MRS meeting, Boston, USA, 1–5 December 1996.

Laguës M. *et al.*, 1997. Transport properties of MBE grown cuprate spin ladders, *M^{2}S-HTSC-V Conference, Beijing*, 28 February 1997, to be published in *Physica C.*

Laval J. Y. *et al.*, 1997. To be published.

Mairet V., 1995. Croissance et études de couches minces de cuprates de type SrCaCuO déposés par épitaxie par jets moléculaires, PhD thesis, Université Paris VI P. and M. Curie.

Motoyama N. *et al.*, 1996. Magnetic susceptibility of ideal spin ½ Heisenberg antifferromagnetic chain systems, Sr_2CuO_3 and $SrCuO_2$, *Phys. Rev. Lett.*, 76, pp. 3212.

Nakamura K. *et al.*, 1990. Formation of thermally stable multilayered BSCCO films with 2223, 2234 and 2245 structures, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.*, 28, pp. L77.

Nakayama Y. *et al.*, 1991. Superconductivity of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 2, 3, 4 and 5) thin films prepared in situ by molecular beam epitaxy technique, *J. Appl. Phys.*, 70, pp. 4371.

Niu C. *et al.*, 1992. Growth of the infinite layer phase of $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ by laser ablation, *Appl. Phys. Lett.*, 61, pp. 1712.

Norton D. P. *et al.*, 1993. Epitaxial growth of single-crystal $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ thin films by pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 62, pp. 1679.

Rice T.M. *et al.*, 1993. Superconductivity, spin gaps and Luttinger liquids in a class of cuprates, *Europhys. Lett.*, 23, pp. 445.

Shaked H. *et al.*, 1994. Crystal structures of the high Tc superconducting copper-oxides, *Physica C*, Elsevier.

Shaked H. *et al.*, 1995. Superconductivity in the Sr–Ca–Cu–O system and the phase with infinite-layer structure, *Phys. Rev. B*, 51, pp. 11784.

Siegrist T. *et al.*, 1988. The parent structure of the layered high-temperature superconductors, *Nature*, 334, pp. 231.

Stone M., 1990. Superfluid dynamics of the fractional quantum Hall state, *Phys. Rev. B*, 42, pp. 323.

Sugii N. *et al.*, 1993. Superconducting $Sr_{0.875}NdCuO_{2-\delta}$ thin films, *J. Appl. Phys.*, 74, pp. 4047.

Takeno S. *et al.*, 1993. A high-resolution electron microscopy study on epitaxial infinite-layer $SrCuO_2$ thin films grown on a $SrTiO_3$(100) substrate, *Physica C*, 206, pp. 75.

Terashima Y. *et al.*, 1993. Preparation of epitaxial $SrCuO_x$ thin films with an infinite-layer Structure, *Jpn J. Appl. Phys.*, 32, pp. L48.

Tsukada I. *et al.*, 1991. In situ preparation of superconducting $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 1 to 5) thin films by molecular beam epitaxy technique, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.*, 30, pp. L1114.

Uehara M. *et al.*, 1996. Superconductivity in the ladder material $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41.84}$, *J. Phys. Soc. Jpn*, 65, pp. 2764.

Xie X. M. *et al.*, 1995. Transport mechanisms in infinite layer compounds grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 67, pp. 1671.

Xu X. Z. *et al.*, 1993. Layer by layer growth of epitaxial films of $Bi_2Sr_2CuO_6$: structural and electrical properties related to the oxidation level, *Appl. Superconductivity*, 1, pp. 755.

Yazawa I. *et al.*, 1990. Orientation of $CaCuO_2$ thin films in RF sputtering, *Jpn J. Appl. Phys.*, 29, pp. L566.

Yokoyama S. *et al.*, 1990. Atomic layer growth of BiSrCaCuO by molecular beam epitaxy using ozone under UV irradiation, *Jpn J. Appl. Phys. Lett.*, 30, pp. L106.

Yoshida I. *et al.*, 1991. In situ preparation of BiSrCaCuO thin films using an ECR oxygen plasma beam, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, B 59/60, pp. 1443.

ELSEVIER

Physica C 282–287 (1997) 929–930

PHYSICA C

Calcium ladder cuprate films grown by Molecular Beam Epitaxy

C. Deville Cavellin[a], B. Eustache[b],C.J.Hatterer[a],J.-P. Lauriat[c], X.Z. Xu[a], V. Mairet[a], F. Beuran[a] and M. Laguës[a].

[a]Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs, ESPCI - Université Paris 12 - CNRS UPR5, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France.

[b]WINTICI S.A. 17 rue Jean Moulin, 94300 Vincennes, France.

[c]LURE, Université Paris 11, 91405 Orsay Cedex, France.

New cuprate compounds have been synthesized by Sequentially Imposed Molecular Beam Epitaxy on MgO(100) substrates. The composition of the films corresponds to $Ca_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ with h = 3. We present X-ray diffraction measurements performed with synchrotron radiation on a four circles diffractometer. These films crystallize in an orthorhombic structure with a single orientation perpendicular to the substrate surface. The value of **a** and **b** parameters are in agreement with the two-leg ladder structure of the Cu_2O_3 planes, also observed by HREM.

1. INTRODUCTION

The exploration of the (Sr-Ca)-Cu-O system is particularly important for the search and understanding of cuprate oxyde superconductors. This system includes the infinite layer phase[1], the core structure of most superconducting phases[2], based on CuO_2 planes. It also includes the so-called spin-ladder compounds containing a new type of Cu-O plane, which is supposed, theoretically, to lead to superconducting properties[3].

2. EXPERIMENTAL

The films are grown by Molecular Beam Epitaxy deposition on MgO (100) substrates (size 10 x 5 x 0.5 mm^3). Calcium is evaporated from a Knudsen cell while copper is evaporated using an electron gun. The shutter of each source is computer controlled. An atomic oxygen plasma source is used to oxidize the film during the growth. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) with an electron beam of 35 keV is used to monitor, in real time, the layer by layer sequential growth. The thicknesses of the films are in the range 200-400Å. The experimental growth process are described elsewhere[4,5]. The composition of the films is measured using Rutherford Backscattering Spectroscopy.

Resistivity measurements were performed using the standard four points technique. X-ray diffraction measurements were performed with synchrotron radiation on a four circles diffractometer at LURE (Orsay - France).

3. RESULTS

This new phase appeared first as a parasite phase during the growth of the infinite layer phase. We then succeeded to isolate it, and a set of around 50 samples was synthesized (including $Sr_2Cu_4O_X$ and mixed Sr-Ca samples). The RHEED pattern of this phase is clearly different from the one of the infinite layer. This characteristic pattern and its evolution during the growth are described elsewhere[6]. The average composition value of this "copper rich phase" is $Ca_2Cu_4O_X$, which belongs to the ladder $M_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ homologous series with h = 3. The resistivity at room temperature is typically 10^{-2} Ohm.cm, with an insulating behavior below 150K, and sometimes metallic behavior above[7]. Classic θ–2θ X-ray diffraction spectra for $Ca_2Cu_4O_X$ deposited on MgO are presented on figure 1. The film is well crystallized. The largest reticular distance detected is 6.20(0)Å , corresponding to the lowest possible value of the parameter **c**.

0921-4534/97/$17.00 © Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0921-4534(97)00566-2

Values of angles χ and reticular distances D for 12 diffraction peaks of the $Ca_2Cu_4O_X$ compound

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
χ	90	90	90	61.8	43	22.5	19.5	19.4	17.6	17.1	16.7	12.2
Dhkl	6.200	3.100	1.550	2.732	2.128	1.570	2.041	2.045	1.865	1.801	1.765	2.620

Then the sample is tilted (angle χ) in order to look for D_{hkl} diffraction peaks. The table presents the main peaks detected.

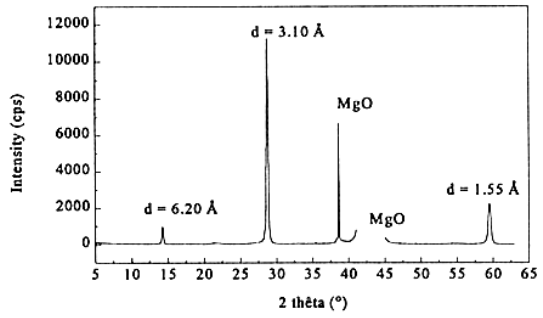


Figure 1: θ–2θ pattern diffraction

ϕ scans (rotation of the film around the **c**-axis) were performed for the peaks 4, 9 and 12, in order to detect twins. ϕ is referred to the substrate **a** axis. Four intense peaks appear at 45.7° and all next 90°. Very small signals are present at 0° and all next 90°.

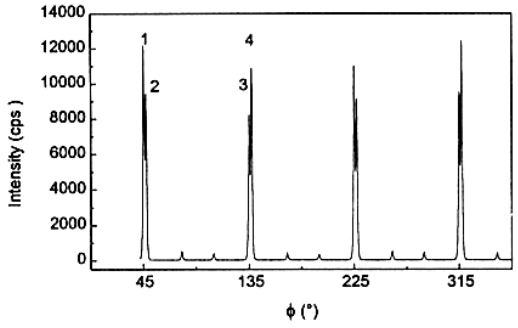


Figure 2 : phi scan on peak n°12.

These results lead to an orthorhombic structure with four possible twin orientations in plane: a very small amount of the film is aligned with the **a** substrate axis as the main crystalline domains are disoriented by 45.7° and 44.3° from the substrate. More informations are on the ϕ scan perform on the peak n°12 (see the figure 2), that one can indexed as (131) peak. The four intense peaks are double peaks which reveals that there is a small difference between (3x**a**) and **b**. (The seven small peaks correspond to non optimized diffraction lines.)

4. CONCLUSION

After indexation of the peaks corresponding to one crystallite, we find for this compound that **a**=3.90Å, **b**=11.40Å, in agreement with the lattice parameters for the copper planes of the two-leg ladder structure, with **c**=12.40Å. The same type of measurements performed on Sr samples deposited on $SrTiO_3$ confirm such a structure. The value of **c** increases linearly with the Sr content. Double columns of Cu atoms are clearly identified on HREM images[8] of an $Sr_2Cu_4O_X$ compound. The large value of **c** and the orthorhombic structure were also confirmed by these detailed microstructural investigations.

REFERENCES

1. M.Laguës, C.F.Beuran, C.Coussot, C.Deville Cavellin, B.Eustache, C.Hatterer, P.Laffez,V.Mairet, X.M.Xie and X.Z.Xu, and al., Coherence in superconductors p.70, World Scientific,1996.
2. H.Shaked, P.M.Keane, J.C.Rodriguez, F.Fowen, R.L.Hitterman and J.D.Jorgensen, Physica C, Elsevier, 1994.
3. T.M.Rice, Europhysics letters, 23 (1993) 445.
4. X.Z.Xu, Ph D thesis PARIS 6 University, 1993.
5. V.Mairet, Ph.D thesis PARIS 7 University, 1995.
6. B.Eustache, C.F.Beuran, C.Deville Cavellin, C. Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.Z.Xu, P.Germain, M.Laguës, J. of Alloys and compounds (1997) in press.
7. M.Laguës, lecture at M^2S-HTSC-V Beijing, to be published
8. J.Y.Laval, to be published.

ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds 251 (1997) 240–242

Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS

MBE Growth of compounds on the copper rich side of the (Sr,Ca)CuO system

B. Eustache[a,c,*], F.C. Beuran[a], C. Deville Cavellin[b], C.J. Hatterer[a], V. Mairet[a], C. Partiot[a], X.Z. Xu[a], P. Germain[a], M. Laguës[a]

[a]*Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs CNRS UPR5, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10 Rue Vauquelin, 75005 Paris France*

[b]*Université Paris XII, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, Paris France*

[c]*Wintici S.A., 17 Rue Jean Moulin, 94300 Paris France*

Abstract

Thins films belonging to the copper rich family in the (Sr,Ca)–Cu–O system have been synthesized using Molecular Beam Epitaxy (MBE) deposition. The growth conditions have been optimized on two different substrates, MgO (100) and $SrTiO_3$ (100). We discuss in this paper the variations of the electron diffraction pattern (RHEED) during the growth. The films obtained present a single orientation with good crystallization. The average composition measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) is $(Sr,Ca)_{0.6}CuO_z$. This stoichiometry is close to the composition expected for the first members of the Spin Ladders homologous series $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$. High resolution electron microscopy (HREM) and X-ray diffraction measurements on a four circles diffractometer are in progress. Preliminary results confirm that the structure is consistent with spin-ladders structures. Typical room temperature resistivity is of the order of 0.5 mΩ cm. The search fof superconducting properties in these compounds is discussed.

Keywords: Thin films; MBE

1. Introduction

The search for high temperature superconductors has triggered the exploration of many cuprate oxide systems. Among them the Ca–Cu–O system is particularly important as it contains the core structure of most superconducting phases, the so-called infinite layer phase (ILP) [1].

Table 1

Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ref.
$SrCu_2O_3$	11.469	13.426	3.942	[13]
$SrCu_2O_2$	5.469	5.469	9.826	[14]
$Cu_2Sr_{1.75}O_{5.13}$	11.4751	13.4012	3.9496	[15]
$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$	11.466	13.389	3.9458	[4,8,9]
$CaCu_2O_3$	9.942	4.079	3.459	[16]
$Ca_6Cu_7O_2$	2.807	6.351	10.597	[5–7]
$Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$				
$n=3$	3.934	11.573	3.495	[10,11]
$n=5$	3.931	19.408	3.460	

This system is extended to (Sr–Ca)–Cu–O because it is difficult to stabilize the Sr free infinite layer phase even with pressure techniques or thin films techniques. Various phases belonging to this system have been studied. We report here the growth of films of a copper rich family in the (Sr,Ca)CuO system with average composition $(Sr,Ca)_{0.6}CuO_z$. Some of the well known phases which present a ratio A/Cu (A=Sr, Ca) smaller than 1 are presented in the Table 1. Sr_2CuO_3 [2], $SrCu_2O_2$ [3], $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ [4], $Ca_6Cu_7O_2$ [5–7] include structural planar square CuO_4 units but do not contain any CuO_2 planes. $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ shows a complicated structure [8,9]. It may be described as two interpenetrating substructures: Cu_2O_3 sheets in alternation with Sr planes and CuO_2 chains made of distorted CuO_4 squares sharing edges. Another family includes double Cu–O rows as defects within the CuO_2 planes: the $Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ [10,11] homologous series which refers to the so-called spin ladders. In these compounds the ratio Sr/Cu is smaller than 1. These phases are attractive because they contain a new type of Cu–O sheet including one dimensional Cu–O chains, units which could lead to superconductivity [12]. In this family, for $n=3$ the ratio Sr/Cu=0.5, close to the stoichiometry of the phases presented in this paper.

*Corresponding author. Tel.: 40 79 47 03 or 40 79 47 01; Fax: 50 79 44 25; e-mail: eustache@hugo.espi.fr

0925-8388/97/$17.00 © 1997 Elsevier Science S.A. All rights reserved
PII S0925-8388(96)02805-8

2. Experimental

The films are grown by a Molecular Beam Epitaxy (MBE) deposition system on $SrTiO_3$ (100) and MgO (100) substrates (dimension 10×5×0.5 mm). An atomic oxygen plasma source is used to oxidize the film during the growth (global pressure in the chamber is around 10^{-5} Torr). The temperature of the substrate is maintained at 550 °C. More details of the experimental process are described elsewhere [16,17].

Reflection high-energy diffraction (RHEED) with an energetic beam of 35 kV is used for monitoring in situ the layer by layer sequential growth. The diffraction patterns recorded by a video camera are digitized in real time by a computer. The variation of the intensities of the diffraction's streaks are monitored during the growth.

Strontium and calcium are evaporated from Knudsen cells while copper is evaporated using an electron gun. The shutter of each source is controlled by a computer. During the deposition of the first 50 Å, the duration of the opening for each shutters is adjusted by operator in order to reach an extremum for the RHEED intensity. Then the process is computer controlled.

The thicknesses of the films are in the range 200–400 Å. The films are characterized by x-ray diffraction (θ–2θ geometry) using a CuKα source. The composition of the films is measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). Resistivity measurements were performed by the standard four points technique.

3. Results

The copper rich phase was grown both on $SrTiO_3$ and on MgO. A diagram of the electron diffraction pattern variation during the growth on MgO substrate is presented on Fig. 1. This pattern is clearly different from that of the RHEED of the infinite layer phase. A streak (denoted C) appears about 3 monolayers after the beginning of the growth. We have noted that when we evaporate strontium the intensity of the streak denoted A increases while the intensity of the streak denoted C decreases. When we deposit copper the intensity of the streak C increases while the intensity of the streak A decreases.

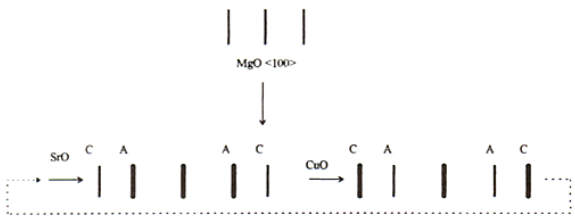


Fig. 1. Diagram of the variation of the electron diffraction patterns during the growth on MgO.

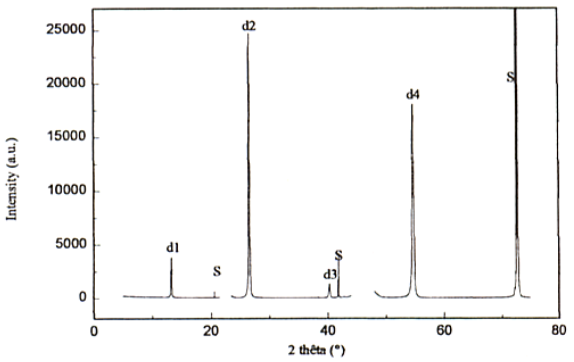


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $Sr_{0.52}CuO_z(d_t)$. The substrate is denoted by S.

Pure strontium, pure calcium and mixed strontium calcium phases have been synthesized.

Fig. 2 shows a typical x-ray pattern of $SrCaCuO_z$ sample deposited on MgO substrate. The crystallization is excellent and it is well oriented: Φ scans (diffraction of x-ray with rotation of the film around the c axis of the substrate) confirm that this phase grows with a single orientation of the three axes. Fig. 3 shows the variation of the distance d_4 versus the alkaline stoichiometry. This distance decreases linearly when the calcium concentration increases in agreement with the sizes of the Ca^{2+} ion and Sr^{2+} ion.

We observe that on the $SrTiO_3$ substrate there is a competition between the growth of the copper rich phase and the growth of the infinite layer phase: the infinite layer phase grows preferentially to this phase and we obtain frequently a mixing of both phases (Fig. 4).

RBS measurements show two "families" in the pure strontium phase (i.e. pure calcium phase), the first one Sr/Cu=0.5 (i.e. Ca/Cu=0.5) and the second Sr/Cu=0.6 (Ca/Cu=0.6). These compositions coincide respectively with the first and the second members of the

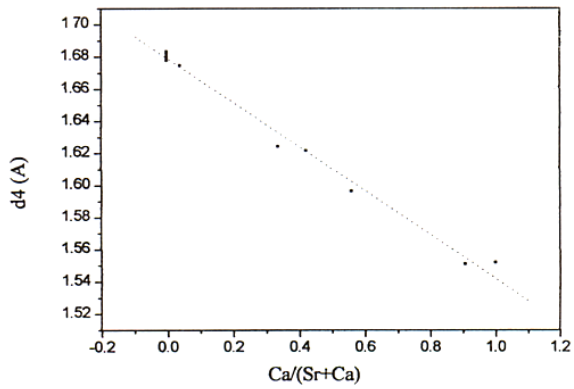


Fig. 3. Variation in the distance (001) $d4$ versus alkaline stoichiometry.

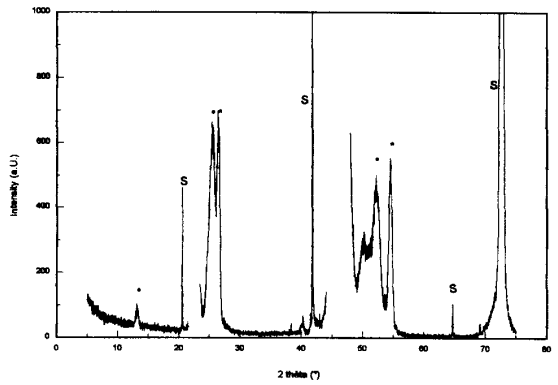


Fig. 4. X-ray diffraction pattern with an infinite layer phase (°) and the copper rich phase (*). The substrate $SrTiO_3$ is denoted by S.

$Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}$ homologous series: $n=3$ ($SrCu_2O_3$, Sr/Cu=0.5) and $n=5$ ($Sr_2Cu_3O_5$, Sr/Cu=0.6). These phases have been discovered by Hiroi et al. [10,11] who report for the phase $n=3$ and the phase $n=5$ an orthorhombic structure with the parameters presented in Table 1.

These phases are referred as spin ladders because the CuO_4 tetragonal units are distributed along the stripes as ladders. The magnetic properties of these compounds [10,11] are supposed to be very interesting due to the frustration of the antiferromagnetic order for special values of n (3, 7,...). It was suggested by Rice [12] that this frustration could lead to superconductivity with a high critical temperature. The compound $n=3$ presents a zero magnetic susceptibility at very low temperature but no superconductivity was observed until now.

To improve the structural description of these phases, high resolution electron microscopy (HREM) and x-ray diffraction measurements on a four circles diffractometer are in progress. HREM already provides clear evidence of the presence of spin ladders [18].

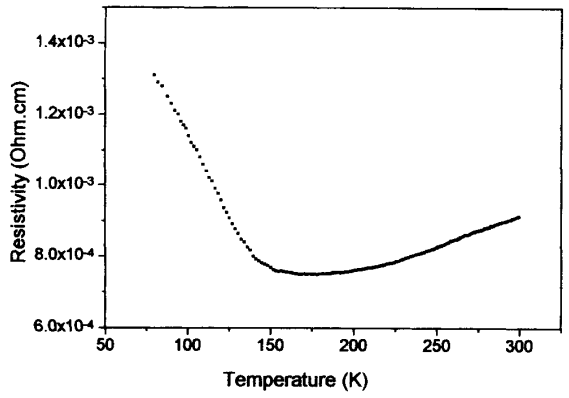


Fig. 5. Variation of the resistivity versus temperature for $Ca_{0.61}CuO_z$.

The resistivities of the films are strikingly low with a typical value of 1 mΩ cm. The best crystallized samples exhibit a metallic behavior between 300 K and 150 K, and change to a semiconducting behavior for lower temperatures. A typical $R(T)$ curve is shown in Fig. 5. The resistivity decreases slightly with decreasing temperature from 300 K to 150 K and then increases exponentially for lower temperature. No superconductive properties have been observed until now for these compounds.

4. Conclusion

We have optimized the growth of thins films with stoichiometry $(Sr,Ca)_{0.6}CuO_z$. These films are well crystallized and their resistivities are low. HREM already provides clear evidence of the presence of spin ladders.

Acknowledgments

We thank J.P. Lauriat, LURE Université d'Orsay, for X-ray measurements on the four cities diffractometer, and J.Y. Laval, ESPCI Paris, for the study by HREM.

References

[1] M. Laguës, C.F. Beuran, C. Hatterer, V. Mairet, P. Laffez, X.M. Xie, X.Z. Xu, C. Deville Cavellin, B. Eustache and C. Coussot, to be published in *Coherence in high Tc Superconductors*, A. Revcolevski (ed.), G. Deutscher World Scientific, 1996.
[2] C.L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 325.
[3] C.L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 234.
[4] T. Siegrist, L.F. Schneemeher, S.A. Sunshine and J.V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 345.
[5] T.G.N. Babu and G. Greaves, *Mat. Res. Bull.*, 26 (1991) 499.
[6] O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu and C. Greaves, *J. Solid State Chem.*, 97 (1992) 405.
[7] O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu and C. Greaves *J. Solid State Chem.*, 101 (1992) 92.
[8] R.S. Roth, J. Rawn, C.J.J. Ritter and B.P. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1989) 1545.
[9] O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Mehbod and R. Deltour, *Acta Cryst. A*, 48 (1992) 618.
[10] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando, *J. Solid State Chem.*, 95 (1991) 230.
[11] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma and Y. Takeda, *Nature*, 356 (1992) 775.
[12] T.M. Rice *Europhys. Lett.*, 23 (1993) 445.
[13] ASTM 39–250.
[14] ASTM 38–1178.
[15] ASTM 39–489.
[16] X.Z. Xu, Ph.D. Thesis Paris VI University (1993).
[17] V. Mairet Ph.D Thesis Paris VII University (1995).
[18] J.Y. Laval et al., personal communication.

ELSEVIER

Physica C 282–287 (1997) 631–632

PHYSICA C

MOLECULAR BEAM EPITAXY OF A SINGLE ATOMIC LAYER: EXPERIMENTAL RESULTS FOR CUPRATES AND LATTICE-GAS SIMULATIONS

F.C. BEURAN[a], J-L. DOMANGE[b], X.Z. Xu[a], C. DEVILLE-CAVELLIN[a], V. MAIRET[a], M. LAGUES[a]

[a] **Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs, ESPCI - Université Paris 12 - CNRS UPR 5**
10 rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05, France

[b] **Laboratoire Modélisation Appliquée à la Chimie, ENSCP - Université Pierre et Marie Curie**
11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

The adsorption efficiency (Y) was measured for Ca and Sr during the synthesis of cuprate compounds belonging to the BSCCO and (Sr;Ca)CuO families. A strong variation of Y with the incident flux is observed. Three distinct ranges of flux are described, which lead to very different growth processes. We developed a 2D lattice-gas simulation model which reproduces, qualitatively, this behaviour.

1. Experimental

We have developed a research program on cuprate compounds -BiSrCaCuO and (Sr,Ca)CuO families- prepared as thin film by MBE. The substrate - $SrTiO_3$ (100) - is held at fixed temperatures ranging from 550 to 800°C. Experimental details can be found in [1]. RBS is used to measure the absolute amount of each element 'k' (except for O) in the film. A quartz oscillator measures the incident fluxes - Φ_k. The average sticking coefficient for each element -Y_k- is obtained using:

$$Y_k = n_k / \Phi_k \cdot t_k \qquad (1)$$

n_k = atom density per unit area obtained by RBS analysis for the element 'k'.

t_k = total deposition time for the element 'k'.

2. Sticking coefficient - results

We observed for Ca and Sr a strong variation of sticking coefficient with incident elemental flux (fig.1). The growth shows three distinct ranges of flux which lead to very different growth processes (Table I):

i. using fluxes in the lowest range, almost no growth is observed.

ii. above the first threshold the adsorption efficiency starts to increase steeply with increasing flux. Good single crystals with flat surfaces are obtained in a 2D growth process.

iii. if the flux is significantly larger than a second threshold - typically more than the twice this value- the growth is 3D leading to rough and polycristalline samples.

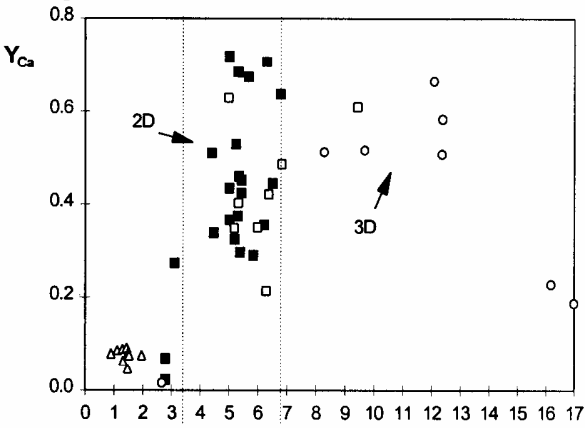


Fig. 1 F_{Ca} (10^{13} atomes.cm^{-2}.s^{-1})

■ well cryst., 2D growth. □ medium cryst. 2D growth.
o 3D growth and secondary phases Δ poorly cryst.

Fig. 1. Infinite layer compounds Ca_xCuO_2

Fluxes	i	ii	iii
2201	$0 - 1*10^{14}$	$1 - 2*10^{14}$	$> 2*10^{14}$
Sr_xCuO_2	$0 - 2*10^{13}$	$2 - 4*10^{13}$	$> 4*10^{13}$
Ca_xCuO_2	$0 - 3*10^{13}$	$3 - 6*10^{13}$	$> 6*10^{13}$

Table I. Three ranges of fluxes (ats./cm^{2}s): Sr for 2201 and Sr_xCuO_2 and Ca for Sr_xCuO_2

0921-4534/97/$17.00 © Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0921-4534(97)00446-2

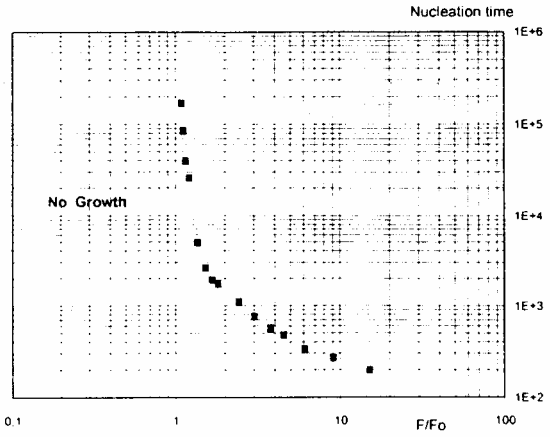


Fig. 2 Nucleation Time versus Flux value

3 Simulations model

Our model uses the basic molecular processes:
- diffusion of the atoms on the surface
- adsorption and desorption of the atoms

A brief description of the model simulation is :

1. the substrate surface is a flat square lattice of 256X256 sites.

2. the atoms are identical.

3. only the first-neighbours are bounded to each other.

4. an unbound adatom is free to diffuse on the substrate surface with the frequency Γ_o. The jumps are unitary, parallel to the surface and of equal probabilities in the eight possible directions. The jump is possible only if the destination site is free. All these atoms form a 2D gas which exchanges atoms with both the external 3D gas and the 2D clusters.

5. the frequency of bond breaking parallel to the substrate - adatom-cluster - is:

$$\Gamma_{a-c} = \Gamma_o \cdot e^{-\beta \cdot n W_o} \qquad (2)$$

where n is the number of bonds and W_o is one bond energy, and $\beta = 1/kT$. For the evaporation of one atom the frequency is:

$$\Gamma_{evp} = \Gamma_o \cdot e^{-\beta \cdot (nW_o + W)} \qquad (3)$$

where W is the atom-substrate bond energy.

6. we use a mono-layer model. If the atom is adsorbed on a occupied site, the atom is supposed to evaporate immediately - *zero life-time in the second layer.*

7. the system is free to evolve without any further constraint.

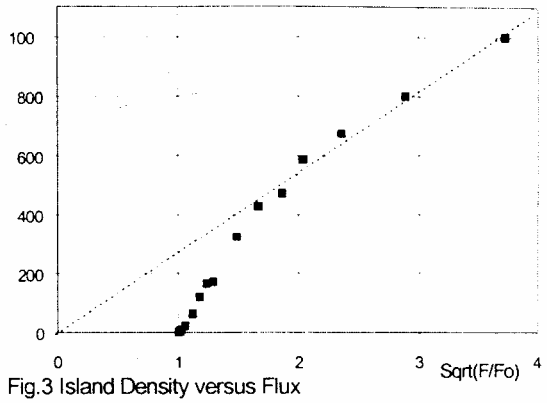


Fig.3 Island Density versus Flux

4. Results

The binding energies and the substrate temperatures were kept at fixed values and only the incident flux was varied. With this mode we observe a threshold value of flux - Φ_0 - which separates two distinct situations:

i. $\Phi < \Phi_0$. There is no growth. The 2D gas density is too low to allow the nucleation.

ii. $\Phi \geq \Phi_0$. There is a delay - *nucleation time* - between the arrival of the 1st adatom and the apparition of the 1st stable cluster. The more Φ approaches Φ_0 (Fig.2) the longer is the nucleation time.

For $\Phi_0 \leq \Phi < 1.5\Phi_0$ large clusters grow on the surface and island density is weak (Fig.3). In this range the nucleation time controls the growth kinetics. In the range $\Phi > 2\Phi_0$ the growth kinetics are controlled by surface diffusion (Fig.2).

5. Conclusions

The model emphasizes a threshold flux value Φ_0 which separates the no-growth region (Y=0) from the region where Y is strongly dependent on the incident flux value. The growth kinetics are controled by nucleation in the second flux range, and by diffusion in the third range. In the intermediate flux range the cluster nucleation takes a long time and one may expect a much longer time for nucleation of the second layer, if W is not very different from W_o. On the other hand, for a high flux the nucleation should be easy both in the first and in the second layer, and one expects 3D growth. A model allowing 3D growth is now under study.

References

1. X.Z.Xu, Ph D Thesis PARIS 6 University, 1993
2. V.Mairet, Ph DThesis PARIS 6 University, 1995

Invited paper at the M2S-HTSC conference :
(Beijing, China, February 28 - March, 1997)
version : 26/02/97 10:07

Transport properties of MBE grown Cuprate Spin Ladders

M. Laguës[a], J.Y.Laval[b] , C.F.Beuran[a], C. Deville Cavellin[a], B.Eustache[c], J.B.Moussy[c], C.Partiot[a] and X.Z.Xu[a]

[a] *Laboratoire Surfaces et Supraconducteurs - Université Paris 12 - CNRS UPR5,*
[b] *Laboratoire de Physique des Solides - CNRS UPR5,*
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles - 10 rue Vauquelin, 75005, Paris, France
[c] *Wintici SA - 17 rue Jean Moulin, 94300 Vincennes, France*

Thin films belonging to the family of Spin Ladders $(Sr,Ca)_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ are grown by MBE. The deposition is performed under atomic oxygen using real time control by the RHEED intensity. The structural parameters measured by four-circle X-ray diffraction agree with the values observed for cuprate Spin Ladders in bulk compounds from various laboratories. HRTEM images shows the double Cu rows within the CuO planes which are characteristic of ladder structures. The room temperature resistivity ranges from 1 mΩ.cm for $Ca_2Cu_4O_6$ to 1 Ω.cm for $Sr_2Cu_4O_6$. Doping with BiO planes was tested. A superconducting transition at 40K was observed in a BiSrCaCuO compound with a composition compatible with two-leg ladders.

1. INTRODUCTION

Cuprate Spin Ladders were first synthesized under high pressure by Hiroi and Takano.[1] They describe electrical and magnetic properties of the two first members $Sr_2Cu_4O_6$ and $Sr_4Cu_6O_{10}$, of the $Sr_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ homologous series. Figure 1 compares their unit cell with the structure of the Infinite Layer Compounds[2] (ILC). These compounds are referred as *Spin Ladders* because the CuO_4 tetragonal units are distributed along stripes looking like ladders. The quasi one-dimensionnal magnetic properties of these compounds[3,4] are interesting. It was suggested by Rice[5] that they could lead to superconductivity with high critical temperatures. It was reported[6] that the ladder compound $(La,Sr)CuO_{2.5}$ shows no superconductivity. A related phase, $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, is suggested to be the intergrowth of the Spin Ladder unit cell $Sr_2Cu_4O_6$ (figure 1) with a $Sr_7Cu_{10}O_{20}$ block containing CuO_2 chains[7,8]. One may also notice the relation between this phase and the superconducting behavior observed but not well described in some Infinite Layer Compounds : the $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase shows up often as a secondary phase when superconductivity is observed in ILC, both in the case of n-type[9] and p-type doping[10,11].
A recent report describes the superconductivity under high pressure for a $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ compound[12] with a Tc of 12K. All these ladder compounds are bulk materials prepared under very high pressure.

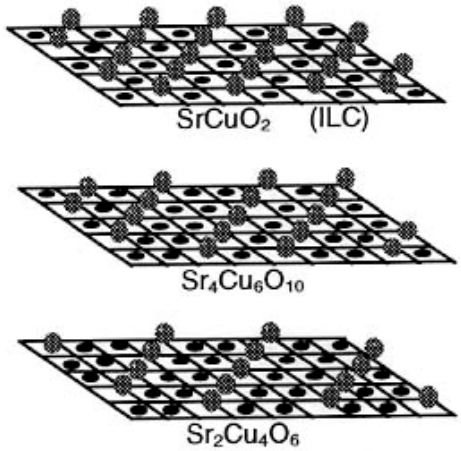


Fig. 1 Structure of the unit cell for the first two members (h=3 and h=5) of the Spin Ladder family $Sr_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ compared to the ILC structure.

The compounds presented here are thin films prepared by atomic engineering. Depending on the composition we observe low resistivities and metallic behavior -but no superconducting properties as yet- on thin films belonging to the family $(Sr,Ca)_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$. Their room temperature resistivity ranges from 1 mΩ.cm for $Ca_2Cu_4O_6$ to

1 Ω.cm for $Sr_2Cu_4O_6$. A BiSrCaCuO compound with a composition [4,4,3,10] compatible with a two-leg Spin Ladder shows superconducting properties.

2. EXPERIMENTAL

Films with a typical thickness of 30 nm were grown by the Sequentially Imposed Layer Epitaxy (SILE). Using such SILE deposition with our conditions, we find that the growth of compounds belonging to the system (Sr,Ca,Cu,O) is more stable for Spin Ladder structures than for infinite layer compounds[13-15] . The deposition chamber is a Riber Eva32 equipped with an atomic oxygen plasma source. The substrate were MgO or $SrTiO_3$ (100). During the deposition the local pressure near the sample is kept to 10^{-4} Torr of atomic oxygen. The substrate temperature is in the range 500 to 600°C for SrCaCuO compounds, and 700 to 800°C for BiSrCaCuO. Bismuth, strontium and calcium are deposited from Knudsen cells. Copper is evaporated by an electron gun. The surface structure of the film is monitored in real time using the diffraction pattern of a 35 keV electron beam. The oscillations of the Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) intensity are used to stop the deposition of each atomic layer when an extremum is reached. As the sticking coefficients of the different species change during the deposition of typically the first 5 nm,[16] the deposition sequence is adjusted in real time for these first few atomic layers. A deposition sequence controlled by computer is then used to complete the film thickness up to around 30nm. Rutherford Backscattering allows *absolute* measurements of the average amount of each element (except for the oxygen) deposited during one layering sequence. The oxygen content used in the following compositions, i.e. $Ca_2Cu_4O_6$, is a formal value without quantitative meaning.

3. STRUCTURE

Figure 2 shows a typical High Resolution Trnasmission Electron Microscopy (HRTEM) picture observed in $Sr_2Cu_4O_6$ films grown on $SrTiO_3$. The double Cu row observed here in the Cu_2O_3 planes is characteristic of the two-leg cuprate ladders. A

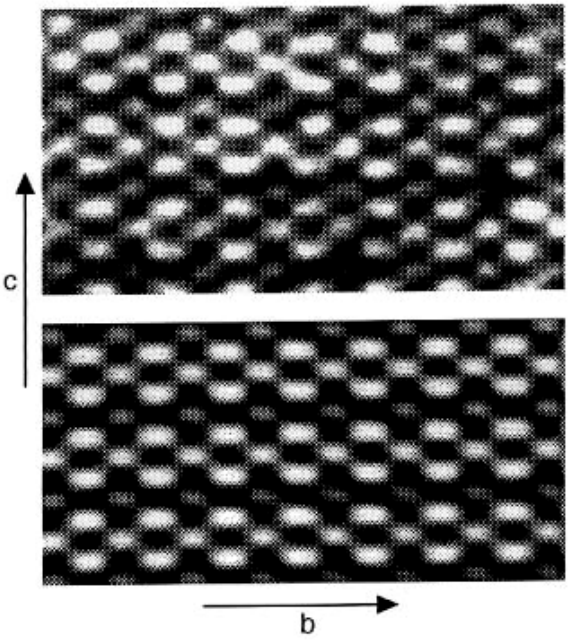


Fig 2 HRTEM picture of $Sr_2Cu_4O_6$ showing the double copper rows. Upper: raw image, lower : after Wiener filtering.

detailed study of the structure shows a c-axis cell parameter corresponding to four Cu_2O_3 planes [17]. This corresponds to the 13.43 Å measured by X-ray diffraction for the *(00l)* lattice parameter. In this structure, the copper-copper distance is modulated from one Cu_2O_3 plane to the following between 3.25 3.45Å . The measurement of the in-plane structure on a four-circle diffractometer[18] shows the expected lattice parameters for a two leg ladder, a = 3.95 Å and b=11.57 Å . The same structural study is under progress for $Ca_2Cu_4O_6$ films on MgO, in which a = 3.90 Å and b=11.40 Å, and c = 12.40 Å.

Copper rich unconventional BiSrCaCuO compounds were sequentially deposed including BiO reservoir block layers. One can use a general ladder scheme to describe their composition : it is assumed that the copper layers exhibit a $Ca_{1-1/h}Cu_{1+1/h}O_2$ composition where 1/h equals zero for conventional compounds. Compared to the conventional $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ we expect to observe a general composition :

$$[Bi_2Sr_2Ca_{n-1}]_{1-1/h}[Cu_n]_{1+1/h}O_y \qquad [1]$$

We assume here that the reservoir block-layer builds itself by epitaxy onto the copper-oxide

ladders planes, with a reduced surface density as do the Ca layers. The sample for which electric and magnetic properties are described in the following exhibits an *absolute* composition for each cell of $Bi_{1.3}Sr_{1.4}Ca_{0.9}Cu_{3.3}O_y$ in units of 0.675 atoms/cm². (In these units the cuprate plane composition is simply CuO_2). Such a copper rich composition without presence of copper oxide phases in the X-ray pattern, corresponds precisely to the composition of a two-leg ladder structure (h=3) with an intergrowth having equal parts of n=2 and n=3. The composition of such a sample according to [1] should $Bi_{1.3}Sr_{1.3}CaCu_{3.3}O_y$, $Bi_4Sr_4Ca_3Cu_{10}O_y$ for three cells . HRTEM observations are presently in progress in order to verify the presence of ladders in these compounds.

TRANSPORT and MAGNETIC PROPERTIES

Figure 3 shows the temperature dependence of the resistivity for $Sr_2Cu_4O_6$ grown on $SrTiO_3$ and

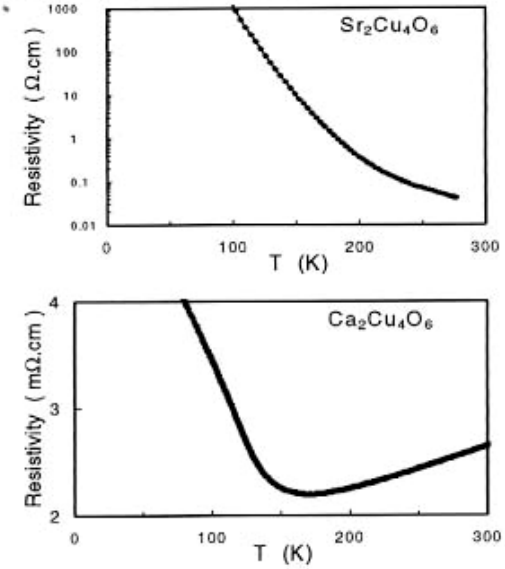


Fig 3 Resistivity of $Sr_2Cu_4O_6$ and $Ca_2Cu_4O_6$ films grown on MgO

$Ca_2Cu_4O_6$ grown on MgO. The Sr two-leg ladder sample shows an insulating behavior with an activation energy of about 160 meV for T>130 K. For T>150K a metallic behavior is observed for Ca ladders without any special doping process. Figure 4 presents the temperature dependence of the resisitivity for the unconventional Bi [4,4,3,10] sample. Figure 5 presents the susceptibility of this last sample for which a zero resistance is observed at 40K. These properties were already presented elsewhere.[19] The diamagnetic onset corresponds well with the resistive transition, as shown in figure 5.

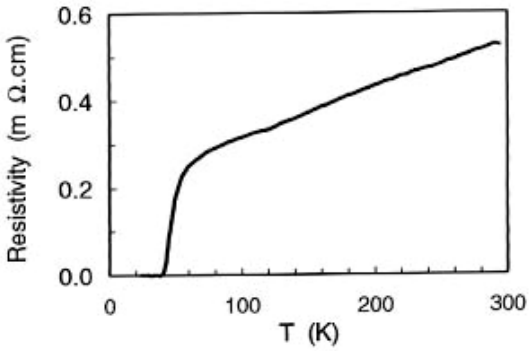


Fig 4 Resistivity of the Bi [4,4,3,10] sample

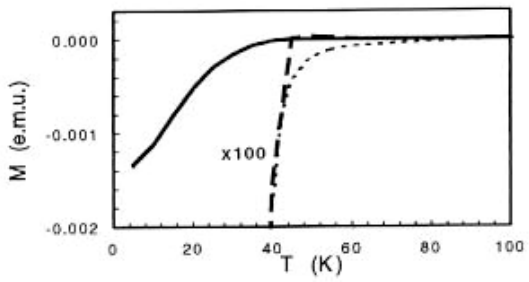


Fig 5 Zero Field Cooling magnetisation of the Bi [4,4,3,10] sample mesured under 50 Oe (contiuous line), zoom x100 (dashed line) , versus the log of the resistivity (dotted line)

4. DISCUSSION

A detailed HRTEM structural study was performed for $Sr_2Cu_4O_6$ grown on $SrTiO_3$. The in plane parameters a and b agree with those of bulk compounds[1] but the c-axis parameter of our films corresponds to four Cu_2O_3 planes. This compound is thus different from the bulk compound which shows c=3.40 Å. HRTEM structural study is currently under progress for $Ca_2Cu_4O_6$ and the unconventional Bi compounds. Polarized X-ray

Absorption Fluorescence studies were also performed and measurements of the Cu L3-edge lead to an average Cu valence of 2.15 for the unconventional Bi compounds and 2.26 for $Sr_2Cu_4O_6$. This high oxidation level, corresponding to a composition $Sr_2Cu_4O_{6.5}$, could explain the difference of the c-axis structure between this compound and the bulk $Sr_2Cu_4O_6$ Spin Ladder[20] : the film shows c = 11.40Å leading to an average distance of 3.35Å between the Cu_2O_3 planes, while in the bulk compound this distance is 3.43Å.

5. CONCLUSION

Thin films belonging to the family of Spin Ladders $(Sr,Ca)_{h-1}Cu_{h+1}O_{2h}$ are grown by MBE. In plane lattice parameters measured by X-ray diffraction and HRTEM are in agreement with the values observed for cuprate Spin Ladders in bulk compounds. The room temperature resistivity ranges from 1 mΩ.cm for $Ca_2Cu_4O_6$ -showing a metallic behavior above 150K- to 1 Ω.cm for $Sr_2Cu_4O_6$. A superconducting transition at 40K was observed in an unconventional BiSrCaCuO compound whose composition could correspond to a two-leg spin ladder. The presence of ladders in this sample has to be verified, for instance by HRTEM.

Acknowledgments
SQUID measurements were performed by N.Bontemps at ENS (Paris). Cu-edge XAS in collaboration with F.Studer, and four-circle diffraction in collaboration with J.P.Lauriat were performed at LURE (Orsay). RBS measurements were performed in Université Paris 7 with the support of the GRD86 of CNRS. This work was financially supported by Soffinova, Anvar, Conseil Régional d'Ile de France and CRITT Chimie Ile de France .

6. REFERENCES

1. .Z.Hiroi, and M.Takano, *Physica C* **235-240** (1994) 29
2. T.Tatsuki, S.Adachi, M.Itoh, T.Tamura, X.J.Wu, C.Q.Jin, H.Yamauchi, N.Koshizuka and S.Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L615
3. M.Azuma, Z.Hiroi, M.Takano, K.Ishida and Y.Kitaoka, *Phys.Rev.Lett.* **73** (1994) 3463
4. T.M.Rice, *Europhys. Lett.* **23** (1993) 445
5. Z.Hiroi and M.Takano, Nature 377 (1995) 41
6. M.Laguës, C.F.Beuran, C.Coussot, C.Deville Cavellin, B.Eustache, C.Hatterer, P.Laffez, V.Mairet, X.M. Xie and X.Z.Xu *Coherence in superconductors* p70 Ed. G.Deutscher & A. Revcoleschi (World Scientific 1996)
7. N.Sugii , M.Ichikawa, K.Kubo, M.Ichikawa, K.Yamamoto, H.Yamauchi and S.Tanaka, *Physica C* **196** (1992) 129
8. X.Zhou , J.W.Li, F.Wu, J.Q.Li, B.Yin, S.L.Jia, Y.S.Yao and Z.X.Zhao, *Physica C.* **223** (1994) 30
9. C.Prouteau , P.Strobel, J.J.Capponi, C.Chaillout and J.L.Tholence, Physica C 228 (1994) 63
10. Mc Carron, M.A Subramanian, J.C.Calabrese and R.L.Harlow, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 1355
11. H. Shaked, Y.Shimakawa, B.A. Hunter, R.L.Hitterman, J.D. Jorgensen, P.D.Han and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 11784
12. M.Uehara, T.Nagata, J.Akimitsu, H.Takahashi, N.Mori, K.*Kinoshita* *J.Phys.Soc Jpn* **65** (1996) 2764
13. V. Mairet PhD thesis Univ. Paris VI P. & M.Curie (21 december 1995)
14. C.Hatterer PhD thesis Univ. Paris VI P. & M.Curie (11 july 1996)
15. B.Eustache, C.F.Beuran, C.Deville Cavelin, Ch. Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.Z.Xu, P.Germain, M.Laguës *J. of Alloys and compounds* (1997) in press
16. X.Z.Xu, M.Viret, H.Tebbji and M.Laguës *Applied Superconductivity* **1** (1993) 755
17. J.Y.Laval & al. to be published
18. C. Deville Cavellin, B.Eustache, C.J.Hatterer, J.-P. Lauriat, X.Z. Xu, V. Mairet, F. Beuran and M. Laguës (this meeting)
19. M. Laguës, N.Bontemps, C.Partiot, B.Eustache, J.B.Moussy, C.F.Beuran, X.Z.Xu and C. Deville Cavellin MRS meeting (Boston , USA, 1-5 december 1996)
20. Z.Hiroi, M.Azuma,M.Takano and Y.Bando *J.Sol.Stat.Chem.* **95** (1991) 230

ELSEVIER

Physica C 329 (2000) 231–242

PHYSICA C

www.elsevier.nl/locate/physc

Percolation behaviour in intergrowth BiSrCaCuO structures grown by molecular beam epitaxy

J.B. Moussy *, J.Y. Laval, X.Z. Xu, F.C. Beuran, C. Deville Cavellin, M. Laguës

Laboratoire Spectroscopie en Lumière Polarisée CNRS UPR5 – Université Paris 12, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris, 10 rue Vauquelin 75231 Paris, Cedex 05, France

Received 8 September 1999; received in revised form 9 November 1999; accepted 14 November 1999

Abstract

BiSrCaCuO thin films and specially Bi-2212 compounds were grown on (100) $SrTiO_3$ substrates by molecular beam epitaxy (MBE). The growth mechanism was controlled in real time by monitoring the RHEED intensity. The deposition sequence of the elements was also varied in order to induce intergrowth structures at nanometer scale. The resulting high density of stacking faults is in contrast with a very low roughness (in the range of 1 nm as measured by atomic force microscopy), a strong *c*-axis texturation, and a full epitaxy within the *ab*-plane as confirmed by four circle X-ray diffraction. The local structure of the films was examined by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in correlation with the superconducting properties. Both structural and transport properties seem to be deeply affected by the percolation of 2212 domains as their concentration in the film is changed. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Molecular beam epitaxy of BiSrCaCuO thin films; Synthesis of BiSrCaCuO thin films; Structure of BiSrCaCuO thin films; Percolation of BiSrCaCuO thin films

1. Introduction

Various methods have been employed to prepare thin films of the bismuth based high-temperature superconductors: liquid phase epitaxy (LPE) [1], metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) [2–4], DC-magnetron sputtering [5,6], laser ablation (PLD) [7,8] or molecular beam epitaxy (MBE) [9–12]. The preparation of these compounds requires an accurate control of numerous parameters, particularly the cation stoichiometry, the oxidation level and the temperature of the substrate during deposition. Atomic layer by layer deposition is especially attractive for BiSrCaCuO compounds owing to their naturally layered crystal structure. Moreover, this technique enables one to grow a wide variety of artificial multilayer structures. The study of these structures can help in the understanding of specific physical aspects such as the dimensionality [13,14], proximity effect [15] or vortex motion in the anisotropic high-T_c superconductors [16]. In this paper we describe a growth process for BiSrCaCuO thin films on (100) $SrTiO_3$ substrates using MBE. We present here the growth of two main types of films, Bi-2212 phases, and compounds where the same deposition sequence is used with variation of the bismuth deposition time in a wide range. It is observed experimentally that

* Corresponding author.

0921-4534/00/$ - see front matter © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0921-4534(99)00596-1

this last process leads to both intergrowth at the nanoscopic scale, and enrichment of copper and strontium compared to the conventional BiSrCaCuO compounds. The 2D growth was monitored in real time using reflection high-energy electron diffraction (RHEED). X-ray diffraction indicates a strong c-axis orientation and a full epitaxy within the ab-plane. HRTEM micrographs show stacking of atomic layers in excellent agreement with XRD data. The surface morphology was explored by atomic force microscopy (AFM). The preparation technique by molecular beam epitaxy enables the synthesis of thin films presenting both a high level of disorder due to intergrowth at the nanoscopic scale, and an excellent epitaxial crystallisation with a surface roughness in the range of 1 nm. These compounds are excellent candidates for the study of the effect of intergrowth disorder on the electronic properties.

2. Conditions for thin film fabrication

The growth system is made up of an ultra-high vacuum chamber (Riber Eva 32) equipped with three Knudsen effusion cells for the deposition of Bi, Sr and Ca. An electron gun is used for the Cu evaporation. Fig. 1 shows the schematic diagram of this MBE system. All the sources evaporate pure metals. Oxidation is carried out using an atomic oxygen beam supplied by a DC plasma source [17]. The typical background oxygen pressure during the growth is 10^{-4} Torr. The flux of oxygen is kept constant during growth. The evaporation rate of molecular beams of Bi, Sr, Ca and Cu is measured before oxygen introduction by two quartz-crystal thickness monitors located close to the substrate position. During deposition, evaporation rates for Bi, Sr and Ca are controlled by keeping the temperature of each Knudsen cell constant. The molecular flux of Cu is controlled in real time by a feedback process between the quartz thickness monitor and the alimentation source of the gun electron. The substrate $SrTiO_3$ ($10 \times 5 \times 0.5$ mm^3) is stuck on the holder with silver paste. This leads to an excellent temperature uniformity. An MgO substrate ($5 \times 5 \times 0.5$ mm^3) placed close to the $SrTiO_3$ is used to measure the cationic composition. In order to reduce the influence of substrates' roughness on growth process, the substrates are thermally cleaned in situ at about 800°C under oxygen pressure. The substrate temperature T_s, calibrated by an optical pyrometer, is kept constant between 720°C and 730°C. This high substrate temperature is required to grow high qual-

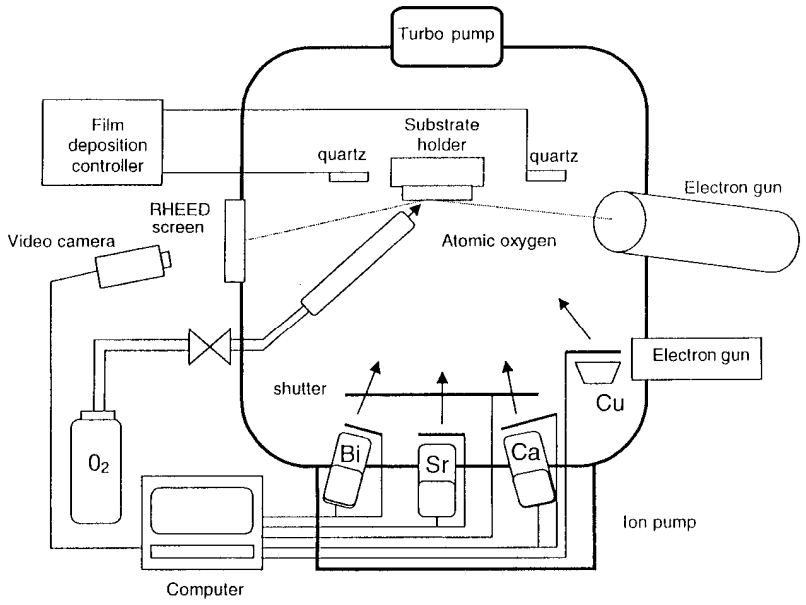


Fig. 1. Schematic diagram of the MBE growth chamber.

ity thin films [18,19] but the three-dimensional nucleation is more frequent when the temperature is increased. During the deposition process, the shutters of the metal sources are sequentially opened and closed. The opening times of the shutters, controlled by a computer, are in principle adjusted to deposit individual monolayers of each element one at a time. Typical opening times are listed in Table 1 together with the typical growth parameters. The Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) facilities at the Groupe de Physique du Solide (Jussieu, Paris) were used to determine the cationic composition.

The growth mechanism and the crystal structure of the surface is controlled in real time by monitoring the RHEED pattern and intensities [20]. This technique provides information in the reciprocal space for the uppermost layers of the film in relation to the growth mechanism. Different steps were identified during the growth as corresponding to various RHEED patterns at successive times [21,22]. The pattern is in continuous evolution during the first deposited layers while a typical pattern cycle is observed during the automatic deposition sequence.

At the beginning of the growth, Sr is deposited on the substrate to complete the terminal SrO plane at the surface [23]. Two or three elementary cells of the 2201 phase are then grown, atomic layer by atomic layer as a buffer layer. This buffer improves considerably the crystallisation of the films [24]. The sequence chosen for the film is then started. For a 2212 film, a $(BiO)_2$ bilayer is deposited at the end of the 2201 buffer. There is generally no three-dimensional spot on the RHEED pattern indicating a flat surface. A pause interval between each deposition step favours the migration of the deposited elements [25]. Various durations have been tried for this interval. The optimised time in our conditions seems to be around 30 s. Following this bilayer, a monolayer of SrO is deposited. Sometimes, diffused spots superimposed on the streaky pattern are observed, indicating growth of three-dimensional domains about 3 nm in size. This pattern is typical of a slight Sr excess. Generally, the RHEED intensity decreases during this step. A monolayer of CuO_2 is then deposited. During deposition of this copper layer, the three-dimensional spots disappear; the surface being apparently flat again. The next layer is obtained by codeposition of Cu and Ca. It is easier to control the two-dimensional growth when the calcium is not deposited alone [26]: codeposition with Cu reduces the accidental growth of the three-dimensional CaO domains. The sequence goes on with the growth of the final layer of the sequence, the second SrO layer. This sequence is repeated typically 20 times leading to a thickness in the range of 30 nm. The growth of the film is usually terminated by the deposition of a BiO passivation layer in order to reduce oxygen evaporation. After the growth, the films are oxidised at the growth temperature during 30 min under the same atomic oxygen pressure. This oxidation is followed by a cooling process where the film is gradually cooled down to 250°C for 20 min under molecular oxygen pressure of 1 Torr, then cooled to 100°C under the atomic oxygen pressure used during the growth, and finally cooled to room temperature under vacuum.

Table 1
Typical deposition conditions

Base pressure	10^{-10} Torr			
Back pressure during growth	10^{-4} Torr $< p < 2.10^{-4}$ Torr			
Cooling processes	Cooling to 250°C for 20 min under molecular oxygen pressure of 1 Torr, then cooling to 100°C under the atomic oxygen pressure used during the growth.			
Substrates	$SrTiO_3$ (100), MgO (100)			
Substrate temperature	720°C $< T_s <$ 730°C			
Sources (typical values)	Bi	Sr	Ca	Cu
Cell temperature (°C)	475	485	550	950
Flux (atom/cm^2/s)	1.4×10^{13}	2.8×10^{13}	5.6×10^{13}	4.5×10^{13}
Opening time for one monolayer (s)	40	25	30	25

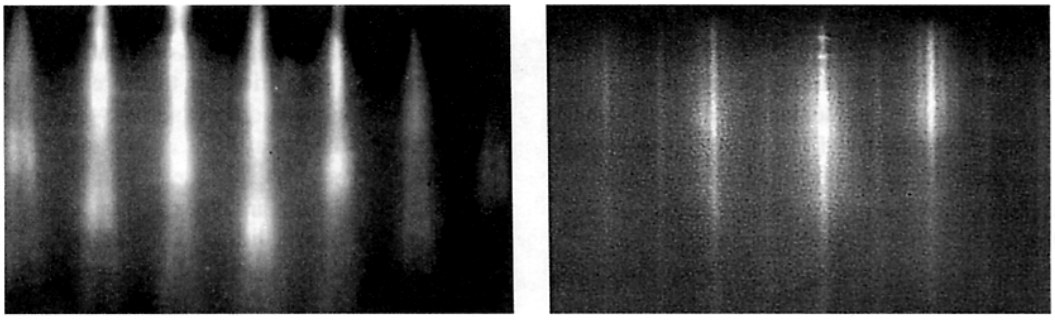


Fig. 2. RHEED patterns observed respectively along substrate $< 100 >$ and $< 110 >$ directions after the growth of a 2212 thin film on a $SrTiO_3$ substrate.

Fig. 2 shows the typical diffraction pattern observed at the final stage of a 2212 film growth. The electron beam was aligned either along the $< 100 >$ (Fig. 2a) or along the $< 110 >$ (Fig. 2b) azimuth of the $SrTiO_3$ (100) substrate. The intense lines in Fig. 2a indicate the *a*- or *b*-axis lattice constant of about 0.54 nm. In Fig. 2b, satellite streaks surrounding the most intense streaks are characteristic of the in-plane incommensurate structure with a wavelength of about 2.5 nm, typical with Bi compounds [22,27].

3. Atomic layer deposition sequences

The BiSrCaCuO films studied in this paper were all prepared under the growth conditions described in Table 1 and by using the sequence scheme described in Section 2. Only the opening times of sources were modulated as discussed further. The ternary diagram (Fig. 3) shows the field of composition, which was investigated.

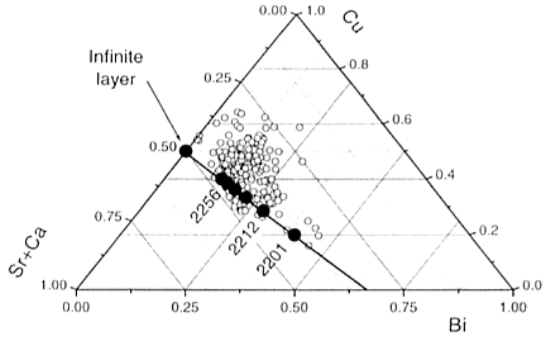


Fig. 3. Composition ternary diagram.

For conventional $22(n-1)n$ films, the sequence used is: $[Bi–Sr–Cu–(Ca/Cu–Cu)_{n-1}–Sr]_m$ in which the deposited ion domain block (Ca/Cu–Cu) is repeated $n-1$ times and where m represents the number of half-unit cells that are grown. During the deposition of the domain block represented by (Ca/Cu–Cu), the Ca and Cu shutters are first simultaneously opened (Ca/Cu) and then the Ca shutter is closed for the deposition of Cu only. The composition of these conventional $22(n-1)n$ phases lies in the ternary diagram along the line linking the Bi-2201 phase to the infinite layer $CaCuO_2$ [28].

Another way of preparing $22(n-1)n$ compounds was also studied leading to a high level of intergrowth at the nanoscopic scale. Instead of increasing the Ca/Cu deposition time in order to increase n, the deposition time of Bi was reduced to grow this type of intergrowth nanostructures. As an experimental observation, the composition of the films obtained by this process is roughly located in a triangle on the copper-rich side of the conventional line (Fig. 3); the control of the two-dimensional growth by RHEED leads, on the average, to compounds with an excess of copper. Their growth conditions and main characteristics are described in Table 2.

4. Bi-2201, Bi-2212 structural and transport properties

Various ''low n'' compounds were prepared including 2201 and 2212 phases. Diffraction spectra with Bragg–Brentano's geometry, recorded with the

Table 2
Typical growth conditions and properties of BiSrCaCuO films grown with the $2x212$ deposition sequence (see paragraph 4)

Film	Bi	Sr[a]	Ca[a]	Cu[a]	Thickness (nm)[b]	$< n >$[c]	$T_{c\ onset}$ (K)	$T_{c\ offset}$ (K)	ρ (300 K) (mΩ cm)	Phases present (from X-ray diffraction)
A	2	2	1.4	2.6	31	2.5	92	75	0.65	**2212** + 2223
B	2	4.7	2.2	1.9	56	3.8	92	70	1.1	2212 + **2223** + 2234
C	2	1.7	1.7	3.4	68	2.9	80	63	0.45	**2223** + 2245
D	2	2.8	1.7	5.4	51	4.5	95	68	2.3	2212 + **2223**
E	2	3.2	1.7	5	24	4.5	80	10	3.0	intergrowth
F	2	2.4	2.1	6.8	23	5.2	80	–	2.7	intergrowth
G	2	2.2	5.8	8.5	25	7.8	45	–	2.8	intergrowth

[a]Chemical composition normalised to Bi = 2 as measured on the neighbouring MgO substrate for Sr, Ca and Cu.
[b]Thickness of the film estimated from the composition as measured by RBS.
[c]Average number of CuO_2 planes per half-cell domain (see paragraph 4).

Cu K_α radiation, are plotted in Fig. 4 for these phases. The XRD pattern exhibits only (0 0 *l*) peaks indicating a strong *c*-axis texturation of the film. The observation by AFM shows that the surface is atomically flat with a typical roughness in the scale of 1 nm. Due to an intrinsic instability of the growth process, a departure from standard stoichiometry was frequently observed but without sensible modification of the crystal structure. In the case of important fluctuations of beam fluxes during the deposition, intergrowth could be observed. The intergrowth structures consist of a random stacking along *c*-axis of various $22(n-1)n$ domains. In this case, the Bragg peaks of the XRD patterns are broadened and shifted from the theoretical positions [29] (see paragraph 4). The cross-section HRTEM micrographs allow us to determine the distribution of the sizes of the domains in the *ab*-plane and of the number *n* of CuO_2 planes in the *c* direction in the domains.

Transport measurements as a function of temperature were carried out by a standard four-probe method using silver paste contacts and an input DC current of 10 μA. In addition to these transport properties, AC susceptibility measurements have also been performed using a two-coil mutual-inductance technique. Aside from 2201 films, which are generally

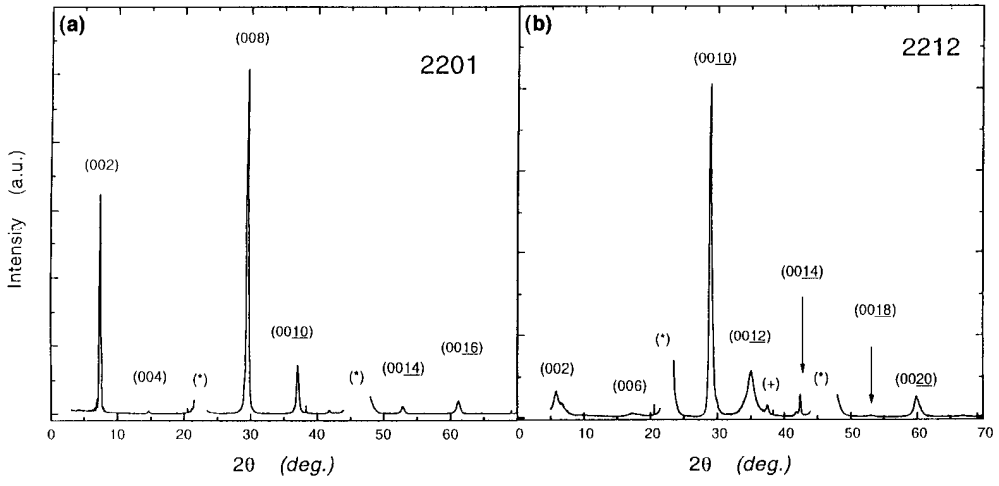


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams in Bragg–Brentano's geometry for BiSrCaCuO films on $SrTiO_3$ substrate using Cu K_α radiations. (a) phase 2201, (b) phase 2212. (+) indicates a parasite phase.

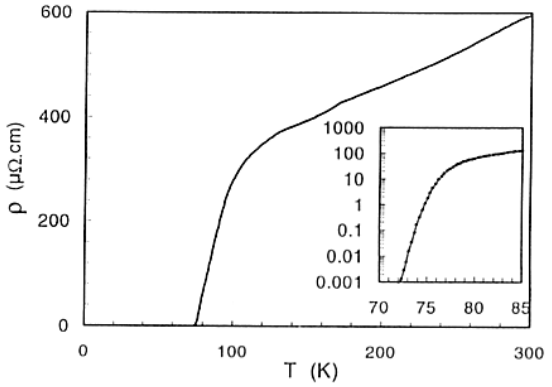


Fig. 5. Resistive transition for a 2212 film. Inset: zoom in log scale.

semiconducting, all these compounds show a superconducting transition. The transitions exhibit a lower T_c and a broader width (15 K $< \Delta T <$ 30 K) than in bulk materials. Bi-2212 films often contain defects and show resistive transitions with $T_{c\ onset}$ of 90 K and $T_{c\ offset}$ in the range of 60 K. Fig. 5 presents one of the best results obtained for the 2212 film A (Table 2) with a $T_{c\ offset}$ of 75 K. This film contains a small percentage of 2223. For 2223 and 2234 films, a typical $T_{c\ offset}$ of 60 K is also usually observed. Similar results have been obtained for films grown by MBE by other groups: Nakao et al. [30] report a $T_{c\ offset}$ of 60 K for a 2212, a $T_{c\ offset}$ of 70 K for a 2223, and a $T_{c\ offset}$ of 65 K for a 2234. Ota et al. [24] report a $T_{c\ offset}$ of 69 K for a 2212 of about 22 nm thick. Only Bozovic et al. [10] have obtained $T_{c\ offset}$ reaching 80 K for 2212, and $T_{c\ offset}$ of 86 K for 2223 films about 50 nm thick grown under ozone pressure [31]. Other thin film fabrication techniques like DC-sputtering [5] or metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) [4] allow one to obtain sharper superconducting transitions. However, films exhibit a much higher roughness making them useless for conventional electronics devices.

5. Growth mechanism of intergrowth nanostructures by reduction of the bismuth deposition time

The same 2212 sequence was modified in a $2\,x212$ sequence by a deep reduction x down to 0.25 of the amount of Bi deposited per sequence. Despite the consequent reduction of the bismuth overall concentration, HRTEM micrographs show that the bismuth atoms are still mainly organised in $(BiO)_2$ bilayers like in conventional $22(n-1)n$ compounds. However, the frequency of intergrowth stacking faults is high in the present films. The atomic concentrations [Bi], [Sr], [Ca] and [Cu] in the films are obtained by RBS measurements after correction for the buffer layer. An average number $< n >$ of CuO_2 planes deposited per sequence is used to classify the compounds: $< n > = ([Sr] + [Ca] + [Cu])/[Bi] - 1/2$ which is equal to n in the case of a single phase $22(n-1)n$ compound. Theoretically, $< n >$ should equal $(5/2\,x)$-$(1/2)$ for a $2\,x212$ sequence. In practice, the deposition times are modulated as a function of the RHEED observations in order to stabilise the two-dimensional growth. Fig. 6 shows the dependence of the cationic concentration versus [Bi] (and the corresponding $< n >$ value as shown on the upper scale). The concentration [Bi] is normalised to 2212 [Bi], while the cationic concentrations are normalised to the corresponding value in a single phase $22(< n > -1) < n >$ compound. The expected concentrations when using the $2\,x212$ sequence are plotted for comparison on the graphs (heavy lines on

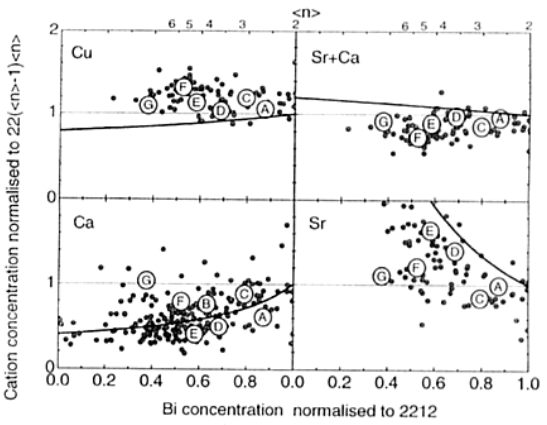


Fig. 6. Composition of the films grown by the $2\,x212$ sequence (see text) with respect to the Bi concentration normalised to its value in a 2212 compound. The average $< n >$ value is on the upper scale. [Sr], [Ca] and [Cu] concentrations are normalised to their value in the stoichiometric $22(< n > -1) < n >$ corresponding compound. The expected concentrations when using the $2\,x212$ sequence are plotted (heavy lines) on the graphs for comparison.

Fig. 6). For concentration [Cu], and thus for the sum of [Sr] and [Ca], these expected concentrations when the $2x212$ sequence is used, keep close to the nominal $22(n-1)n$ concentrations when the bismuth content is decreased. This is not true for strontium and for calcium. Strontium is systematically expected in excess and calcium in deficit compared to the nominal $22(n-1)n$ concentration. The studied films follow this tendency as expected from the $2x212$ sequence. However the observed dispersion of concentrations [Sr] and [Ca] is wide, typically within a factor of two for $< n > = 5$. This is mainly due to the strong tendency for the strontium to substitute on the calcium site. Furthermore, the sticking coefficients of Sr and Ca depend strongly on the surface composition of the film. This induces an

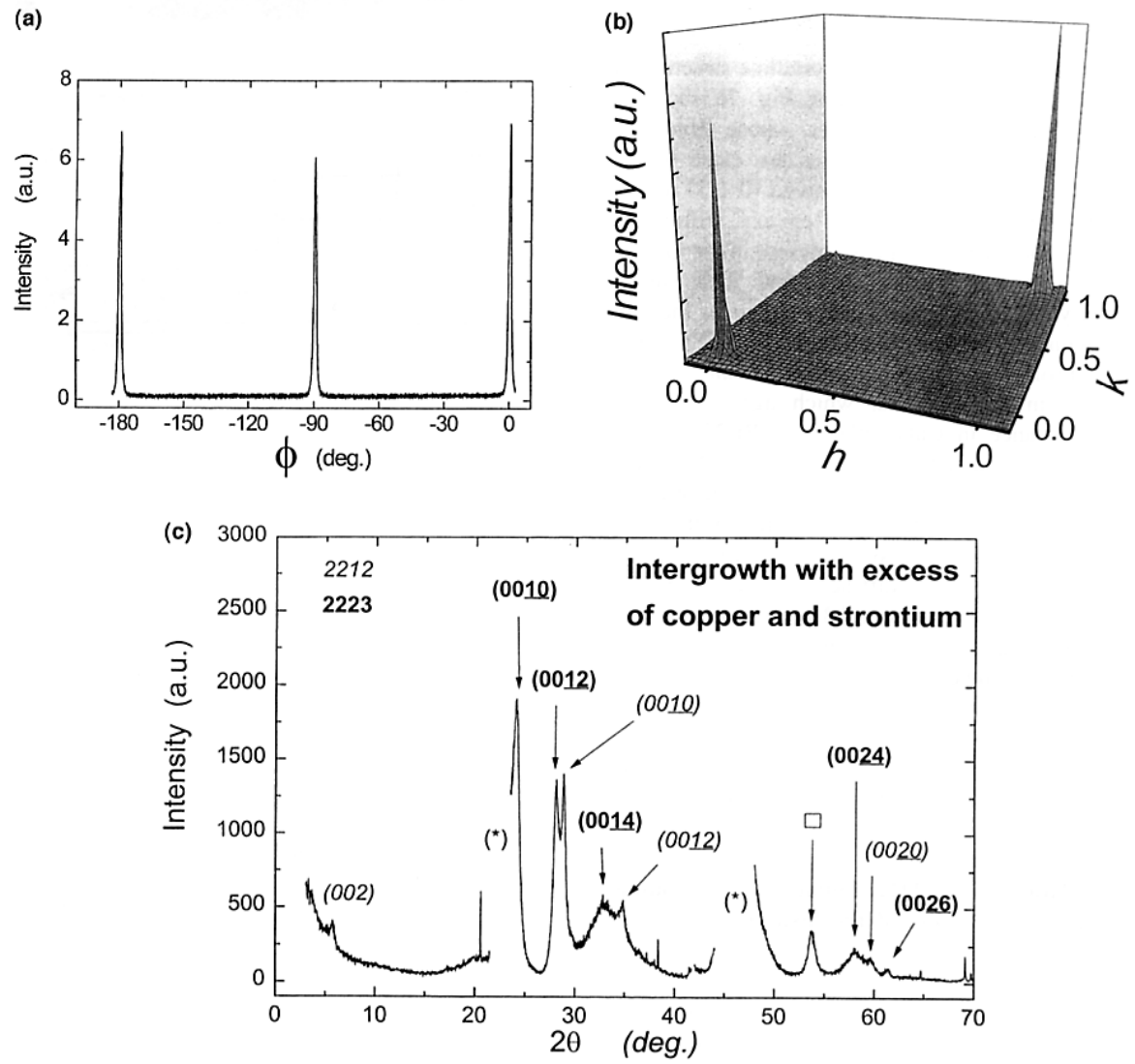


Fig. 7. (a) Azimuth scan of the (0 1 5) reflection for a film rich in copper ($< n > \approx 5$). (b) Diffraction scan in the ($h\ k\ l$ = cte) plane for l corresponding to the index 10 of the 2212 compound when the value of $< n >$ is around 5, (c) Typical (0 0 l) diffraction pattern observed when the value of $< n >$ is around 5. Italic: Bi-2212 phase, bold: Bi-2223 phase, □: $SrCuO_2$ infinite layer.

intrinsic instability of the growth mechanism leading to large fluctuations in the average composition. On the other hand, an unexpected [Cu] excess is observed (respectively an [Sr] + [Ca] deficit) typically up to one half of the standard copper content.

The samples A to G located in this graph were chosen to be representative of various $< n >$ values. Detailed structural studies were performed with synchrotron beam on a four-circle diffractometer at LURE (line DW22, Orsay). In particular ϕ-scans (ϕ being the azimuth in plane rotation angle) and Q-scans (plane cut of the reciprocal space) were realised in order to describe the crystalline structure of these films within the *ab*-plane. Fig. 7a shows a ϕ-scan for a film rich in copper, whose structural, chemical and transport properties are close to the film F, oriented to make an observed (0 1 5) reflection. The film exhibits a full epitaxy within the *ab*-plane. The diffraction peaks present in the Q-scan as shown in Fig. 7b are sharp and their square symmetry indicates again a full epitaxy in the *ab*-plane with the same orientation as for $22(n-1)n$ phases. From these measurements, the values $a = b = 0.387$ nm are deduced, which agree with the Cu–Cu distance in CuO_2 planes in Bi-2212 compounds [32]. Polarised X-ray absorption (XAS) measurements at Cu K edge are in progress in order to describe the local structure and specifically the local environment of the excess copper atoms. Fig. 7c shows the typical (0 0 *l*) diffraction pattern, which is observed when concentration [Bi] is reduced to half the value in a 2212 compound. The main peaks observed here can be ascribed to Bi-2212 and Bi-2223 with partial substitution of calcium by strontium. Only the peak marked by an arrow cannot be described by $22(n-1)n$ intergrowth. This reflection could be assigned to $SrCuO_2$ infinite layer.

6. Percolation of the 2212 domains in compounds prepared by reduction of the bismuth deposition time

The HRTEM picture presented in Fig. 8a, which is mapped in Fig. 8b, illustrates what is observed when concentration [Bi] is reduced to half the value corresponding to a 2212 compound. Fig. 8c shows a histogram for the volume distribution of the various

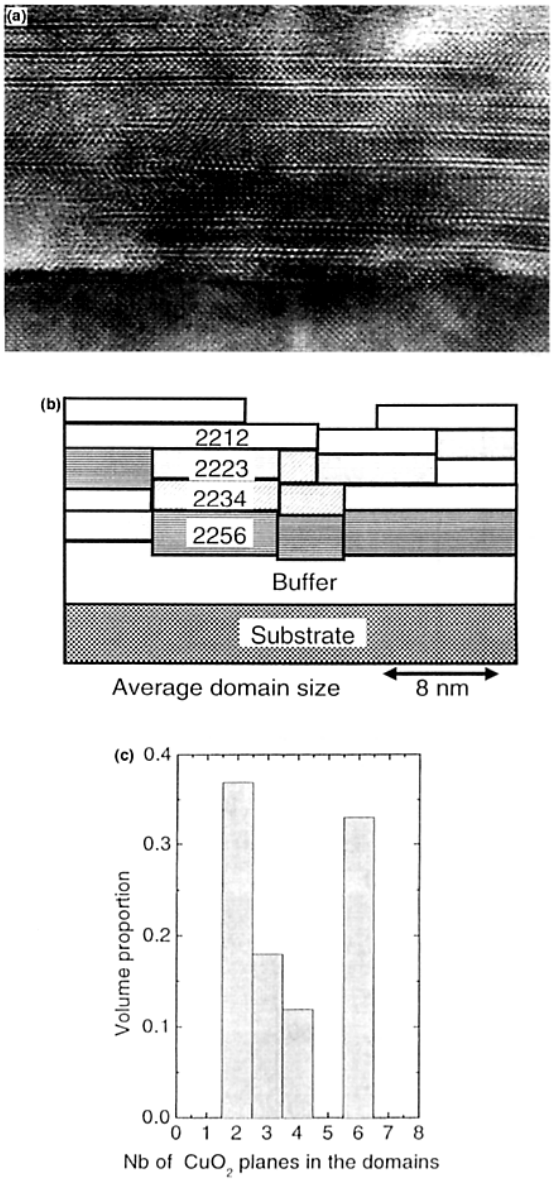


Fig. 8. (a) Structure image (HRTEM, 200 kV) in cross-section of a BiSrCaCuO film grown on $SrTiO_3$, where the Bi concentration is reduced by a factor of 0.47 with respect to a 2212 compound. (b) Map of the intergrowth structure in (a). The label $22(n-1)n$ marked locally, refers to the number n of CuO_2 planes in the corresponding domain. The average domain size is 8 nm. (c) Corresponding volume distribution of the various $22(n-1)n$ domains.

$22(n-1)n$ domains. The average diameter of the domains in the *ab*-plane is 8 nm. The fact that this

distribution is not smooth versus n with two sharp peaks for $n = 2$ and $n = 6$ is related to the growth process. The thickness of a 2256 domain is around 2.8 nm, close to double of the 2212 domain block thickness (1.54 nm). This suggests that the growth mechanism of these structures is controlled by the sequential nucleation of the discontinuous $(BiO)_2$ bilayers each time that the Bi shutter is opened. In the case presented in Fig. 8, the $(BiO)_2$ coverage $[Bi]/[Bi_{2212}]$ is 0.47. This value is slightly close to, but below, the two-dimensional percolation threshold, thus leading to disconnected $(BiO)_2$ islands. Fig. 9 shows a schematic view of such a structure with a sequential nucleation of the bilayer $(BiO)_2$. The cross-section in the c direction shows domains of various thickness depending on the coincidence or non-coincidence of $(BiO)_2$ islands in neighbouring layers. The 2212 domains are present when $(BiO)_2$ is nucleated on the same region of the film for two successive sequences. If one bilayer over two is missing, then 2256 or 2267 domains are formed, and so on. The histogram of Fig. 8c corresponds roughly to what is expected in the case of a random nucleation of the $(BiO)_2$ islands at each Bi deposition. This percolative nanostructure is confirmed both by diffraction measurements and by transport measurements.

The intensity of the major Bragg peak of Bi-2212 (0 0 $\underline{10}$) plotted versus the normalised concentration of bismuth is shown in Fig. 10 . The maximum

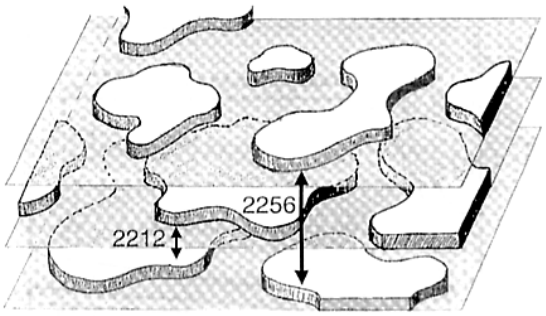


Fig. 9. Schematic view of the expected structure induced by the cyclic nucleation of the uncompleted bilayer $(BiO)_2$. A cross-section in the c direction shows domains of various thickness depending on the coincidence or non-coincidence of $(BiO)_2$ islands in neighbouring layers. The 2212 domains are present when $(BiO)_2$ is nucleated at the same point for two successive sequences. If one bilayer over two is missing, 2256 or 2267 domains are formed.

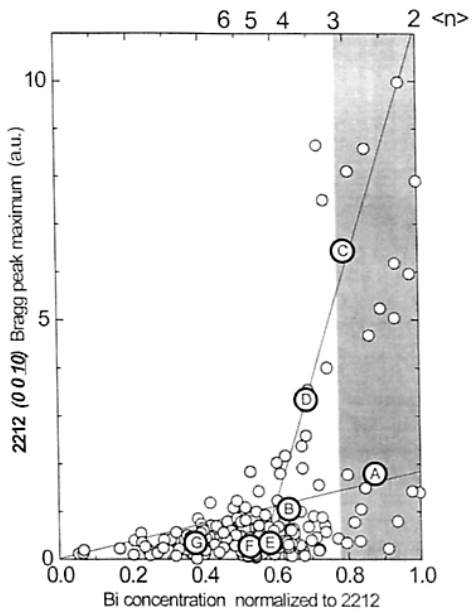


Fig. 10. Intensity of the Bragg peak of Bi-2212 (0 0 10) plotted versus the normalised concentration of bismuth. The average $< n >$ value is on the upper scale. The two straight lines are guides for the eye.

intensity follows what is expected for the structure sketched on Fig. 9 when the $(BiO)_2$ coverage is increased. As soon as the percolation threshold is reached (around 0.5 for two-dimensional, which corresponds to $< n > = 4.5$) large coherent domains appear, which produce a higher diffraction intensity. It is assumed that the crystalline coherence of the 2212 domains is mainly due to the two-dimensional percolation of the $(BiO)_2$ bilayers. One may wonder why diffraction intensities are so dispersed when the Bi concentration is high. Samples A and C for instance give diffraction intensities in a factor of four while their Bi concentrations are very close to each other. Their composition is close to 2212 and thus both diffraction intensities should be large. To relate this to the detail of the deposition sequence, Fig. 11 shows the diffraction intensity for the samples with an $< n >$ value between 2 and 3 (grey area on Fig. 10). Their normalised Bi concentration is in the narrow range of 0.9 ± 0.1 but they were grown with different Bi amounts deposited at each sequence. In Fig. 11, the same 2212 Bragg peak intensity is plotted versus the average number of $(BiO)_2$ planes

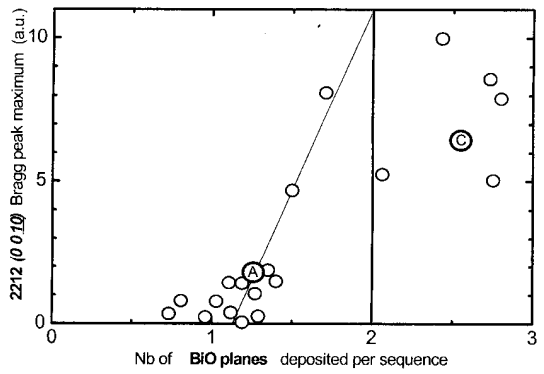


Fig. 11. Intensity of the Bragg peak of Bi-2212 (0 0 10) for samples with an $< n >$ value between 2 and 3 (grey area on Fig. 10) versus the average number of $(BiO)_2$ planes $2x$ which is deposited at each sequence. The line is a guide for the eye.

$2x$ which is deposited at each sequence. This plot shows clearly the role of the average number of Bi planes deposited at each sequence although the final Bi concentration is the same. The growth mechanism provides an explanation for the deep structural difference between samples like A and C. For sample A, the average number of Bi planes deposited at each sequence is below or close to the percolation threshold, while for samples like C this number is larger than the threshold. In the latter case, the samples show a more coherent structure though with the same overall composition as the former.

The transport properties of samples described in Table 2 are summarised in Fig. 12. The number that follows the name of the sample (e.g., A 2.5) is the corresponding value of $< n >$. Samples A to D with a Bi concentration larger than the two-dimensional percolation threshold (in principle close to $< n > = 4.5$) show a transition with an offset T_c of 63 K to 75 K. This is slightly better than when a sequence $2x212$ with a small value of x is used (samples A and B). For samples E to G, the behaviour is strikingly different with a transition starting at around 60 K (or less) but without offset. In addition, some of these samples show a number of anomalous transport properties [33]. It should be noted that in this case the transport properties match an intermediate two-dimensional to three-dimensional percolation model of the 2212 domains. Effectively, the film thickness is large compared to the half period of the unit cell (1.54 nm) and very small compared to the spacing between voltage measurements contacts (1 mm). The transport properties of samples E to G should be dominated by the domains, which percolate for low Bi concentration. According to the model structure (sketch given in Fig. 9) resulting from the random $(BiO)_2$ nucleation, these domains should theoretically correspond to regions with n ranging from $n \geq 6$ to the case of the infinite layer. However, it should be noted that the resistivity of the films at room temperature is at least lower by an order of magnitude than the resistivity of infinite layer compounds [28]. The domains described here display two specific characteristics: substitutions and finite size. It is not clear why substitutions, which are quite different for samples E to G (Fig. 6), should lead to the same resistivity in those compounds for which the values of $< n >$ are different. Another interesting feature of these resistive characteristics is the constant value of the resistivity for $T > 60$ K, which also does not depend strongly on the content of bismuth. The order of magnitude of the resistivity (3 mΩ cm), and this independence versus temperature, is expected in the dirty limit (very short mean free path) for a metal that contents a carrier density in the range of 10^{21} cm^{-3}. The finite size of the domains creates new geometrical conditions, which could affect strongly the individual doping of each one of the n CuO_2 planes in the $22(n-1)n$ domains compared to the corresponding single phases [34].

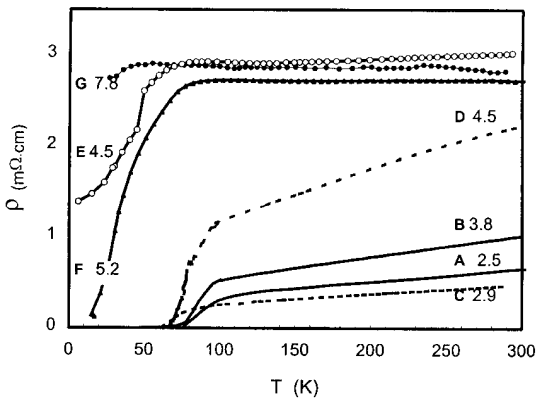


Fig. 12. Temperature dependence of the resistivity for samples A to G (see Table 2 and text for details). The number that follows the name of the sample (e.g., A 2.5) is the corresponding value of $< n >$.

7. Conclusion

We have confirmed that molecular beam epitaxy allows to grow BiSrCaCuO 2212 films exhibiting excellent structural properties. Moreover, this is the only technique leading to the atomic level flatness required for building electronic devices. Optimising the transport in Bi-2212 films was not our goal: the present results show a wide resistive transition probably related to the well-known tendency for cation substitutions in these compounds [35]. The BiSrCaCuO deposition by sputtering and MOCVD are less affected by these substitutions due to the use of higher temperatures and activated species. However, it has been shown that the transport properties of Bi-2212 films grown by MBE can be improved [10]; this deposition technique being the best route toward superconducting devices based on Bi compounds [16].

The modification of the 2212 sequence by deep reduction of the bismuth deposition time leads to intergrowth nanostructures. As a main feature, these structures appear to be governed by the sequential nucleation of $(BiO)_2$ bilayers: when the Bi amount, which is deposited at each sequence, is smaller than the half of a full bilayer, then the nucleated $(BiO)_2$ aggregates do not percolate for transport properties and thus their structure is not coherent. We have shown that this percolation transition affects strongly both the structural and the transport properties. For Bi concentrations higher than the percolation threshold, the transport properties are dominated by the 2212 regions of the film. For Bi concentrations lower than this threshold, it seems that the transport properties could be dominated by domains where n is large. These domains could be doped in a different way than the corresponding single phases owing to their finite size.

Acknowledgements

We would like to acknowledge E. Elkaïm and J.P. Lauriat (LURE, Orsay) for X-ray diffraction measurements in four-circle geometry and A. Dubon (ESPCI, Paris) for his friendly help in HRTEM work. We are also grateful to C. Cohen and all the team of the CNRS-URA 17 for useful discussions in RBS measurements.

References

[1] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani, M. Montuori, A. Paoletti, P. Paroli, J. Appl. Phys. 72 (1992) 191.
[2] T. Sugimoto, M. Yoshida, K. Sugawara, Y. Shiohara, S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1103.
[3] K. Endo, S. Hayashida, J. Ishiai, Y. Matsuki, Y. Ikedo, S. Misawa, S. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 224.
[4] K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida, K. Kajimura, Nature 355 (1992) 327.
[5] H. Raffy, S. Labdi, Z.Z. Li, H. Rifi *et al.*, Physica C 235–240 (1994) 182.
[6] P. Wagner, F. Hillmer, U. Frey, H. Adrian, T. Steinborn, L. Ranno, A. Elschner, I. Heyvaert, Y. Bruynseraede, Physica C 215 (1993) 123.
[7] M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1803.
[8] C. Marechal, E. Lacaze, W. Seiler, J. Perriere, Physica C 294 (1998) 23.
[9] D.G. Schlom, A.F. Marshall, J.T. Sizemore, Z.J. Chen *et al.*, J. Cryst. Growth 102 (1990) 361.
[10] I. Bozovic, J.N. Eckstein, G.F. Virshup, Physica C 235–240 (1994) 178.
[11] M. Salvato, C. Attanasio, G. Carbone, T. Di Luccio, S.L. Prischepa, R. Russo, L. Maritato, Physica C 316 (1999) 215.
[12] D.J. Rogers, P. Bove, F.H. Teherani, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) R75.
[13] I. Bozovic, J.N. Eckstein, G.F. Virshup, A. Chaiken, M. Wall, R. Howell, M. Fluss, J. Supercond. 7 (1) (1994) 187.
[14] H. Watanabe, I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, K. Uchinokura, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 246.
[15] G. Deutscher, R. Maynard, The gap symmetry and fluctuations in high-T_c superconductors, NATO ASI Ser., B. 371 (1998) 503.
[16] I. Bozovic, J.N. Eckstein, in: D.M. Ginsberg (Ed.), Physical Properties Properties of High Temperature Superconductors V, World Scientific, 1996.
[17] P. Luzeau, X.Z. Xu, M. Laguës, N. Hess, J.P. Contour, M. Nanot, F. Queyroux, M. Touzeau, D. Pagnon, J. Vac. Sci. Technol., A 8 (1990) 3938.
[18] Y. Nakayama, I. Tsukada, K. Uchinokura, J. Appl. Phys. 70 (1991) 4371.
[19] K. Uchinokura, Y. Nakayama, I. Tsukada, I. Terasaki, H. Maeda, in: R.D. Mc Connell, R. Noufi (Eds.), Science & Technology of Thin Film Superconductors 2, Plenum, New York, 1990, p. 223.
[20] S. Sakai, Y. Kasai, P. Bodin, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L399.
[21] S. Yokoyama, T. Ishibashi, M. Yamagami, M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1990) L106.
[22] I. Bozovic, J.N. Eckstein, MRS Bull. 20 (5) (1995) May.
[23] X. Xu, Ph.D. thesis, Univ., Paris 6, 1993.
[24] H. Ota, S. Migita, Y. Kasai, H. Matsuhata, S. Sakai, Physica C 311 (1999) 42.
[25] I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, H. Watanabe, H. Uchinokura, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1683.

[26] J.N. Eckstein, I. Bozovic, M.E. Klausmeier-Brown, G.F. Virshup, K.S. Ralls, MRS Bull.,1992, August.
[27] J.N. Eckstein, I. Bozovic, D.G. Schlom, J.S. Harris, J. Cryst. Growth 111 (1991) 973.
[28] M. Laguës, C.F. Beuran, C. Coussot, C. Deville Cavellin, B. Eustache, C. Hatterer, P. Laffez, V. Mairet, X.M. Xie, X.Z. Xu, in: G. Deutscher, A. Revcoleschi (Eds.), Coherence in High Temperature Superconductors, World Scientific, 1996, p. 70.
[29] L. Ranno, D. Martinez-Garcia, J. Perriere, Phys. Rev. B 48 (1993) 13945.
[30] M. Nakao, H. Furukawa, R. Yuasa, S. Fujiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3929.
[31] J.N. Eckstein, I. Bozovic, K.E. von Dessonneck, D.G. Schlom, J.S. Harris, S.M. Baumann, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 931.
[32] A.I. Beskrovnyi, M. Dlouha, Z. Jirak, S. Vratislav, Physica C 166 (1990) 79.
[33] M. Laguës, C. Partiot, V. Mairet, C.J. Hatterer, X.Z. Xu, C. Deville Cavellin, C.F. Beuran, B. Eustache, Acad. Sci., Paris, C.R. 324 (1997) 627.
[34] Y. Piskunov, A. Geraschenko, K. Mikhalev, Y. Zhdanov, S. Verkhovskii, A. Trokiner, P.V. Bellot, Physica C 282–287 (1997) 1361.
[35] K. Wakamatsu, Y. Oikawa, H. Enomoto, J.S. Shin, E. Uchidaand, H. Ozaki, Physica C 235–240 (1994) 687.

ELSEVIER

Physica C 341–348 (2000) 475–476

PHYSICA C

www.elsevier.nl/locate/physc

Transport properties of doped cuprate ladder compounds grown by MBE

C.PARTIOT , M.DORGET, C. DEVILLE CAVELLIN, F.STUDER*, X.Z.XU, F.BEURAN AND M. LAGUËS

Lab. Surfaces et Supraconducteurs CNRS UPR5- Université Paris 12 - ESPCI - 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France
* CRISMAT- ISMRA 6, Bd Maréchal Juin 14050 Caen Cedex, France

Charge transfer was measured by X-ray absorption at the copper L_3 edge in thin films of cuprate ladder compounds $(Sr,Ca)Cu_2O_{3+\delta}$ grown by molecular beam epitaxy. Depending on the oxidation process, the charge transfer of the films varies in the range 0.07 to 0.26. Transport properties of the $SrCu_2O_3$ compounds show localization in agreement with variable range hopping, while some $CaCu_2O_3$ ladders are metallic for T>150K and show localization below 150K. The conductivity of $CaCu_2O_3$ increases with charge transfer. It increases more steeply if more than 0.2 hole per copper are transferred.

1. INTRODUCTION

Recent theoretical predictions of superconductivity have increased the interest in the properties of spin ladders compounds. Superconductive transitions were observed under pressure (3GPa and 12K) in the Ca-doped $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ system [1,2]. This compound is made of two incommensurate magnetic sublattices. One consists of quantum (s=1/2) two-leg Cu_2O_3 ladders and the other of CuO_2 quantum spin chains. The location of the hole and the role of the chains in the hole-doping process is still an open question. We have synthesized by sequential molecular beam epitaxy (MBE) a simpler two-leg ladder compound, without CuO_2 chains. The study of such a system is of special interest in order to understand the mechanism of superconductivity both in cuprate and ladder compounds. We report the transport properties of these films in relation to the hole-doping level determined from Cu L_3-edge, in plane polarized, X-ray absorption spectroscopy (XAS) spectra. XAS is a powerful method to study charge transfer process and was previously applied to superconductive cuprates[3,4].

2. EXPERIMENTAL

The $(Sr,Ca)Cu_2O_{3+\delta}$ thin films were deposited on oriented (100) MgO or $SrTiO_3$ substrates by sequential molecular beam epitaxy under an atomic oxygen flux (during the growth the global pressure in the chamber is around 10^{-4} Torr) and the substrate is maintained at 550°C. At the end of the deposition, different types of in situ cooling processes, with or without oxygen atmosphere, were applied, leading to different doping levels.

Copper planes with two-leg ladder structure were clearly identified by HREM[5]. They are parallel to the substrate surface and separated alternately by two types of cation planes. A small ladder planes spacing is obtained for the pure Ca phase: 0.31 nm., while this spacing is 0.335 nm for the pure Sr phase. Most of the samples are twinned: the ladder legs can be aligned with the (100), (010) or the (110) axis of the substrate.

The cation composition and the thickness of the films (in the range of 30 nm) were measured by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The standard four points procedure with silver paint contacts was used for transport measurements. During cooling the samples are kept in helium gas atmosphere. The Cu L_3 XAS measurements were performed on the SA 32 beamline of the SUPER ACO facility at LURE (Orsay, France), using fluorescence yield detection mode.

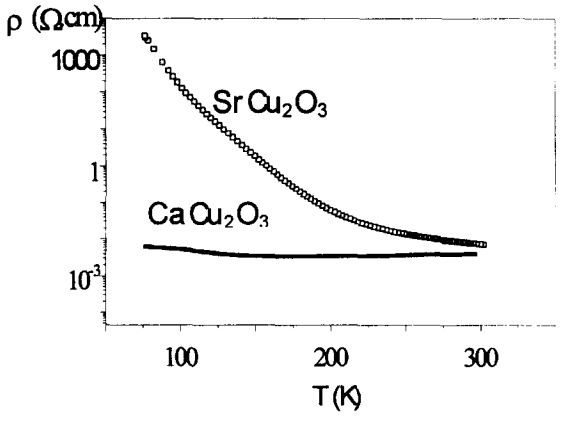


Figure 1 Resistivity versus temperature for Sr and Ca ladder compounds.

0921-4534/00/$ – see front matter © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0921-4534(00)00550-5

3. TRANSPORT PROPERTIES

As the samples are twinned, the resistivity is an azimuth average of the resistivity along the ladder legs and rungs. At room temperature the resistivities for Sr and Ca phases are in the same range 1 to 10 mΩ.cm. The temperature behaviour is strikingly different for the two phases (Figure 1). The Sr compounds are insulating and present systematic variable range hoping mechanism (VRH), while the Ca compounds show a stable or slightly metallic resistivity in a large temperature range. The most doped samples show a decreasing resistivity from 300K to 150K. The doping level is measured using XAS spectroscopy at the L_3 copper edge[6]. The conductivities of six $CaCu_2O_{3+\delta}$ samples are plotted at various temperatures on figure 2 as a function of the copper valence. As expected the conductivity increases with the doping level up to $\delta = 0.2$. For higher doping levels the conductivity increases much more steeply, where a new conduction mechanism operates.

The anisotropy of the conductivity has been measured on samples exhibiting various twinning levels. On some samples twinning is not isotropic and a clear anisotropy is observed between the leg direction and the step direction (figure 3). This anisotropy obeys the simple law

$$\sigma_{Leg} / \sigma_{Step} = A + B/T$$

whether the conductivity regime is metallic for T>150K or VRH for T<150K.

4. CONCLUSIONS

This new cuprate phase contains only two-leg ladder planes and no chains. It is thus of special interest to compare the properties of these compounds with the $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ phase, which contains CuO_2 chain planes alternating with the ladder planes. On the other hand, on the basis of the properties shown in Figure 2, one can expect superconducting properties in these compounds if the doping can be increased to the range of 0.3.

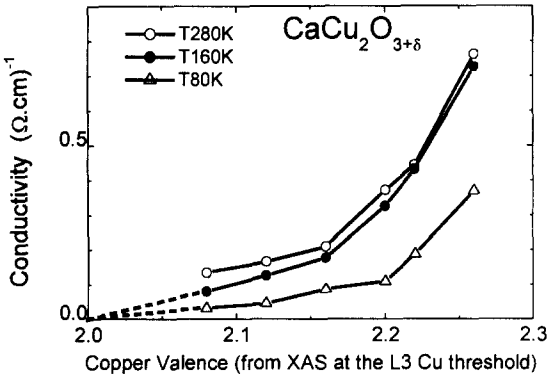


Figure 2 Conductivity of six Ca ladder compounds versus copper valence, at 80K, 160K and 280K.

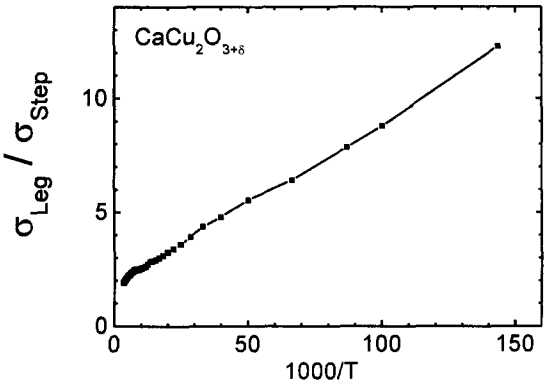


Figure 3 Conductivity parallel to the legs divided by the conductivity parallel to the steps for a Ca ladder compound.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to P.Lagarde and A.M.Flank for their assistance on the SA 32 line of SUPER ACO and for useful discussions.

REFERENCES

1. M.Uehara, T.Nagata, J.Akimitsu, H.Takahashi, N. Mori, K.Kinoshita. J. Phys. Soc. Jap. **65** (1996) 2764
2. M.Isobe, T.Ohta, M.Onoda, F.Izumi, S.Nakano, J.Q.Li. Phys. Rev. B **57** (1998) 613
3. N.Merien, F.Studer, G.Poullain et al., J. Solid State Chem. **105** (1993) 112
4. B.R.Sekhar, F.Studer, K.B.Garg, Y.Moriwaki, C.Gasser, K.Tanabe, Phys. Rev. B **56**, 22 (1997) 14809
5. M.L.Laguës, J.Y.Laval, C.F.Beuran, C.Deville Cavellin, B.Eustache, J.B.Moussy, C.Partiot and X.Z.Xu. Physica C **282-287** (1997) 162
6. See M.Dorget, C.Partiot, C.Deville Cavellin, X.Z.Xu, F.Struder, P.Lagarde and M.Laguës, this issue

ELSEVIER

Physica C 341–348 (2000) 477–478

PHYSICA C

www.elsevier.nl/locate/physc

Room temperature charge transfer in two-leg cuprate ladder compounds

Marc Dorget[a], C.Partiot[a], C.Deville Cavellin[a], X.Z.Xu[a], F.Studer[b], P.Lagarde[c], and M.Laguës[a]

[a] Surfaces et Supraconducteurs UPR5- Université Paris 12 -ESPCI 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France
[b] CRISMAT- ISMRA 6, Bd Maréchal Juin 14050 Caen Cedex, France
[c] LURE Centre Universitaire Paris-Sud-Bâtiment 209D – BP 34 - 91898 ORSAY Cedex France

Polarized XAS measurements at the L_3 copper edge were performed on single crystals of $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ (x=0,12) and on new compounds $(Sr,Ca)_{0.5}CuO_z$ grown by Molecular Beam Epitaxy. The absorption spectra for these two families are very similar, and completely different from those observed on CuO_2 cuprate compounds. Doping of the thin films is varied in a wide range independent of the alkaline Sr/Ca ratio.

1. INTRODUCTION

Transitions were obtained under pressure in the Ca-doped [1,2] $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ composite system. This compound contains two incommensurate magnetic sublattices; quantum spin 1/2 two-leg Cu_2O_3 ladders and CuO_2 quantum spin chains. Polarized X-ray absorption spectroscopy is a powerful method to study charge transfer processes and was previously applied to superconductive cuprates [3]. We report here the first results obtained on the 14/24/41 system and make a comparison with a simpler ladder system without CuO_2 chains, synthesized by sequential molecular beam epitaxy (MBE).

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Two single crystals of composition $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ and $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ were grown by a floating zone technique associated with an image furnace [4]. We use the crystallographic notation used for 14/24/41 compounds [5]: **a** is aligned with the rungs of the ladders; **c** with the legs. Thus, Cu_2O_3 ladders are parallel to the (**a**, **c**) plane. These planes are stacked along the **b** axis. The films were grown using a MBE deposition technique on $SrTiO_3$ (100) and MgO (100) substrates. Strontium and calcium were evaporated from Knudsen cells while copper was evaporated using an electron gun. An atomic oxygen plasma source was used to oxidize the film during the growth and the substrate is maintained at 550°C. Reflection high-energy diffraction was used to monitor in situ the layer by layer sequential growth [6]. Film thickness ranges from 20 to 40 nm. The cation composition was measured by RBS. The structure was determined by X-ray diffraction on a four-circle diffractometer using synchrotron facilities at LURE and by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The ladder Cu_2O_3 planes are clearly identified on HRTEM micrographs [7] and are parallel to the substrate. A new stacking of ladder planes is observed in these compounds: The distance between two consecutive ladder planes is in the range 0.31-0.35 nm, depending on calcium-strontium ratio. The samples are twinned. The ladder legs can be aligned with the [100], [010] or [110] axis of the substrate. The Cu L_3-edge X-ray absorption spectra were recorded at room temperature using both the total yield (TY) and the fluorescence yield (FY) detection mode at the SA 32 line of the SUPER ACO synchrotron radiation facility (LURE, Orsay). The energy resolution was estimated to be better than 0.3 eV whereas reproducibility of the energy position was near 0.05 eV.

3. IN-PLANE POLARIZATION

Figure 1 shows representative TY-corrected spectra obtained at room temperature for a pure calcium infinite layer film (IL), a $SrCu_2O_3$ film and a $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ crystal. The electric field, E, is parallel to the copper planes (CuO_2 planes for the infinite layer and Cu_2O_3 ladder planes for the others). The main line (around 931eV) is due to the 3d9 $\underline{2p}_{3/2}$ 3d10 transitions, and corresponds to covalent holes in the Cu 3d9 $_{x^2-y^2}$ state. We call it the 3d9 peak and normalize its intensity to 100 in order to compare all the spectra obtained for different orientations of the sample. The second line observed around 933eV is due to the transition 3d9 L $\underline{2p}_{3/2}$3d10 L where L stands for a hole in the oxygen ligand orbital induced by doping. The shapes of the spectra of the $SrCu_2O_3$ film and of the $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ crystal are very similar. The shoulder around 933eV is large

0921-4534/00/$ – see front matter © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0921-4534(00)00551-7

and clearly separate from the 3d9 peak. It is thus easy to deconvolute these two compounds and to get an accurate value of the doping. By comparison this shoulder does not exist at all in spectra of the IL sample. In conventional Bi cuprates the shoulder is small due to a wider 3d9L peak that is also closer to the 3d9 peak. and thus more superimposed upon it.

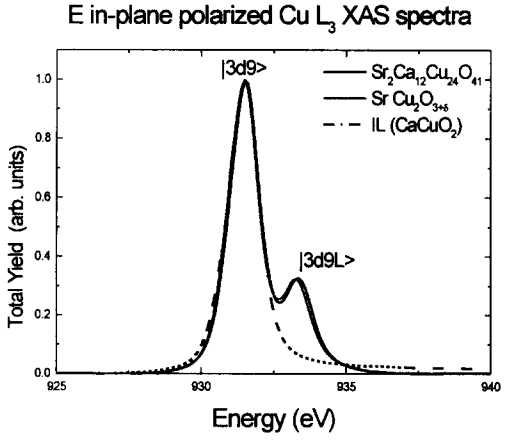


Figure 1: Cu L_3-edge total yield in-plane polarized spectra at room temperature, for Ca infinite layer (IL) and $CaCu_2O_3$ films and $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ crystal.

Figure 2 shows variation of charge transfer when the 14/24/41 crystal orientation changes while E rotates in the ladder plane, from perpendicular to parallel to the ladder legs (■, ❑). The variation of charge transfer is quite small for these compounds.

4. OUT OF-PLANE POLARIZATION

Figure 2 also presents the sample rotation that induces the scanning of out-of-plane E polarisation (○, •, ▲). For both Sr and Ca films, a large decrease of charge transfer is observed when E goes out of the ladders plane. The same behaviour is observed for a Ca-doped 14/24/41 crystal while no such anisotropy effect is observed in unsubstituted $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$.

5. CONCLUSIONS

The absorption spectra for these two families of two-leg ladder compounds are very similar. But with the thin films it is possible to obtain a large range of charge transfer processes independent of the alkaline earth (Sr,Ca) ratio.

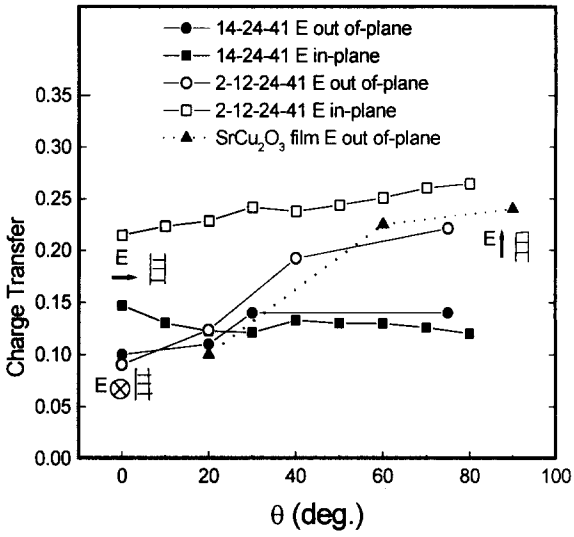


Figure 2: Charge transfer for different sample orientations for $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ and $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ single crystals and $SrCu_2O_3$ film.

REFERENCES

1. M.Uehara, T.Nagata, J.Akimitsu, H.Takahashi, N.Mori, K.Kinoshita. J. Phys. Soc. Jap. **65** (1996) 2764
2. M.Isobe, T.Ohta, M.Onoda, F.Izumi, S.Nakano, J.Q.Li. Phys. Rev. B **57** (1998) 613
3. N.Merien, F.Studer, G.Poullain et al., J. Solid State Chem. **105** (1993) 112
4. A.Revcolevschi and J.Jegoudez, Coherence in high temperature superconductors, edited by G.Deutscher and A.Revcolevschi, World Scientific, 19 (1996). A.Revcolevschi, A.Vietkine, H.Moudden. Physica C **282-287** (1997) 493
5. M.Isobe, J.Q.Li, Y.Matsui, T.Ohta, M.Onoda, F.Izumi, S.Nakano, T.Matsumoto, H.Hayakawa and E.Takayama-Muromachi. Physica C **282-287** (1997) 811
6. B.Eustache, F.C.Beuran, C.Deville Cavellin, C.J.Hatterer, V.Mairet, C.Partiot, X.Zxu, P.Germain and M.Laguës. J. Alloys & Comp. **251** (1997) 240
7. M.L.Laguës, J.Y.Laval, C.F.Beuran, C.Deville Cavellin, B.Eustache, J.B.Moussy, C.Partiot and X.Z.Xu. Physica C **282-287** (1997) 162

ANNEXE A

Fonctionnement et architecture
du logiciel de pilotage de l'épitaxie
utilisant la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)

Annexe A

Fonctionnement et architecture du logiciel de pilotage de l'épitaxie utilisant la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)

1 Configuration matérielle – Détails

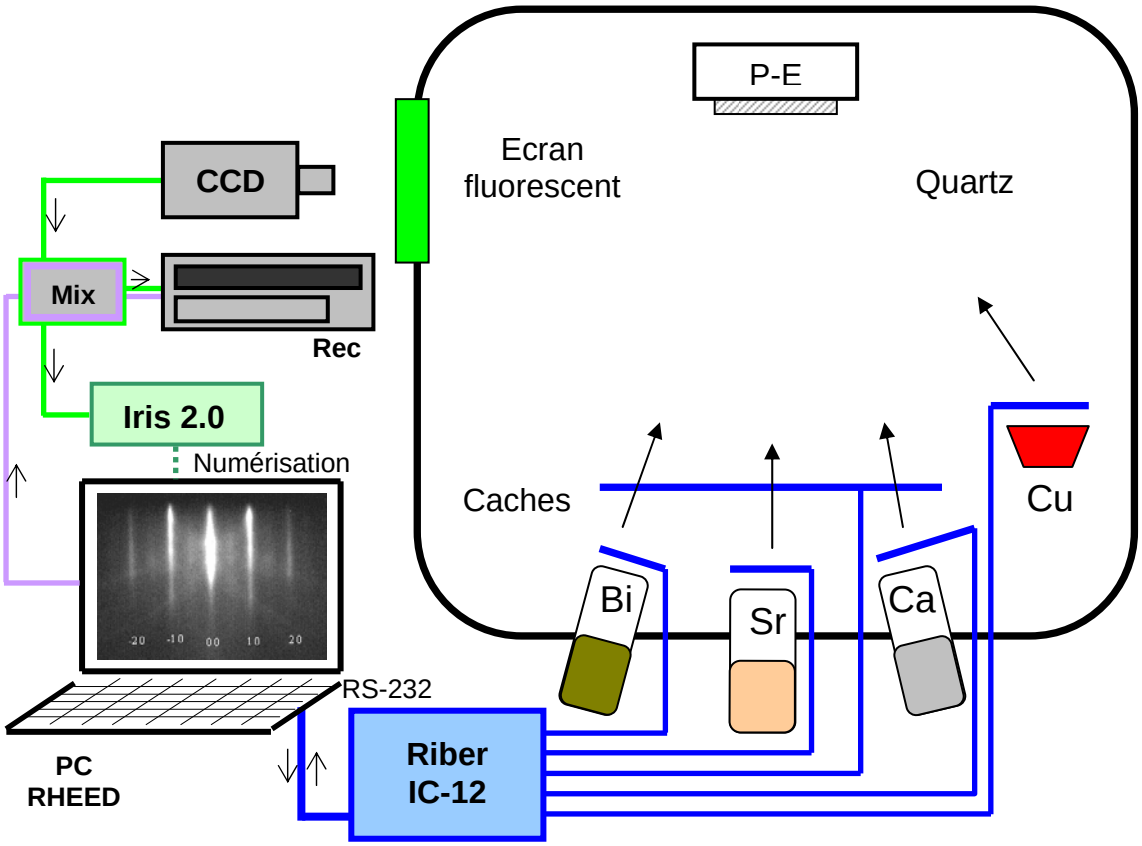
Du point de vue matériel le logiciel gère deux flux de données (fig. 1) :

1. L'image du diagramme de diffraction RHEED captée par une caméra analogique CCD noir et blanc. Ce flux de données est en sens unique, caméra → PC. Le signal de la caméra est numérisé par une carte ***Iris 2.0*** montée dans l'ordinateur qui héberge le logiciel. Les images sont numérisées à une fréquence de 25 images / sec. La taille de la digitalisation est de 380 x 287 pixels et sur une profondeur de 8 bits ou 256 niveaux de gris. La taille de l'image qu'on peut récupérer sur la carte est de 320 x 200 pixels / 8 bits et représente une zone déplaçable à l'intérieur de l'image digitalisée. La communication avec la carte de numérisation d'image est en double sens :
   - en lecture elle permet de récupérer l'image stockée dans la mémoire de la carte ou les valeurs des paramètres de réglage internes ou de connaître l'état de la digitalisation : en cours ou finie. Une image ne peut pas être récupérée si sa digitalisation n'est pas achevée.
   - en écriture il est possible :
     - de modifier des valeurs de pixels de l'image directement dans la mémoire de la carte.
     - de lancer la digitalisation de la trame suivante. Une fois la numérisation d'une trame finie, la trame suivante n'est pas lancée automatiquement, il faut une commande de la part du logiciel qui gère la communication PC – carte.
     - de modifier la position de la plage lue à l'intérieur l'image numérisée.
     - de régler les seuils de noir et blanc. L'opération est utile si l'image manque de contraste.

   La synchronisation entre le logiciel et la carte suit le schéma suivant : la digitalisation d'une trame finie, le programme récupère l'image de la mémoire de la carte dans la mémoire du PC. Quand la lecture est finie le logiciel commande le lancement de la numérisation de la trame suivante. Ceci laisse du temps au logiciel d'effectuer d'autres actions : affichage d'images, lecture d'intensités, affichages de courbes, commandes des caches, chronométrages, etc.
2. La commande avec confirmation des caches des sources métalliques et du cache général. Le flux de données est dans les deux sens entre l'ordinateur du logiciel RHEED et le contrôleur des caches ***Riber IC-12***. Le PC envoie les commandes d'ouverture ou fermeture des caches par le port série (RS 232). Le contrôleur analyse le message du PC et commande le(s) moteur(s) pas à pas du (des) cache(s) concerné(s). Chaque moteur est équipé de coupleurs optiques en bout de course qui permettent au contrôleur de vérifier si le mouvement a été correctement exécuté. Après 0,15 secondes le contrôleur des caches retourne au PC une réponse contenant l'état des caches concernés par le dernier message reçu. Le délai n'est pas très court mais par rapport au durées typiques de dépôt d'une couche atomique (20 ÷ 150 s) il est négligeable. Chaque moteur est relié à une carte qui lui est dédiée dans le contrôleur et en conséquence on attribue à chaque cache une adresse particulière. Douze moteurs pas à pas peuvent être commandés

Il est très important de vérifier que les commandes ont été correctement exécutées pour réagir rapidement aux incidents de caches. Il y a principalement deux types d'incidents :

- blocage mécanique dû soit aux frictions dans l'axe du cache soit au fait que le cache s'alourdit par le dépôt de matière provenant de la cellule d'évaporation. Ce type d'incident est détecté par le contrôleur qui retourne au PC une réponse signalant l'état du cache suite à l'incident. Le logiciel peut réagir automatiquement en commandant la fermeture du cache général. En même temps tous les chronométrages sont suspendus et ils peuvent reprendre à la demande après le déblocage du cache en question. Tout le dépôt est interrompu et il faut une intervention manuelle pour le reprendre.
- perturbation de l'électronique du contrôleur due à des parasites électriques engendrés par l'appareillage environnant. Suite aux perturbations de ce type le contrôleur a un comportement erratique pouvant ouvrir ou fermer des caches au hasard. Les commandes en mode ''local'' ou en mode ''remote'' sont bloquées. Une diminution très importante é été apportée par le remplacement par des fibres optiques du câble de communication entre le PC et le contrôleur. Ce remplacement évite que le contrôleur soir relié directement à une boucle de masse. Le logiciel peut détecter l'incident par le manque de réponse de la part du contrôleur. Pour y remédier il faut réinitialiser le contrôleur.



2 Logiciel de pilotage de l'épitaxie utilisant le RHEED

2.1 Démarrage

Fig. 3. Dialogue d'entrée du fichier de paramétrage.
Après le lancement, le logiciel demande avec quel fichier de paramétrage il doit démarrer. Ce dialogue permet d'introduire le nom du fichier qui convient le mieux au type de dépôt qu'on souhaite exécuter. Si le fichier n'existe pas, il est créé, avec des valeurs par défaut.

Le logiciel utilise des fichier d'initialisation et de stockage des paramètres. Ces fichiers sont enregistrés dans plusieurs répertoires :

- le répertoire de l'application où se trouvent également tous les fichiers d'initialisation (`PARAM.FIX`, `LAST.DPT`) et de paramétrages (`*.PRM`, `*.W_G`) où l'étoile représente le nom à saisir dans le dialogue de la fig. 3.
- les sous-répertoires individuels de chaque dépôt qui portent comme nom le numéro du film. Dedans sont stockés tous les fichiers générés pendant la croissance et également une copie des fichiers de paramétrage du répertoire de travail. Pour l'analyse post-croissance ces fichiers sont indispensables pour reconstituer la configuration utilisée pendant le dépôt.

Le contenu des fichiers :

- `PARAM.FIX` contient tous les paramètres concernant la configuration des communications avec le contrôleur de caches, la configuration de la carte de numérisation d'images et la configuration de la souris pour la mesure de l'angle d'azimut.
- `LAST.DPT` contient le numéro du dernier dépôt exécuté.
- `*.PRM` contient toutes les conditions physiques du dépôt
- `*.W_G` contient tous les paramètres de personnalisation concernant les sauvegardes, les affichages, les mesures d'intensité, les positions des lignes, des coupes et des zones de mesure, etc.

La personnalisation de l'initialisation du programme utilisant des noms de fichiers différents donne la possibilité de travailler dans des conditions spécifiques à chaque type de dépôt. L'avantage est que l'on peut ainsi économiser une quantité importante du travail de saisie, en tenant compte du fait que pour une catégorie de dépôts les conditions initiales sont pratiquement identiques.
Pour s'assurer que cette commodité ne provoque pas d'oubli, le logiciel empêche le démarrage du dépôt si un minimum de paramètres n'a pas été au moins vérifiée.

2.2 Menu Principal

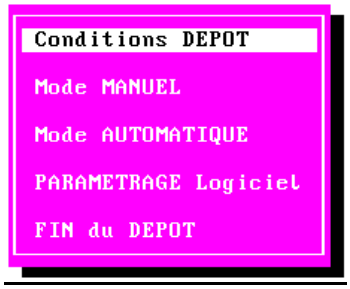


Fig. 4. *Menu principal*.

Le logiciel passe à l'affichage du menu principal qui donne accès à toutes les fonctions du logiciel. Pour cela il lance les sous-menus suivants :

- *Conditions DEPOT*.
- *Mode MANUEL*
- *Mode AUTOMATIQUE*
- *FIN du DEPOT*

2.2.1 Menu Principal → Sous-menu *Conditions DEPOT*

Fig. 5. Sous-menu *Conditions DEPOT*

Lancé, il donne accès aux dialogues de saisie qui permettent d'introduire toutes les données physiques concernant le dépôt.

Toutes les données entrées

2.2.1.1 Sous-menu *Conditions DEPOT* → ECHANTILLON

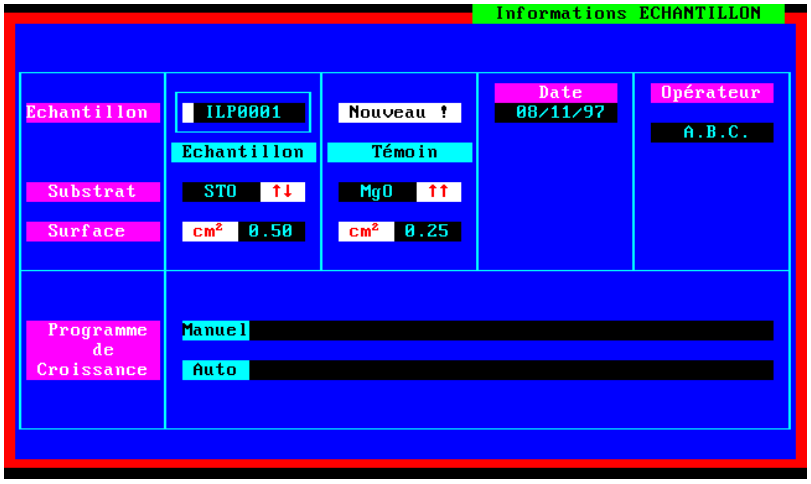


Fig. 6. Dialogue *Informations ECHANTILLON*

Définition de l'échantillon :
- nom échantillon
- date (automatique)
- opérateur
- substrat (nature + taille)
- témoin (nature + taille)
- commentaires

- *nom* échantillon : Il est composé d'un préfixe suivi d'un nombre sur quatre chiffres.
  Si on souhaite changer de préfix il faut faire la saisie du préfix souhaité. Le logiciel détecte automatiquement le nouveau préfix qui va être chargé automatiquement toutes les fois que le même fichier d'initialisation sera utilisé.
  Le chiffre qui lui suit est obtenu en incrémentant le numéro du dernier dépôt réalisé. Si on souhaite changer ce chiffre il faut le saisir et il sera à la base du calcul du numéro du dépôt suivant. Si le nom ne correspond pas à un dépôt déjà réalisé, le message *Nouveau !* s'affiche à la droite du nom d'échantillon. Sinon le message *Existe Déjà* s'affiche et un menu propose :
  - *Corriger* : changer de nom.
  - *Ecraser* : effacer tous les fichiers existants à ce nom de dépôt.
  - *Rajouter* : continuer le dépôt ayant le même nom.
- *Opérateur* : 6 caractères pour les initiales du nom de la personne qui exécute le dépôt.
- *substrat* + *témoin* : nature et taille

Ce dialogue est une étape obligatoire de saisie sans laquelle l'exécution du dépôt ne démarre pas.

2.2.1.2 Sous-menu *Conditions DEPOT* → PRE-CROISSANCE

Dialogue destiné à saisir les conditions utilisées pour le nettoyage du substrat au plasma d'oxygène :
- les paramètres du plasma :
  - **P** : pression du circuit d'oxygène
  - **U** et **I** : tension et courant de la décharge électrique
  - **d** : la position de l'OPS par rapport au PE
  - **X**, **Y**, **Z** et **θ** : la position du PE
  - **t** : durée du bombardement au plasma
  - **Tor** : pression dans le bâti
- commentaires.

2.2.1.3 Sous-menu *Conditions DEPOT* → Croissance - GEOMETRIE

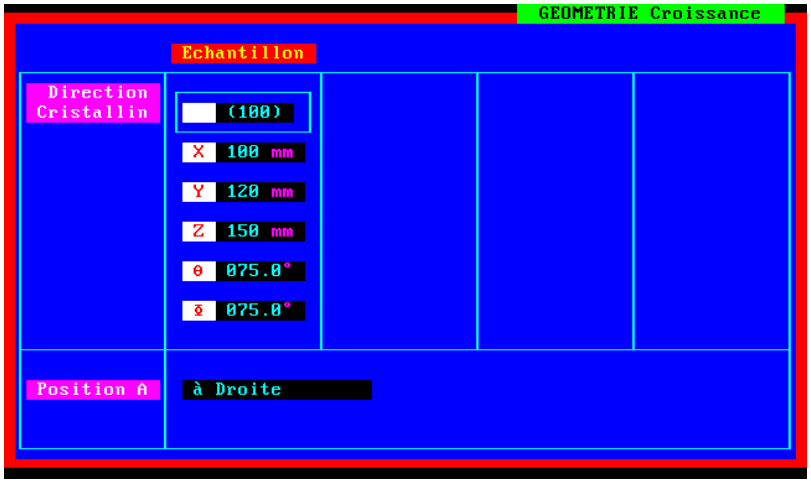


Fig. 7. Dialogue *GEOMETRIE Croissance*

Il faut marquer la position du PE – *X*, *Y*, *Z*, θ, ϕ et *l'orientation cristalline* - pendant le dépôt.

Echantillon A : la place occupée par l'échantillon sur son PE : saisie sous la forme du texte.

2.2.1.4 Sous-menu *Conditions DEPOT* → Croissance - FLUX

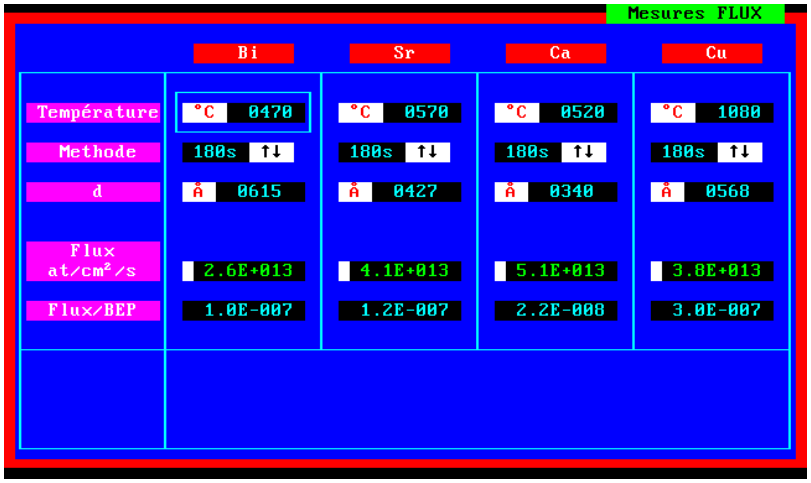


Fig. 8. Dialogue *Mesures FLUX*

- températures des sources.
- la méthode de mesure des flux utilisée.
  Ex. : 30s signifie ouverture du cache 30 sec. d'attente et 30 sec de mesure de flux.
- Epaisseur mesurée par le quartz dans un temps défini par la méthode.

Les flux physiques at./cm^2/sec sont calculés utilisant les const. du dialogue *Autres Paramètres*. Etape obligatoire.

2.2.1.5 Sous-menu *Conditions DEPOT* → Croissance - OXYGENE

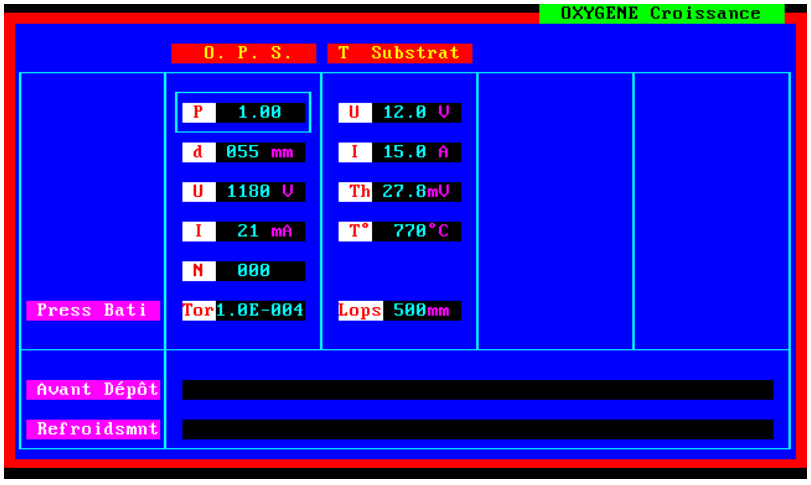


Fig. 9. Dialogue *OXYGENE Croissance*

O.P.S.

- **P** : pression circuit d'oxygène
- **d** : la position de l'OPS par
- **U** et **I** : tension et courant de la décharge électrique
- **N** : numéro identifiant l'OPS
- **Tor** : pression dans le bâti
- **Lops** : longueur de l'OPS

Four

- **U** et **I** : tension et courant
- **Th** : tension thermocouple

T° : température (°C) calculée

2.2.1.6 Sous-menu *Conditions DEPOT* → Autres Paramètres

- les constantes utilisées pour calculer les flux des sources avec la formule : $\Phi = k \times d$
  où : k = la constante à définir, Φ = le flux mesuré en atomes/cm^2/sec.
  d = l'épaisseur mesurée par le quartz dans le temps définit par la méthode utilisée.
- les constantes utilisées pour le calcul automatique de la température du PE après la saisie de la puissance qui alimente son four.

2.2.2 Menu Principal → Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel*

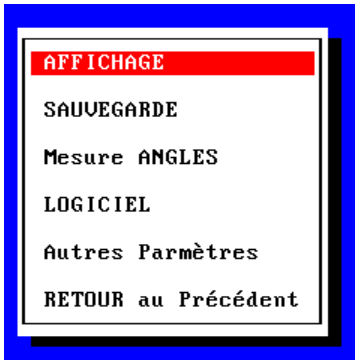


Fig. 10. Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel*

Il donne l'accès aux dialogues qui permettent la modification des paramètres de fonctionnement du logiciel. La grande majorité de ces paramètres peuvent être modifiés à partir de ce menu (entre deux SR) ou pendant le dépôt utilisant le menu actif lors de cette étape.

2.2.2.1 Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel* → Paramètres AFFICHAGE

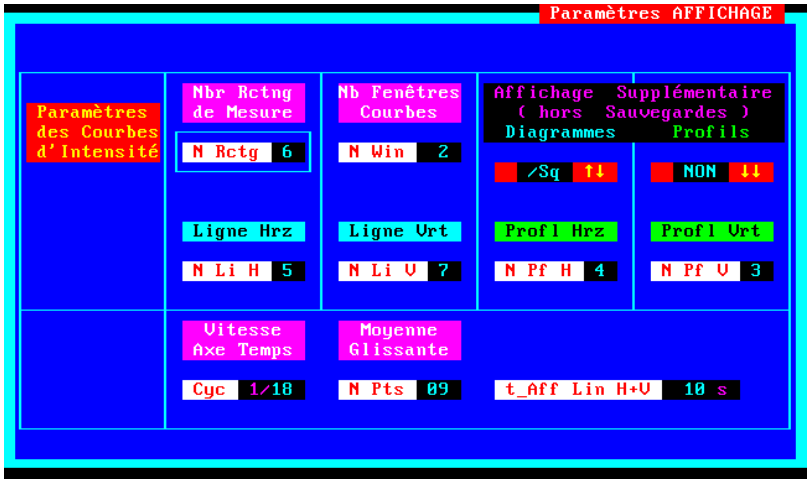


Fig. 11. Dialogue *Paramètres AFFICHAGE*

Ce dialogue configure les affichages et les mesures. Tous ces paramètres peuvent être modifiés pendant le dépôt utilisant le menu de l'interface graphique d'affichage et pilotage.

- *nombre des rectangles de mesure de l'intensité* - valeurs : 1 - 8.
- *nombre des fenêtres d'affichage des courbes d'intensité*. Ce paramètre permet diviser la zone d'affichage des courbes *I(t)* en 2 ou 3 fenêtres indépendantes, afin d'éviter le mélange de courbes ou l'encombrement dû à un nombre trop grand de courbes dans une seule fenêtre.
- *vitesse d'avancement de l'axe du temps*.
- *nombre de points de la moyenne glissante* - valeurs : 1 – 63 et impair. Un nombre important de points permet un meilleur lissage mais ça provoque un aplatissement et en même temps un retard dans l'apparition des pics.
- *nombre de lignes horizontales et verticales* utilisées pour mesurer des distances relatives sur le diagramme RHEED. Valeurs : 1 - 7 pour verticales et 1 - 5 pour horizontales.
- *nombre de profils utilisés*. Valeurs : 1 - 5 pour verticaux et 1 - 4 pour horizontaux.
- *le temps d'affichage des lignes et profils* quand leur affichage permanent n'est pas activé.
- *affichages supplémentaires d'images et de profils*. Pour les images il est possible de choisir une cadence supérieure à la cadence de sauvegarde des diagrammes. Le choix est dicté par les comparaisons qu'on souhaite faire : si on veut suivre l'évolution du dépôt couche par couche atomique il faut choisir l'option une image par EC (la plus élevée) qui permet de comparer les diagrammes des débuts de ces couches. Si on souhaite comparer l'évolution du diagramme RHEED après chaque séquence déposée, il est mieux d'afficher une image par séquence pour pouvoir comparer deux séquences consécutives. Il en est de même pour les SR.
  Pour les profils il s'agit d'une option qui a effet seulement si l'option d'affichage 3D (de profils résolus dans le temps) est activée. Elle ne change pas la cadence d'affichage mais elle permet (si *OUI* est choisi) l'affichage des profils durant les EC qui contiennent des sources de la liste d'exclusions (sauf les pauses).

2.2.2.2 Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel* → Paramètres SAUVEGARDE

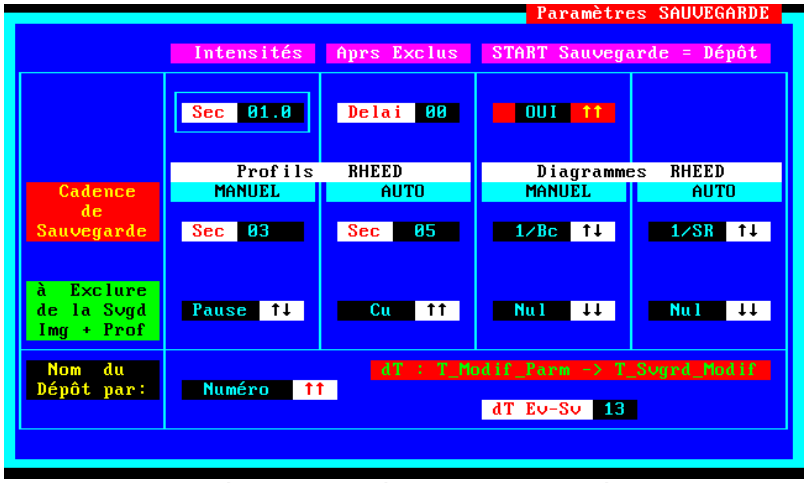


Fig. 12. Dialogue *Paramètres SAUVEGARDE*

Ce dialogue permet de configurer les paramètres liés à toutes les sauvegardes. Tous ces paramètres peuvent être modifiés pendant le dépôt utilisant le menu de l'interface graphique de pilotage.

- Activer / désactiver le démarrage simultané de toute sauvegarde avec le démarrage du dépôt.
- Délai de sauvegarde des intensités mesurées.
- Délais de sauvegarde des profils d'intensité différents pour les modes manuel et automatique.
- Cadence de sauvegarde des diagrammes RHEED définie par événements liés au dépôt manuel ou automatique comme le changement d'EC, la séquence (le bloc) ou le SR.
- Les sources à exclure de la sauvegarde. Dans ce cas tout EC contenant une des sources de la liste d'exclusions sera exclu de la sauvegarde de profil ou d'intensité.
- Le délai à respecter entre la fin d'un séquence contenant une exclusion (sauf les pauses) et le redémarrage des sauvegardes si la séquence qui suit est non-vide et sans exclusion.
- La temporisation à introduire entre le changement de position / taille des rectangles et/ou profils et/ou lignes et le moment de son enregistrement dans le fichier texte d'historique.

2.2.2.3 Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel* → Paramètres Mesure ANGLES φ

Une souris d'ordinateur a été modifiée pour la mesure de l'azimut. Un disque ayant 180 crénelures sur sa circonférence a été monté sur l'axe extérieur de rotation en azimut du manipulateur du bâti MBE. Les crénelures passent dans l'opto-coupleur d'une souris qui détectant le mouvement - précision 1°. Configuration de la souris modifiée pour servir comme système de mesure de angles.

2.2.2.4 Sous-menu *PARAMETRAGE Logiciel* → Paramètres COMMUNICATIONS

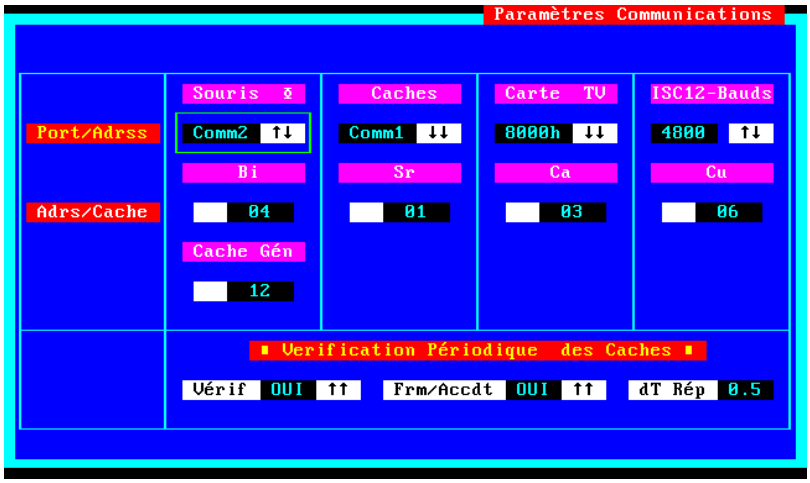


Fig. 13. Dialogue *Paramètres COMMUNICATIONS*

Les paramètres hardware les plus importants. La plupart de ces paramètres nécessitent d'être configurés une fois, lors de l'installation du logiciel, ou exceptionnellement après des changements dans la configuration hardware. C'est pour cette raison que leur modification pendant le dépôt n'est pas possible.

- Les ports RS 232 pour la communication avec la souris pour la mesure d'azimut et avec le contrôleur *Riber ISC-12* - la vitesse de communication avec *ISC-12*.
- L'adresse de segment de la carte de digitalisation d'image.
- Les adresses des caches des sources et du cache de sécurité (général). (0 annule le cache).

La vérification des caches et la réaction du système en cas d'incident (modifiables en plein dépôt).

- Vérification de l'état des caches : OUI / NON.
- Période de répétition de la lecture de l'état des caches.
- Fermeture de tous les caches (cache général y compris) en cas d'incident : OUI / NON.

2.3 Menu Principal → Sous-menu *Mode MANUEL*

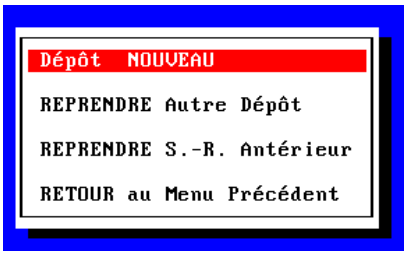


Fig. 14. Sous-menu *Mode MANUEL*

Il donne accès à toutes les fonctions de programmation des séquences de dépôt en mode manuel.

2.3.1 Sous-menu *Dépot MANUEL* → *Dépôt NOUVEAU*

La validation de l'item *Dépôt NOUVEAU* permet de saisir un nouvel ensemble de séquences de dépôt manuel. La saisie débute par l'apparition du menu contextuel *Saisie Séquence* (fig 15.)

Fig. 15.
Menu *Saisie Séquence*

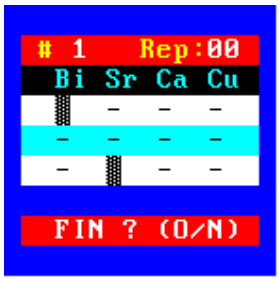


Fig. 16.a.

Fig. 16.b.

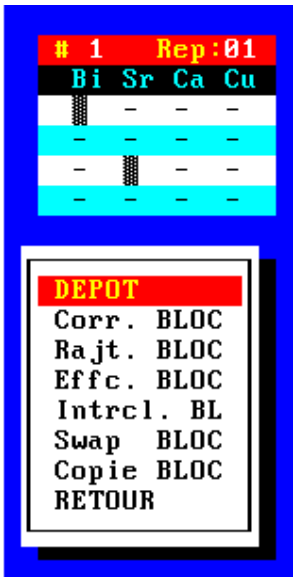


Fig. 16.c.
Menu *Passe DEPOT*

- *Saisie d'un SR*
  La saisie du I-er bloc (séquence) commence en validant *Continuer* dans le menu *Saisie SR*.
- *Saisie d'Etat de Cache*
  - Pour ouvrir un cache il faut taper 1 et 2 pour le fermer. Un cache ouvert sera marqué par un rectangle noir plein, et un cache fermé par un tiret.
  - Toute autre touche prolonge l'état de la source de l'EC précédent dans l'EC en cours de saisie.
  - Pendant la saisie, le programme suit le contenu de chaque EC et refuse l'existence de deux EC successifs identiques empêchant l'avancement dans la séquence. Pour débloquer la situation il faut changer le contenu de l'EC refusé.
- *Saisie de Séquence*
  A la fin de chaque EC le programme demande si c'est le dernier de la séquence (fig. 16.a).
  - Si la réponse est « O » le programme passe à la saisie du nombre de répétitions qui n'a qu'un rôle d'aide-mémoire pendant l'exécution. Le logiciel ajoute un EC vide (pause) à la fin du bloc, si le dernier EC n'est pas une pause.
  - Pour une réponse différente le programme passe à la séquence suivante.
- *Autres caractéristiques*
  - Une séquence est limitée à 15 EC.
  - Après la saisie du nombre de répétitions, le menu *Saisie Séquence* réapparaît.
  - Pour démarrer un nouveau bloc il faut valider la rubrique *Continuer* (fig. 16.b).
  - Pour modifier le dernier bloc on peut utiliser la rubrique appropriée du même menu.
  - Pour finir le SR (max. 15 blocs) il faut valider la rubrique *STOP ! ! !* (fig. 16.b). Dans ce cas un autre menu s'affiche : le menu *Passe DEPOT* (fig. 16.c).

2.3.1.1 Menu contextuel ***Saisie Séquence***

Ce menu (fig. 15) est destiné à la création ou à la modification d'une séquence (bloc) donnant l'accès à des opérations agissant sur un EC à la fois. Il est affiché avant et après chaque opération de saisie d'EC donnant ainsi accès à toutes les opérations de saisie ou correction d'autres EC :

- *Continuer* est l'item qui lance la saisie d'un EC si l'opération en cours est une création de bloc.
- *STOP ! ! !* arrête l'opération de saisie ou de correction de séquence. Le menu contextuel *Passe DEPOT* est lancé.
- *Corriger* permet de modifier un EC de la séquence en cours de modification
- *Rajouter* un EC
- *Effacer* un EC de la séquence
- *Intercaler* un nouvel EC
- *Retaper* efface la séquence sélectionnée et lance une nouvelle saisie de séquence.

Toute opération de modification est accompagnée d'un contrôle du contenu de la séquence afin d'éviter l'existence de deux EC voisins identiques. Si on souhaite avoir un enchaînement de plusieurs EC identiques il faut les séparer par des pauses.

2.3.1.2 Menu contextuel ***Passe DEPOT***

Ce menu (fig. 16b) est destiné à la création ou à la modification d'un SR donnant l'accès à des opérations agissant sur une séquence (bloc) à la fois. Il est affiché à la fin de toute intervention sur un bloc donnant ainsi accès à toutes les opérations de saisie ou de correction du SR ou d'une séquence :

- *DEPOT* lance l'interface graphique d'affichage et pilotage. Dans le cas d'un dépôt automatique il y a une étape intermédiaire où il faut donner le nombre de répétions du SR.
- *Corr. BLOC* donne accès à toutes les fonctions de modification de bloc. Après avoir choisi la séquence à corriger (fig. 17), le menu *Saisie Séquence* est affiché permettant la modification désirée.
- *Rajt. BLOC* permet d'ajouter une séquence au SR. Une fois validé le menu *Saisie Séquence* est lancé pour la création du nouveau bloc.
- *Effc. BLOC* permet d'enlever une séquence au choix du SR.
- *Intrcl. BL* permet l'insertion d'une séquence devant le bloc choisi. Une fois validée, le menu *Saisie Séquence* est lancé pour la création du nouveau bloc.
- *Swap BLOC* permet la rocade entre deux séquences du SR.
- *Copie BLOC* permet de copier une séquence choisie et d'insérer cette copie entre deux blocs.
- *RETOUR* annule l'opération en cours revenant au menu *Dépôt MANUEL / AUTO*

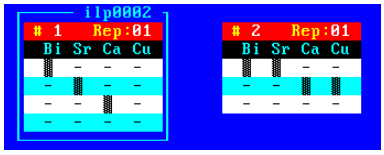


Fig. 17. Défiler les séquences d'un SR

2.3.2 Sous-menu *Dépot MANUEL* → ***REPRENDRE Autre Dépôt***

La validation de l'item *REPRENDRE Autre Dépôt* lance le dialogue de saisie du nom du dépôt dont on veut copier les séquences (fig. 18a). Le programme affiche un résumé de tous les SR utilisés pour le dépôt demandé tous les modes de dépôt confondus (fig. 18b). Seul le mode manuel est actif.

Fig. 18a. Dialogue de saisie du nom du dépôt à reprendre.

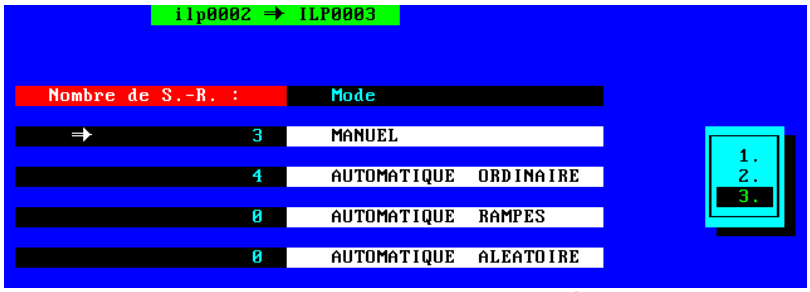


Fig. 18b. Tableau *Choix SR* et le menu *Numéro SR*

Le menu *Numéro SR* permet de choisir un SR de ceux qui ont été utilisés par le dépôt repris. Le menu *VALIDER* s'affiche (fig. 19a) permettant :

- *Suivant* ou *Précédent* permettent de passer d'un SR à un autre
- *VALIDER* lance le menu *Passe DEPOT* pour toute opération concernant le SR choisi.
- *SORTIR* annule toute opération en cours.

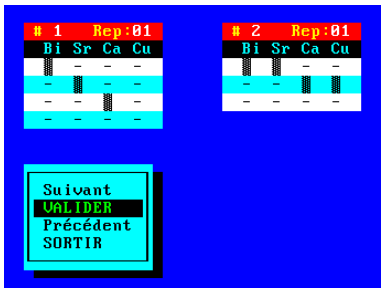


Fig. 19.a. Menu *VALIDER*

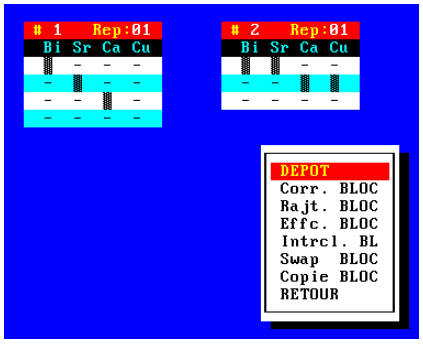


Fig. 19.b. Menu *Passe DEPOT*

2.3.3 Sous-menu *Dépot MANUEL* → ***REPRENDRE S. R. Antérieur***

Le déroulement de cette action est similaire au déroulement de l'action *REPRENDRE Autre Dépôt* à une exception près, l'absence de la saisie du nom du dépôt à reprendre.

2.4 Menu Principal → Sous-menu *Mode AUTOMATIQUE*

Fig. 20. Sous-Menu *Mode AUTOMATIQUE*

L'item *Dépôt AUTOMATIQUE* du menu principal, lance le menu destiné à gérer les quatre modes automatiques possibles.

- *Automatique ORDINAIRE* est le mode qui permet de réaliser en boucle une seule séquence ou un SR. Les EC ont des durées fixes (programmables)
- *SPECIAL – Rampes* permet de réaliser en boucle des séquences (seules ou formant un SR) dont les EC ont des durée variables suivant une rampe entre deux limites.
- *SPECIAL – Aléatoire* permet de réaliser en boucle des séquences (seules ou formant un SR) dont les EC ont des durée variables de façon aléatoire entre deux limites.
- *COPIE – Identique !!!* permet de refaire une croissance en totalité depuis le mode manuel jusqu'aux modes automatiques, respectant les séquences et les durées.

2.4.1 Sous-menu Mode AUTOMATIQUE → *Automatique ORDINAIRE*

Tous ces items affichent le même sous-menu qui lance les différentes fonctions de création des séquences du mode automatique choisi.

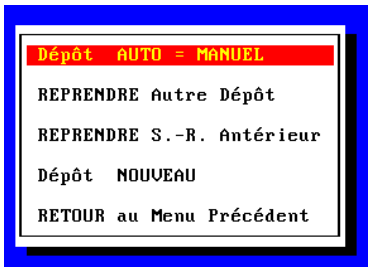


Fig. 21. Sous-menu *Programmation Mode AUTO* :

Automatique ORDINAIRE,
SPECIAL - Rampes,
SPECIAL - Aléatoire

2.4.1.1 Mode AUTO → *Automatique ORDINAIRE* → Dépôt AUTO = MANUEL

Le but est de reprendre un SR utilisé en mode manuel pour la transposer en mode automatique. Les blocs de séquences sont copiés du SR choisi, il faut seulement ajouter les temps à exécuter automatiquement. Le rajout des durées peut se faire par saisie directe ou par calcul qui est la moyenne (simple ou pondérée) des temps exécutés en mode manuel pour chaque séquence.
L'opération demande les étapes suivantes :

- Copie des séquences
  Etape similaire à la reprise d'un SR antérieur - tableau *Choix SR* et le menu *N SR* (fig. 18b).
- Programmation des durées des séquences - par saisie directe
  Après la validation du choix dans et le menu *N SR* le SR en question est affiché et également le menu contextuel *DUREES* ou il faut utiliser l'item *SAISIE Durées* (fig. 22a.).
  - Faire la saisie des durées pour chaque EC. Pendant la saisie le champ de saisie se met en sur brillance. En même temps au coin haut-gauche du bloc s'affiche le temps total compté du début du bloc jusqu'au début de l'EC en cours. Le même champ donne la durée totale du bloc quand tous à la fin de la saisie. La validation de la valeur rentrée amène automatiquement à l'EC suivant. Le passage d'un bloc au suivant se fait automatiquement.
  - Le menu *DUREES* s'affiche de nouveau après la saisie du dernier bloc (fig. 22c.) :
    - *SAISIE Durées* : retaper tous les temps de dépôt automatique.
    - *SORTIR* : annuler tout.
    - *VALIDER* : passer à l'étape suivante. Le menu *Passe DEPOT* s'affiche. On peut passer à l'exécution du dépôt, d'annuler ou de corriger/modifier les temps ou les séquences.

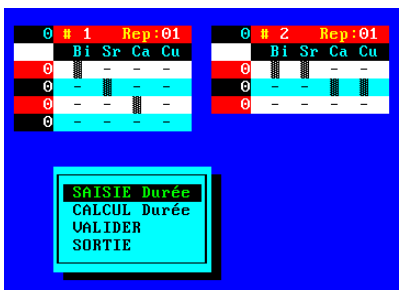


Fig. 22a. Menu *DUREES*

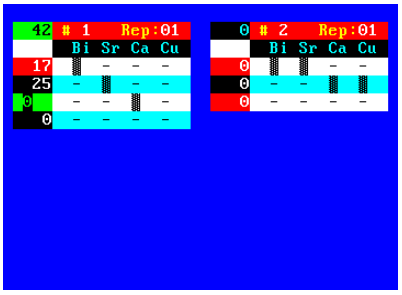


Fig. 22b. Saisie durées

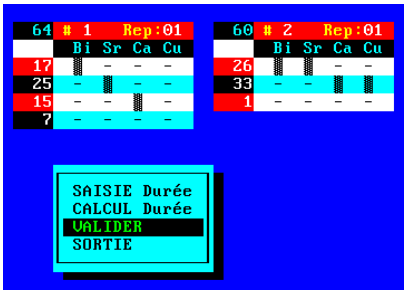


Fig. 22c. Menu *DUREES*

- Programmation des durées des séquences - par calcul
  Après le choix du SR (fig. 22a.) il faut valider *CALCUL Durées* dans le menu contextuel *DUREES*. Cette option permet de revoir tous les temps de dépôt réalisés en mode manuel pour chaque EC et de choisir ceux qui sont les plus appropriés pour le calculs des durées du mode automatique. Les calculs se font en utilisant une moyenne simple ou une moyenne pondérée. Dans le cas de la moyenne pondérée les temps plus récents ont un poids plus fort. Ce choix correspond au fait qu'en général les coefficients de collage varient très fort au début du dépôt et se stabilisent avec l'avancement de la croissance.
  - Un nouvel écran apparaît affichant un seul bloc et un EC se met en sur brillance.
  - L'évolution des temps de dépôt en mode manuel pour l'EC courant est représente par un graphique sous formes de barres. L'abscisse est le numéro d'exécution et l'ordonnée la durée
  - La même représentation est faite pour les moyennes. Pour chaque point d'abscisse *K* la moyenne est calculée sur les premières *K* durées. Cette représentation en parallèle des temps réels de dépôt et de l'évolution de leurs moyennes est une bonne information quantitative sur la durée à retenir pour le mode automatique.
  - Des durées qui ne s'inscrivent pas dans la tendance générale de l'évolution des durées de dépôt (comme les durées liées à des incidents) peuvent être exclues de ces calculs.
  - La valeur de la moyenne sur l'ensemble des temps réalisés pour l'EC en cours est affichée directement dans la séquence au niveau de l'EC.
  - La validation d'une durée moyenne mène à l'EC suivant. Si plusieurs séquences ont été réalisées, ces opérations seront effectuées pour tous leurs EC.
  - Le menu contextuel *Passe DEPOT* s'affiche à la fin de l'opération permettant ainsi des corrections ultérieures ou le passage à l'interface graphique de pilotage.

2.4.1.2 Mode AUTO → *Automatique ORDINAIRE* → *REPRENDRE - Autre Dépôt*
2.4.1.3 *REPRENDRE - SR Antérieur*
2.4.1.4 *Dépôt NOUVEAU*

Déroulement similaire au *Dépôt Manuel* mais les saisies contiennent en plus une durée par EC.

2.4.2 Sous-menu Mode AUTOMATIQUE → *SPECIAL – Rampes*
2.4.3 Sous-menu Mode AUTOMATIQUE → *SPECIAL - Aléatoire*

Déroulement similaire à l'*Automatique Ordinaire*. Il y a deux durées par EC pour les limites.

2.5 Interface graphique de pilotage

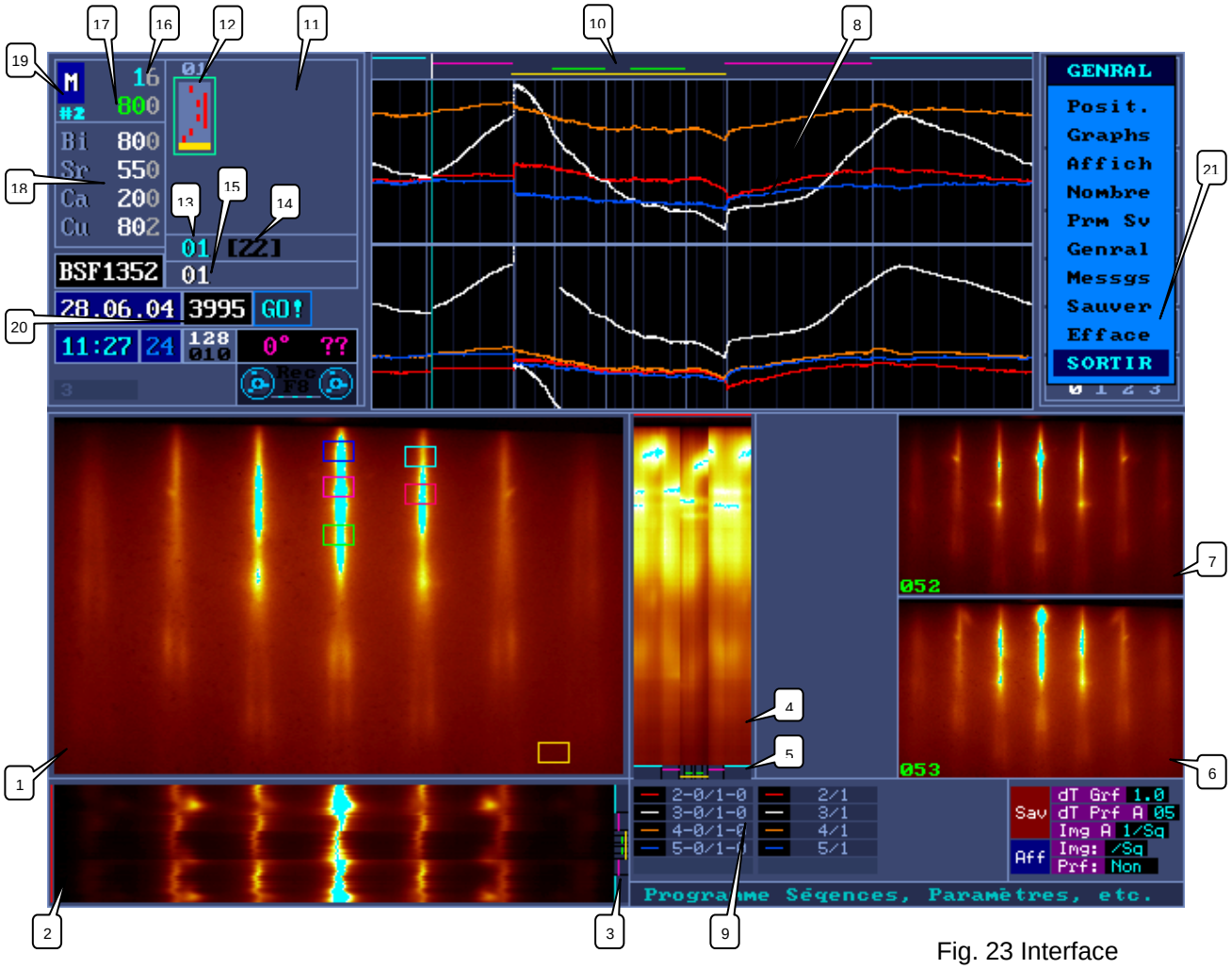


Fig. 23 Interface

Affichages RHEED

1. Diagramme RHEED numérisé et affiché en temps réel (TR).
2. Evolution du profil d'intensité horizontal actif
3. Barre affichant l'état des caches (EC) correspondant aux profils.
4. Evolution du profil d'intensité vertical actif
5. Barre affichant l'EC correspondant aux profils.
6. Image taille ½ - le diagramme de diffraction en TR ou une image statique.
7. Image statique taille ½.- image statique
8. 1 à 3 fenêtres d'affichage des courbes de variation des intensités mesurées
9. Légende qui permet d'identifier les liens courbes – zones de mesure placées dans le RHEED.
10. Barre affichant l'état des caches (EC) pendant la mesure des intensités.

Pilotage dépôt

11. Fenêtre d'affichage des séquences de dépôt et des SR.
12. Numéro de l'exécution de la séquence en cours (incrémenté au redémarrage de la séquence).
13. Nombre total de dépôts à réaliser avec le SR affiché. Il est préprogrammé et modifiable.
14. Nombre de dépôts déjà réalisés avec le SR courant (incrémenté au redémarrage du SR).
15. Chronomètre de pause. Il est réinitialisé au début de chaque pause (tous les caches fermés).
16. Chronomètre de séquence. Réinitialisé après une pause, il s'arrête à la pause suivante.
17. Chronomètres individuels.
18. Mode de dépôt : **M** = Manuel ; **A** = Auto
19. Autres informations : nom du film, date, heure, fréquence de digitalisations, chronomètre général ou d'avarie, état du dépôt (en attente, en cours, finit ou suspendu), paramètres de numérisation, état de la sauvegarde (en cours, en attente ou arrêtée) et l'azimut du film.
20. Menu général qui permet l'accès à certains réglages ou modifications de paramètres.

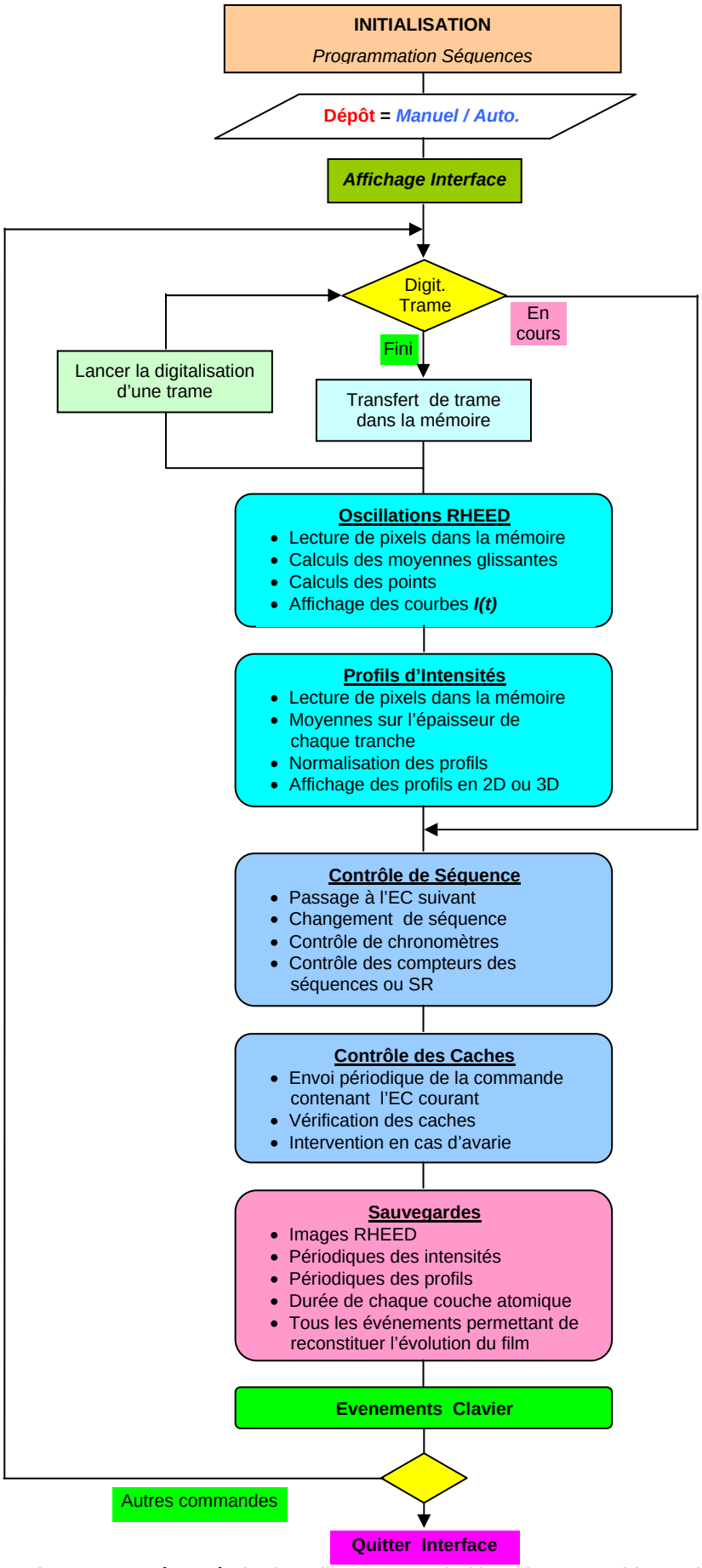


Fig. 24. Diagramme résumé du fonctionnement de l'interface graphique d'affichage et de pilotage.

2.5.2 Interface graphique de pilotage – Fonctionnement

Quand les conditions d'initialisation sont réunies –séquences définies conformément au mode de dépôt lancé - le programme passe en mode pilotage affichant l'interface graphique de la fig. 23. Le diagramme du fonctionnement 24 présente les fonctions principales sous forme de blocs.

Dépôt en attente

L'accès au pilotage est bloqué. Les réglages des affichages et des sauvegardes sont accessibles :

1. Des réglages à l'intérieur de la fenêtre du RHEED sont nécessaires après le positionnement de l'échantillon et les réglages du faisceau d'électrons :
   - centrer le diagramme de diffraction dans la fenêtre.
   - régler le contraste et la luminosité utilisant les fonctions de la carte *Iris 2.0*.
   - rechercher la tache spéculaire (si nécessaire).
   - positionner et dimensionner les zones de mesure de l'intensité et les coupes.
   - calibrer la mesure des distances.
   - calibrer la mesure de l'angle d'azimut.
2. Paramètres concernant les affichages liés au RHEED :
   - définir le nombre des zones de mesure de l'intensité, des coupes verticales et horizontales, et des lignes pour les mesures de distances.
   - définir le nombre de fenêtre destinées aux oscillations d'intensité et les courbes *I(t)* à y afficher.
   - vitesse d'avancement des courbes *I(t)* et le nombre de points utilisés pour la moyenne glissante (un calcul d'intensité moyenne est effectué pour chaque zone de mesure à chaque trame) nécessaire pour éliminer le bruit et les battements liés aux instabilités de l'intensité totale du diagramme de diffraction.
   - affichage 2D ou 3D pour les profils.
   - affichage des images de taille ½.
3. Paramètres concernant les sauvegardes :
   - cadences de sauvegarde des intensités et des profils. Elles peuvent être définies différemment pour le mode manuel et automatique.
   - les EC à exclure de la sauvegarde comme les pauses ou tous les EC qui contiennent l'ouverture d'un cache qui perturbe fortement le RHEED. Toutes ces exclusions concernent les intensités et les profils.
   - le délai entre la fin d'un EC exclu et le redémarrage des sauvegardes. Le RHEED relaxe après quelques dixièmes de seconde.
   - les événements qui déclenche la sauvegarde des images RHEED : changement d'EC, démarrage de séquence ou de SR, etc. La sauvegarde a lieu normalement après le changement de l'EC. Dans le cas où un changement d'EC engendre des perturbations du diagramme de diffraction, la sauvegarde peut se faire juste avant.

Au lancement du programme tous ces réglages (et bien d'autres) sont repris de la croissance précédente, donc le nombre de réglages nécessaires est réduit. Les seuls qui ont besoin d'être refaits sont une partie de ceux présentés au point 1. et les réglages d'affichage du point 2.

Dépôt activé

Le programme se réalise en boucle (fig. 4.8). A chaque passage il exécute les taches suivantes :

2. Digitalisation et affichage de l'image RHEED, des courbes *I(t)* et des profils.
   La numérisation nécessite une seule intervention de la part du logiciel : l'ordre de lancement.
   A partir de cet instant la carte est indépendante et effectue la digitalisation d'une seule trame. Comme l'accès à la mémoire de la carte est bloqué pendant cette opération, le PC peut exécuter d'autres taches en parallèle. Le logiciel teste l'état de la carte à chaque passage de la boucle principale. Deux états possibles :
   a. la digitalisation n'est pas finie : le programme passe à d'autres taches.
   b. la digitalisation est achevée : le programme charge en mémoire vive la dernière trame et ensuite lance la numérisation d'une autre trame. Les opérations suivantes sont effectuées :

- la trame est affichée.
- lecture des pixels situés à l'intérieur des zones rectangulaires de mesure des intensités. Pour chaque zone la somme de ces pixels est divisée par la superficie du rectangle. Les valeurs obtenues sont chargées dans les buffers de calcul de moyenne glissante, un par zone. Si le délai d'affichage des points des courbes *I(t)* est écoulé, les calculs requis par les options des courbes (intensités brutes, différences ou rapports) sont effectués et les points affichés.
- lecture des pixels situés à l'intérieur des tranches de coupe d'intensité. Pour chaque coupe on effectue le calcul du profil. Ensuite les profils sont normalisés (attribuant la valeur 255 au point le plus intense). Si l'option d'affichage est 2D le profil actif est affiché. Sinon, le même profil est affiché en version 3D si le délai d'affichage des profils est écoulé.

Pour les besoins des affichages, des calculs d'intensités et de profils, les mêmes pixels sont accédés plusieurs fois et toutes ces opérations s'effectuent sur des quantités importantes de données. L'accès à la mémoire de la carte *Iris 2.0* est 16 fois plus lent que l'accès à la mémoire vive du PC. Le transfert de la trame en mémoire vive après la digitalisation est donc la solution la plus rapide.
Cette optimisation rend possible des affichages à plus de 20 trames / sec. Cette fréquence est suffisante pour éliminer les fausses oscillations qui peuvent être dues à des battements. Le faisceau d'électrons peut subir des perturbations périodiques de période de l'ordre du dixième de seconde. Dans ce cas si la fréquence de digitalisation est de l'ordre 10 trames /sec. des battements sont engendrés surtout dans la lecture des intensités.

3. Contrôle des séquences. Tous les modes de dépôt sont concernés. La séquence courante (active) est mise en surbrillance et entouré par un rectangle vert. Les autres séquences (s'il y en a) sont grisées. l'EC en cours est lui aussi mis en surbrillance par une bande jaune.
   A chaque pas :
   - les caches qui se ferment : leurs chronomètres s'arrêtent
   - les caches qui s'ouvrent : leurs chronomètres démarre de zéro. Le symbole de l'élément concerné est affiché dans la couleur qui lui est réservée. La même couleur est utilisée pour marquer les intervalles de temps d'ouverture du cache sur l'axe du temps des courbes *I(t)*.
   - les caches qui restent ouverts : leurs chronomètres continuent
   - tous les cache sont fermés : le chronomètre de pause s'active

   Chaque changement d'EC est marqué sur la fenêtre d'affichage des courbes par une barre verticale de couleur gris-bleu. Ces barres verticales et les couleurs qui matérialisent les temps d'ouverture des caches permettent de suivre les corrélations qui peuvent exister entre le dépôt d'un élément (ou de plusieurs) et l'évolution des intensités lumineuses mesurées.
   L'incident est marqué par une barre verticale rouge, la réparation (détectée) par une barre jaune et le réamorçage par une barre verte.
   Au cas où on souhaite modifier les séquences prédéfinies ou créer des séquences nouvelles, il faut quitter l'interface graphique et programmer un nouvel ensemble de séquences.

   a. ***Le mode manuel***. Les changements d'EC sont effectués par commandes manuelles.
      Toute séquence commence par un état d'attente où tous les caches sont fermés (il n'y a pas d'EC mis en surbrillance par la bande jaune) et finit avec une pause (caches fermés).
      Les commandes manuelles sont :
      - *avancer d'un pas dans la séquence*. Une touche destinée à cette opération. Le parcours de la séquence est circulaire – arrivé à la fin, la séquence repart depuis le début.
      - *reculer d'un pas dans la séquence*. Une combinaison de touches permet cette opération. Elle devient nécessaire soit en cas d'incidents soit dans le cas où on s'aperçoit que la durée de l'EC précédent est insuffisante et il faut la prolonger.
      - *changer de séquence* (quand il y en a plusieurs prédéfinies). Une combinaison de touches est destinée à cette opération. L'ancienne séquence est grisée alors que la nouvelle est mise en surbrillance et se trouvera en attente.
      - *contrôle des caches sans séquences préprogrammées*. Les caches peuvent être manipulés utilisant des touches destinées à ce but. Les opérations sont : fermeture d'un ou de tous les caches, ouverture d'un cache utilisant des opérations logiques - *OU exclusif, ET.* Ces commandes se superposent aux contrôles par les séquences prédéfinies et elles sont nécessaires en cas d'incident ou pour modifier ponctuellement la séquence en cours sans quitter l'interface graphique.

b. ***Le mode automatique***. Les séquences avec les durées des EC sont préprogrammées. Le programme exécute les ouvertures et les fermetures de caches selon les séquences programmés respectant les durées correspondantes à chaque EC.
   - *mode automatique ordinaire*. Il permet de réaliser des films utilisant une séquence ou un SR préprogrammé et contenant des EC de durées constantes pré-établies.
   - *mode automatique rampes*. Les durées des EC varient linéairement entre deux limites préprogrammées. La rampe de variation des durées de chaque EC dépend aussi du nombre de répétitions de la séquence.
   - *mode automatique copie*. Permet de refaire à l'identique un dépôt précédent.

4. Contrôle des caches. Il est effectué cycliquement respectant une période (configurable) de quelques dixièmes de secondes. Ce délai est nécessaire au contrôleur *Riber IC-12* de lire la requête, de vérifier les caches concernés et d'envoyer la réponse. Si le délai n'est pas respecté la communication est saturée. Après un changement d'EC le délai à respecter est plus grand à cause de l'inertie mécanique des caches. Pour le changement d'EC il y deux solutions : soit on prolonge le délai d'attente de la réponse juste après, soit on garde le même délai et on ignore les premières 2-3 réponses. C'est la deuxième solution qui a été retenue.
   L'envoi en boucle de la commande contenant l'EC courant permet au logiciel de réagir intelligemment attendant un dépannage. Si un incident de cache survient, le programme est au courant immédiatement. Avant de réagir il vérifie qu'il ne s'agit pas d'une erreur dans la communication. Un incident est pris en compte si au moins 3 sur 5 réponses consécutives le signalent. Ses réactions sont :
   - il envoie la commande de fermeture de tous les caches des sources et du cache général.
   - l'avancement des chronomètres des sources et de séquence est suspendu.
   - le chronomètre général est remplacé par le chronomètre d'avarie qui mesure la durée de l'interruption.
   - un voyant signalant l'incident se met à clignoter.
   - toutes les sauvegardes sont suspendues.

   Durant toute cette période la communication en boucle avec le contrôleur continue. Le dépannage demande en général l'intervention de l'opérateur. Quand le problème est résolu le logiciel constate le bon état des caches et peut sortir tout seul de l'état d'avarie pour se mettre en état d'attente. L'opérateur doit réamorcer le dépôt qui est repris au même point où il a été arrêté.

5. Sauvegardes

   - *sauvegarde des images* :
     - indifféremment la cadence prévue, se fait au changement d'EC. Les pauses sont exclues de ce mécanisme. Si l'EC ne contient aucune source mentionnée dans la liste d'exclusions, la sauvegarde se passe tout de suite après l'ouverture des caches - à condition que l'EC précédent soit une pause un EC sans exclusions.
     - si l'EC contient une source de la liste d'exclusions, la sauvegarde a lieu seulement si l'EC précédent est une pause ou ne contient aucune source interdite. Le logiciel fait l'enregistrement juste à l'instant qui précède l'ouverture du cache exclus.
     - si l'EC ne contient aucune source de la liste d'exclusions, mais l'EC précédent en contient une, le logiciel tient compte du fait que la perturbation relaxe après la fermeture du cache exclus et introduit un délai (configurable) avant de redémarrer toute sauvegarde.
     - toutes les images sauvegardées sont affichées en taille ½ et le chiffre donnant le numéro du fichier est superposé à l'image.
     - Une sauvegarde manuelle d'image est possible à tout moment, même si la fonction de sauvegarde automatique est annulée ou suspendue pendant une exclusion.

   - *sauvegarde des profils et des courbes d'intensité* :
     - les sauvegardes des profils et des courbes *I(t)*, se font seulement si l'EC courant ne contient pas une source de la liste d'exclusions.
     - si l'EC ne contient aucune source de la liste d'exclusions mais l'EC précédent en contient une, la sauvegarde se fait après un délai du début de l'EC sans perturbation.

     A tout moment les sauvegardes peuvent être arrêtées ou redémarrées manuellement.
     L'état des sauvegardes est signalé par un voyant animé : en cours, suspendu, arrêté.

- *fichier historique* :
  Ce fichier permet d'enregistrer tous les événements qui ont une influence directe sur le dépôt ou sur les sauvegardes générées par le dépôt. Les enregistrements - sous forme de texte - contiennent le moment suivi d'un message court qui décrit l'événement :
  - tous les changements d' EC.
  - les incidents liés au mauvais fonctionnement des caches.
  - le passage d'un mode de dépôt à un autre.
  - le numéro de l'image qui vient d'être enregistrée.
  - toute modification de la position / taille / nombre des rectangles de mesure, profils horizontaux ou verticaux, lignes verticales ou horizontales.
  - toute modification des paramètres de digitalisation d'image.
  - toute modification des paramètres de sauvegardes : cadences, exclusions, etc.
  - toute modification de l'azimut.
  - des messages qui peuvent apporter des éclaircissements supplémentaires sur l'évolution du dépôt et qu'on peut saisir pendant le dépôt.

  Le fichier historique peut être lu après le dépôt utilisant un éditeur de texte. Cette sauvegarde ne peu pas être arrêtée ou suspendue.

- *autres sauvegardes* :
  Les EC et leurs durées sont enregistrés dans des fichiers binaires. Ils sont utilisables pendant une autre croissance pour la copie (mode automatique) de la croissance qui les a générés. Ils sont également utilisés pour la création de la fiche de dépôt.

Menu *GENERAL*

Fig. 25. Menu *General* de l'interface graphique de pilotage.
Ce menu est affiché superposé aux fenêtres des rectangles, des courbes, des lignes et des profils. Il donne accès à d'autres sous-menus ou à des fonctions :
- Posit. → sous-menu positions/tailles rectangles, profils et lignes.
- Graphs → fonction pour gérer l'affichages des courbes.
- Nombre → sous-menu nombre rectangles, profils, lignes etc.
- Prm Sv → sous-menu paramètres sauvegarde intensités, profils, images
- Prm Gn → sous-menu pour modifier les paramètres du logiciel.
- Messgs → fonction pour inclure des messages dans le fichier historique.
- Sauver → sous-menu pour sauvegarder des paramètres du logiciel.
- Effacer → Efface le menu.
- Sortir → Revient à la saisie des SR.

Menu GENERAL → Sous-Menu *POSITIONS*

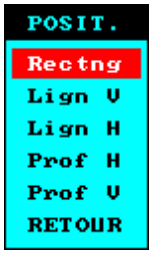


Fig. 26a. Sous-menu *General.*Permet de positionner et/ou de modifier la taille des zones de mesure, des profils ou des lignes. Le dénombrement commence avec 0.

Rectangles
- La fenêtre des rectangles est marquée par un cadre blanc. (Actif !)
- Utiliser le clavier numérique pour choisir le rectangle.
- Utiliser les flèches pour déplacer.
- Utiliser <*Insr*> et <*Suppr*> pour modifier la largeur.
- Utiliser <*Pg Up*> et <*Pg Down*> pour modifier la hauteur.

Lignes Verticales / Horizontales
- La fenêtre des lignes vert./horiz. est marquée par un cadre blanc. (Actif !)
- Utiliser le clavier numérique pour choisir la ligne.
- Utiliser les flèches pour déplacer.

Profils Verticaux / Horizontaux
- La fenêtre des profils vert./horiz. est marquée par un cadre blanc. (Actif !)
- Utiliser le clavier numérique pour choisir le profil actif.
- Utiliser le flèches pour déplacer.
- Utiliser <*Insr*> et <*Suppr*> pour modifier la largeur de la coupe.

Fig. 26b. Les éléments actifs déplaçables dans la fenêtre du diagramme RHEED.

A chaque item du sous-menu *POSITIONS* le sous-menu s'efface laissant en premier plan la fenêtre des éléments déplaçables :

- les rectangles marquant les zones de mesure des intensités. Le rectangle actif est celui qui peut être déplacé est marqué par un chiffre blanc.
- les courbes. Pour la courbe active est affiché le facteur multiplicatif qui permet d'augmenter la sensibilité.
- les lignes horizontales et verticales. Le numéro de la ligne active est marqué par un chiffre blanc.
- les coupes d'intensité horizontales et verticales. Le numéro de la coupe active est marqué par un chiffre blanc.

Menu GENERAL → Sous-menu *NOMBRE*

Fig. 27. Sous-menu *NOMBRE.* Ce menu permet de modifier :

- Le nombre des rectangles de mesure.
- Le nombre des lignes verticales et horizontales.
- Le nombre des profils.
- Le nombre de fenêtres d'affichage des courbes.

Un dialogue de saisie du nombre apparaît après la validation de l'item choisi.

Menu GENERAL → *GRAPHS*

Fig. 28. Item *GRAPHS.*
Le choix des courbes à afficher et le paramétrage des sensibilités de ces courbes se fait dans une fenêtre divisée en deux parties :

Courbes Disponibles
Affiche la liste les courbes inutilisées.
On déplace le cadre d'identification et en validant le choix on déplace la courbe dans la liste active de la partie *Affichés* (le cadre noir).

Courbes Affichées
Contient les listes de courbes affichées - celle entourée par un cadre noir est la liste active. Touches d'accès :
- <*Suppr*> déplace la courbe active de la liste active dans la liste *Dispo*
- <*Tab*> change de liste active.
- < * >, < / > modifient la sensibilité de la courbe active.

Menu GENERAL → Sous-menu *AFFICHAGES*

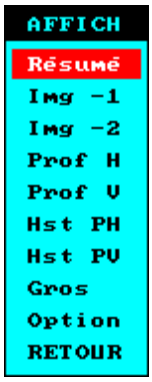
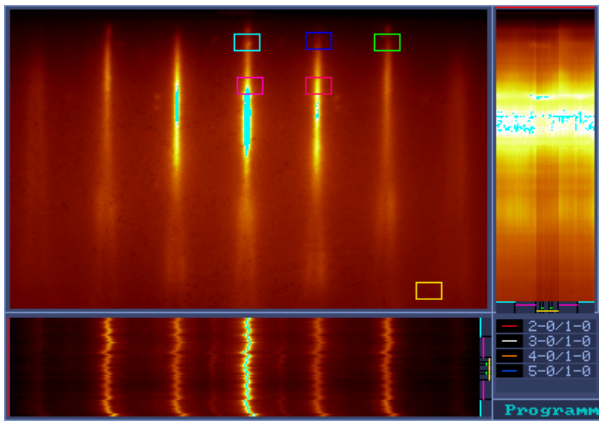


Fig. 29. Sous-menu *AFFICHAGE.*

- Résumé Disponible pendant les dépôts automatiques, il récapitule le nombre d'exécution de tous les SR utilisés antérieurement dans le mode actif.
- Img -1 Images taille ½ : celle en haut la dernière mémorisée et celle en bas l'image en TR du diagramme de diffraction électronique.
- Img -2 Images taille ½ : celle en haut l'avant-dernière mémorisée et celle en bas la dernière.
- Prof H / Prof V Permet d'afficher dans les fenêtres qui leur sont destinées les coupes instantanées d'intensité sous forme de courbes pleines. Les profils affichés sont les profils actifs. L'affichage n'est pas normé.
- Option Permet de configurer la cadence d'affichage des images ½ mémorisées La permission d'afficher des coupes d'intensité en dehors de celles sauvegardées dans l'historique de l'évolution des profils.



- Hst PH / Hst PV Ces options permettent de remplacer l'affichage des coupes instantanées d'intensité par leurs évolutions. L'affichage peut être normé ou pas. L'affichage normé améliore le contraste et la lisibilité.
  Chaque coupe est affichée avec son EC.
  Les profils affichés sont les profils actifs.

Fig. 30. Affichage des profils d'intensité résolus dans le temp.

Menu GENERAL → Sous-menu *Paramètres SAUVEGARDES*

Fig. 31. Sous-menu *Paramètres Sauvegardes*.

- Intens : la période de sauvegarde des intensités à l'intérieur des rectangles.
- Profil : les périodes de sauvegarde des profils en mode manuel et automatique
- Images : la cadence de sauvegarde des images en mode manuel et auto.
- Exclus : les exclusions des sauvegardes de toute sorte.
- GO Sav : le délai entre la fin d'une séquence contenant une source exclue et le redémarrage des sauvegardes.
- Ev-Sav : la temporisation à introduire entre certains changements et leurs enregistrements dans le fichier historique.

Menu GENERAL → Sous-menu *Paramètres GENERAUX*

Fig. 32. Sous-menu *Paramètres GENERAUX*.
Permet de modifier certains paramètres de fonctionnement du logiciel.

- N Exec : permet de modifier le nombre d'exécutions en automatique. S'il est augmenté après l'arrêt du dépôt, le dépôt redémarre aussitôt.
- Graphs : la vitesse d'avancement de l'axe du temps.
- Caches : vérification des caches et sa fréquence.
- Angles : les paramètres de mesure de l'azimut.
- Lignes : le temps d'affichage des lignes.

Menu GENERAL → *MESSGS*

Cette fonction permet d'insérer des commentaires dans le fichier historique. Une fois validé, une fenêtre de saisie de texte (38 caractères) s'affiche.

Menu GENERAL → *EFFACE*

Cette fonction permet d'effacer le menu *GENERAL* pour rendre visible la fenêtre derrière fig. 26b.

Menu GENERAL → Sous-menu *SAUVER* et la fonction *Retour - Saisie SR*

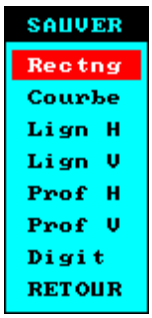


Fig. 33

Au lancement de l'interface de pilotage, tous les paramètres concernant les positions et les tailles de rectangles de mesure, des profils et des lignes, ainsi que les paramètres concernant la digitalisation de l'image sont lus dans le fichier d'initialisation `*.W_G`.
A la sortie de cette étape le logiciel demande l'autorisation de sauvegarder tous ces paramètres avec les dernières valeurs (fig. 34). Si la réponse est oui, dans la fenêtre d'affichage de l'aide s'affiche une liste des paramètres qui sont sauvegardés en sortie, chacun ayant un voyant allumé (vert) ou non.

Fig. 34.

Un rectangle permet de choisir utilisant les flèches le paramètre que l'on souhaite sauvegarder ou non. Utilisant la touche *<Enter>* ou *<Espace>* l'option peut être inversée.

Il est souvent utile de conserver les valeurs de certains paramètres d'un moment donné comme valeurs par défaut qui seront chargées au moment du relancement de l'étape de dépôt. Dans ce cas il est possible de sauvegarder les valeurs des paramètres qui nous intéressent au moment que l'on juge opportun et de refuser d'enregistrer en sortie toute modification ultérieure de ces paramètres.
Le sous-menu *SAUVER* permet d'enregistrer de manière sélective les réglages intéressants tout simplement en validant les rubriques des paramètres que l'on souhaite conserver.
A la sortie de l'étape de dépôt, si on refuse la sauvegarde, ces paramètres conserveront pour la relance du dépôt les valeurs sauvegardées avec se sous-menu.
Si, au contraire, on accepte la sauvegarde en sortie, dans la liste des paramètres à sauvegarder qui s'affiche (fig. 33) les voyants de tous les paramètres pour lesquels le sous-menu « SAUVER » a été utilisé seront éteints. De cette façon on peut éviter la sauvegarde de toute modification récente de ces paramètres. Le choix peut être modifié comme décrit précédemment.

Les Touches RACCOURCIS

Les Touches qui Gèrent le Dépôt

<Ctrl - F12> : La commande de déblocage / blocage du dépôt.
Au début de chaque SR cette commande sert pour amorcer le dépôt. Le cache général s'ouvre. La même commande sert pour réamorcer après réparation.
La même commande peut servir pour bloquer. Dans ce cas cette commande remplace l'arrivée d'un signal d'avarie.

Le Mode MANUEL

Les Touches pour les Séquences Pré-programmées

<F1> : passe à l'exécution de l'EC suivant de la séquence active.
<Maj - F1> : passe à l'exécution de l'EC précédent de la séquence active.
<Ctrl - F3> : sauter un EC de la séquence active.
<Ctrl - F1> : passe à l'exécution du bloc suivant qui devient le bloc actif.
<Alt - F1> : passe à l'exécution du bloc précédent qui devient le bloc actif.

Touches pour Modifier les Séquences Pré - programmées

<Maj - F5, F6, F7, F8> : ouverture d'un cache en le rajoutant au caches déjà ouverts.
<Ctrl - F5, F6, F7, F8> : ouverture d'un cache en fermant tous les autres.
<Alt - F5, F6, F7, F8> : fermeture d'un cache sans toucher aux autres.
<Alt - F4 > : fermeture de tous les caches.

Le Mode AUTOMATIQUE

<F10> : démarrage du dépôt.
<F11> : Mode = Automatique → passe du mode *Automatique* en mode *Manuel*.
Le dépôt continue comme un mode *Manuel* normal (sur l'EC en cours à la commutation).
Mode = Manuel → passe du mode *Manuel* en mode *Auto* si le SR a été préprogrammé pour le mode *Auto.* Le dépôt reprend en mode *Auto* là où le dépôt *Manuel* se trouvait.

7.3.2 Autres Touches

<H>, <V> : Activer / Désactiver l'affichage des lignes horizontales / verticales.
<Z>, <W> : Activer / Désactiver l'affichage des profils horizontaux / verticaux.
<P>, <p> : Changement de palettes. S'exécute en boucle.
<Maj - F2> : Activer / Désactiver l'affichage normé de l'historique des profils.
<F3> : Affichage de la fenêtre d'aide.
<F4> : Effacer et réinitialiser les fenêtres d'affichage des courbes.
<F6> : Prise d'instantané manuellement.
<F8> : Activer / Désactiver les sauvegardes.
<Ctrl →,←,↑,↓>: Position X et Y de la fenêtre de digitalisation 320 X 200 pixels.
<Alt →,←,↑,↓> : Modification du seuil du noir / blanc
<Ctrl - O> : Initialisation de la souris de mesure d'angle. Signalle 0°.
<Ctrl - X> : Initialisation de la souris de mesure d'angle. Signalle 360°.

Menu Principal → Sous-menu *FIN du DEPOT*

Fig. 35. Sous-menu *FIN du DEPOT.*

Il donne accès aux fonctions de création de la fiche de dépôt et de sauvegarde sur disquette.

Menu Principal → Sous-menu *FIN du DEPOT* → *REFROIDISSEMENT*

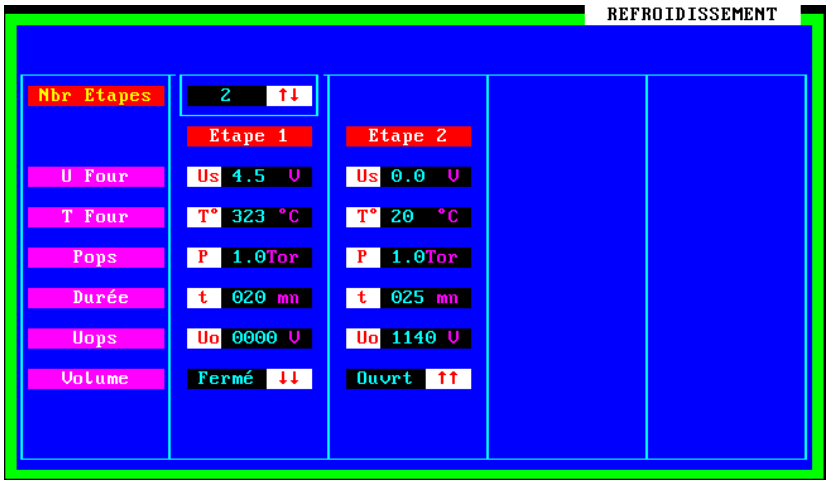


Fig. 36. Dialogue *REFROIDISSEMENT*

Permet de saisir les conditions de recuit et de refroidissement du film :

- température substrat
- pression oxygène
- plasma oxygène
- conditions pompage
- durée

Menu Principal → Sous-menu *FIN du DEPOT* → *Paramètres*

Permet de saisir certains paramètres liés à la création automatique de la fiche de dépôt :

- le dernier élément chimique d'une couche moléculaire. Ce paramètre permet de créer l'entête de la rubrique *Séquence de Dépôt* de la fiche.
- nombre de couches atomiques par couche moléculaire pour chaque élément chimique. Ce paramètre permet de calculer le temps de dépôt par plan atomique.

Menu Principal → Sous-menu *FIN du DEPOT* → *FICHE de DEPOT*

La fiche est faite à l'aide d'une interface de saisie et contient les zones suivantes (fig. 37) :

Données entrées par saisie directe dans différents dialogues antérieurs :

- définition dépôt : nom du film, date du dépôt, opérateur.
- conditions croissance : substrats, position PE, oxygène atomique (OPS), température de dépôt.
- recuit et refroidissement : conditions de chaque étape.
- sources métalliques : flux et températures

Données calculées directement à partir des séquences et des temps de dépôt :

- sources métalliques : durées de dépôt totales (t_Tt), du buffer (t_Bf) et du film (t_Fm), durées par plan atomique (t_dp), nombre total théorique de couches atomiques dans le film (N_dp).
- tableau détaillé du dépôt : la séquence de dépôt qui sert d'entête de colonnes et les durées qui remplissent les lignes. Un algorithme spécifique permet de créer l'entête évitant les répétitions. La source qui doit fermer la séquence est celle du dialogue *Paramètres* du même sous-menu.
  Les durées du mode manuel et du mode automatique sont remplies par le logiciel. Pour le mode automatique le logiciel remplit encore deux colonnes : le nombre de répétitions de chaque séquence dans le SR et le nombre de répétitions des SR.
- tableau des temps totaux pour le buffer et le film.

Données entrées par saisie directe dans l'interface de la fiche de dépôt :

- la séparation entre le buffer et le film est faite à l'aide d'une étiquette déplacée manuellement.
- le type de phase déposée (2201, 2212) est demandée pour chaque étape du dépôt.

BSF	880	A	B	C	D	E	Pos.			OPS	1			Four			
Date	Nom	STO		MgO			X	Y	Tta	Po	do	Uo	Io	U	I	Th	T
22/01/1980	F.C.B.	0.50		0.25			15	12	78.0	1.00	55	1140	21	14.3	16.2	30.1	720
Rfrd	323°	1.0 Tr	020 min	0000 V	Ferm,												
	20°	1.0 Tr	025 min	1140 V	Ouvrt												
Mtd_Flx	90s																
Bilan	Flux	T	t_Bf	t_Fm	t_Tt	N_dp	t_dp	RBS	Nrbs	N/c	R(N)	Coef	t_RBS	x/Cu	2x/Bi		
Bi	1.63E+013	530	684	1495	2179	72.0	30.3										
	[0366]																
Sr	2.57E+013	482	463	3088	3551	71.0	50.0										
	[0256]																
Ca	5.52E+013	483	0	619	619	30.0	20.6										
	[0212]																
Cu	4.42E+013	0	169	1812	1982	65.0	30.5										
	[0180]																
N00	1.0	N01	5.0	N02	30.0												
		Sr	--	Cu	--	Cu	CaCu	Cu	CaCu	Cu	--	Sr	--	Bi	--		
Buff		209	239	169	48	0	0	0	0	0	0	254	64	684	52		
Film		1213	638	0	0	453	306	302	313	438	37	1875	74	1495	290		
Total		1422	876	169	48	453	306	302	313	438	37	2129	138	2179	342		
Buff												30.9	10.6	38.3	16.8		
		46.6	13.9	26.4	17.6							39.7	20.8	94.7	7.4		
		29.9	10.7	21.4	2.3							49.8	1.8	145.9	12.6		
		76.6	11.5	25.0	2.8							62.5	0.8	150.5	6.3		
		25.7	1.9	52.4	17.2							31.4	5.6	133.5	7.3		
		30.1	200.5	44.1	8.1							40.1	24.0	120.8	1.7		
Film		39.7	260.9			15.2	12.3	5.2	13.1	5.4	3.7	50.2	10.2	105.1	9.0		
		39.9	21.1			14.9	12.4	10.7	13.0	9.7	2.0	50.3	8.9	89.9	5.4		
		41.1	5.9			15.1	10.2	14.4	9.9	10.2	3.3	50.4	6.6	70.2	1.6		
		50.1	13.6			15.2	10.1	10.0	15.0	16.2	1.6	50.2	43.9	55.6	3.6		
		39.9	84.1			15.5	10.1	10.3	10.2	20.2	26.0	45.1	4.7	48.5	19.1		
Auto																	
14	1	40.0	10.0			15.0	10.0	10.0	10.0	15.0		50.0		45.0	10.0		
1	1	40.1	10.1			15.1	10.1	10.0	10.1	15.0		199.8		45.1	10.1		
1	1	40.0	10.0			15.0	10.0	10.0	10.0	15.0		50.0		45.0	10.0		
1	1	40.1	10.1			15.1	10.1	10.0	10.1	15.1		125.5		45.0	10.0		
5	1	40.0	10.0			15.0	10.0	10.0	10.0	15.0		50.0		45.0	10.0		
1	1	40.1	10.1			15.1	10.0	10.1	10.0	15.1		103.0		45.1	10.1		
1	1	40.1	10.1			15.1	10.1	10.0	10.1	15.1		150.3		45.0	10.0		
1	1	40.0	10.0			15.0	10.0	10.0	10.0	15.0		50.0		45.0	10.0		

Fig. 37. Fiche de dépôt.

3 Logiciel de reconstitution d'un dépôt

3.1 Introduction

L'analyse en TR du diagramme de diffraction électronique est incomplète mais les informations sur l'évolution du front de croissance parvenues par cette voie facilitent le pilotage du dépôt d'un film.
Une analyse ultérieure qui laisse le temps nécessaire pour des mesures plus précises devient nécessaire. L'étude post croissance permet de définir mieux les repères à utiliser ultérieurement pour le pilotage d'autres croissances de films du même type.

Les données sauvegardées pendant le dépôt sont utilisables pour reconstituer le dépôt mettant en évidence les corrélations entre l'évolution du diagramme RHEED et les couches atomiques déposées.

Chaque film (noté ***Depot***) possède son propre répertoire où sont situés les fichiers suivants :

***Depot*.PRM** + ***Depot*.W_G** : - TXT + BIN - la copie des fichiers ayant les même extensions et qui se trouvent dans le répertoire du logiciel de pilotage. Ils contiennent les paramètres qui servent à la personnalisation de la configuration du logiciel.
***Depot*.ECH** + ***Depot*.CON** : - TXT - les conditions initiales du dépôt
***Depot*.S_R** + ***Depot*.OTO** : - BIN - les SR utilisés
***Depot*._T_** : - BIN - les temps de dépôt réalisés
***Depot*.GRF** : - BIN - les variations d'intensité du RHEED
Depot*N.PFH**+Depot*N.PFV** : - BIN - les profils d'intensité (N = No. profil)
***Depot*.XXX** : - BIN - les images RHEED (**XXX** = No image, ex.: XXX=017).
***Depot*.HST** : - TXT - l'évolution du dépôt

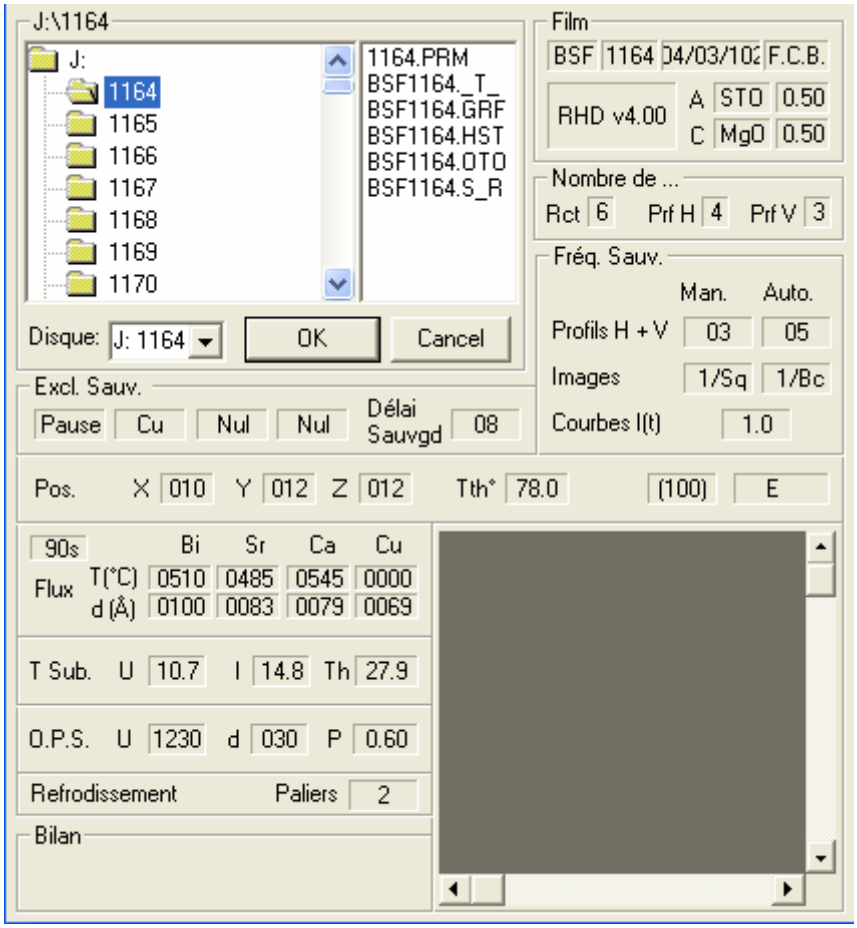


Fig. 38. Dialogue de sélection du film pour l'analyse post croissance.

Elle affiche les informations essentielles sur :
- les fichiers contenus dans le répertoire du film
- le film
- zones de mesure des intensités et coupes
- cadences de sauvegarde
- exclusions sauvegarde
- flux et températures des sources
- position PE
- température substrat
- paramètres de la source d'oxygène atomique
- conditions refroidissement

Toutes ces données sont lues dans les fichiers `*.PRM`, `*.W_G`, `*.ECH` et `*.CON`

Après l'acceptation du film l'interface d'analyse est lancée (fig 39).

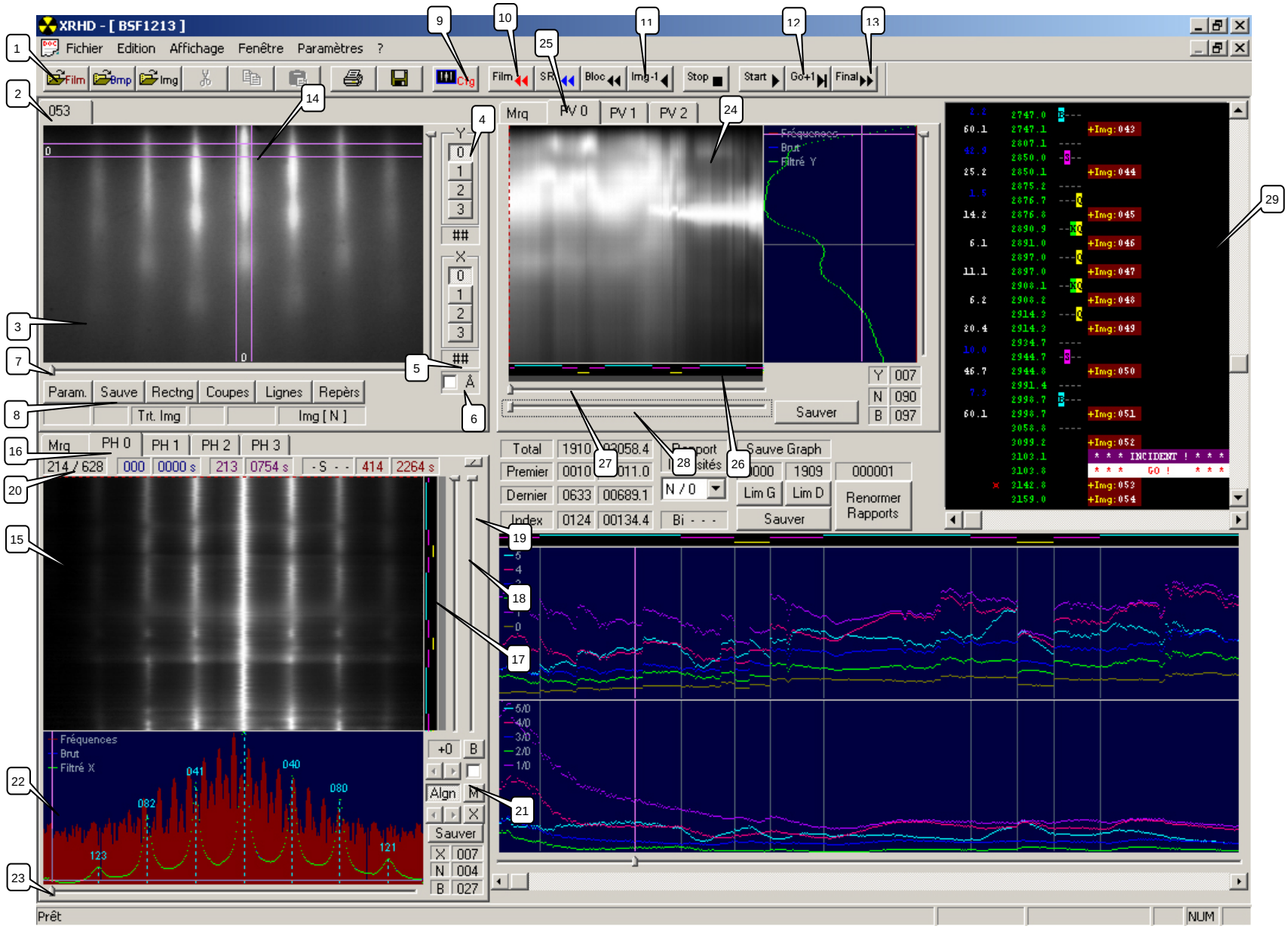

XRHD - [BSF1213]
Fichier
Edition
Affichage
Fenêtre
Paramètres
?
Film
Bmp
Img
Cfg
Bloc
Stop
Start
Final
053
Param.
Sauve
Rectng
Coupes
Lignes
Repèrs
Trt. Img
Img [N]
Mrq
PH 0
PH 1
PH 2
PH 3
PV 0
PV 1
PV 2
Fréquences
Brut
Filtré Y
Filtré X
Sauver
Total
Premier
Dernier
Index
Sauve Graph
Lim G
Lim D
Renormer
Rapports
Align
Prêt
NUM
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

Fig. 39. L'interface d'analyse post croissance.

1. Bouton de chargement d'un film qui lance le dialogue de la fig. 38.
2. Onglet pour choisir le diagramme RHEED à analyser. Chaque diagramme porte un numéro qui est celui du fichier de sauvegarde.
3. Diagramme RHEED correspondant au numéro de l'onglet sélectionné.
4. Boutons d'activation des repères de mesure des distances parallèlement aux axes utilisant des droites glissantes. Pour chaque direction il y a quatre droites parallèles : direction **Y** - des droites horizontales et direction **X** - des droites verticales. Les distances sont mesurées entre les droites numérotées de 1 à 3 et la droite numéro 0 qui constitue l'origine des distances.
5. Affichage de la distance (en X et en Y) entre la droite active et l'origine. L'affichage peut être en pixels si la case ***Å*** (fig. 39 - 6) n'est pas cochée et en Å si cette case l'est, à condition que l'opération de correspondance pixel – Å soit préalablement faite.
6. Affichage des distances mesurées sur le diagramme exprimées en pixels ou Å.
7. Curseurs de déplacement des repères actifs dans la direction X et Y.
8. Boutons pour activer les fonctions suivantes :
   - *Sauve* – sauver l'image affichée en format bitmap.
   - *Rectng* – affichage des rectangles délimitant les zones de mesure des intensités.
   - *Coupes* – affichage de toutes les coupes d'intensité superposées au RHEED.
   - *Lignes* – affichage des droites utilisées pendant le dépôt pour mesurer les disatances.
   - *Repèrs* – affichage des lignes utilisées pour mesurer les distances sur le diagramme.
9. Paramétrer l'affichage des diagrammes
10. Afficher le premier diagramme de diffraction enregistré – l'image # 0.
11. Décrémenter les numéros des diagrammes affichés.
12. Incrémenter les numéros des diagrammes affichés.
13. Afficher le dernier diagramme du dépôt.
14. Les coupes verticale et horizontale qui ont généré les profils résolus dans le temps affichés (actifs).
15. Profil horizontal résolu dans le temps ou affichage 3D pour étudier l'évolution du profil en corrélation avec l'avancement du dépôt. Les coordonnées sont : X = position, Y = temps (le plus récent situé en bas), Z = intensité (représenté par la couleur). La coupe qui génère cette évolution est marquée sur le diagramme RHEED.
16. Onglets permettant de sélectionner le profil horizontal (0, 1, …) dont on étudie l'évolution. Un onglet supplémentaire – *Mrq* – est réservé au profil au long du repère horizontal actif dans le diagramme. Suite à la sélection d'un onglet d'évolution de profil, la coupe horizontale correspondante s'affiche dans le diagramme.
17. Barre d'affichage des EC correspondant aux profils horizontaux affichés.
18. Curseur qui déplace l'index du profil horizontal à analyser individuellement dans la fenêtre 22.
19. Ascenseur qui translate l'ensemble des profils horizontaux afin de pouvoir analyser tous les profils sauvegardés pendant la croissance.
20. Affichages concernant l'évolution des profils :
    - le nombre de profils affichés dans la fenêtre du graphique 3D rapporté au nombre total de profils sauvegardés.
    - les numéros du premier et du dernier profil affichés dans la fenêtre du graphique 3D des profils et l'instant de leur sauvegardes par rapport au début du film.
    - le numéro de l'index de profil, l'instant de sa sauvegarde par rapport au début du film, et l'EC lui correspondant.
21. Boutons pour l'accès aux fonctions :
    - activer l'alignement des pics des profils pour compenser les déplacements latéraux du diagramme pendant la croissance.
    - apporter manuellement des corrections à l'alignement automatique profil par profil.
    - corriger manuellement la position des pics d'intensité locaux détectés dans le profil correspondant à l'index.
22. Fenêtre d'affichage du profil correspondant à l'index. La fenêtre permet d'afficher le profil brut ou normalisé, le profil lissé par différents algorithmes et la transformée de Fourier. Dans la même fenêtre son disponibles la première et la seconde dérivée du profil calculées par des formules différentes.
23. Curseur destiné à parcourir le profil point par point.
24. Profil vertical résolu dans le temps ou affichage 3D pour étudier l'évolution du profil en corrélation avec l'avancement du dépôt. Les coordonnées sont : X = temps (le plus récent

situé à gauche), Y = position, Z = intensité (représenté par la couleur). La coupe qui génère cette évolution est marquée sur le diagramme RHEED.

25. Onglets permettant de sélectionner le profil vertical (0, 1, …) dont on étudie l'évolution. Un onglet supplémentaire – *Mrq* – est réservé au profil au long du repère vertical actif dans le diagramme. Suite à la sélection d'un onglet d'évolution de profil, la coupe verticale correspondante s'affiche dans le diagramme.
26. Barre d'affichage des EC correspondant aux profils verticaux affichés.
27. Curseur qui déplace l'index du profil vertical à analyser individuellement dans la fenêtre 22.
28. Ascenseur qui translate l'ensemble des profils verticaux afin de pouvoir analyser tous les profils sauvegardés pendant la croissance.
29. Fenêtre de visualisation du contenu du fichier historique du dépôt. Le parcours de ce contenu se fait manuellement ou en synchronisation avec le parcours des diagrammes et des profis.

3.2 Fonctionnement

3.2.1 Général

L'analyse commence par la sélection du film à étudier. Le bouton 1 *Film* de la figure 39 lance le dialogue qui permet l'ouverture du répertoire du film. Une fois le choix validé le programme charge en mémoire et analyse les fichiers de données :

- les diagrammes à charger dans le dialogue qui leur est destiné.
- les profils horizontaux et verticaux. Pour chaque coupe il y a un fichier.
- le fichier historique
- le fichier contenant les intensités mesurées
- tous les fichiers de configuration contenant les données indispensables à la reconstitution du dépôt : les positions et la taille des zones de mesure des intensités, des profils, leurs nombre, etc.

Les donnés sont traitées et les dialogues destinés à les afficher sont initialisés. Le traitement des données concerne surtout les lissages et le calcul de décalages à compenser pour les aligner.

3.2.2 Affichages

Cinq zones d'affichage sont utilisées pour exploiter les données provenant du dépôt à reconstituer : diagrammes, profils horizontaux et verticaux, oscillations en intensité et historique.

3.2.2.1 *Dialogue Paramètres Affichage Images (Volets)*

Modifie le nombre (de 1 à 8) et le type d'images à afficher dans le dialogue de visualisation des diagrammes. Ce dialogue (fig. 40) est activé à l'aide du bouton 9 - *Cfg* – de la figure 39.

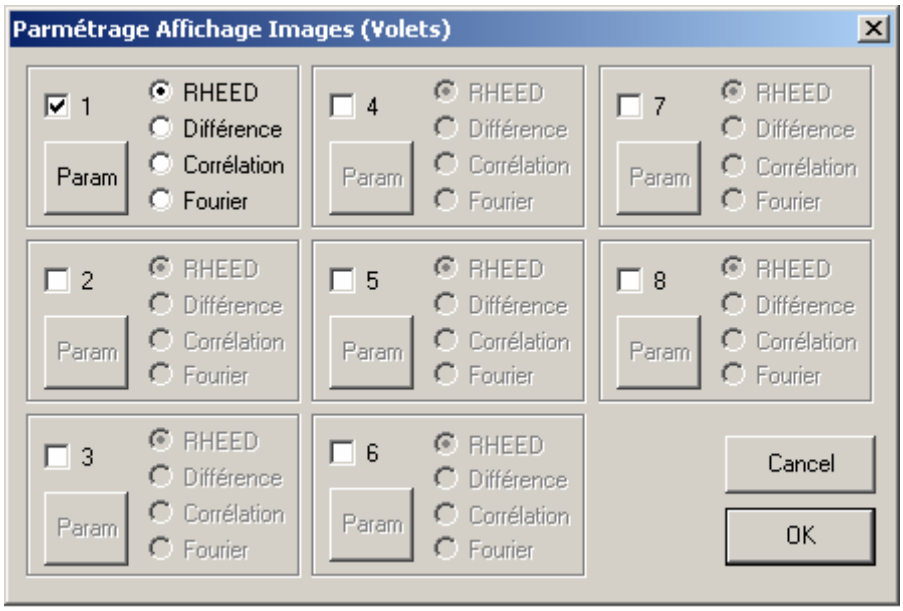


Fig. 41. Le dialogue *Paramétrage Affichage Images (Volets).*

Les cases numérotées ajoutent ou enlèvent des volets dans le dialogue d'affichage des diagrammes RHEED.

La nature de l'image à afficher est modifiable pour chaque volet. *RHEED*, *Différence* de diagrammes, *Corrélation* et Transf. *Fourier* 2D.

Le bouton *Param* permet d'activer le dialogue *Affichage* qui permet de définir des paramètres liés directement à l'affichage (voir fig. 41)

3.2.2.1 ***Dialogue Affichage***

L'avancement de la lecture des donnés pendant la reconstitution du dépôt définit un diagramme de référence. Les boutons 10, 11, 12 et 13 fig. 39 permet de changer cette référence passant d'un diagramme à un autre.
De toutes les images RHEED visibles à l'intérieur du dialogue d'affichage et d'analyse des diagrammes, celui ayant le numéro le plus grand est la référence – N et les autres sont définies par rapport à cette référence N-1, N-2, ….

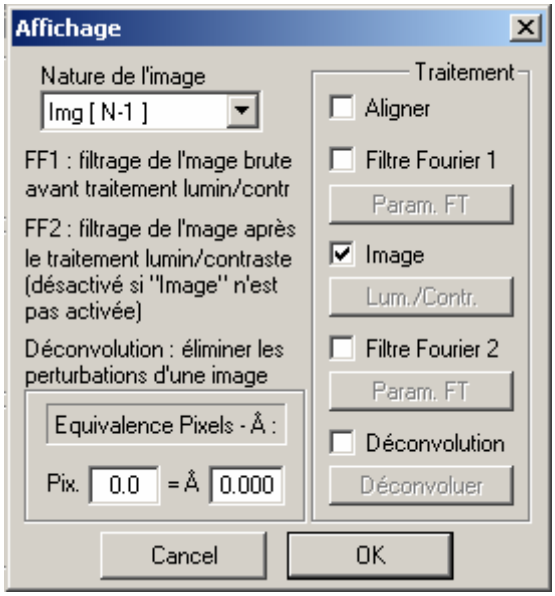


Fig. 41. Boîte de dialogue *Affichage*.

Il est utilisé dans deux situations différentes :

- lancé à l'intérieur du dialogue *Paramètres d'Affichage (Volets)* (fig. 40) pour définir quel diagramme doit être affiché quand l'onglet correspondant est activé. Le décalage est donné par rapport au diagramme de référence. Pour le diagramme défini il est possible de choisir le type de traitement à appliquer avant l'affichage :
  - *Aligner* ce diagramme sur le précédent
  - *Filtrage Fourier* de l'image pour éliminer le bruit ou une partie du fond
  - *Déconvolution* pour éliminer les distorsions de l'image dues aux perturbations du faisceau d'électrons.
- lancé à l'intérieur de l'image active du dialogue *Affichage des Diagrammes* permet de modifier les réglages de luminosité et de contraste.

Appelé dans tout contexte, ce dialogue permet de faire le calibrage espace direct – espace réciproque remplissant les champs de la rubrique *Equivalence Pixels – Å*. Cette rubrique est la seule à être active indifféremment le contexte. Les autres rubriques sont actives ou non selon le contexte.

3.2.2.1 ***Dialogue d'affichage et analyse des diagrammes RHEED***

Il contient des onglets de sélection d'une image parmi les images établies dans le dialogue *Paramétrage Affichage Images (Volets)*. Ces onglets peuvent être utilisés pour comparer des diagrammes différents ou pour afficher des images (de nature) différentes pour le même digramme, selon la définition de chaque onglet.

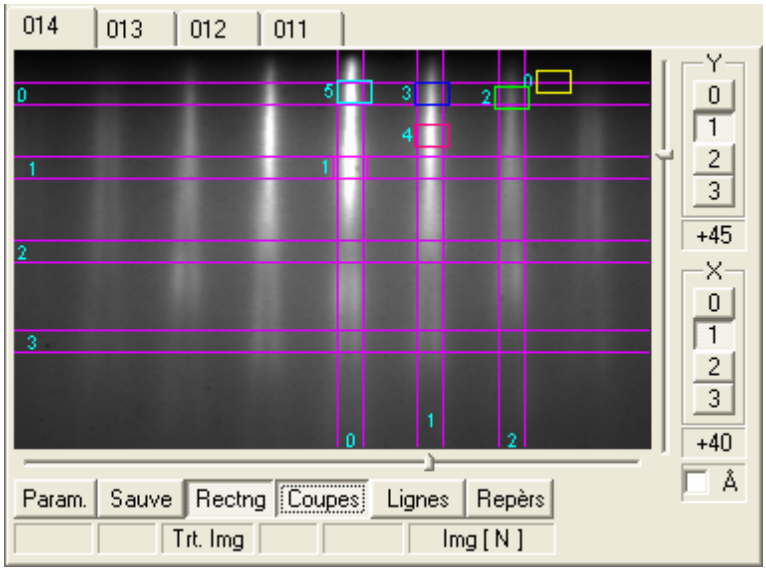


Fig. 42. Dialogue *Affichage et Analyse de RHEED*.

Pour un diagramme RHEED il y a 2 glisseurs qui permettent de déplacer suivant les axes les droites qui servent de repères.
Pour chaque axe les 4 repères sont activables un à un par les boutons numérotés et la distance entre la droite active et la droite # 0 est affichée en espace réciproque ou direct (case *Å*).
Les deux repères actifs engendrent également des coupes d'intensité (X, Y) d'épaisseur d'un pixel. Les profils obtenus sont affichés dans les dialogues respectifs des profils si le volet *Mrq* est sélectionné.

Les autres fonctions disponibles sont :

a. affichage des coupes d'intensité, des zones rectangulaires pour la lecture des variations d'intensité et des lignes de mesure des distances utilisées pendant la croissance et avec les réglages utilisés à l'instant de la prise d'image. Chaque famille d'éléments est affichée ou effacée

actionnant le bouton qui lui correspond. Tous les éléments ont les numéros et les couleurs qu'ils ont eus pendant la croissance utilisant le logiciel de pilotage.

b. modification des réglages de luminosité / contraste. La boîte de dialogue *Affichage* est lancée par un click sur l'image. Dans ce contexte le bouton *Lum. / Contr.* permet de lancer le dialogue *Réglage Luminosité – Contraste* (fig. 43).

c. sauvegarde de l'image affichée en format bitmap. Dans ce cas le dialogue *Sauvegarde de Bitmap* est lancé utilisant le bouton *Sauve* (fig. 44).

3.2.2.1.1 Dialogue *Réglage Luminosité - Contraste*

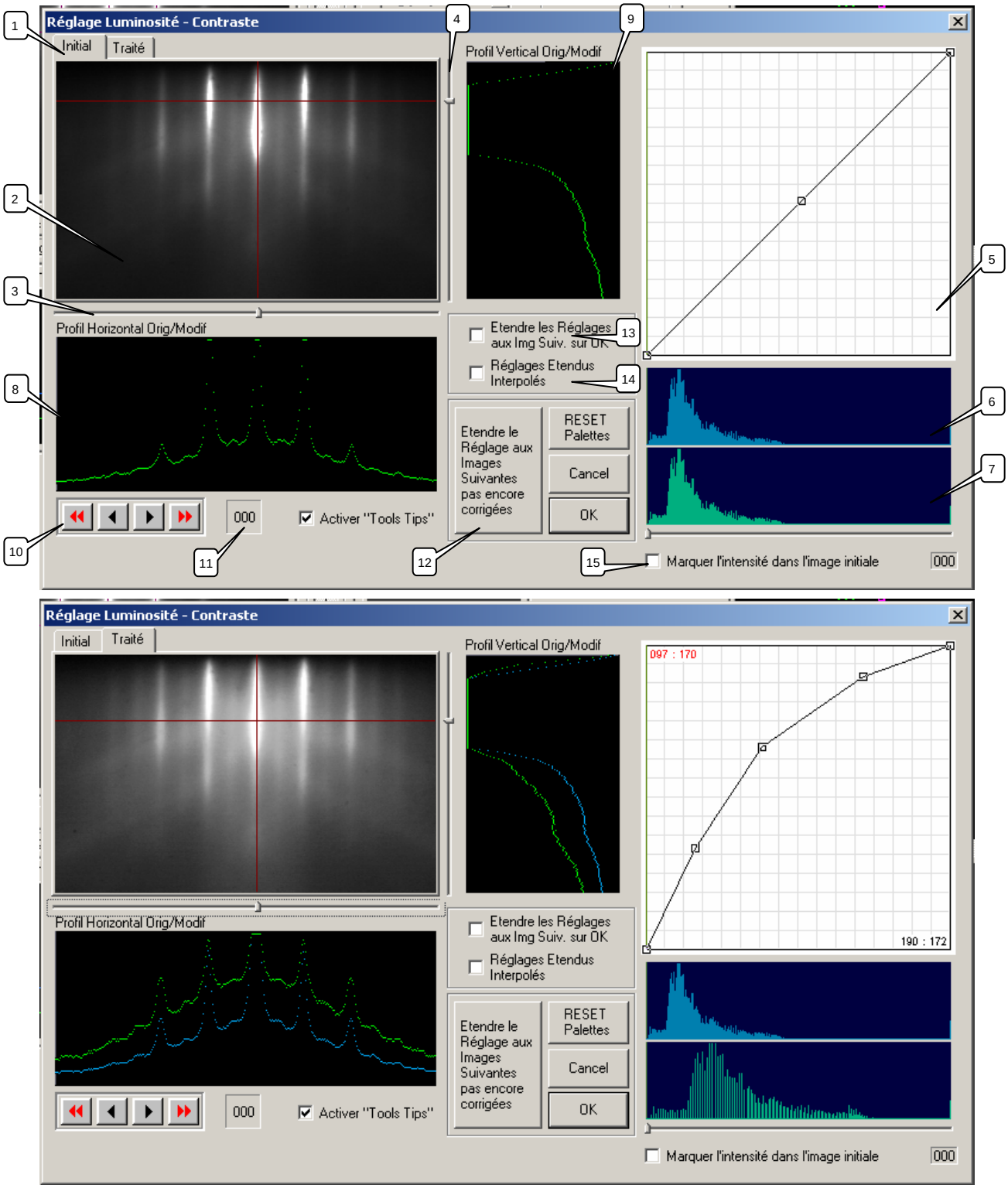


Fig. 43. Dialogue *Réglage Luminosité – Contraste.*

Il affiche l'image active au moment de son lancement. Il ne se limite pas aux réglages de ce diagramme uniquement, mais une fois lancé il permet de les faire pour tous les diagrammes du film analysé.

1. Onglets *Initial* / *Traité* de sélection du diagramme affiché : avant et après traitement.
2. Diagramme RHEED
3. Glisseur horizontal. Déplace le repère vertical.
4. Glisseur vertical. Déplace le repère horizontal.
5. Contrôle de modification de la palette de couleurs. En haut la palette initiale linéaire. En bas la palette modifiée.
6. Histogramme des intensités dans l'image initiale.
7. Histogramme des intensités dans l'image traitée. En haut, pour la palette initiale les deux histogrammes sont identiques. En bas l'histogramme après la modification de la palette.
8. Profil horizontal. Il est créé par la coupe horizontale du repère horizontal. En haut les profils des coupes dans l'image initiale et traitée coïncident. En bas les deux profils ne se superposent plus.
9. Profil vertical. Il est créé par la coupe verticale du repère vertical. En haut les profils des coupes dans l'image initiale et traitée coïncident. En bas les deux profils ne se superposent plus.
10. Boutons de défilement des diagrammes : premier, précédent, suivant et le dernier diagramme.
11. Numéro du diagramme en cours de traitement.
12. Bouton qui permet d'appliquer la nouvelle palette aux diagrammes suivants. Cette extension s'applique à l'intérieur de ce dialogue et ne se répercute pas aux diagrammes affichés après la fermeture de ce dialogue. De cette façon il est possible de tester différents réglages avant de décider palettes garder. Ce bouton permet d'économiser du temps quand on souhaite modifier les palettes de couleurs de tous les diagrammes.
13. Case à cocher qui valide le transfère de la palette du diagramme en cours à tous les diagrammes suivants si le dialogue est fermé par validation.
14. Case à cocher qui active les interpolations entre les palettes corrigées.
15. Case à cocher pour permettre la modification des pixels des diagrammes et non des palettes.

Les diagrammes sont constitués de points (pixels) dont les valeurs varient entre 0 et 225 et affichés par défaut utilisant une palette linéaire de 256 nuances de gris.
Ce dialogue est destiné à modifier l'affichage des diagrammes RHEED pour améliorer leur lisibilité sur l'écran d'ordinateur ou sur papier après impression. Deux procédures sont possibles : la modification de la palette de couleur gardant les valeurs des pixels ou l'inverse. La deuxième variante n'est pas souhaitable tenant compte que les données initiales sont altérées. Le dialogue propose par défaut la première procédure mais la deuxième est également disponible.

Le contrôle principal est contenu dans la fenêtre dans les fenêtres 5, 6 et 7 de la fig. 44. L'histogramme 6 facilite les corrections à faire. Le principe est relativement simple : une image avec un bon contraste présente une histogramme plate où toutes les intensités sont uniformément reparties. Dans le cas où l'histogramme ne respecte pas ce critère il faut modifier les valeurs des pixels pour que l'histogramme soit plus équilibré. Il y a des algorithmes d'équalisation qui le font automatiquement mais leurs résultats pour les diagrammes RHEED sont médiocres. Les corrections manuelles sont souples et permettent d'augmenter le contraste ou la luminosité de façon sélective.

Le contrôle proprement dit (fenêtre 5) présente par défaut deux segments limités par des carrés déplaçables – articulations qui constitue au départ une *courbe de réponse* linéaire de pente unitaire. Il est possible d'ajouter plusieurs articulations pour que la courbe de réponse constituée d'une succession de segments s'approche d'une courbe lisse idéale. Tout changement de la courbe de réponse est accompagné en TR de la modification de l'affichage de l'histogramme de la fenêtre 7 et du diagramme dans le fenêtre 2 si l'onglet *Traité* est sélectionné. En parallèle sont actualisés les profils horizontal et vertical. L'affichage des profils actualisés permet d'apprécier facilement si les modifications de palette mènent à des saturations en intensité trop étendues ou à d'autres effets de distorsion de l'image.
Les comparaisons entre l'image initiale et l'image traitée permet également d'apprécier si les modifications apportées sont celles souhaitées.

Les modifications apportées à un diagramme sont pour la plupart des cas valables pour plusieurs des diagrammes suivants et il est donc utile de les étendre sur tout le reste des images. Des corrections peuvent être apportées à partir d'un autre diagramme qui peuvent également être étendues.

Après la validation chaque diagramme sera affiché avec sa nouvelle palette.

3.2.2.1.2 Dialogue *Sauvegarde de Bitmap*

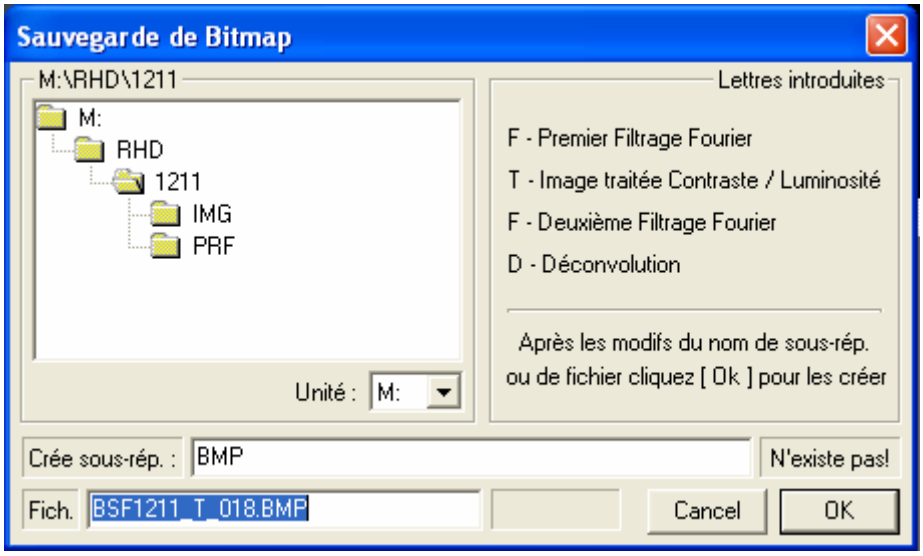


Fig. 44. Dialogue *Sauvegarde de Bitmap.*

Propose un répertoire de sauvegarde, autre que les répertoires créés pendant la croissance. Propose également un nom de fichier composé du nom du film, une lettre (F = Filtrage Fourier, T = Traitée luminosité / contraste, D = Déconv) et le numéro de l'image d'origine.

3.2.2.2 ***Dialogues d'affichage et analyse des profils d'intensité***

Ce dialogue est muni de volets et affiche des profils ayant deux origines différentes.

3.2.2.2.1 Volet *Mrq* d'affichage d'une coupe d'intensité dans un diagramme RHEED enregistré

Un repère (une droite) glissant dans le diagramme RHEED peut servir pour obtenir une coupe d'intensité d'épaisseur d'un pixel. Le volet appelé *Mrq* est utilisé pour afficher ce profil.

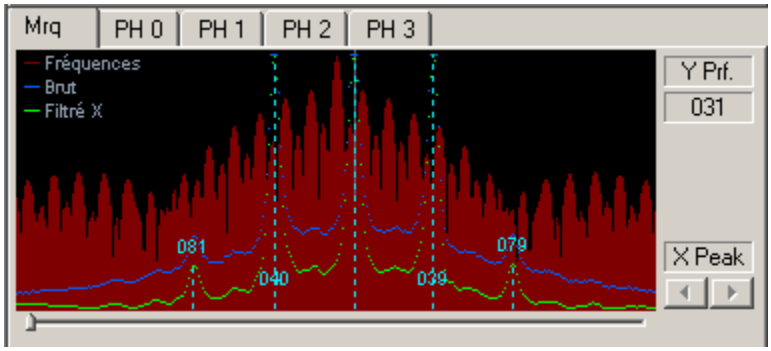


Fig. 45. Volet *Mrq.* (cas d'une coupe horizontale). Affichages :

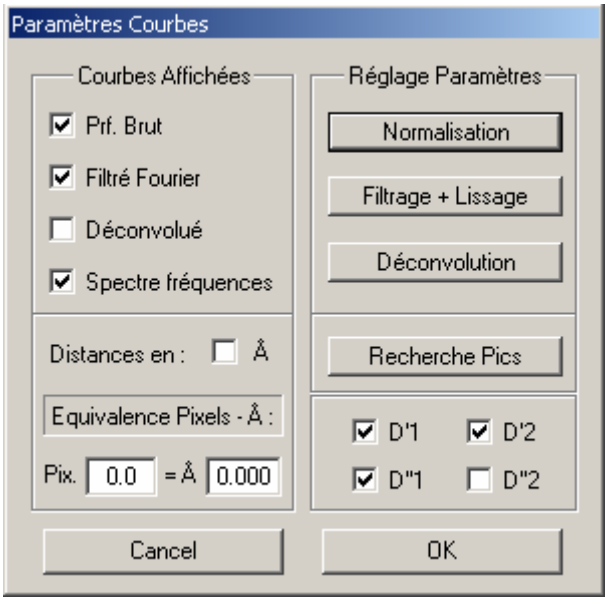
- fenêtre affichage des courbes
  - profil brut normé
  - profil lissé et normé
  - transformée de Fourier
- position de la droite qui génère le profil
- Flèches de correction de la position des marqueurs de pics trouvés automatiquement.

Les courbes affichées sont générées par le repère actif dans l'image du dialogue des diagrammes. Tout changement de repère actif ou de la position de celui ci rafraîchit des courbes.

Dialogue *Paramètres Courbes* *Fig. 46*

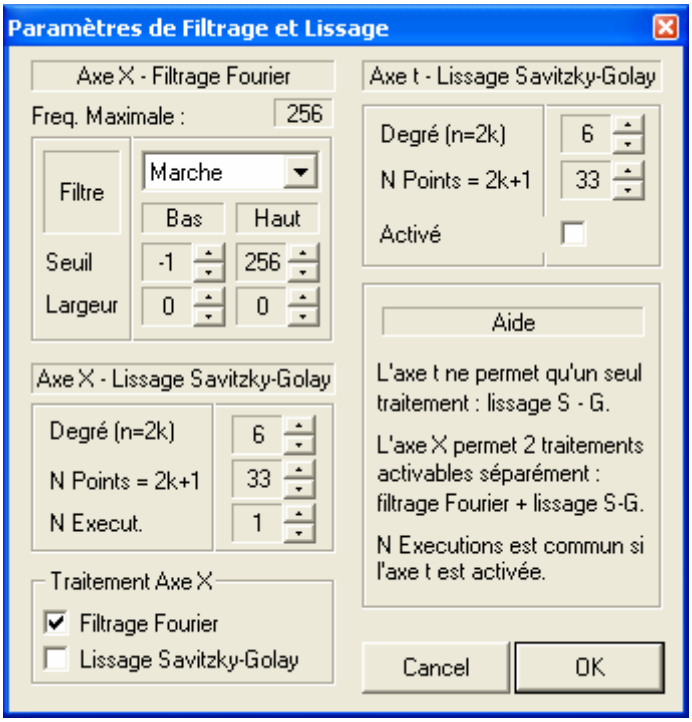
Appelé pour paramétrer l'affichage de courbes :

- les courbes à afficher : profil brut, profil lissé, profil déconvolué, la transformée de Fourier, la première et la deuxième dérivée.
- le calibrage espace direct – réciproque (le même que celui du diagramme RHEED)
- activation de l'affichage des distances mesurées en espace direct ou réciproque.
- modifications des paramètres utilisés dans les calculs de lissage ou de détection des pics.



Dialogue *Paramètres Filtrage et Lissage*

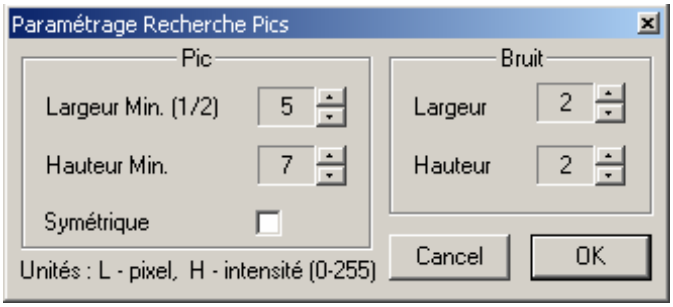
Fig. 47



Ce dialogue est utilisé en commun par tous les volets d'affichage des profils dans les modes 2D et 3D. Sa moitié gauche concerne les corrections au long des profils et celle de droite le graphique 3D.
Le filtrage Fourier est destiné à éliminer le bruit par l'atténuation ou l'élimination des hautes fréquences et le fond continu par l'atténuation des fréquences basses. La bande passante peut avoir de bords en ''marche'' ou plus ''graduels'' (variation linéaire ou racine carré). Il faut définir les fréquences de coupe (haute et basse), le type de bords (marche, linéaire, etc.) et leur largeur.
Une alternative pour éliminer le bruit est l'algorithme Savitzky-Golay qui garde le fond. Trois paramètres à définir dont un est le nombre d'itérations.
La moitié droite est utilisée pour définir les paramètres de lissage des graphiques 3D sur une direction perpendiculaire aux profils, l'axe du temps. L'algorithme Savitzky-Golay est utilisé pour ce lissage.

Dialogue *Paramétrage Recherche Pics*

Fig. 48



Un pic est pris en compte seulement si il y a une montée au moins égale à *Hauteur Min.* sur *Largeur Min (1/2)* points. Les écarts de cette règle sont ignorés s'ils sont inférieurs ou égales aux valeurs définissant le bruit.
Si la case *Symétrique* spécifie si les conditions de pic doivent être respectées sur les deux côtés ou sur un seul.

Tous les calculs liés à l'affichage, au lissage et à la recherche de pic sont refaits après chaque changement de la position de la coupe ou de paramètres utilisés par les calculs.
Le dialogue *Paramètres Courbes* est appelé par un simple click à droite. Des boutons de ce dialogue permettent d'appeler les autres dialogues (fig. 47 et 48).
L'algorithme de recherche de pics peut échouer et si la situation le demande, il est possible de faire des corrections manuelles : ajout ou effacement de pics et modifications de la position des pics. Le click sur le marqueur pointillé de pic l'active pour les déplacements et un menu contextuel s'affiche donnant l'accès aux fonctions d'ajout ou d'effacement de pic. Le même menu s'affiche pour un click entre les pics. Si un pic est ajouté il est activé et placé à l'endroit du click.

3.2.2.2.2 Volets d'affichage des profils enregistrés pendant la croissance

Chaque enregistrement de profil réalisé pendant la croissance occupe un volet portant le numéro de la coupe (fig. 49). Chaque volet contient dans deux fenêtres deux types de représentation des profils enregistrés : l'évolution d'un profil donné sous forme de graphique 3D (fig. 49 – 5) et un profil individuel choisi parmi ces profils sous forme de graphique 2D (fig. 49 – 6).
Le graphique 2D présente les mêmes fonctionnalités que son homologue du volet *Mrq.* Le contrôle 24 (fig. 49) est utilisé pour corriger la position des pics trouvés automatiquement ou manuellement.
Le nombre de profils enregistré est le même pour toutes les coupes verticales ou horizontales et dépend de la durée totale de la croissance et de la cadence de sauvegarde. Il dépasse le nombre de profils affichable dans la fenêtre du graphique 3D. Le volet est pourvu d'un ascenseur qui permet de faire défiler tous les profils dans la fenêtre de la représentation 3D (fig. 49 – 9).

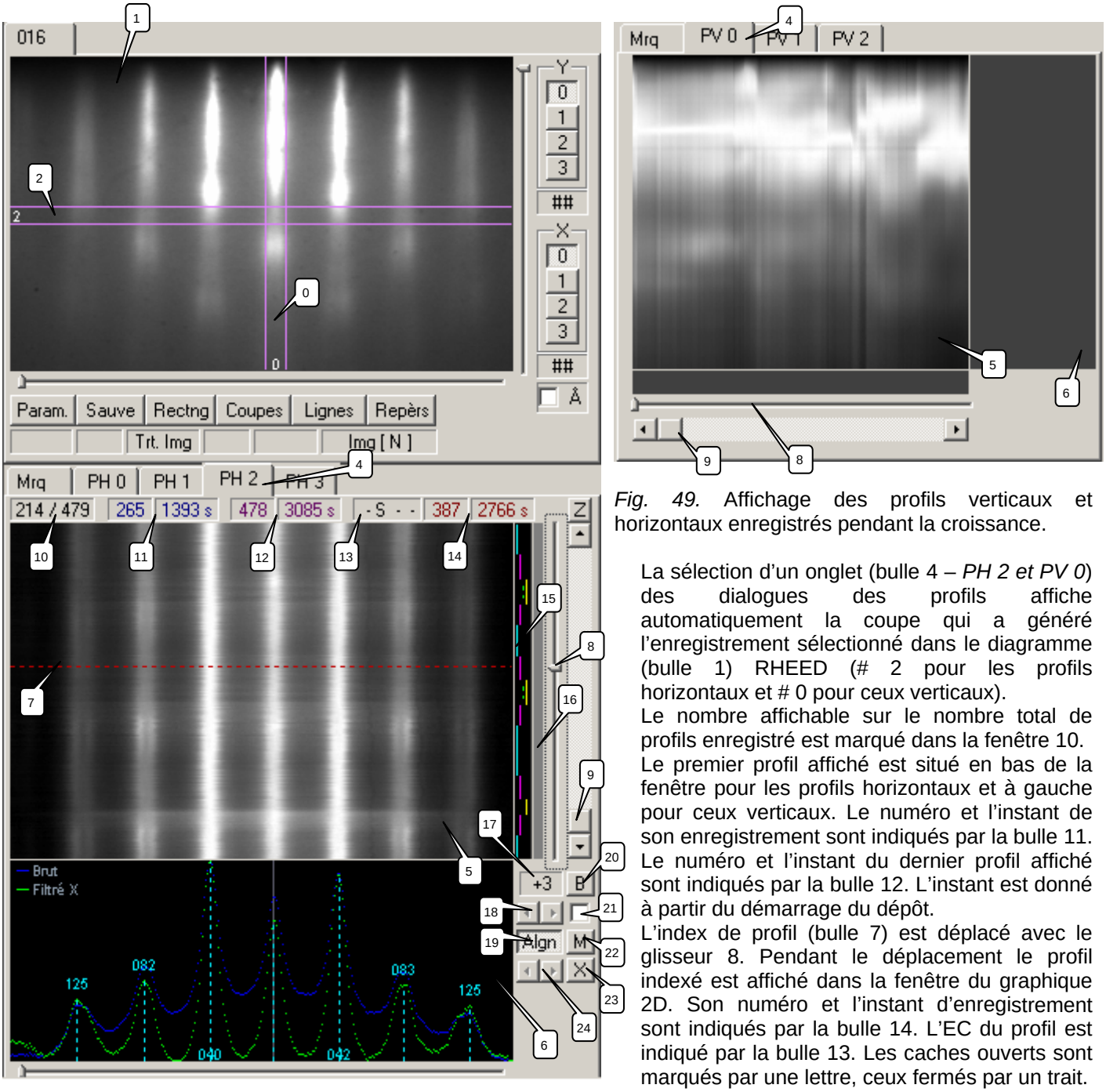


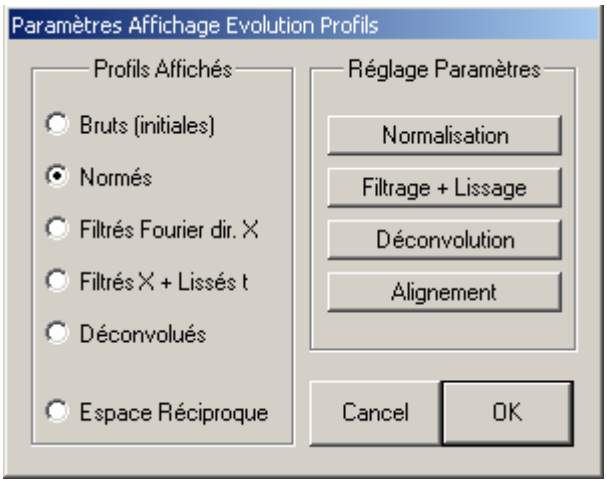
Fig. 49. Affichage des profils verticaux et horizontaux enregistrés pendant la croissance.

La sélection d'un onglet (bulle 4 – *PH 2 et PV 0*) des dialogues des profils affiche automatiquement la coupe qui a généré l'enregistrement sélectionné dans le diagramme (bulle 1) RHEED (# 2 pour les profils horizontaux et # 0 pour ceux verticaux).
Le nombre affichable sur le nombre total de profils enregistré est marqué dans la fenêtre 10.
Le premier profil affiché est situé en bas de la fenêtre pour les profils horizontaux et à gauche pour ceux verticaux. Le numéro et l'instant de son enregistrement sont indiqués par la bulle 11. Le numéro et l'instant du dernier profil affiché sont indiqués par la bulle 12. L'instant est donné à partir du démarrage du dépôt.
L'index de profil (bulle 7) est déplacé avec le glisseur 8. Pendant le déplacement le profil indexé est affiché dans la fenêtre du graphique 2D. Son numéro et l'instant d'enregistrement sont indiqués par la bulle 14. L'EC du profil est indiqué par la bulle 13. Les caches ouverts sont marqués par une lettre, ceux fermés par un trait.

La barre d'EC (bulle 15) utilise le même code de couleur que la fenêtre d'affichage de l'historique ce qui facilite l'identification des caches ouverts.
L'affichage 17 donne le nombre de pixels de décalage du profil indexé par rapport au premier profil enregistré. Le contrôle 18 permet de corriger manuellement ce décalage. Le contrôle manuel de décalage s'active à l'aide de la case à cocher 21.
Le bouton 19 lance l'alignement des profils compensant les décalages. Le bouton 23 marque le pic central des profils facilitant les corrections manuelles des décalages.
Les décalages sont mesurés utilisant les corrélations. L'algorithme utilisé considère que deux profils sont alignés si le produit de corrélation est au maximum. La différence entre cette position et la position initiale du profil est le décalage. Pour chaque profil le décalage est calculé par rapport au profil précédent. Le calcul est plus fiable si le décalage est calculé par rapport à des profils précédents plus éloignés. Le décalage pris en compte est la moyenne simple ou pondéré (le poids est plus faible pour les profils éloignés) des décalages trouvés.
Dans certains cas les corrections de décalage réalisées pour un profil sont valables pour tous ou une partie des profils suivants. Dans ce cas le bouton 20 permet d'appliquer les corrections d'alignement du profil indexé à tous les profils suivants.

Le paramétrage de l'affichage du graphique 3D se fait appelant le dialogue *Paramètres Affichage Evolution Profils* (fig. 46) qui est très semblable au dialogue *Paramètres Courbes* (fig. 50).

Dialogue *Paramètres Affichage Evolution Profils* *Fig. 50*



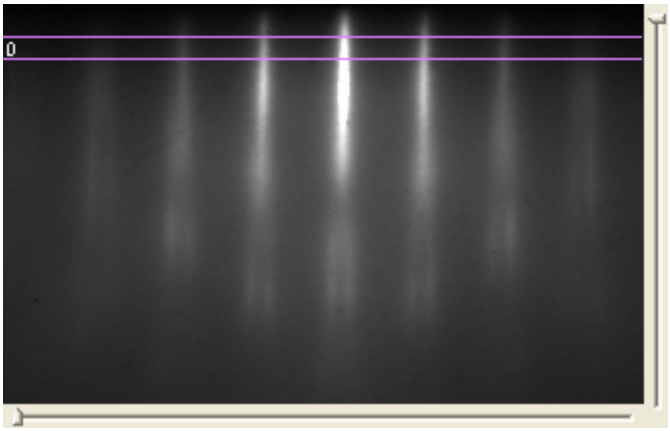
Les boutons de la rubrique *Réglages Paramètres* appellent les mêmes fonctions du dialogue *Paramètres Courbes*. Le bouton *Alignement* appelle le dialogue de paramétrage des calculs des décalages des profils.
La rubrique *Profil Affichés* donne les affichages possibles dans la fenêtre du graphique 3D :

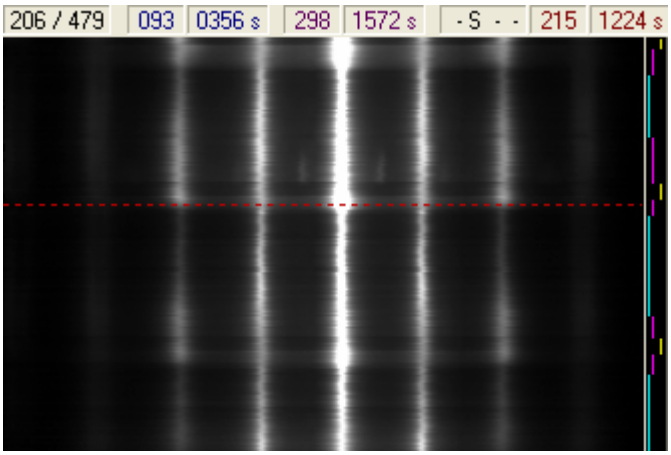
- profils bruts (tels qu'ils ont été enregistrés)
- profils normés. Pour chaque profil on extrait le minimum i_m et le maximum i_M. L'intensité devient : $i' = \alpha \cdot i + \beta$ où

$$\alpha = \frac{255}{i_M - i_m} \quad \text{et} \quad \beta = -\alpha \cdot i_m$$

- profils lissé dans la direction de la coupe. Le lissage est par filtrage Fourier ou Savitzky-Golay.
- profils lissés suivant les axes spatiale et temporelle. Pour ce lissage les profils doivent être alignés.
- transformée de Fourier. Les profils sont remplacés par leurs TF. Le graphique 3D devient ainsi un empilement sur l'axe du temps de TF 1D.

Dans toutes les représentations des TF (graphiques 2D et 3D) l'origine des fréquences se trouve au centre de l'abscisse qui présente deux branches une négative et l'autre positive.





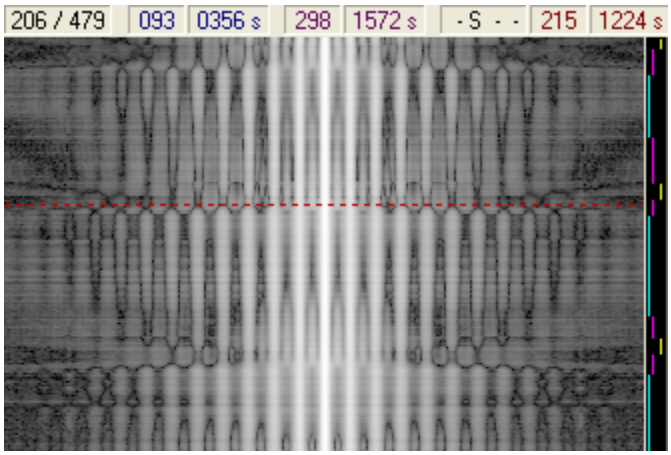
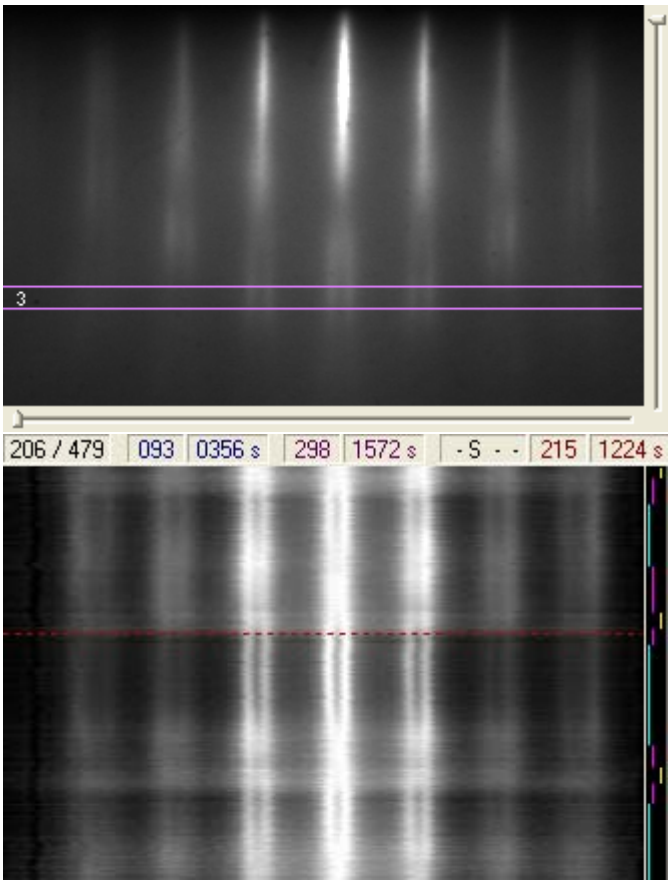


Fig. 51.a. Profils et leurs TF : coupe # 0.
Les profils sont filtrés et alignés. Les deux graphiques 3D concernent le même intervalle de temps et donc sont liés aux mêmes événements. L'index est positionné sur un profil et sur sa TF.
Dans le graphique 3D des TF on observe d'abord une constante qui est la distance entre deux pics voisins et qui est liée à la constante cristalline du film dans le plan. Une autre corrélation visible entre les largeurs des pics des deux graphiques : pendant que les lignes de diffraction du RHEED s'élargissent (notamment pendant le dépôt su Sr), les pics des TF deviennent plus étroits. En même temps les pics situés vers des fréquences élevées diminuent en hauteur.



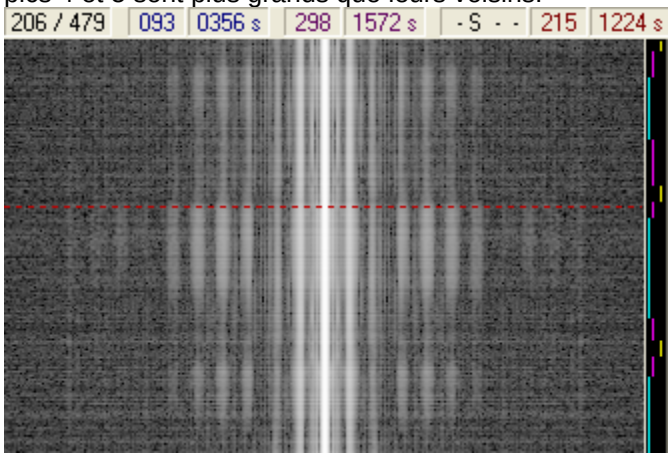
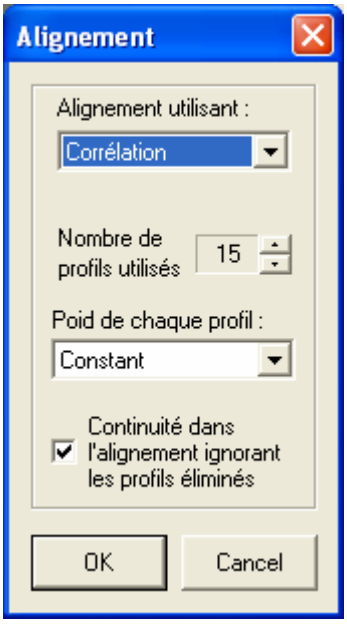


Fig. 51.b. Profils et leurs TF : coupe # 3 (fourches)
Les TF présentent les mêmes pics dus à la périodicité des lignes de diffraction et suivent globalement les mêmes évolutions que celles de la coupe # 0. Les différences se situent au niveau des hauteurs des pics qui sont moins grandes (par rapport au pic central) et au niveau du comportement dans le domaine des fréquences élevées où l'atténuation est plus rapide.
La présence des fourches dans les TF est difficilement observable : la distance entre deux lignes de diffraction voisines est de 40 pix. pour ce diagramme donc de 4 – 5 fois plus grande que la distance entre les branches d'une fourche qui est de 8 – 9 pix. Les pics 4 et 5 sont plus grands que leurs voisins.

Dialogue *Paramètres Alignement Profils* *Fig. 52*



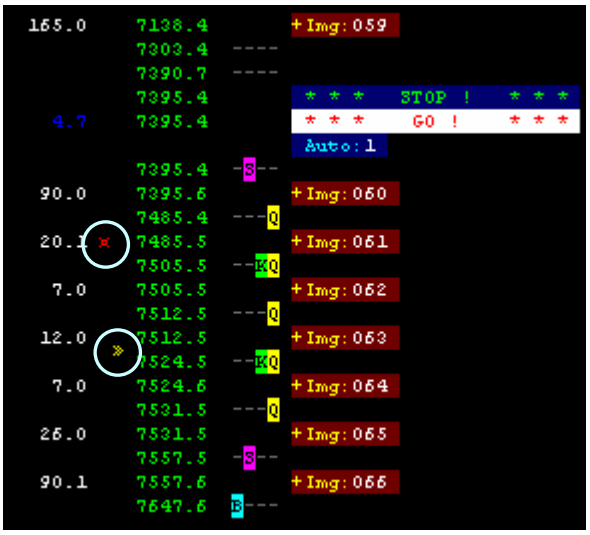
Ce dialogue permet de modifier les paramètres utilisés par l'algorithme d'élignement des profils :

- la méthode utilisée :
  - recherche du maximum du produit de corrélation entre le profil à aligner et un certain nombre de profils précédents. Cet algorithme a l'avantage d'être indépendant de la forme des profils à aligner. La présence de plusieurs pics grands et étroits ou d'un seul pic très large ne joue aucun rôle dans le calcul des décalages. Il est donc utilisable pour les profils horizontaux et verticaux.
  - alignement des pics. Cette méthode est applicable uniquement aux profils horizontaux qui présentent dès le départ plusieurs pics. Il est possible d'utiliser le pic central seulement, trois pics (le pic central et les deux pics qui l'entourent) ou tous les pics. Cette méthode est plus rapide mais elle est sensible aux éventuelles erreurs de position des pics. Le pic central et ses proches voisins sont plus faciles à positionner ayant les hauteurs suffisantes pour que l'influence du bruit sur la recherche des pics soit néglieable.
    L'utilisation d'un nombre plus grand de pics diminue l'influence des erreurs de positionnement.
- le nombre de profils précédents utilisés (profondeur) pour le calcul du décalage. Il est valable pour les deux méthodes.
- poids de chaque profil de ceux précédents pour la moyenne pondérée de l'écart.
- case à cocher pour ignorer les profils exclus des calculs d'alignement. Cette option est utilisée si activée dans le cas où pour une raison quelconque un ou plusieurs profils sont exclus. Dans ce cas le calcul est fait comme si les profils exclus n'existaient pas.

3.2.2.3 ***Fenêtre d'affichage du déroulement d'une croissance***

Il contient des onglets de sélection d'une image parmi les imag

Fig. 53. Affichage du fichier historique.

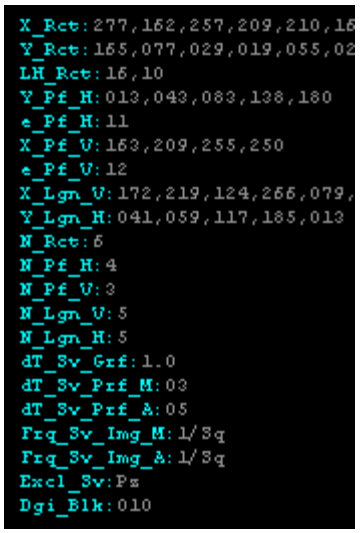


53.a.

L'enregistrement de ce fichier commence au moment de la première ouverture de cache. Cet instatnt constitue l'origine du temps. L'entête du fichier contient tous les paramètres d'affichage et de sauvegarde (53.b).

La fenêtre est divisée en 5 colonnes (53.a) :

1. la durée de chaque EC (en bleu pour une pause et en blanc pour des caches ouverts).
2. localisation de l'instant de sauvegarde du diagramme et du profil actifs. Pour le RHEED une étoile rouge marque l'instant. Pour le profil une flèche jaune se positionne entre les instants les plus proches qui l'encadrent.
3. l'instant où l'événement s'est passé. Les temps de la première colonne sont calculés à partir de ces instants.
4. l'EC utilisant la convention suivant :
   - cache fermé est symbolisé par un tiret
   - cache ouvert par une lettre (B = Bi, S = Sr, K = Ca, Q = Cu) écrite sur un fond spécifique à chaque élément : Bi – cyan, Sr – rose, Ca – vert et Cu – jaune. Ce code de couleurs est utilisé partout où l'EC doit être représenté (barre d'EC, etc.).
   - espace vide si l'événement ne concerne pas les caches
5. la nature de l'événement marqué dans le fichier :
   - sauvegarde RHEED par **`Img:`** suivi par le numéro du fichier
   - changements des paramètres de sauvegarde, d'affichage (digitalisation d'image), de la lecture des intensités (rectangles, coupes), et des mesures de distances sur le diagramme par une étiquette suivie de la nouvelle valeur mise en surbrillance. Ex : **`X_Rct:`**`262,`**`160,241,`**`201,201`
   - les arrêts et les redémarrages de la croissance, et les incidents : **`STOP !`**, **`GO !`**, **`INCIDENT !!!`**
   - le mode manuel ou automatique et les passages d'un mode à un autre : **`Auto =`** `0` (manuel), `1`, …



53.b.

Un mécanisme de ''synchronisation'' permet de déplacer les marques de la deuxième colonne selon les changements du diagramme ou du profil actif. La marque des profils ne se déplace que dans le cas où l'intervalle de temps précédent ne correspond plus à l'instant de sauvegarde du nouveau profil.

4 Programmation

4.1 Logiciel de pilotage de l'épitaxie de films par MBE

Le choix du langage de programmation et de l'environnement de fonctionnement du logiciel ont pris en compte la quantité de données à transférer et à traiter en TR. Le MS-DOS fonctionnant en 16 bits est peu performant (le processeur est lent et l'accès en mémoire est limité à 640 Ko).

Le logiciel a été réalisé dans le langage C et Assembleur Intel 486 – 32 bits. Toutes les fonctions principales (de haut niveau) du logiciel ont été écrites en C. L'assembleur a été utilisé pour les fonctions système, les optimisations en vitesse d'exécution et pour toutes les fonctions d'affichage (librairie graphique). Le compilateur utilisé a été Watcom C/C++ 11.0 qui fonctionne en mode 32 bits dans lequel le processeur est rapide est permet (théoriquement) l'accès jusqu'à 4 Go de mémoire. Pendant le fonctionnement de l'application le MS-DOS est remplacé par DOS/4GW (DOS 32 bits).

4.2 Logiciel de reconstitution d'un dépôt

Le logiciel a été réalisé entièrement en C++ pour Windows 9x/NT/XP utilisant Visual C++ 6.0.

ANNEXE B

Tableau des oxydes contenant

Bi, Sr, Ca, Cu

Constantes Cristallines Oxydes Purs et Mixtes : Bi, Sr, Ca, Cu

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Cu O	4,679	3,437	5,126		99,358		Monoclinic	BC	C2/c
Cu O	4,692	3,428	5,137		99,546		Monoclinic	BC	Cc
Cu O	9,740	10,580	16,200				Orthorhombic	BC	Bmm2
Cu O	4,245	4,245	4,245				Cubic		Fm3m
Cu2 O	4,259	4,259	4,259				Cubic		Pn3m
Cu4 O3	5,829	5,829	9,906				Tetragonal	BC	I41/amd
Cu8 O	5,470	6,020	9,340				Orthorhombic	BC	Bmm2
Cu64 O	9,740	10,580	16,200				Orthorhombic	BC	Bmm2
Cu16 O14.15	5,817	5,817	9,893				Tetragonal	BC	I41/amd
Cu2+1 O	4,269	4,269	4,269				Cubic		Pn3m
6Cu O - Cu2 O	5,830	5,830	9,880				Tetragonal	BC	I41/amd

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Ca O	4,807	4,807	4,807				Cubic	FC	Fm3m
Ca O	4,778	4,778	4,778				Cubic	FC	F23
Ca O2	5,010	5,010	5,920				Tetragonal	FC	F4/mmm
Ca O2	3,540	3,540	5,910				Tetragonal	VC	I4/mmm

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Sr O	5,150	5,150	5,150				Cubic	FC	Fm3m
Sr O	5,104	5,104	5,104				Cubic	FC	F23
Sr O2	3,561	3,561	6,579				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr O1,90	3,558	3,558	6,563				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr O1,95	3,562	3,562	6,615				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr O1,96	3,561	3,561	6,576				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr O1,98	3,563	3,563	6,616				Tetragonal	VC	I4/mmm

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi O	3,880	3,880	9,710				Rhombohedra	BC	R3m
Bi2 O3	7,742	7,742	5,633				Tetragonal		P421c
Bi2 O3	10,950	10,950	5,630				Tetragonal		P42b2
Bi2 O3	15,490	15,490	5,630				Tetragonal	BC	C4b2
Bi2 O3	5,590	5,590	5,590				Cubic	FC	Fm3m
Bi2 O3	5,412	5,412	5,412				Cubic		Pn3m
Bi2 O3	10,170	10,170	10,170				Cubic	VC	I23
Bi2 O3	5,846	8,164	7,504		112,960		Monoclinic		P21/c
Bi2 O3	3,878	3,878	6,303		120,000		Hexagonal		P3m1
Bi2 O3	7,268	8,639	11,969	87,713	93,227	86,653	Anorthic		P1
Bi O2	5,539	5,539	5,539				Cubic	FC	Fm3m
Bi O(2-x)	5,475	5,475	5,475				Cubic	FC	Fm3m
Bi2 O4	12,360	5,118	5,567		107,830		Monoclinic	BC	C2/c
Bi2 O2,3	3,850	3,850	35,100				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi2O2,5	7,750	7,750	5,630				Tetragonal		P421c
Bi2 O2,7	3,850	3,850	12,250				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi4 O7	15,500	15,500	5,640				Tetragonal	BC	C4b2
Bi6 O7	3,850	3,850	35,100				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi12,8 O19,2	10,250	10,250	10,250				Cubic	VC	I23

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Ca0,1 Sr0,9 O	5,125	5,125	5,125				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,2 Sr0,8 O	5,090	5,090	5,090				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,3 Sr0,7 O	5,055	5,055	5,055				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,4 Sr0,6 O	5,020	5,020	5,020				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,5 Sr0,5 O	4,985	4,985	4,985				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,6 Sr0,4 O	4,950	4,950	4,950				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,7 Sr0,3 O	4,915	4,915	4,915				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,8 Sr0,2 O	4,880	4,880	4,880				Cubic	FC	Fm3m
Ca0,9 Sr0,1 O	4,845	4,845	4,845				Cubic	FC	Fm3m
(Ca, Sr) O	4,930	4,930	4,930				Cubic	FC	Fm3m

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 Cu O4	8,504	8,504	5,821				Tetragonal		P4/ncc
Bi7,4 Cu0,6 O11,7	7,736	7,736	5,632				Tetragonal		P421c

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi Sr O3	5,935	6,082	8,467				Orthorhombic		Pbnm
Bi Sr O3	5,948	6,095	8,485				Orthorhombic		P21/n
Bi2 Sr2 O5	14,260	6,160	7,642				Orthorhombic		Pnma
Bi2 Sr2 O5	3,826	14,310	6,172				Orthorhombic	BC	Cmcm
Bi2 Sr O4	19,290	4,355	6,103		94,820		Monoclinic	BC	C2/m
Bi2 Sr3 O3	12,520	12,520	18,331				Rhombohedra	BC	R3m
Bi2 Sr6 O9	6,009	6,009	58,663				Rhombohedra	RC	R
Bi2 Sr6 O11	6,005	6,005	8,371				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi4 Sr O7	3,966	3,966	28,311				Rhombohedra	BC	R
Bi4 Sr3 O9	13,200	13,200	4,266				Tetragonal	VC	I
Bi6 Sr2 O11	7,910	7,910	28,370				Rhombohedra	BC	R3
Bi6 Sr5 O14	13,220	13,220	4,230				Tetragonal		

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 Ca O4	14,000	11,590	12,198				Monoclinic	VC	I2/a
Bi2 Ca O4	16,620	11,590	14,005				Monoclinic	BC	C2/c
Bi2 Ca2 O5	10,110	10,135	10,475	116,885	107,155	92,920	Anorthic		P1
Bi6 Ca4 O13	5,939	17,360	7,218				Orthorombic	BC	C2mm
Bi6 Ca O10	6,818	3,953	27,830				Orthorombic	BC	Cmmm
Bi6 Ca O10	3,944	3,944	27,840				Rhombohedra	BC	R3
Bi8 Ca3 O15	30,460	30,460	9,647				Rhombohedra	BC	R3
Bi8 Ca3 O15	7,742	7,742	9,465				Rhombohedra	BC	R3
Bi10 Ca9 O24	4,245	4,245	4,245				Cubic	VC	I
Bi14 Ca5 O26	9,934	15,030	15,008				Anorthic		P1

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Sr Cu O2	3,573	16,327	3,913				Orthorombic	BC	Cmcm
Sr Cu O2	3,913	16,330	3,573				Orthorombic	BC	Amam
Sr Cu O2	3,926	3,926	3,432				Tetragonal		P4/mmm
Sr Cu O2,5	5,424	10,830	3,731				Orthorombic		Pbam
Sr Cu O3	8,430	11,100	3,640		83,200		Monoclinic		Pm
Sr Cu2 O3	11,460	13,420	3,942				Orthorombic		
Sr Cu2 O2	5,469	5,469	9,826				Tetragonal	VC	I41/amd
Sr2 Cu O3	12,690	3,909	3,498				Orthorombic	VC	Immm
Sr2 Cu O3,4	3,769	3,769	12,529				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr2 Cu O3,2	3,800	3,800	12,455				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr2,1 Cu O3,7	3,769	3,769	12,541				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr2,3 Cu O3,2	3,763	3,763	12,560				Tetragonal	VC	I4/mmm
Sr2 Cu O3+x	21,320	21,320	12,529				Tetragonal		
Sr2 Cu2 O5	5,424	10,830	3,731				Orthorombic		Pbam
Sr2 Cu3 O5	3,914	19,350	3,406				Orthorombic	BC	Cmcm
Sr3 Cu5 O8	11,460	13,400	3,955				Orthorombic	FC	F
Sr4 Cu6 O10	3,933	19,410	3,462				Orthorombic	BC	Cmcm
Sr6 Cu8 Oz	3,789	8,027	12,496				Orthorombic		
Sr8 Cu13 O22,6	13,410	11,470	3,949				Orthorombic		P
Sr14 Cu24 O41	11,460	13,400	27,650				Orthorombic	BC	Cccm
Sr0,74 Cu O2	6,818	2,729	11,020				Orthorombic	FC	Fmmm
Sr0,74 Cu O2	6,818	3,711	11,020				Orthorombic	VC	Iba2
Sr1,75 Cu3 O5,13	11,470	13,400	3,949				Orthorombic	FC	Fmmm
Sr1,8 Cu0,9 O3,4	3,790	3,790	12,417				Tetragonal	VC	I4/mmm

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Ca Cu O2	5,415	10,700	3,150		90,886		Monoclinic		P2
Ca Cu O2	3,855	3,855	3,180				Tetragonal		P4/mmm
Ca Cu O2	10,550	2,796	6,306				Orthorombic	FC	Fmmm
Ca Cu2 O3	9,896	4,094	3,465				Orthorombic		Pmmm
Ca2 Cu O3	3,265	3,781	12,246				Orthorombic	VC	Immm
Ca3 Cu7 O10	9,942	4,078	3,459				Orthorombic		Pmmm
Ca0,82 Cu O2	2,805	6,320	10,576				Orthorombic	FC	Fmmm

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8	3,825	3,825	30,820				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8	3,820	3,820	30,600				Tetragonal	VC	I
Bi2 Sr2 Ca Cu2 Ox	5,400	5,400	30,700				Tetragonal	FC	F
(BiO)2Sr2CaCu2O6	5,397	5,397	30,685				Tetragonal		P4
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8	5,405	5,401	30,715				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O9	5,410	5,439	30,780				Orthorombic	BC	A
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8+x	5,410	5,410	30,840				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O8+x	5,420	5,401	30,600				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Ca Cu2 O9,07	5,423	5,376	30,720				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 Sr2 Ca1,15 Cu2 O9,1	5,423	5,376	30,720				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 Sr1,85 Ca1,15 Cu2 O8	5,378	5,361	30,622				Orthorombic	FC	Fmmm
Bi2 Sr2,01 Ca0,94 Cu1,92 O7,87+x	5,409	5,407	30,874				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2,06 Sr1,70 Ca1,24 Cu2 O8	5,394	5,389	30,649				Orthorombic	BC	Bbmb
Bi2,1 Sr1,9 Ca Cu2 O8,2	37,750	5,410	41,070		103,580		Monoclinic	BC	Cc
Bi2,1 Sr1,9 Ca Cu2 O8,21	5,403	5,403	30,767				Orthorombic	BC	A2aa
Bi2,1 Sr1,78 Ca1,12 Cu2 O8	5,411	5,416	30,870				Orthorombic	BC	Ccc2
Bi2,15 Sr1,92 Ca0,75 Cu2 O8	5,408	5,413	30,871				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2,3 Sr1,4 Ca1,3 Cu2 O9,04	5,395	5,397	30,640				Orthorombic	BC	Cccm
Bi1,98 Sr1,75 Ca0,96 Cu2 O8,14	5,415	5,414	30,861				Orthorombic	BC	Amaa
Bi1,95 Sr1,84 Ca1,23 Cu1,86 O8	5,407	5,412	30,771				Orthorombic	BC	Bbmb
Bi1,94 Sr1,78 Ca0,71 Cu0,86 O8,4	5,407	27,060	30,771				Orthorombic		Pnnn
Bi1,8 Sr2,38 Ca0,5 Cu2 O8	5,408	5,413	30,871				Orthorombic	BC	Amaa
Bi1,8 Sr1,8 Ca1,2 Cu2,2 O8,2	5,390	5,390	30,725				Orthorombic	BC	Fmmm
Bi2 Sr1,5 Ca0,5 Cu2 O8,4	5,395	5,393	30,628				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 Sr1,5 Ca1,5 Cu2 O8	5,405	5,405	30,670				Tetragonal		
Bi2 (Sr, Ca)3-x Cu2 Oz	5,396	5,395	30,643				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Ca2 Cu3 Ox	5,409	5,409	37,202				Tetragonal		
Bi2 Sr2 Ca2 Cu3 Ox	5,410	5,440	30,786				Orthorombic	FC	
Bi2 Sr2 Ca2 Cu3 Ox	5,411	5,420	37,290				Orthorombic	BC	A
Bi2 Sr2 Ca2 Cu3 Ox	5,420	5,440	36,760				Orthorombic	BC	C
Bi2 Sr2,5 Ca0,5 Cu3 Ox	5,410	5,677	24,280		91,840		Monoclinic		
Bi2 Sr2 Ca3 Cu4 Ox	4,880	6,060	37,240				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Ca3 Cu4 O12	3,828	3,828	44,340				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi2 (Sr0,9 Ca0,1)3 Cu4 O10	3,850	3,850	39,303				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi2 Sr Ca2 Cu2 O8	5,389	5,408	30,550				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 (Sr1,6 Ca0,4) Cu O6	5,382	5,376	24,384				Orthorombic	BC	Bbmb
Bi2 Sr2 Ca Cu3 Ox	5,420	5,440	30,800				Orthorombic	FC	F
Bi2 Sr2 Ca2 Cu2 Ox	5,400	5,400	37,090				Tetragonal	FC	F
Bi2 Sr3-z Caz Cu2 O8+x	5,428	5,446	30,863				Orthorombic		Pnnn(48)
Bi Sr Ca Cu Ox	5,410	5,460	31,000				Orthorombic		
Bi Sr Ca Cu2 Ox	5,390	5,390	30,600				Tetragonal	FC	F
Bi Sr2 Ca Cu2 O7	3,790	3,790	12,460				Tetragonal		
Bi Sr2 Ca Cu2 O6+x	3,799	3,799	12,678				Tetragonal		P4/mmm
Bi Sr4 Ca2 Cu4 Ox	3,863	3,830	30,697				Orthorombic		
Bi2 Sr1,33 Ca1,39 Cu1,92 O7,64+x	5,426	5,402	30,643				Orthorombic	BC	Amaa
Bi3 Sr3 Ca2 Cu4 Oz	5,400	27,000	30,710				Orthorombic	FC	F
Bi3,45 Sr3,5 Ca1,42 C2,7 O14	5,411	5,417	27,750				Orthorombic		Pbmn
Bi3,57 Sr3,16 Ca0,84 Cu2,64 O14,4	5,411	27,080	27,750				Orthorombic		P21mn
Bi4 Sr4 Ca Cu3 O14	5,411	5,417	27,750				Orthorombic		Pbmm
Bi4 Sr2 Ca2 Cu4 O14+x	5,362	5,362	127,200				Tetragonal		
Bi4 Sr3 Ca3 Cu4 Ox	5,403	5,403	30,780				Orthorombic	BC	Bbmm
Bi4 Sr3 Ca3 Cu4 Ox	5,403	5,403	30,780				Orthorombic	FC	Fmmm
Bi4 Sr3 Ca3 Cu4 Ox	5,435	5,435	30,570				Tetragonal		
Bi4 (Ca, Sr)5 Cu3 Ox	3,816	3,816	28,580				Tetragonal		P4/mmm
Bi4 Sr4 Ca2 Cu4 O20	3,820	3,815	30,616				Orthorombic		Pmmm
Bi4 (Ca, Sr)7 Cu5 Ox	3,835	3,835	33,890				Tetragonal		P4/mmm
Bi4 Sr2,5 Ca2,5 Cu4 Ox	3,811	3,811	30,570				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi3,86 Sr3,62 Ca0,87 Cu2,74 O14	5,411	5,417	27,750				Orthorombic		Pbmm
Bi2,06 Sr1,82 Ca8 Cu2 O8,144	5,408	5,413	30,871				Orthorombic	BC	Amaa
Bi1,3 Sr1,42 Ca1,02 Cu2,82 O13,5	5,490	5,410	37,100				Orthorombic	BC	Bbmb
(Bi0,5 Cu1,5) (Ca, Sr) O4	5,465	5,465	3,214				Tetragonal		P4/mmm
(Bi0,5 Cu0,5) (Ca0,25 Sr0,50) O3-x	6,008	8,376	5,863				Orthorombic		
(Bi0,25 Cu0,75) (Ca0,5 Sr0,5) O2	5,465	5,465	3,214				Tetragonal		P4/mmm
(Bi0,18 Cu0,82) (Sr0,45 Ca0,55)2 O2,98	3,802	12,290	3,296				Orthorombic	VC	Immm
Bi0,03 Sr0,49 Ca0,49 Cu1,69 O2,99	11,360	12,900	3,906				Orthorombic	FC	Fmmm
Bi0,04 Sr3,82 Ca5,54 Cu15,16 O28,31	11,340	12,800	19,522				Orthorombic	FC	F222
Bi0,3 Sr4,05 Ca5,64 Cu17 O29	12,810	11,340	19,517				Orthorombic	BC	F222
Bi0,38 Sr5,8 Ca8,2 Cu23,62 O41	12,940	11,380	27,460				Orthorombic	BC	Ccc2
Bi0,5 Sr0,5 Ca0,25 Cu0,5 O3-x	6,008	8,376	5,863				Orthorombic		Pnmm

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 Sr3 Ca O89	5,997	5,896	8,390				Orthorombic		Pmmm
Bi2 Sr3 Ca O89	11,220	5,906	20,049		101,780		Monoclinic		Pc(7)
Bi0,8 Sr0,1 Ca0,1 O1,4	3,951	3,951	28,152				Rhombohedra	RC	R$\bar{3}$m
Bi0,8 Sr0,1 Ca0,1 O1,4	3,951	3,951	28,151				Rhombohedra	RC	R3m
Bi1,2 Sr0,2 Ca0,2 O2,2	7,900	7,900	28,460				Rhombohedra	RC	R3(148)
Bi2,66 Sr4 Ca1,33 O12	8,389	5,995	5,895		89,961		Monoclinic		P21/c
Bi6 Sr Ca4 O14	21,510	4,363	12,771		102,780		Monoclinic	BC	C2/m
Bi6 Sr8,5 Ca2,5 O22	11,230	5,909	20,078		101,740		Monoclinic		P21/c
Bi14 Sr6 Ca6 O33	21,780	4,375	12,914		102,770		Monoclinic	BC	C2/m
Bi14 Sr Ca11 O33	21,470	4,356	12,753		102,910		Monoclinic	BC	C2/m
Bi14 Sr3 Ca9 O33	21,600	4,360	12,812		102,850		Monoclinic	BC	C2/m
Bi14 Sr5 Ca7 O33	21,710	4,375	12,876		102,760		Monoclinic	BC	C2/m
Bi14 Sr7 Ca5 O33	21,860	4,389	12,962		102,790		Monoclinic	BC	C2/m
Bi14 Sr1,2 Ca10,8 O33	21,290	4,386	12,671		102,740		Monoclinic	BC	C2/m
Bi16 Sr5,44 Ca8,56 O38	21,760	4,385	12,905		102,720		Monoclinic	BC	C2/m

	a	b	c	α	β	γ	Sys	Latt	Grp
Bi2 Sr2 Cu O6	5,362	5,374	24,622				Orthorombic	BC	Amaa
Bi2 Sr2 Cu O6	3,809	3,809	24,607				Tetragonal	VC	I4/mmm
Bi2 Sr2 Cu O6	23,730	13,240	4,080				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Cu O6	24,490	5,422	21,959		105,400		Monoclinic	BC	C*/*
Bi2 Sr2 Cu Ox	5,360	5,360	24,550				Tetragonal	FC	F
Bi2 Sr2 Cu Ox	5,400	5,380	24,420				Orthorombic		
Bi2 Sr2 Cu Ox	5,371	5,372	24,590				Orthorombic	BC	A
Bi2 Sr2 Cu O6+x	15,040	15,040	25,487				Tetragonal		
Bi2,2 Sr1,8 Cu O6,1	26,880	5,384	26,933		113,670		Monoclinic	BC	C
Bi2,2 Sr1,8 Cu O6,16	26,830	5,370	26,400		111,100		Monoclinic	BC	A2
Bi2,3 Sr1,7 Cu O6,23	5,390	5,390	24,534		90,000		Monoclinic	BC	A2/a
Bi2,125 Sr1,875 Cu1,031 Oz	5,385	5,385	24,630				Tetragonal		
Bi1,9 Sr1,8 Cu O5,4	5,379	5,381	24,589		89,930		Monoclinic	BC	A2/a
Bi2 Sr2 Cu2 O7,24	5,382	5,382	24,655				Tetragonal		
Bi3 Sr4 Cu2 O10,5	5,367	33,970	24,072				Orthorombic	FC	Fmmm
Bi4 Sr3 Cu2 O11	5,400	5,399	24,440				Orthorombic	BC	A
Bi4 Sr3 Cu3 O12,2	5,392	5,392	24,573				Tetragonal		
Bi4 Sr9 Cu O16	11,690	11,690	9,466				Tetragonal		
Bi4 Sr8 Cu5 O20,5	5,373	33,900	23,966				Orthorombic	FC	Fmmm
Bi4 Sr7,86 Cu5 O19,06	15,840	16,220	24,450				Orthorombic		
Bi10 Sr10 Cu5 O29	26,850	5,380	26,908,,		113,550		Monoclinic	BC	C2
Bi11-x Sr9+x Cu5 Oz	5,389	5,389	24,640				Tetragonal		
Bi13,2 Sr21,9 Cu9,13 O48+x	5,408	24,700	24,530				Orthorombic	BC	B
Bi17 Sr16 Cu7 Oz	5,425	23,250	24,427				Orthorombic		

Le tableau a été construit utilisant **la base de donnés *PDF* pour les spectres de rasyons X**

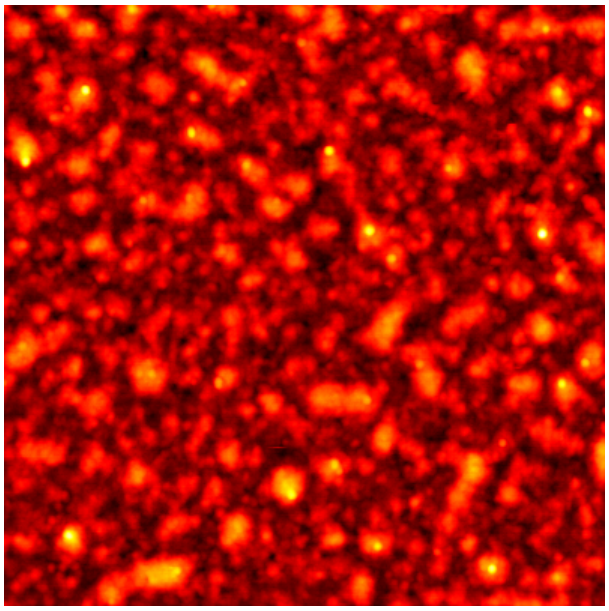
Toutes les données ont été fournies utilisant le logiciel **PCPDFWIN v 2.4 / 2003** licence **ICDD**

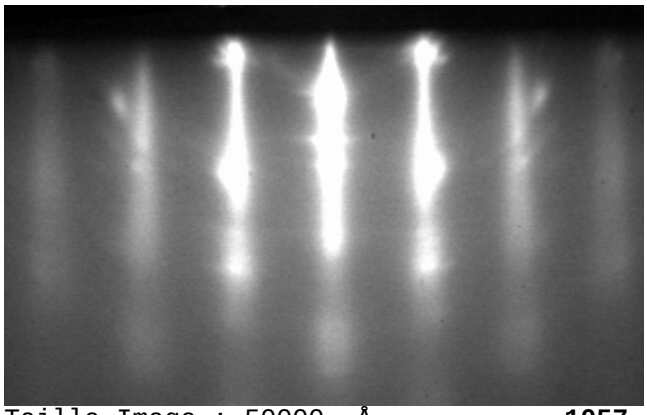
ANNEXE C

Tableau AFM - RHEED

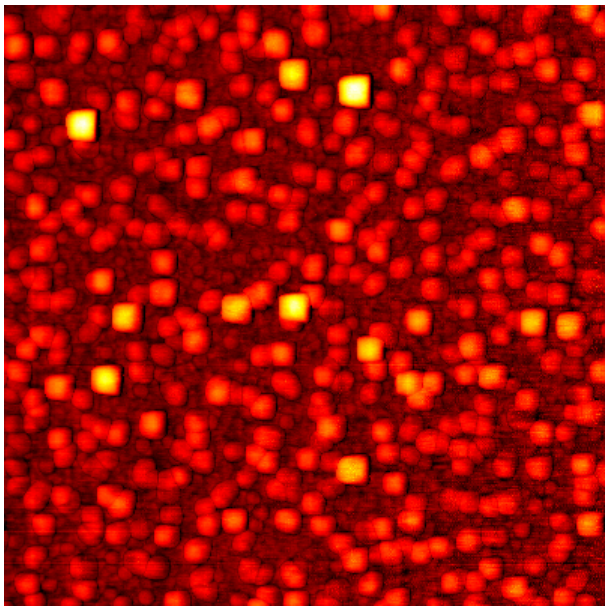
AFM – RHEED

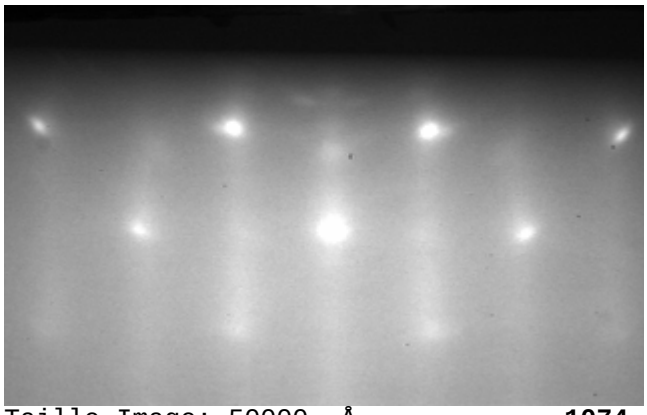
Annexe C



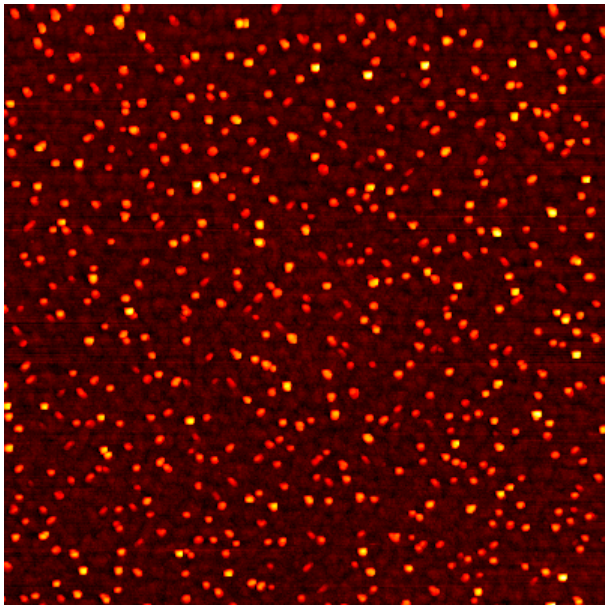


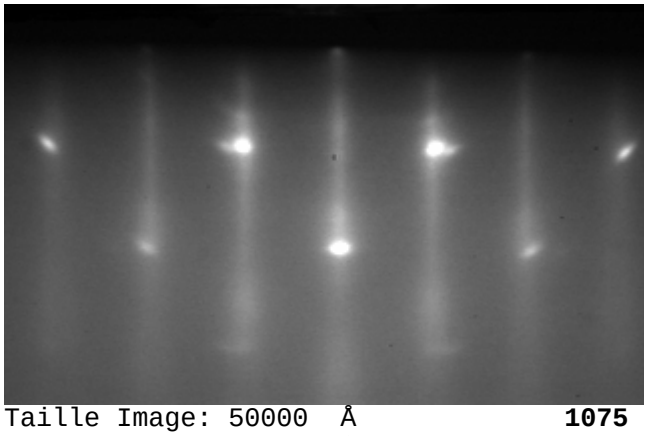
Taille Image : 50000 Å **1057**
Zmax - Zmin : 244.5 Å
Rugosité (RMS) : 28.62 Å
Taux occup. Surface : 11.0 %
Epaisseur Equivalente : 002 Å
Epaisseur Film : 440 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



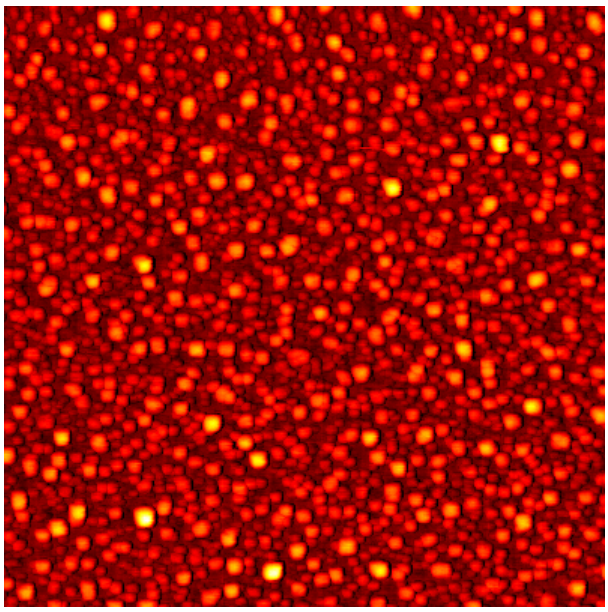


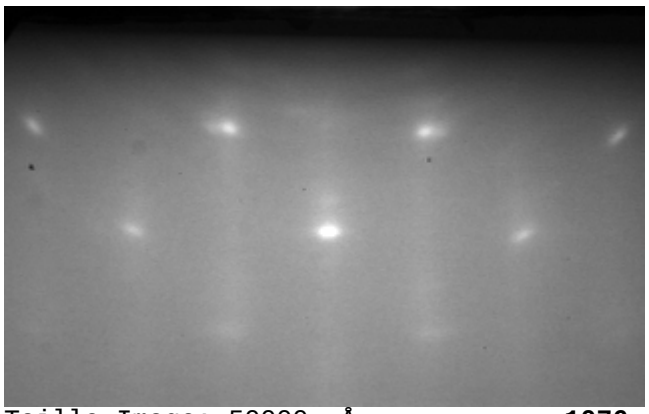
Taille Image: 50000 Å **1074**
Zmax - Zmin : 681.3 Å
Rugosité (RMS) : 58.19 Å
Taux occup. Surface : 50.0 %
Epaisseur Equivalente : 36 Å
Epaisseur Film :
Fraction du Volume Film :



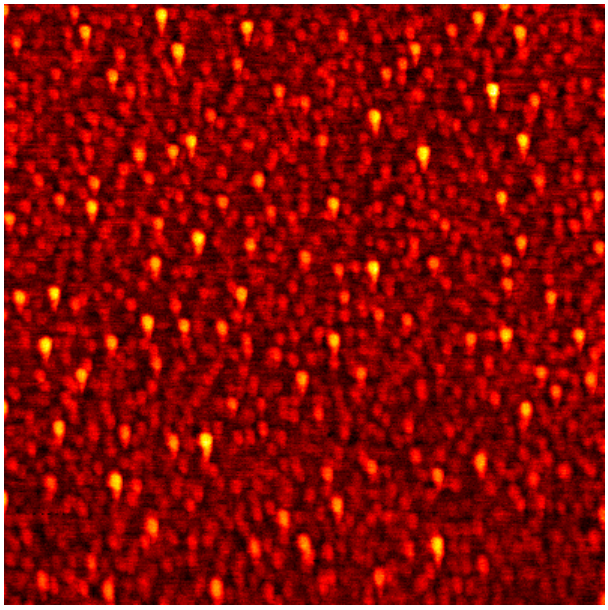


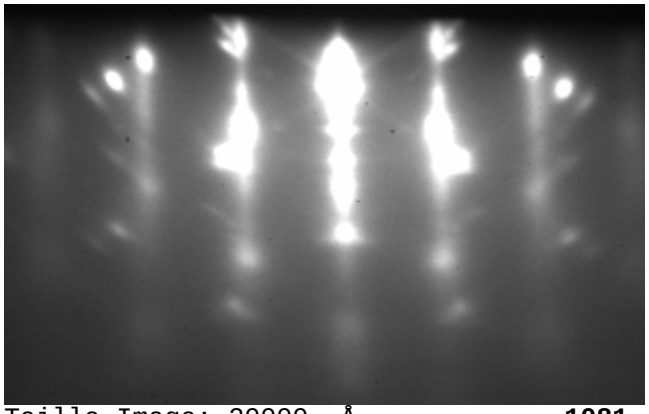
Taille Image: 50000 Å **1075**
Zmax - Zmin : 385.5 Å
Rugosité (RMS) : 35.39 Å [7.56]
Taux occup. Surface : 33.0 %
Epaisseur Equivalente : 11 Å
Epaisseur Film : 215 Å
Fraction du Volume Film : 5.5 %



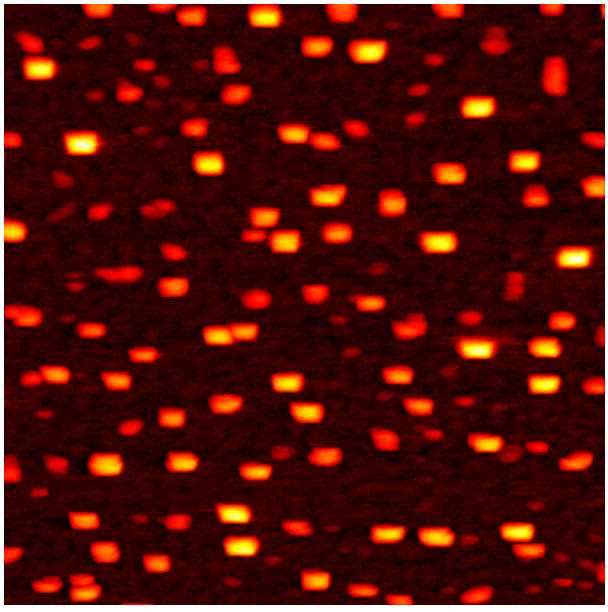


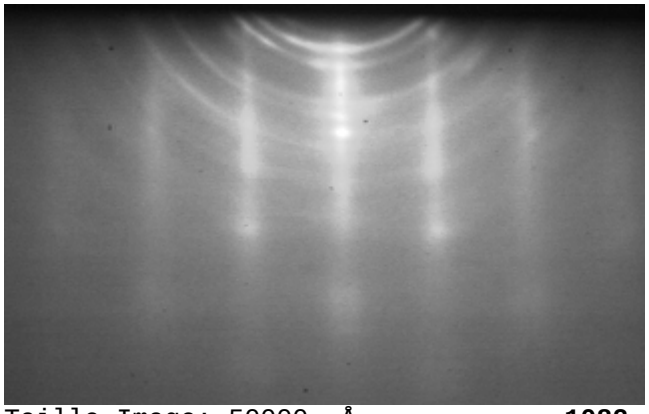
Taille Image: 50000 Å **1076**
Zmax - Zmin : 897.4 Å
Rugosité (RMS) : 79.56 Å
Taux occup. Surface : 53.0 %
Epaisseur Equivalente : 42 Å
Epaisseur Film : 175 Å
Fraction du Volume Film : 25 %



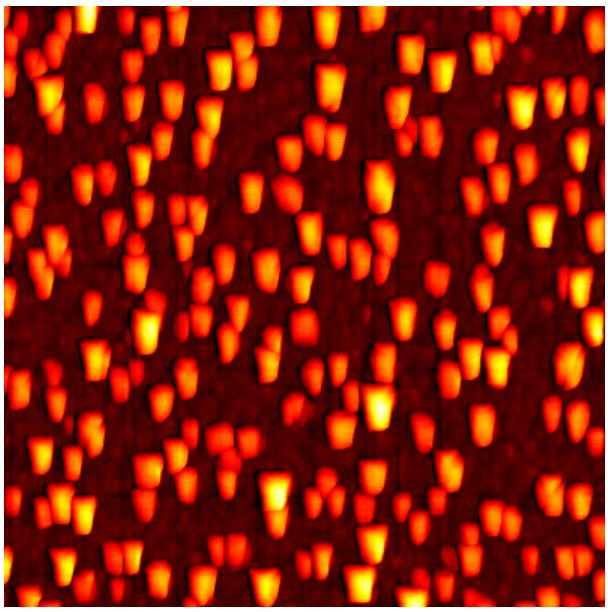


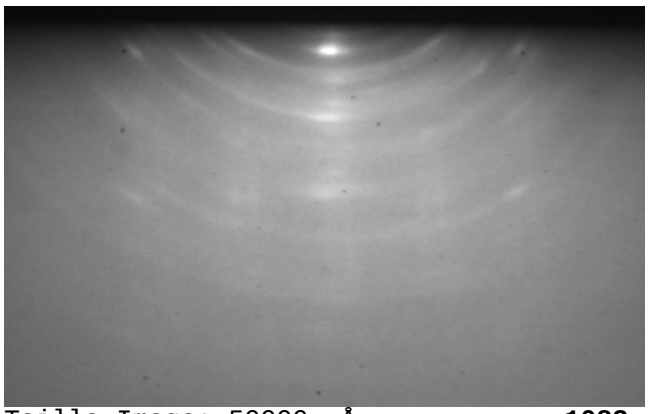
Taille Image: 20000 Å **1081**
Zmax - Zmin : 165.7 Å
Rugosité (RMS) : 16.34 Å
Taux occup. Surface : 100.0 %
Epaisseur Equivalente : 8 Å
Epaisseur Film : 17 Å
Fraction du Volume Film : 59 %



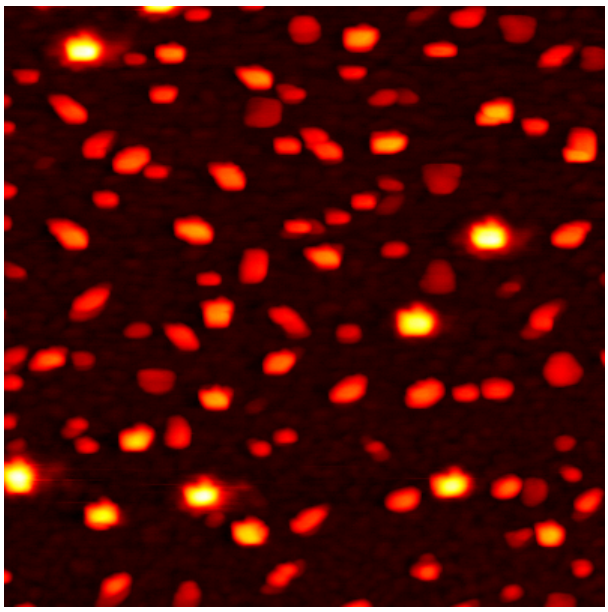


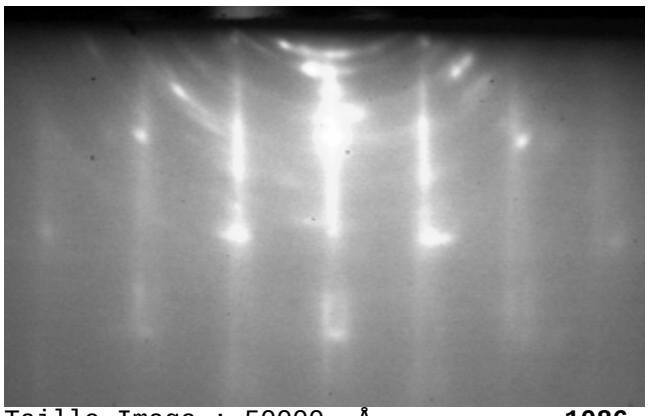
Taille Image: 50000 Å **1082**
Zmax - Zmin : 729.2 Å
Rugosité (RMS) : 102.41 Å [13]
Taux occup. Surface : 36 %
Epaisseur Equivalente : 39 Å
Epaisseur Film : 260 Å
Fraction du Volume Film : 33 %



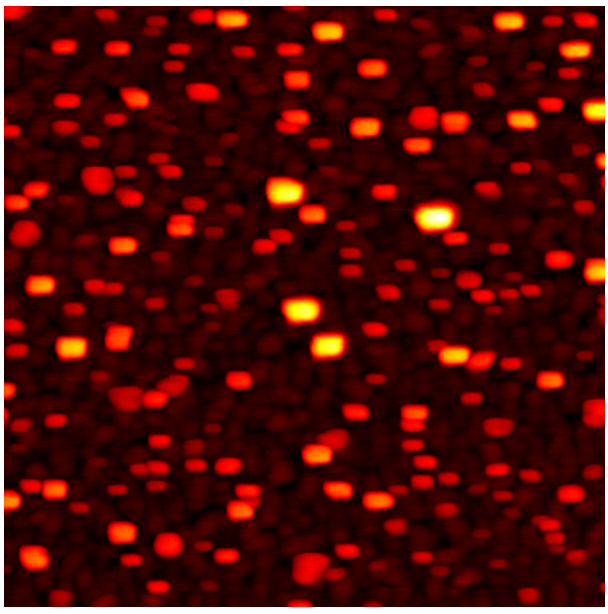


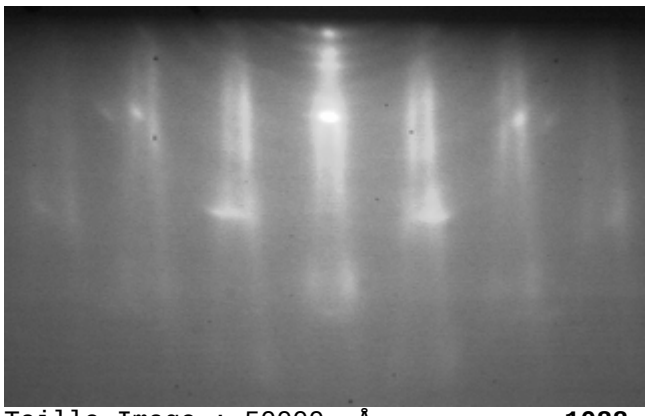
Taille Image: 50000 Å **1083**
Zmax - Zmin : 1359.2 Å
Rugosité (RMS) : 256.13 Å [24]
Taux occup. Surface : 45 %
Epaisseur Equivalente : 175 Å
Epaisseur Film : 200 Å
Fraction du Volume Film : 88 %



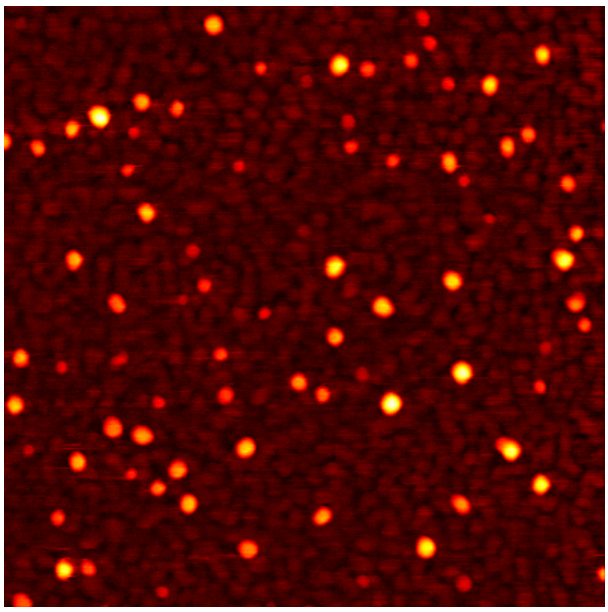


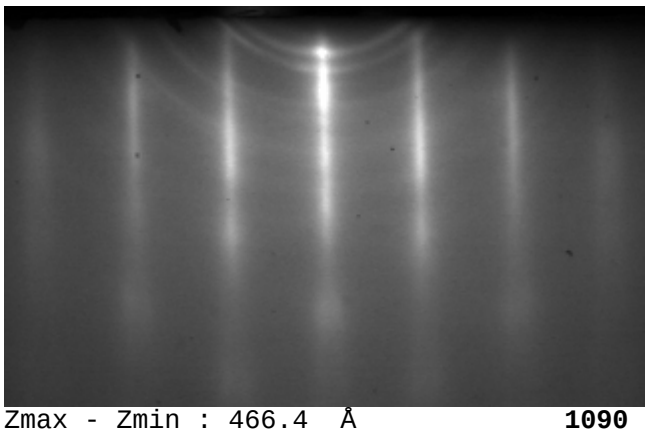
Taille Image : 50000 Å **1086**
Zmax - Zmin : 796.1 Å
Rugosité (RMS) : 102.95 Å [09]
Taux occup. Surface : 25 %
Epaisseur Equivalente : 38 Å
Epaisseur Film : 280 Å
Fraction du Volume Film : 14 %



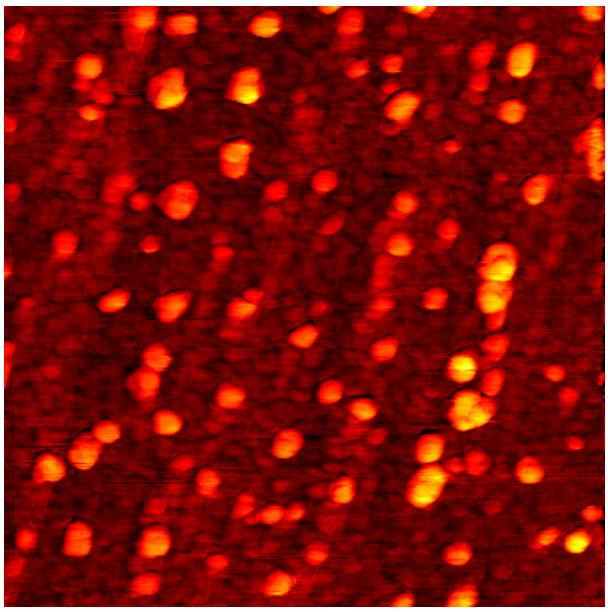


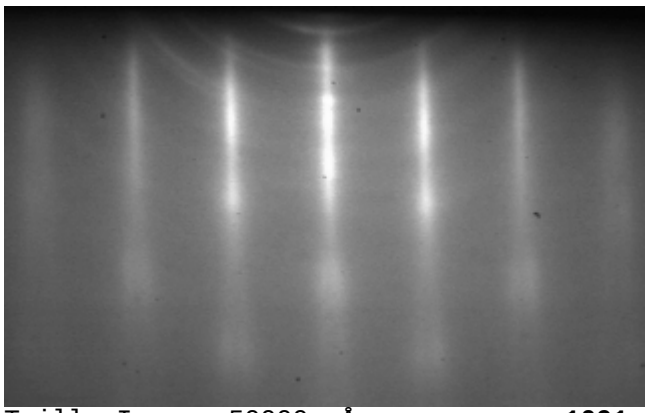
Taille Image : 50000 Å **1088**
Zmax - Zmin : 576.6 Å
Rugosité (RMS) : 66.83 Å [11]
Taux occup. Surface : 17 %
Epaisseur Equivalente : 17 Å
Epaisseur Film : 230 Å
Fraction du Volume Film : 7 %



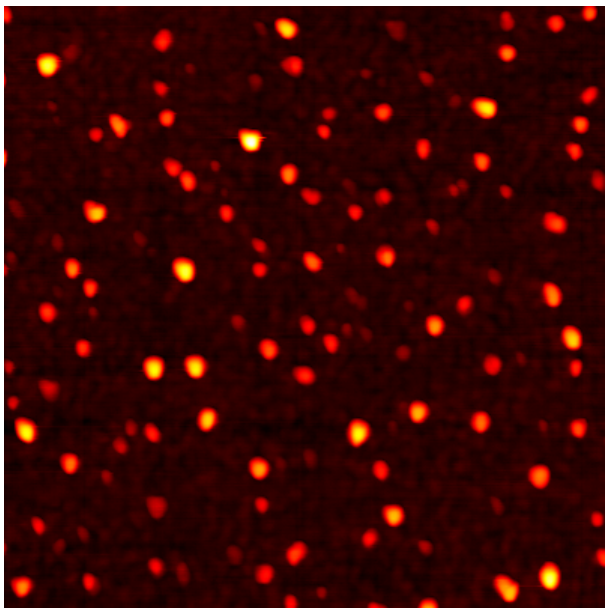


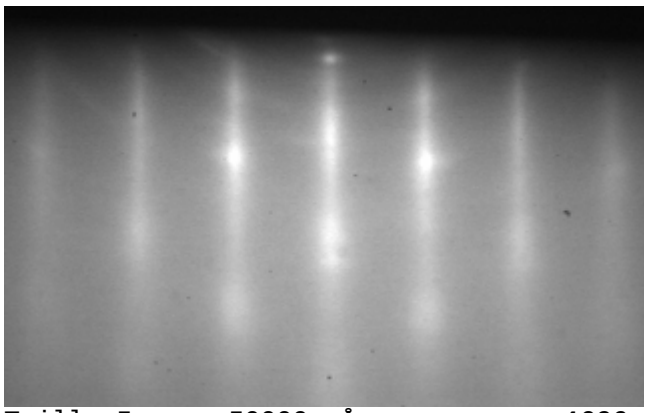
Zmax - Zmin : 466.4 Å **1090**
Rugosité (RMS) : 41.39 Å [11]
Taux occup. Surface : 14 %
Epaisseur Equivalente : 8 Å
Epaisseur Film : 210 Å
Fraction du Volume Film : 8 %



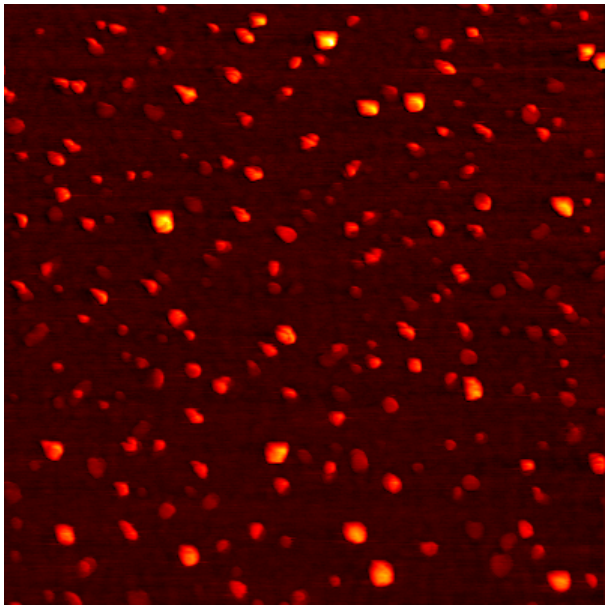


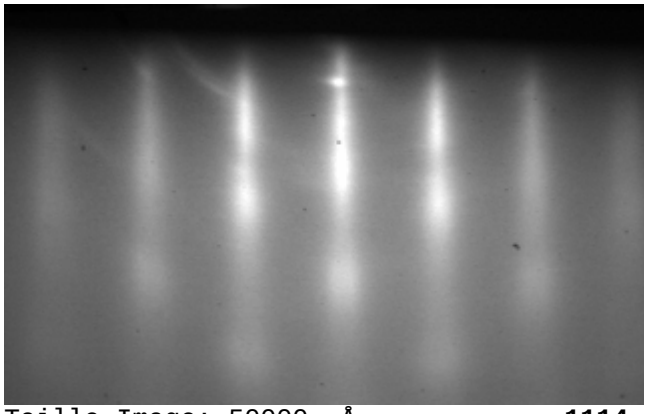
Taille Image: 50000 Å **1091**
Zmax - Zmin : 613.0 Å
Rugosité (RMS) : 69.60 Å
Taux occup. Surface : 21 %
Epaisseur Equivalente : 19 Å
Epaisseur Film : 335 Å
Fraction du Volume Film : 6 %



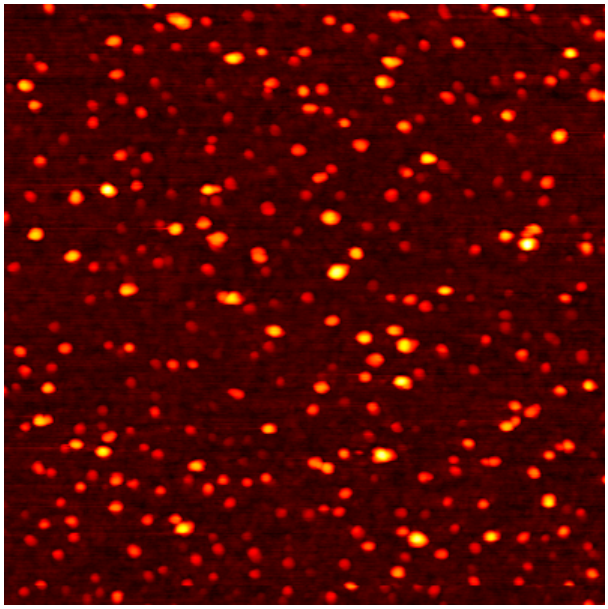


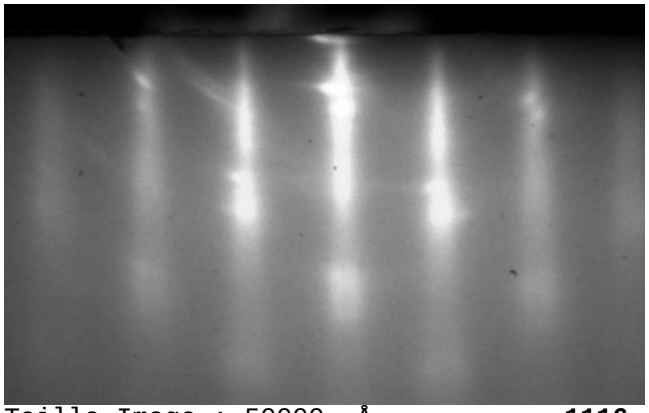
Taille Image: 50000 Å **1096**
Zmax - Zmin : 573.3 Å
Rugosité (RMS) : 50.50 Å [07]
Taux occup. Surface : 15.4 %
Epaisseur Equivalente : 012 Å
Epaisseur Film : 280 Å
Fraction du Volume Film : 4.4 %



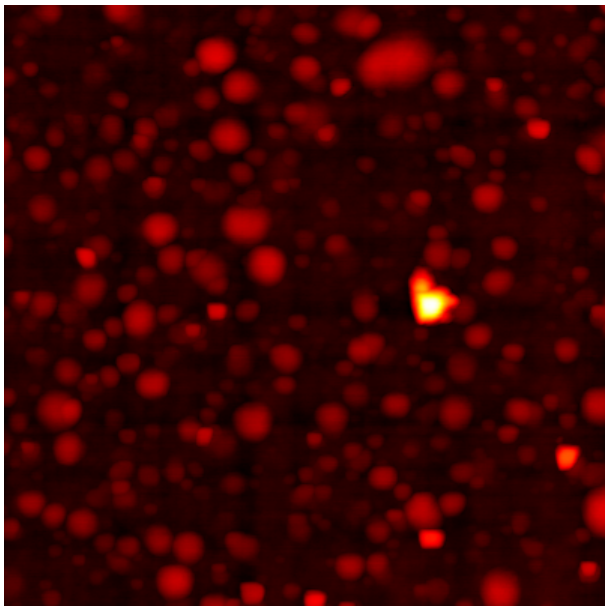


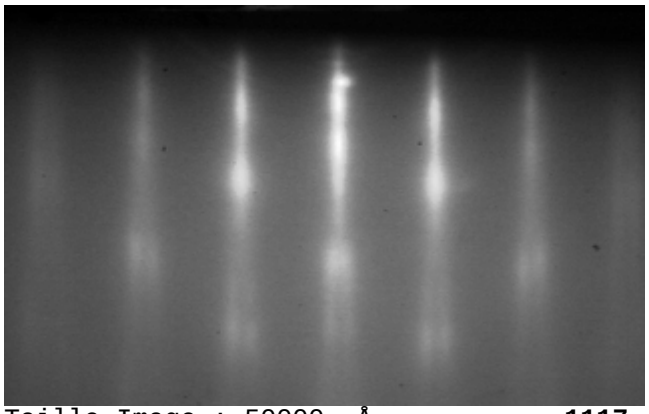
Taille Image: 50000 Å **1114**
Zmax - Zmin : 1317.3 Å
Rugosité (RMS) : 73.13 Å [09]
Taux occup. Surface : 12.3 %
Epaisseur Equivalente : 016 Å
Epaisseur Film : 275 Å
Fraction du Volume Film : 6.0 %



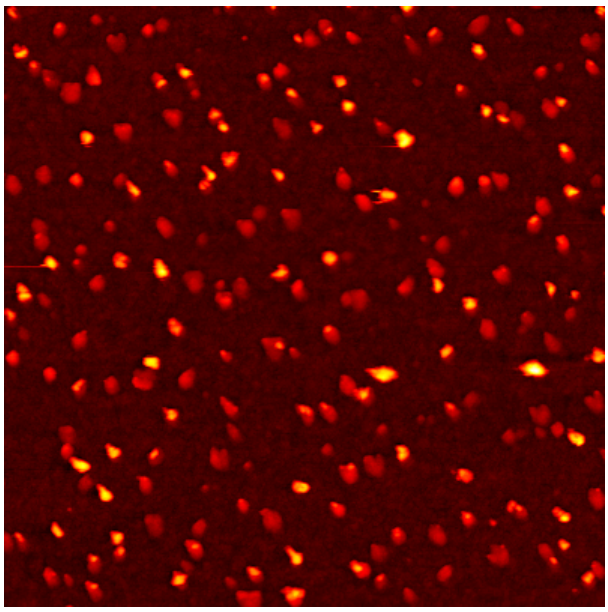


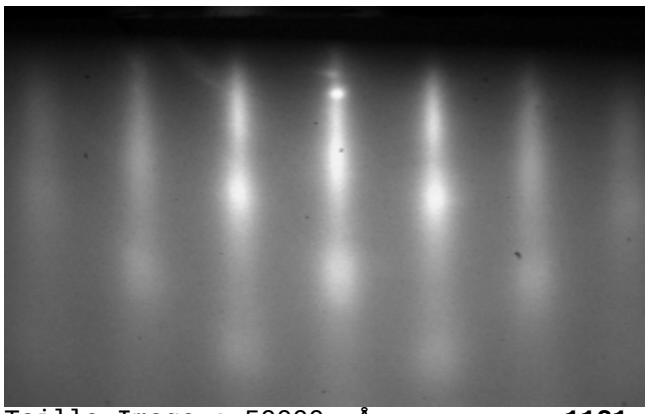
Taille Image : 50000 Å **1116**
Zmax - Zmin : 287.0 Å
Rugosité (RMS) : 27.72 Å [04]
Taux occup. Surface : 15.0 %
Epaisseur Equivalente : 007 Å
Epaisseur Film : 345 Å
Fraction du Volume Film : 2.0 %



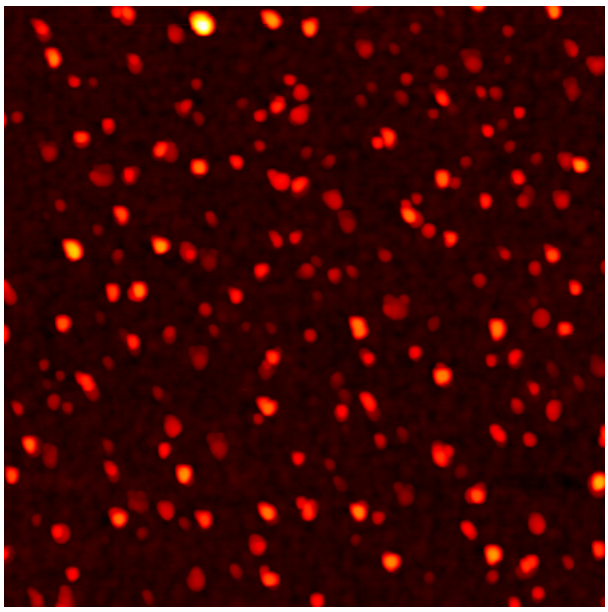


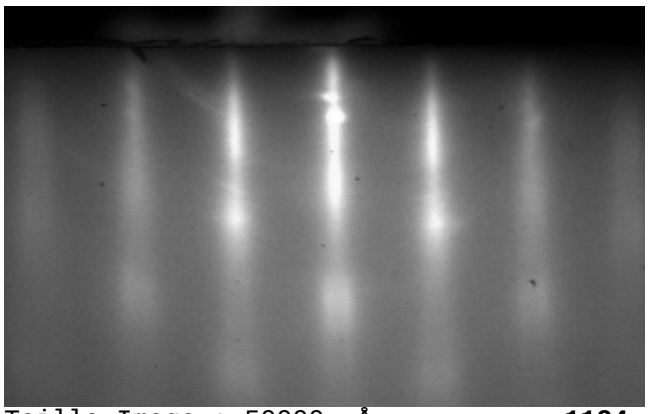
Taille Image : 50000 Å **1117**
Zmax - Zmin : 969.7 Å
Rugosité (RMS) : 59.01 Å [08]
Taux occup. Surface : 30.6 %
Epaisseur Equivalente : 019 Å
Epaisseur Film : 640 Å
Fraction du Volume Film : 3.0 %



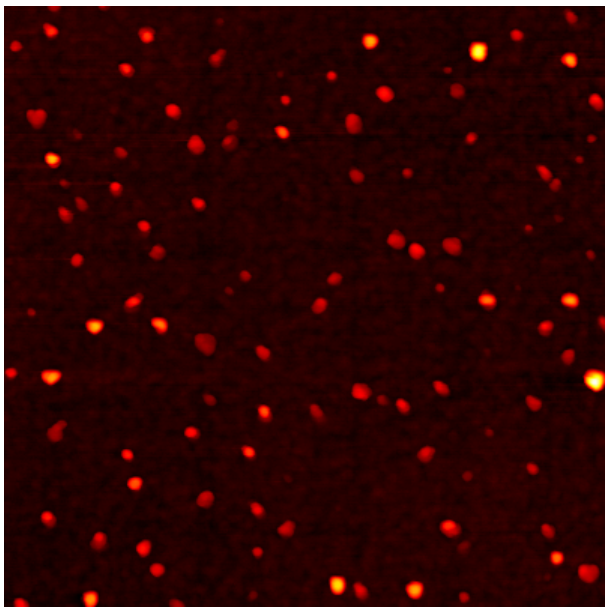


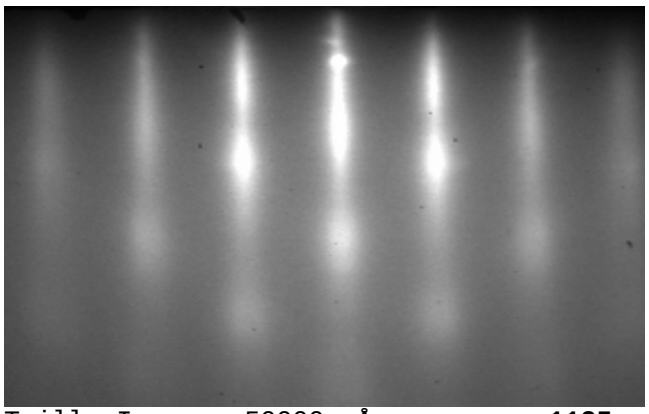
Taille Image : 50000 Å **1121**
Zmax - Zmin : 457.8 Å
Rugosité (RMS) : 35.88 Å [05]
Taux occup. Surface : 14.6 %
Epaisseur Equivalente : 008 Å
Epaisseur Film : 335 Å
Fraction du Volume Film : 2.7 %



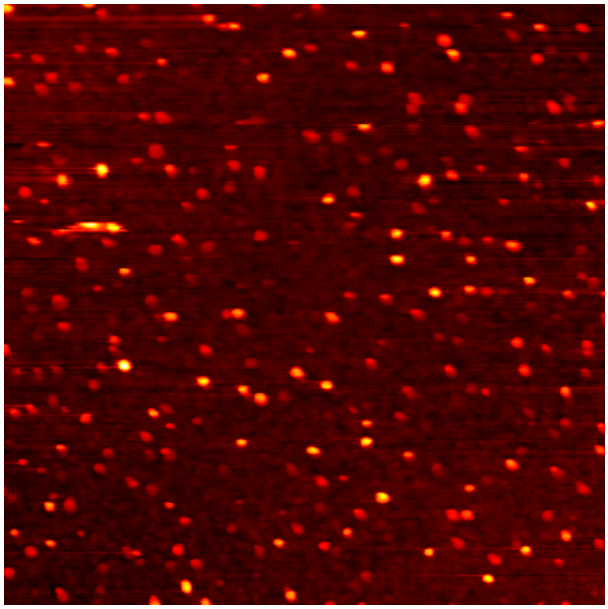


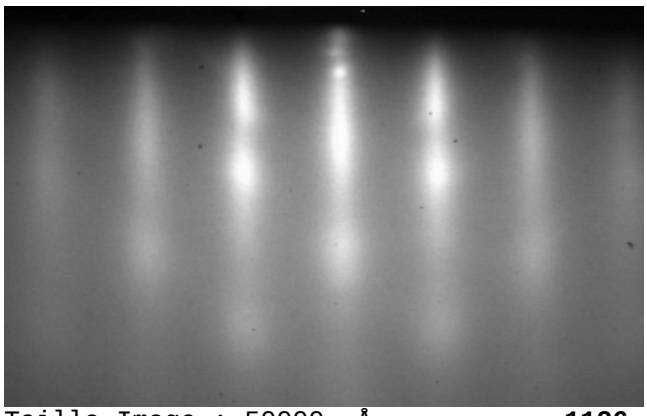
Taille Image : 50000 Å **1124**
Zmax - Zmin : 525.1 Å
Rugosité (RMS) : 41.16 Å [05]
Taux occup. Surface : 14.3 %
Epaisseur Equivalente : 010 Å
Epaisseur Film : 250 Å
Fraction du Volume Film : 4.3 %



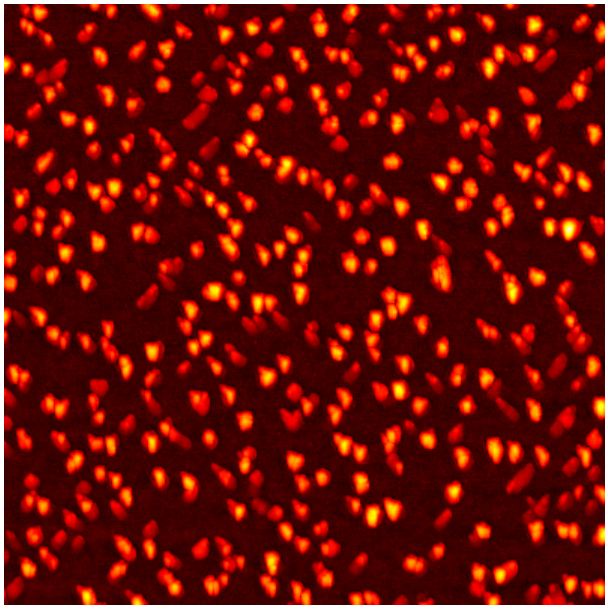


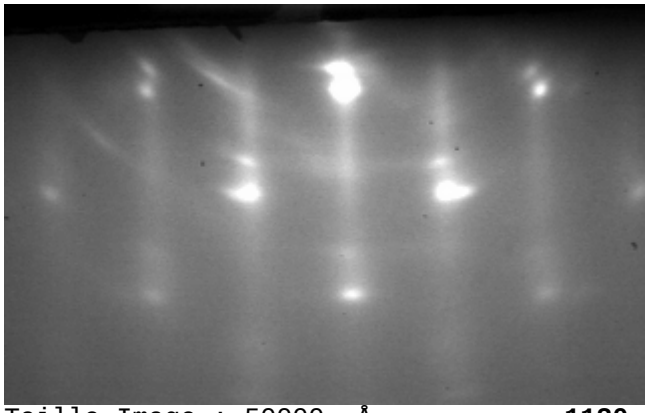
Taille Image : 50000 Å **1125**
Zmax - Zmin : 498.8 Å
Rugosité (RMS) : 27.14 Å [04]
Taux occup. Surface : 8.3 %
Epaisseur Equivalente : 004 Å
Epaisseur Film : 285 Å
Fraction du Volume Film : 1.6 %



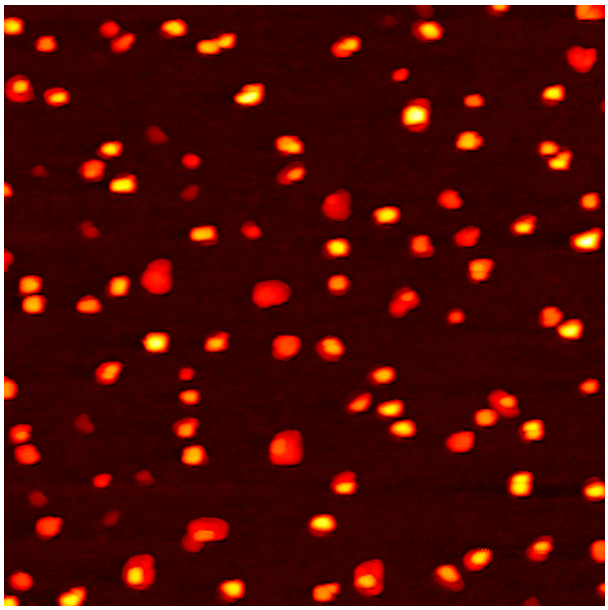


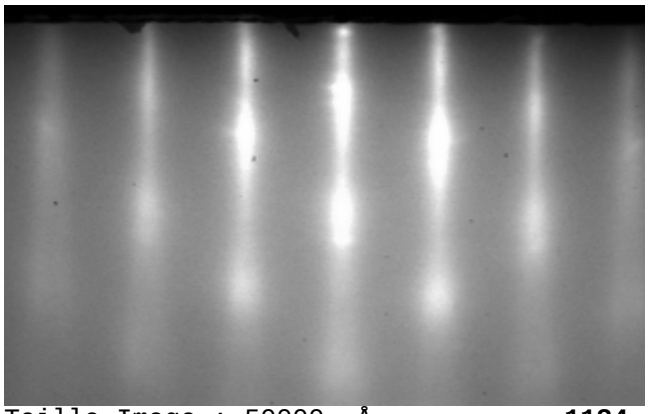
Taille Image : 50000 Å **1126**
Zmax - Zmin : 227.3 Å
Rugosité (RMS) : 15.54 Å [03]
Taux occup. Surface : 8.4 %
Epaisseur Equivalente : 002 Å
Epaisseur Film : 310 Å
Fraction du Volume Film : 0.8 %



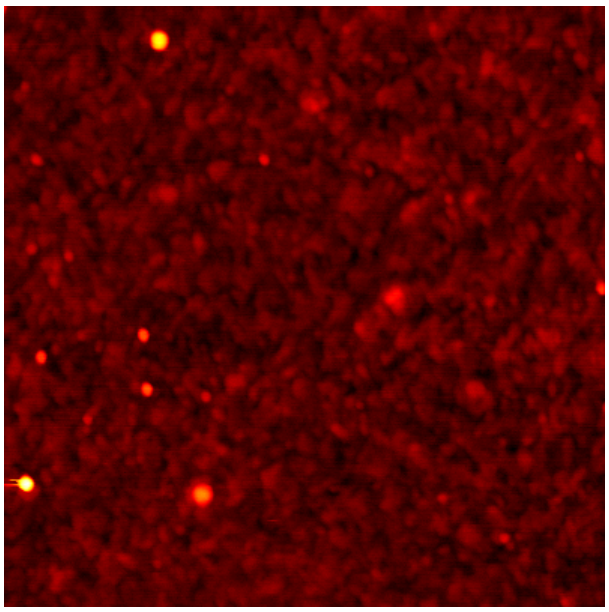


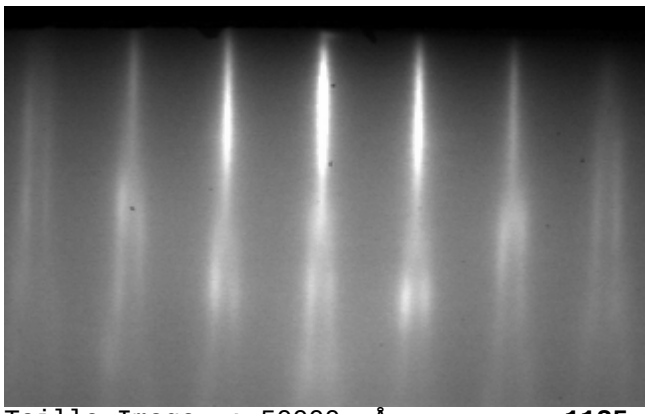
Taille Image : 50000 Å **1130**
Zmax - Zmin : 529.9 Å
Rugosité (RMS) : 73.62 Å [06]
Taux occup. Surface : 28.4 %
Epaisseur Equivalente : 030 Å
Epaisseur Film : 315 Å
Fraction du Volume Film : 9.6 %



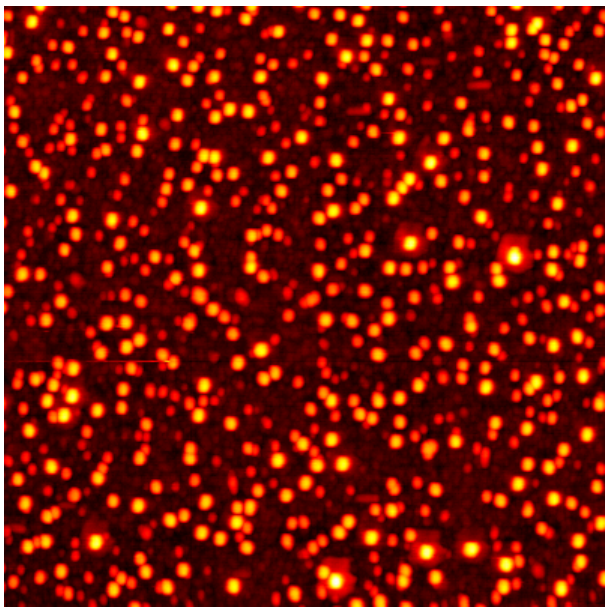


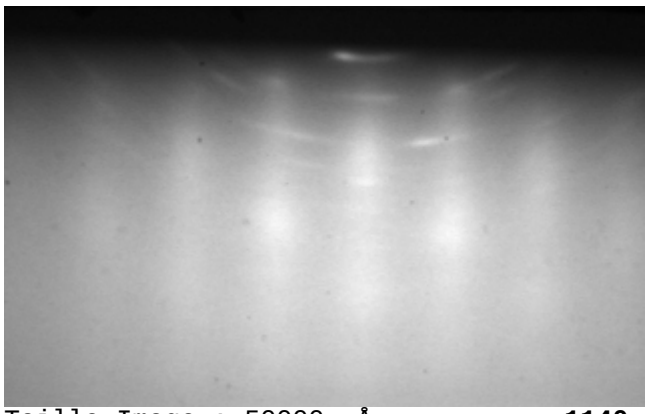
Taille Image : 50000 Å **1134**
Zmax - Zmin : 667.0 Å
Rugosité (RMS) : 73.03 Å [11]
Taux occup. Surface : 13.6 %
Epaisseur Equivalente : 020 Å
Epaisseur Film : 380 Å
Fraction du Volume Film : 5.5 %



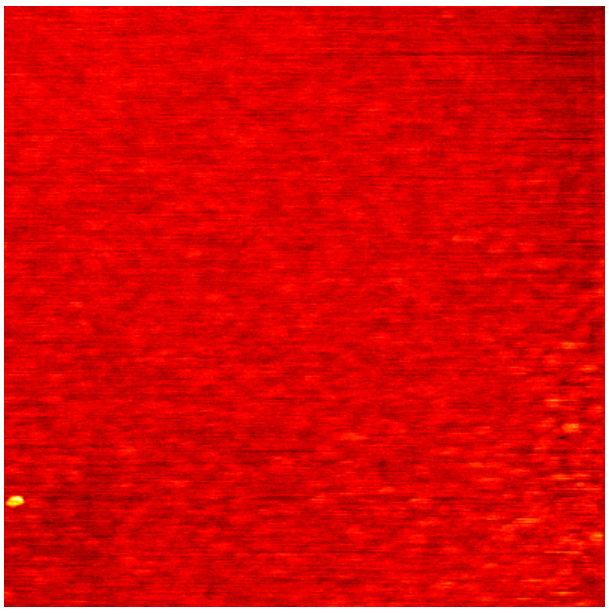


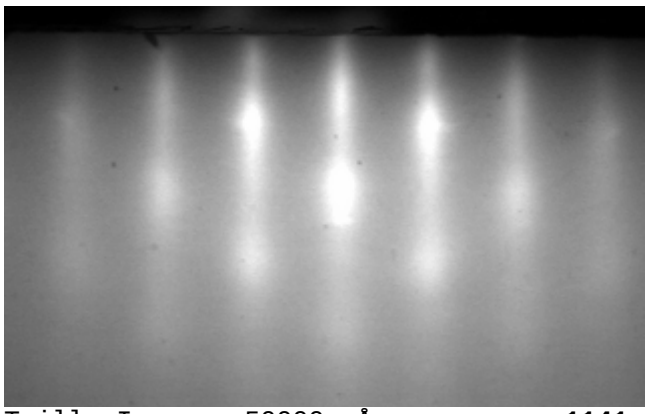
Taille Image : 50000 Å **1135**
Zmax - Zmin : 150.4 Å
Rugosité (RMS) : 6.48 Å
Taux occup. Surface : 1.3 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 400 Å
Fraction du Volume Film : 0.1 %



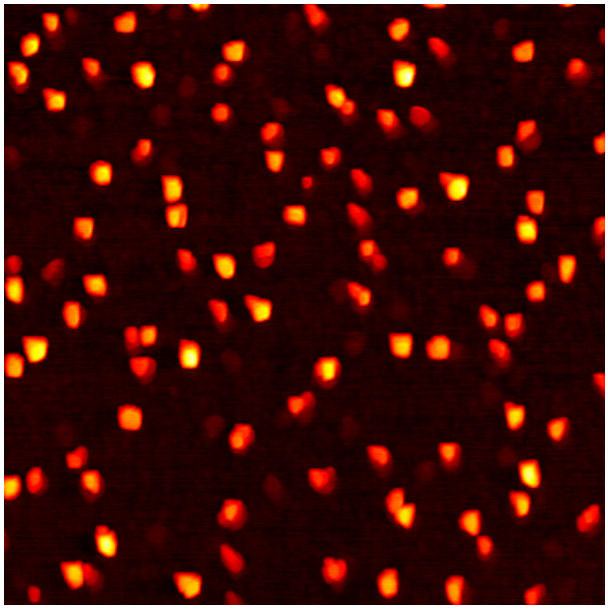


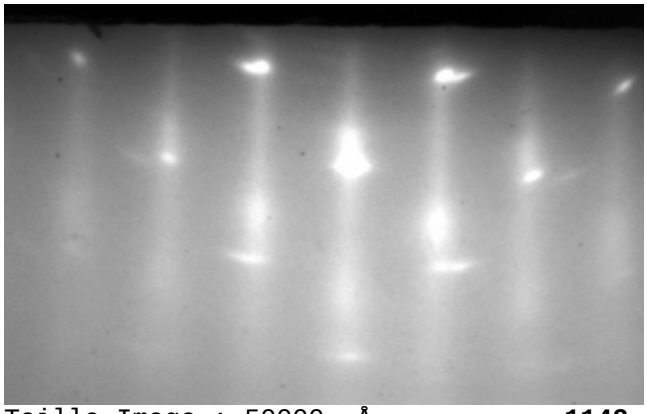
Taille Image : 50000 Å **1140**
Zmax - Zmin : 332.9 Å
Rugosité (RMS) : 56.48 Å [05]
Taux occup. Surface : 31.9 %
Epaisseur Equivalente : 024 Å
Epaisseur Film : 205 Å
Fraction du Volume Film : 11.9 %



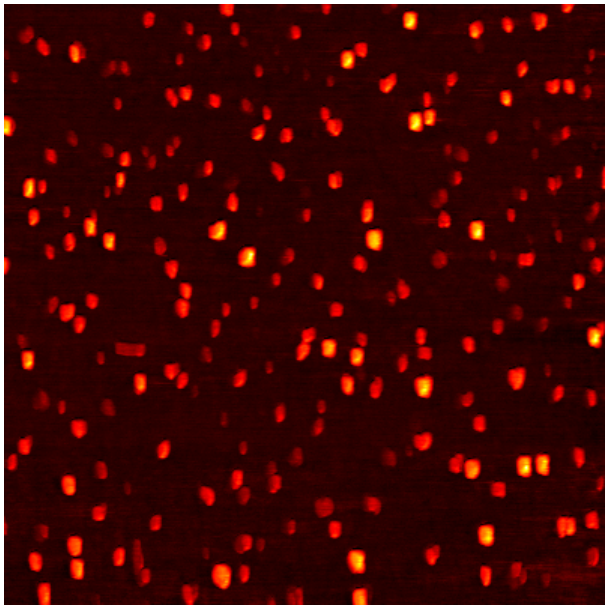


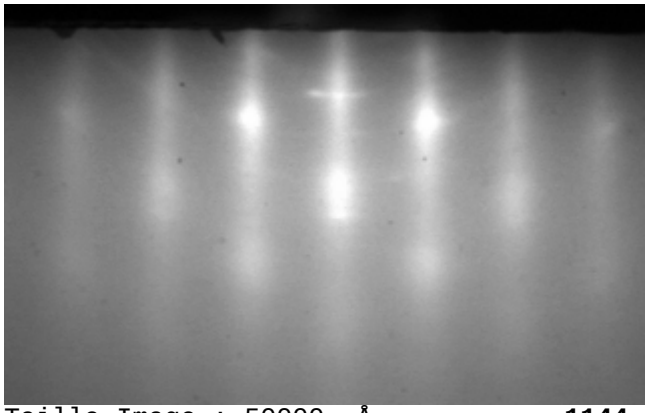
Taille Image : 50000 Å **1141**
Zmax - Zmin : 124.9 Å
Rugosité (RMS) : 5.25 Å
Taux occup. Surface : 0.2 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 280 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



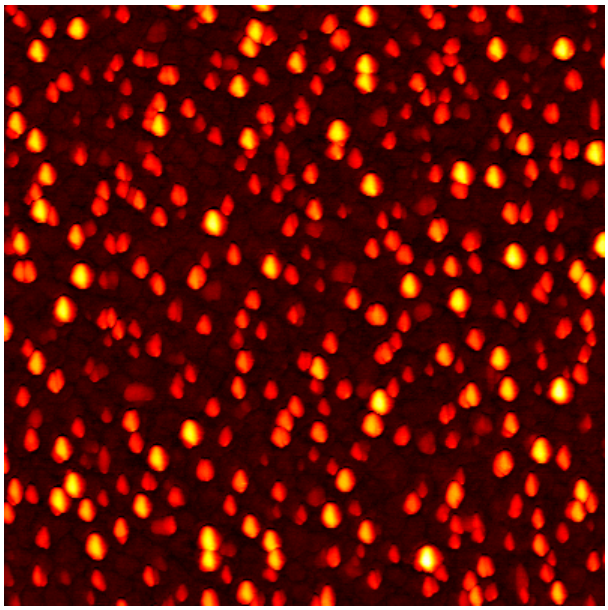


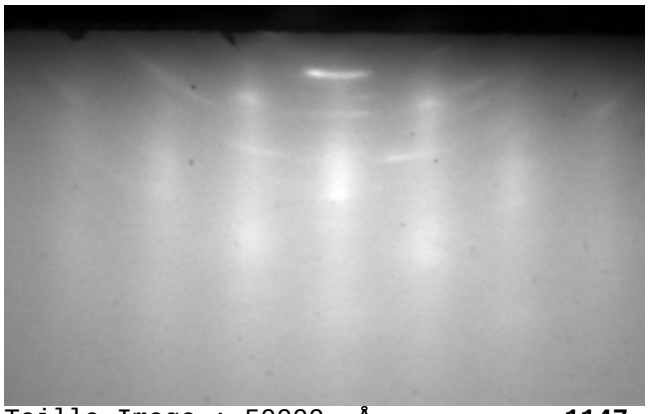
Taille Image : 50000 Å **1142**
Zmax - Zmin : 712.5 Å
Rugosité (RMS) : 92.80 Å [06]
Taux occup. Surface : 17.3 %
Epaisseur Equivalente : 028 Å
Epaisseur Film : 560 Å
Fraction du Volume Film : 5.1 %



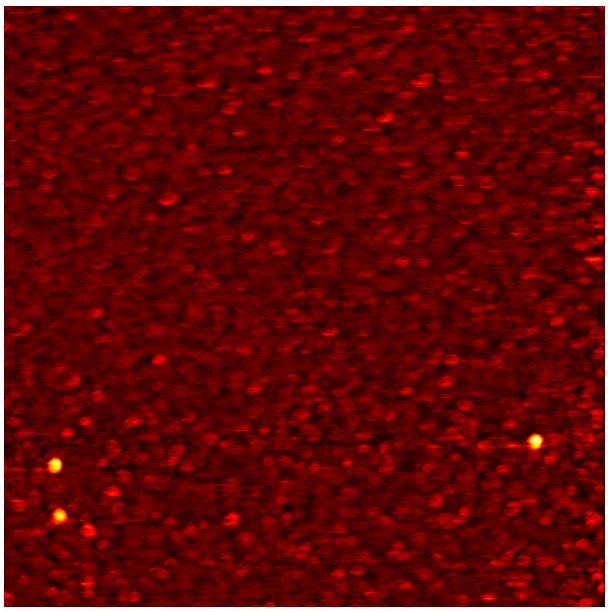


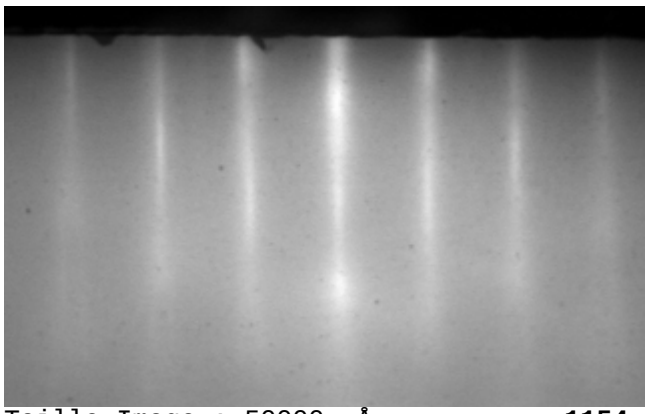
Taille Image : 50000 Å **1144**
Zmax - Zmin : 797.2 Å
Rugosité (RMS) : 61.79 Å [06]
Taux occup. Surface : 12.0 %
Epaisseur Equivalente : 014 Å
Epaisseur Film : 250 Å
Fraction du Volume Film : 5.9 %



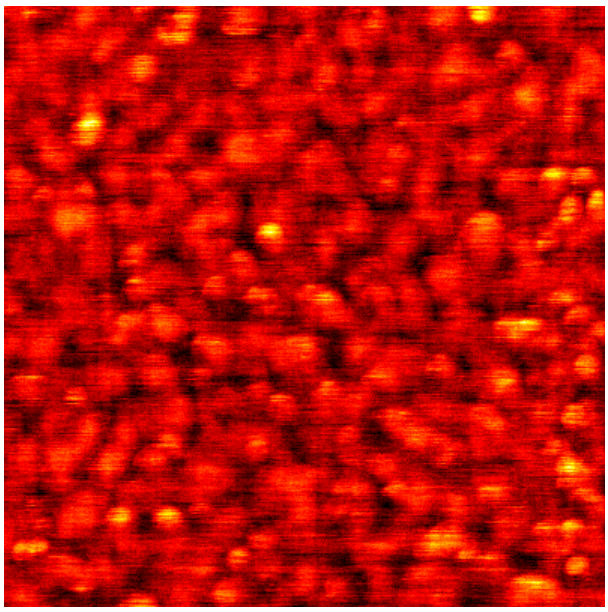


Taille Image : 50000 Å **1147**
Zmax - Zmin : 543.5 Å
Rugosité (RMS) : 70.58 Å [35]
Taux occup. Surface : 27.4 %
Epaisseur Equivalente : 027 Å
Epaisseur Film : 250 Å
Fraction du Volume Film : 11.1 %





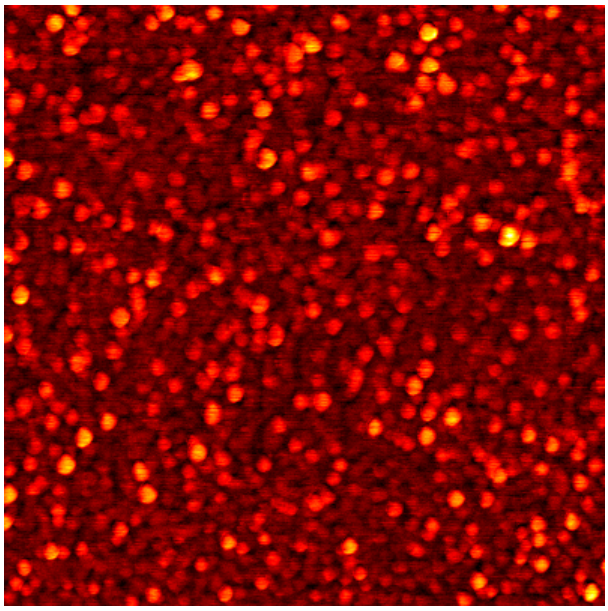
Taille Image : 50000 Å **1154**
Zmax - Zmin : 356.9 Å
Rugosité (RMS) : 16.23 Å [12]
Taux occup. Surface : 6.6 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 000 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %

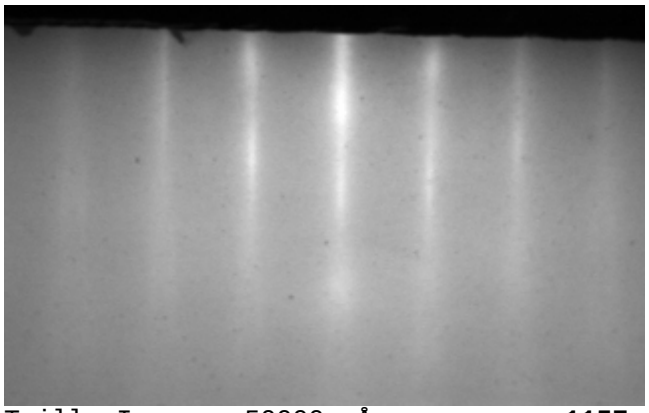


Terrasses « cervelle »

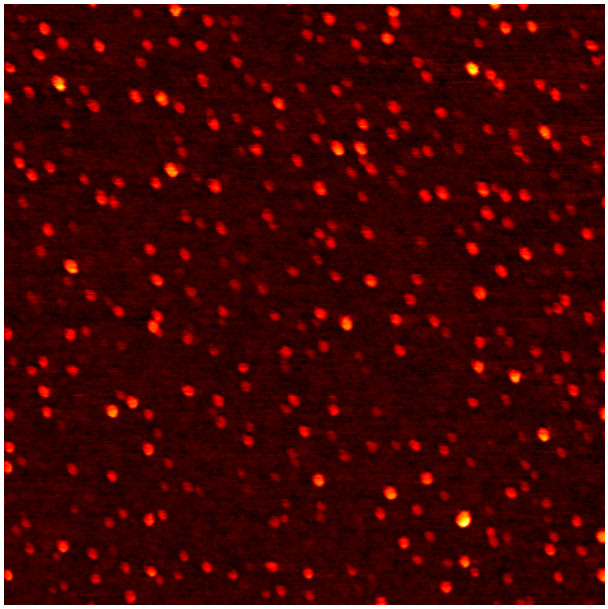
Taille Image : 20000 Å **1154**

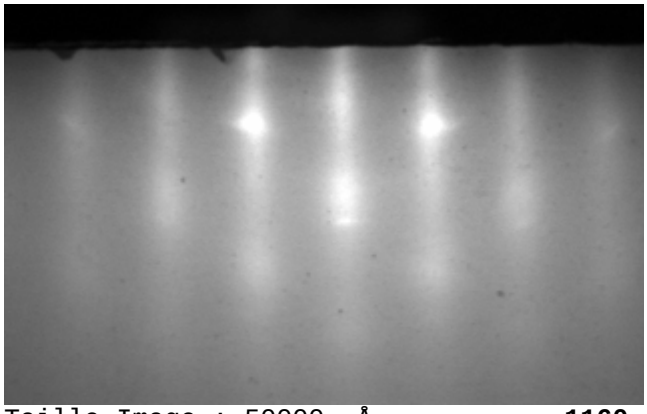
Zmax - Zmin : 116.0 Å
Rugosité (RMS) : 11.97 Å



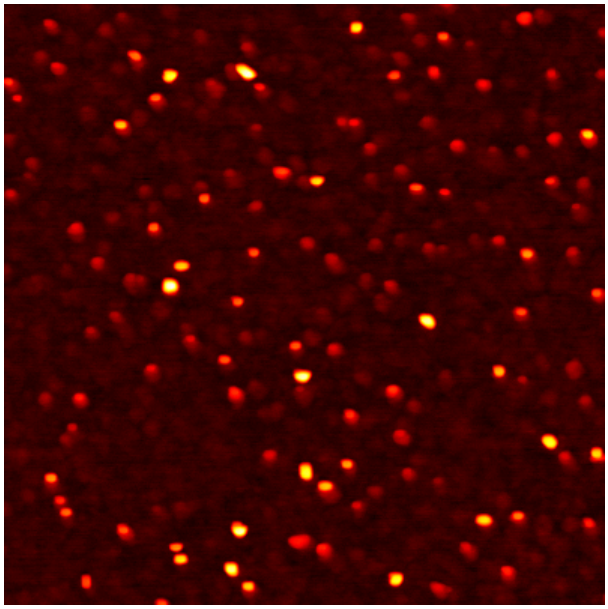


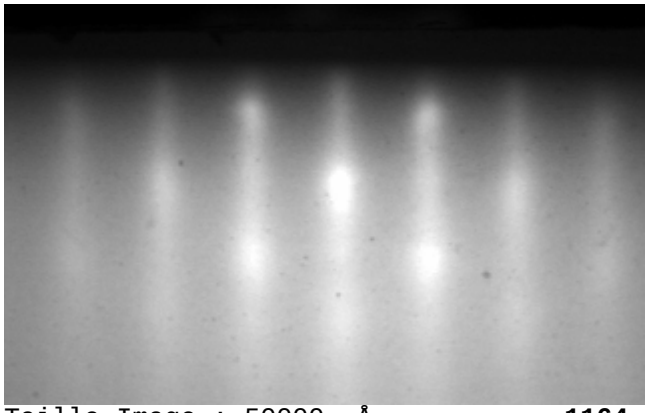
Taille Image : 50000 Å **1157**
Zmax - Zmin : 272.4 Å
Rugosité (RMS) : 27.90 Å [15]
Taux occup. Surface : 15.7 %
Epaisseur Equivalente : 004 Å
Epaisseur Film : 000 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



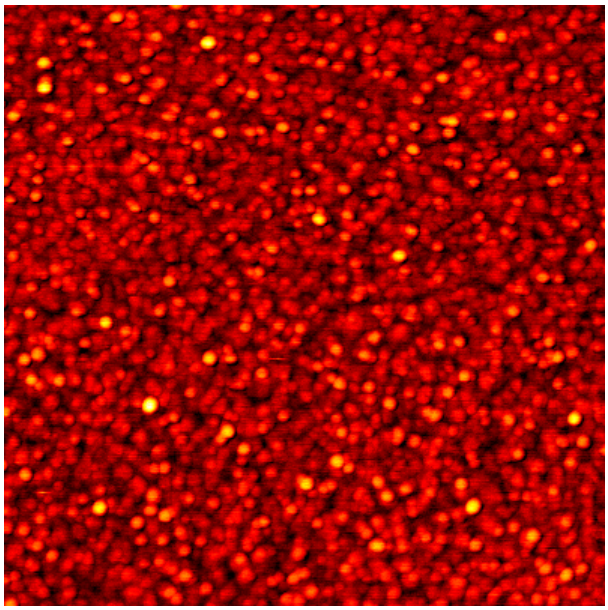


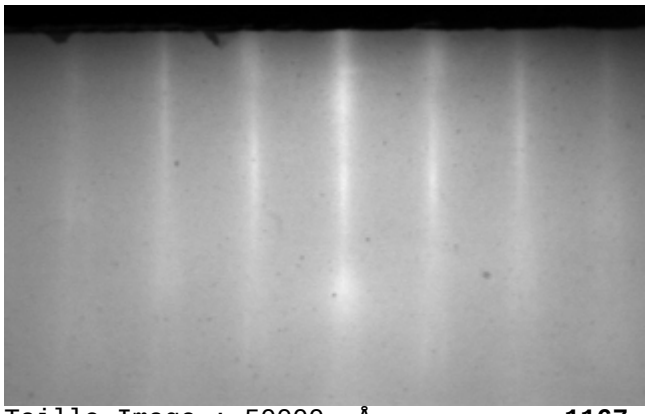
Taille Image : 50000 Å **1160**
Zmax - Zmin : 333.6 Å
Rugosité (RMS) : 21.48 Å [06]
Taux occup. Surface : 13.9 %
Epaisseur Equivalente : 004 Å
Epaisseur Film : 275 Å
Fraction du Volume Film : 1.7 %



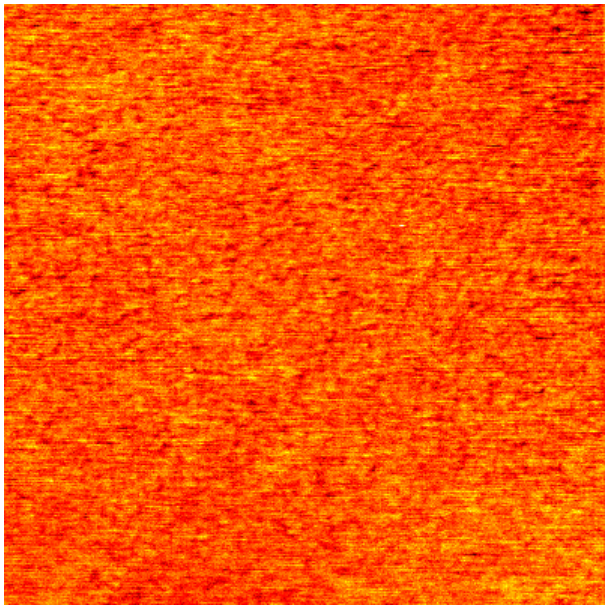


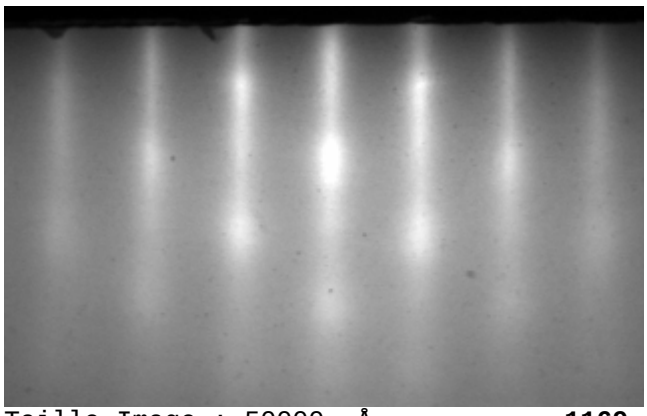
Taille Image : 50000 Å **1164**
Zmax - Zmin : 273.6 Å
Rugosité (RMS) : 18.99 Å [03]
Taux occup. Surface : 11.5 %
Epaisseur Equivalente : 003 Å
Epaisseur Film : 460 Å
Fraction du Volume Film : 0.7 %





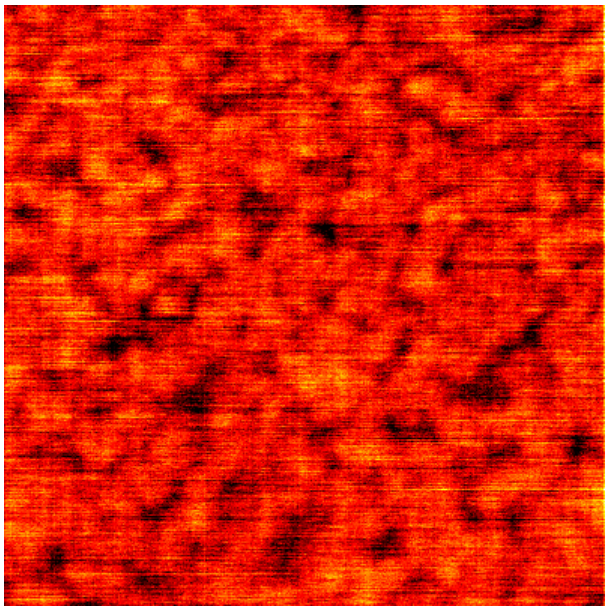
Taille Image : 50000 Å **1167**
Zmax - Zmin : 191.3 Å
Rugosité (RMS) : 16.54 Å [14]
Taux occup. Surface : 10.9 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å





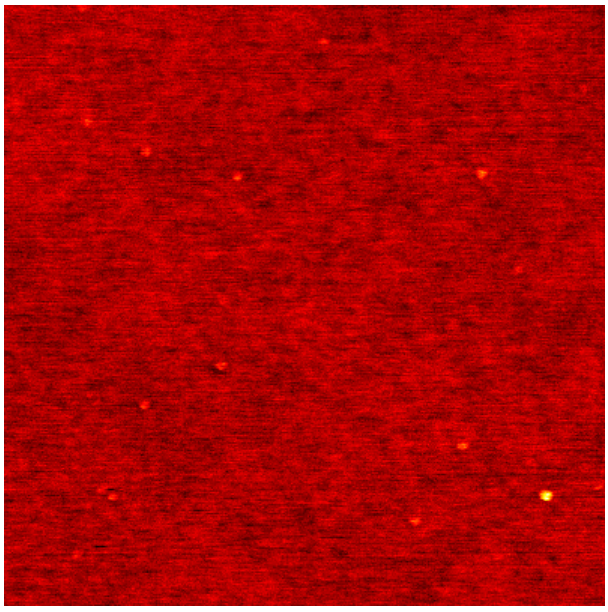
Taille Image : 50000 Å **1169**
Zmax - Zmin : 47.0 Å
Rugosité (RMS) : 4.37 Å
Taux occup. Surface : 0.7 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å

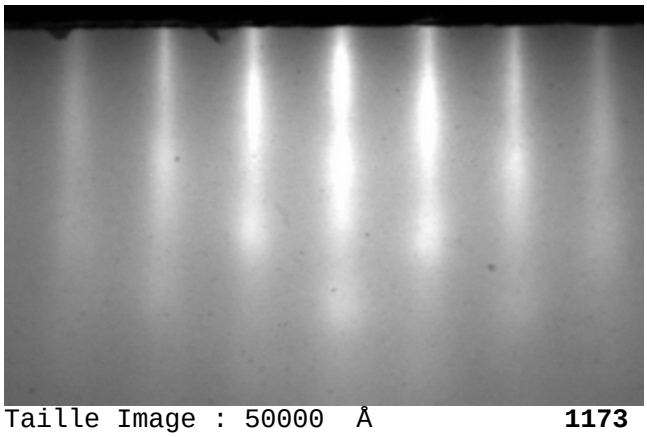
1169



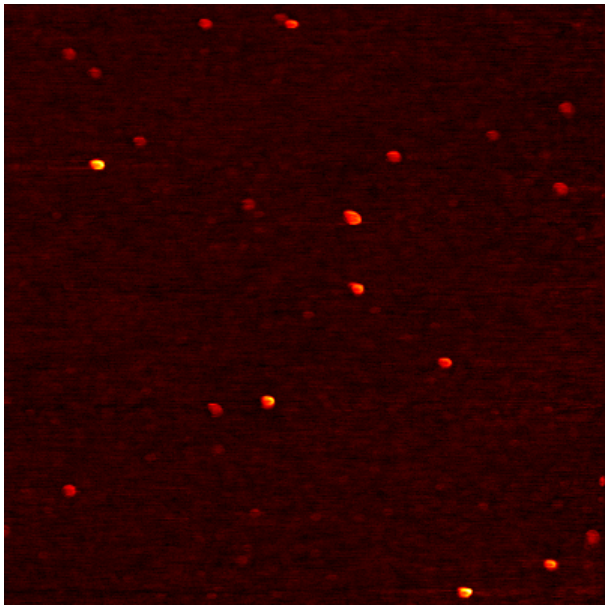
Terrasses :

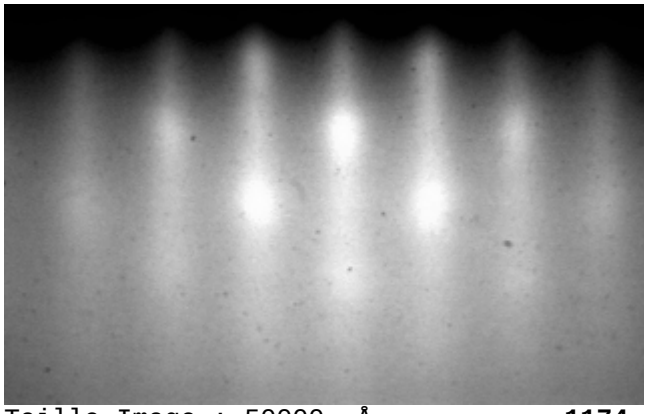
Max histo. ~13 Å et la queue ~25 Å



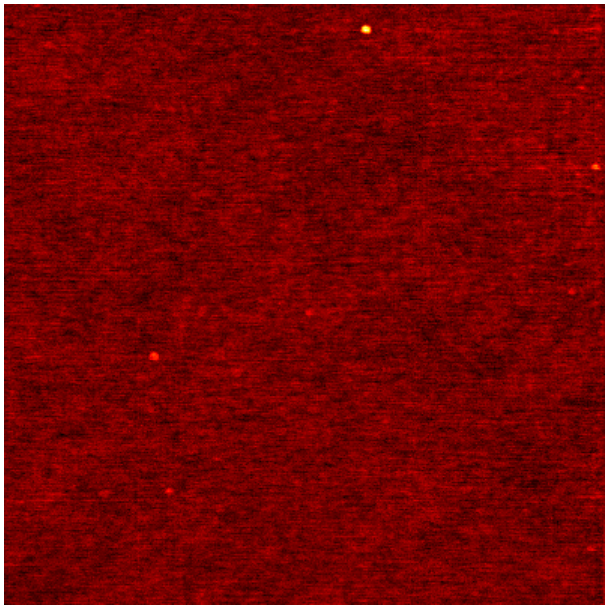


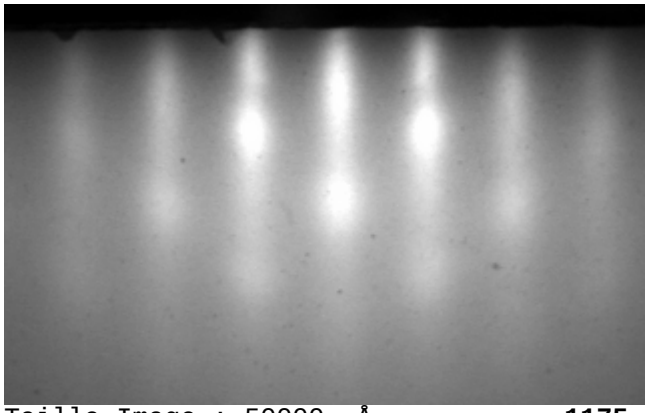
Taille Image : 50000 Å **1173**
Zmax - Zmin : 89.8 Å
Rugosité (RMS) : 3.79 Å
Taux occup. Surface : 0.2 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 380 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



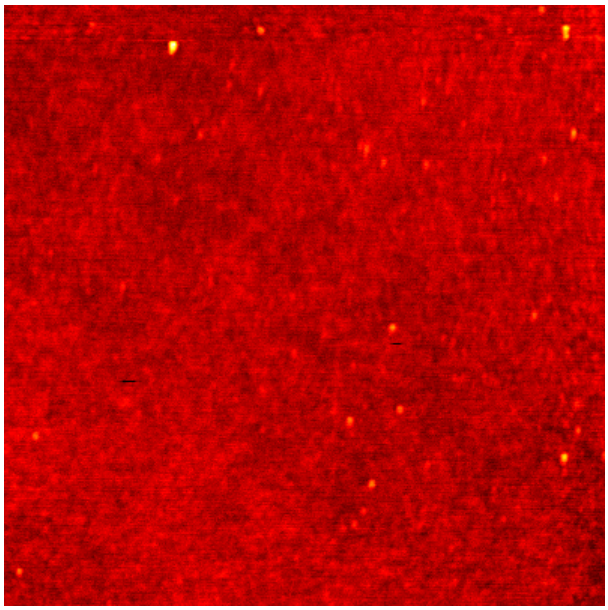


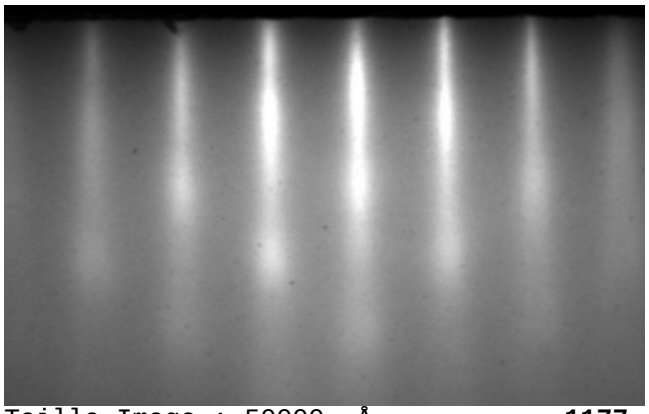
Taille Image : 50000 Å **1174**
Zmax - Zmin : 341.5 Å
Rugosité (RMS) : 9.71 Å [04]
Taux occup. Surface : 2.3 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 240 Å
Fraction du Volume Film : 0.2 %



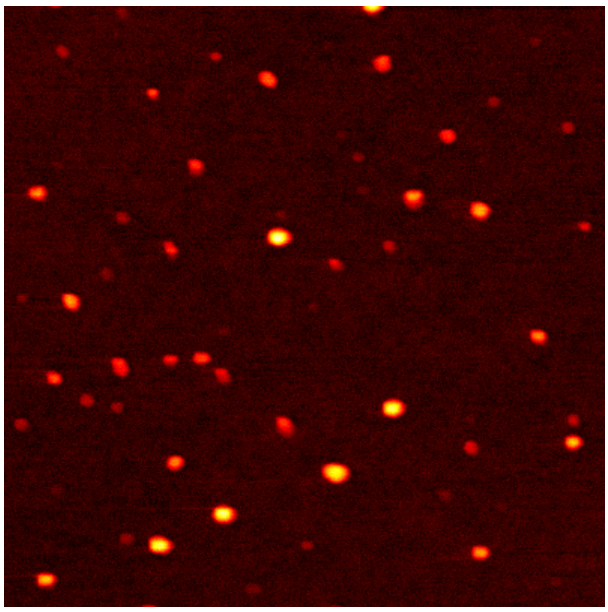


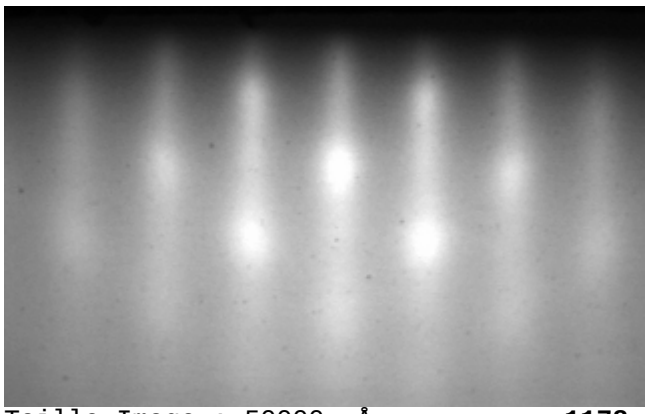
Taille Image : 50000 Å **1175**
Zmax - Zmin : 102.8 Å
Rugosité (RMS) : 3.98 Å
Taux occup. Surface : 0.6 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 235 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



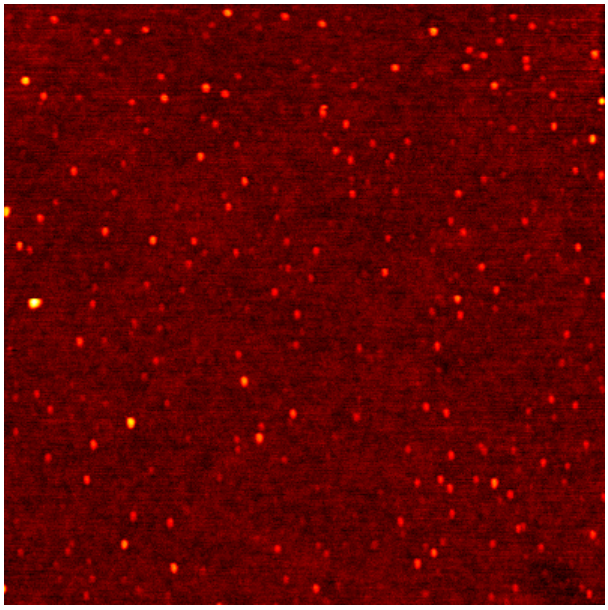


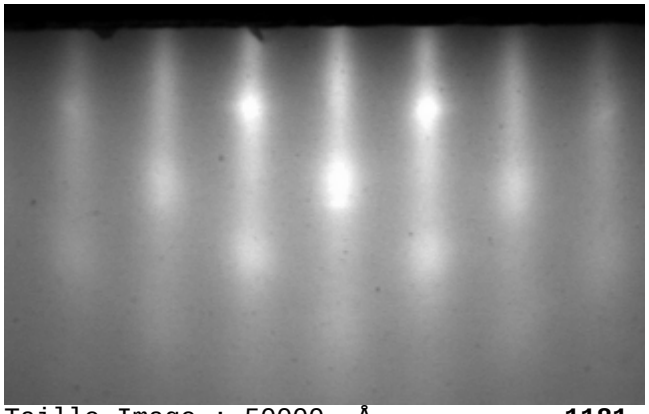
Taille Image : 50000 Å **1177**
Zmax - Zmin : 77.6 Å
Rugosité (RMS) : 3.01 Å
Taux occup. Surface : 0.6 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 000 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



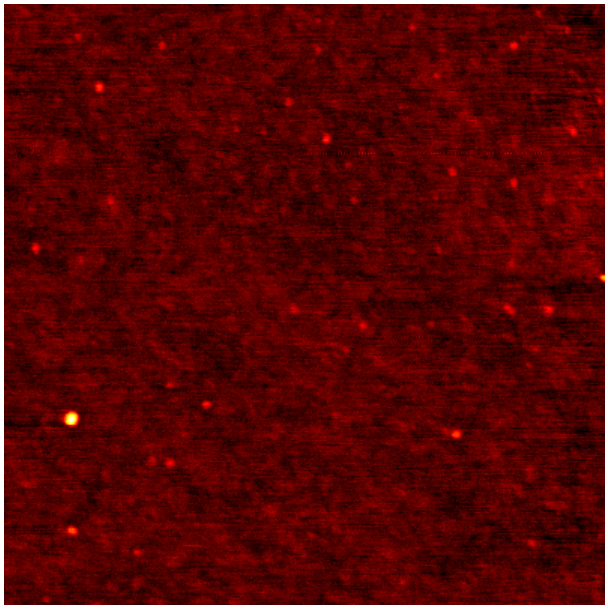


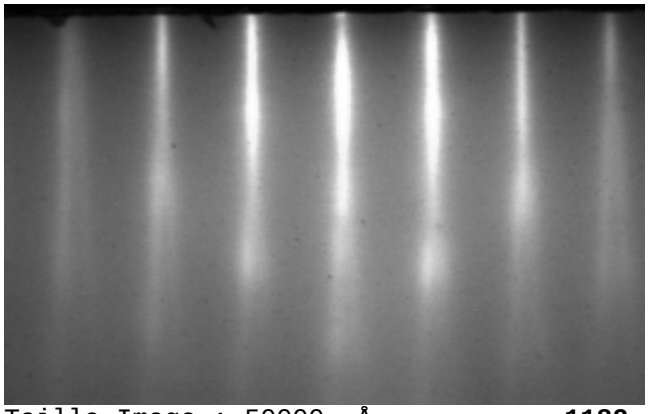
Taille Image : 50000 Å **1178**
Zmax - Zmin : 277.5 Å
Rugosité (RMS) : 15.64 Å [05]
Taux occup. Surface : 3.3 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 370 Å
Fraction du Volume Film : 0.4 %



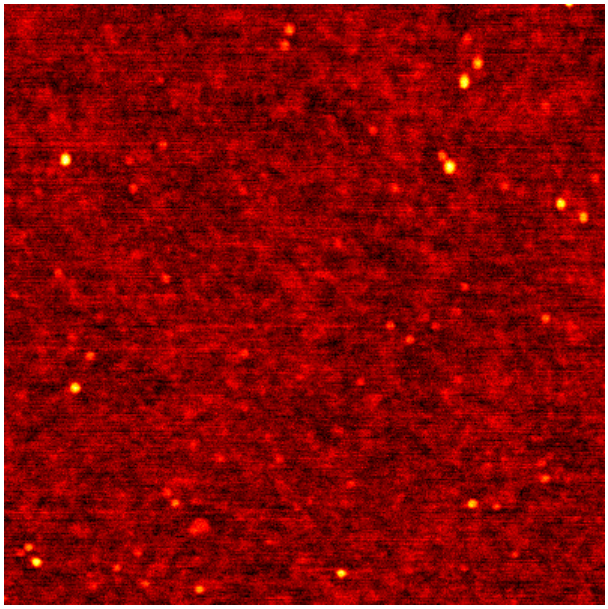


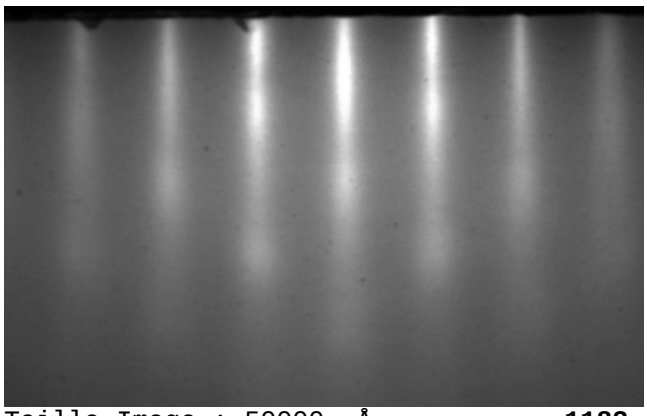
Taille Image : 50000 Å **1181**
Zmax - Zmin : 131.8 Å
Rugosité (RMS) : 5.75 Å
Taux occup. Surface : 4.5 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 285 Å
Fraction du Volume Film : 0.2 %



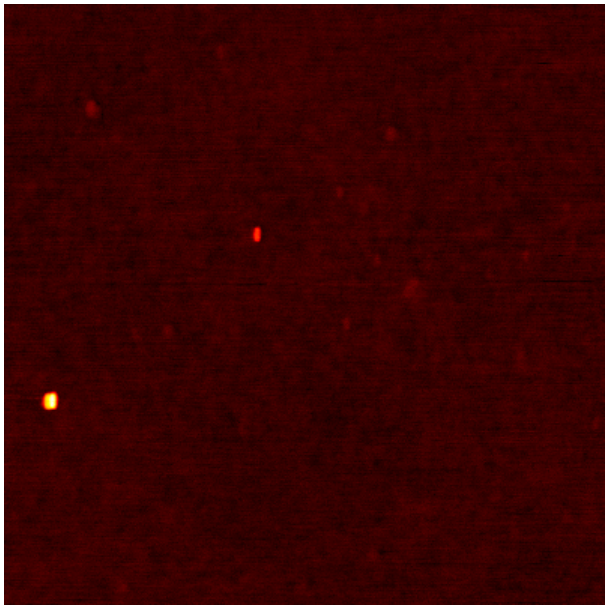


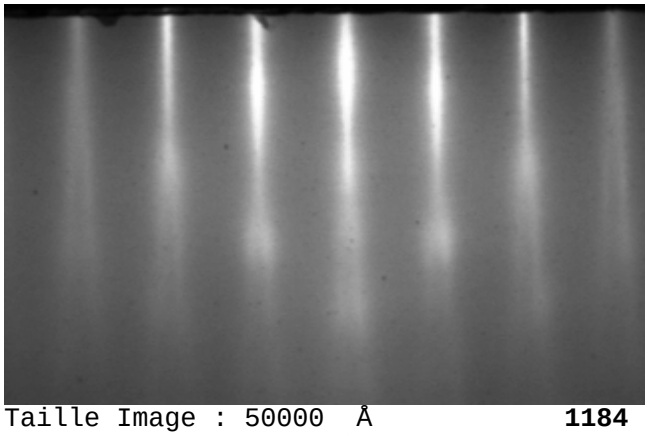
Taille Image : 50000 Å **1182**
Zmax - Zmin : 113.0 Å
Rugosité (RMS) : 4.40 Å
Taux occup. Surface : 1.0 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 500 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



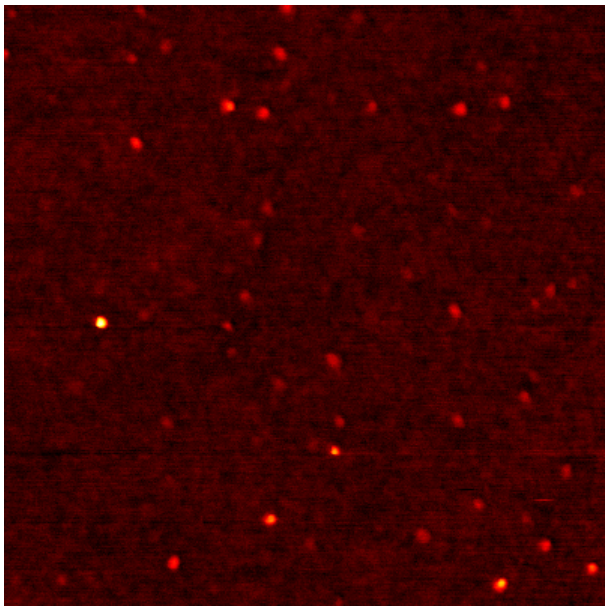


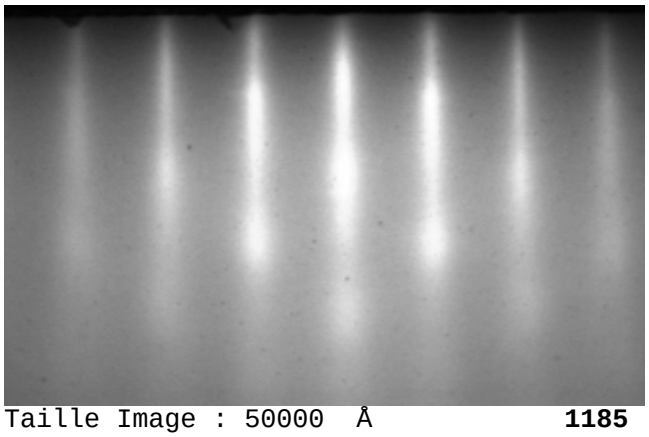
Taille Image : 50000 Å **1183**
Zmax - Zmin : 58.2 Å
Rugosité (RMS) : 3.88 Å
Taux occup. Surface : 0.5 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 555 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



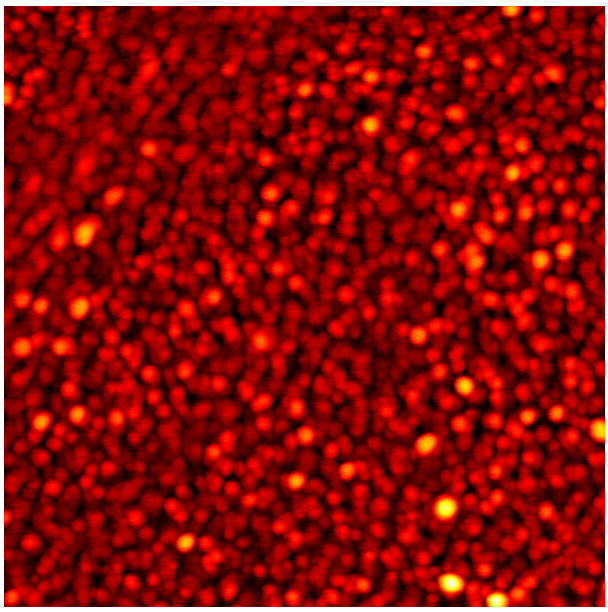


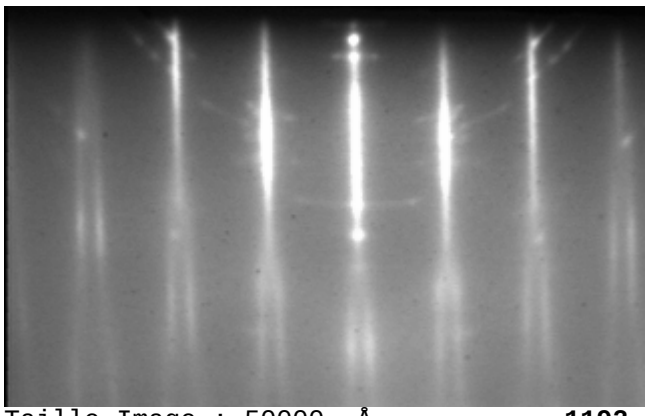
Taille Image : 50000 Å **1184**
Zmax - Zmin : 246.8 Å
Rugosité (RMS) : 5.29 Å
Taux occup. Surface : 0.8 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 385 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



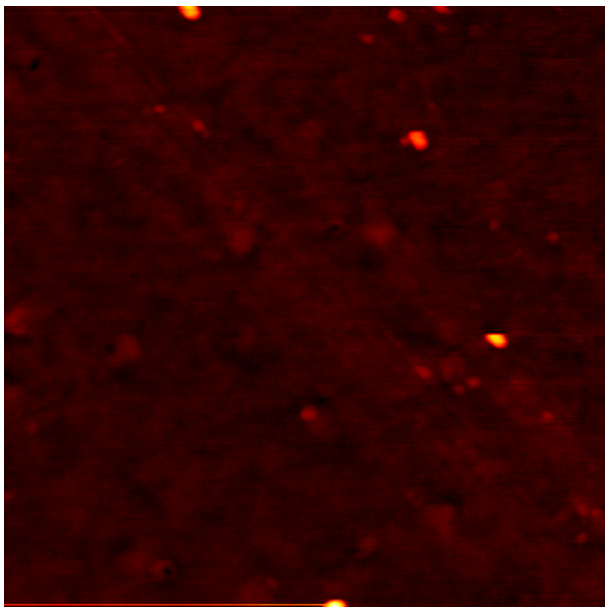


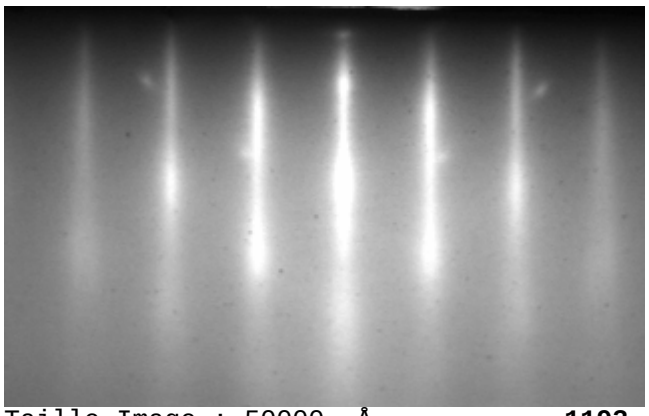
Taille Image : 50000 Å **1185**
Zmax - Zmin : 174.9 Å
Rugosité (RMS) : 5.27 Å
Taux occup. Surface : 3.4 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 485 Å
Fraction du Volume Film : 0.1 %



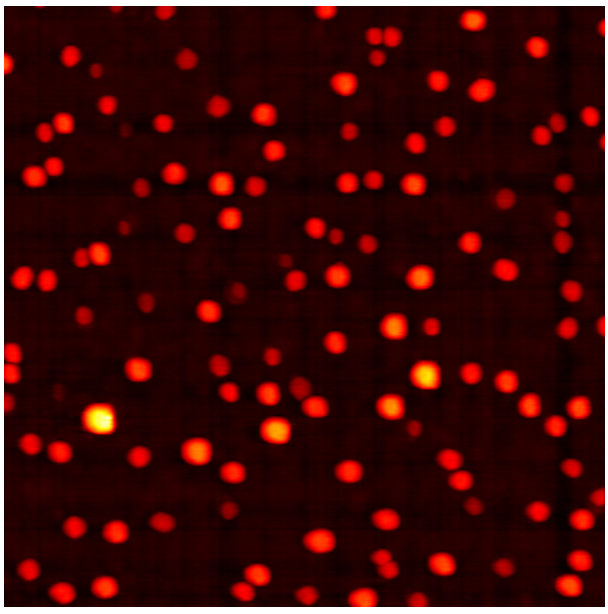


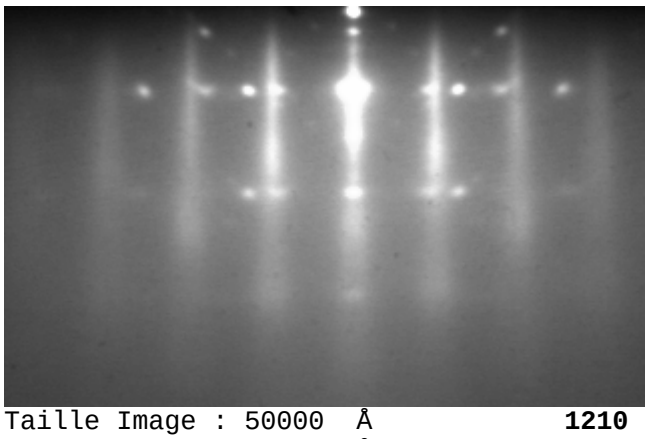
Taille Image : 50000 Å **1192**
Zmax - Zmin : 222.6 Å
Rugosité (RMS) : 21.02 Å [18]
Taux occup. Surface : 4.1 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 000 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



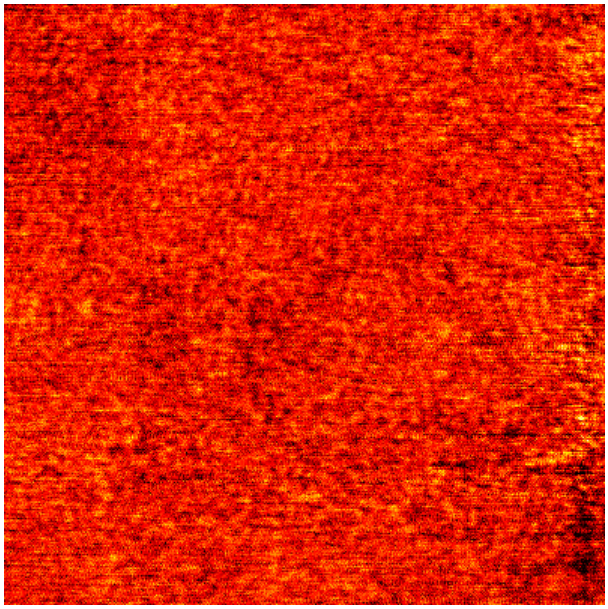


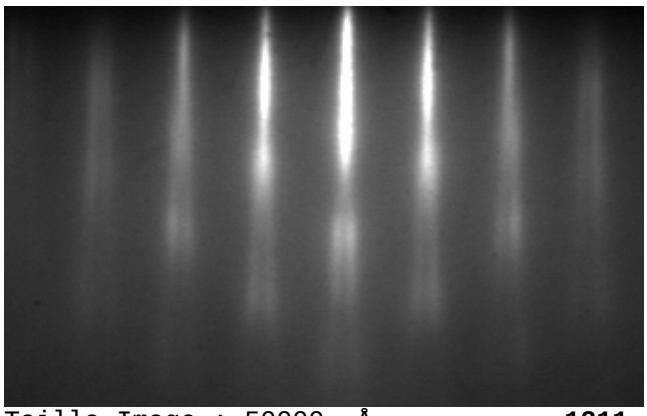
Taille Image : 50000 Å **1193**
Zmax - Zmin : 384.9 Å
Rugosité (RMS) : 12.00 Å [03]
Taux occup. Surface : 1.7 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 308 Å
Fraction du Volume Film : 0.2 %



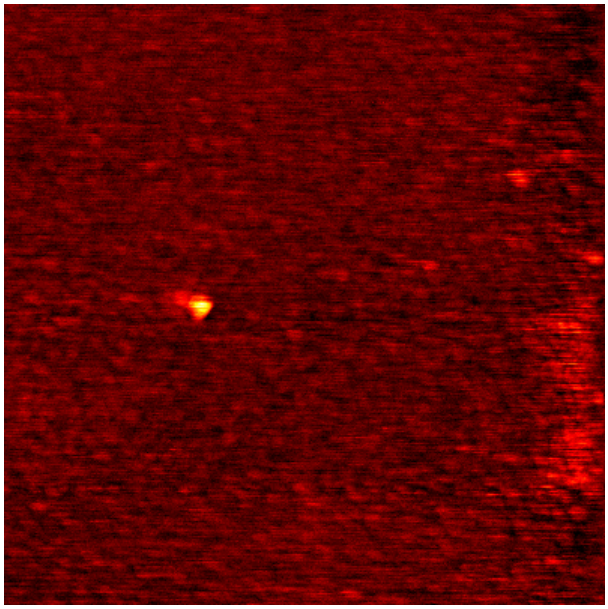


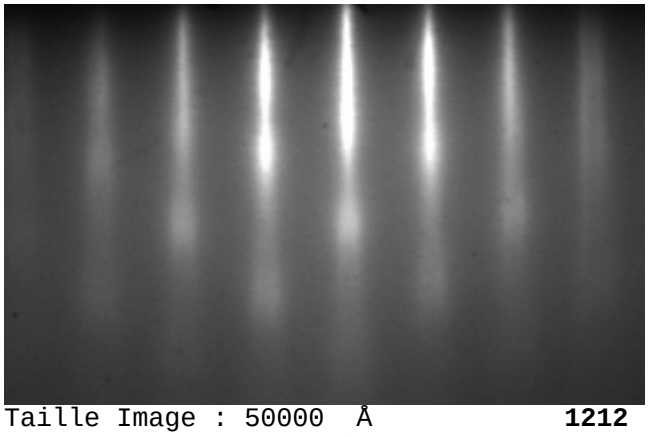
Taille Image : 50000 Å **1210**
Zmax - Zmin : 1041.2 Å
Rugosité (RMS) : 96.19 Å [06]
Taux occup. Surface : 15.2 %
Epaisseur Equivalente : 029 Å
Epaisseur Film : 000 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



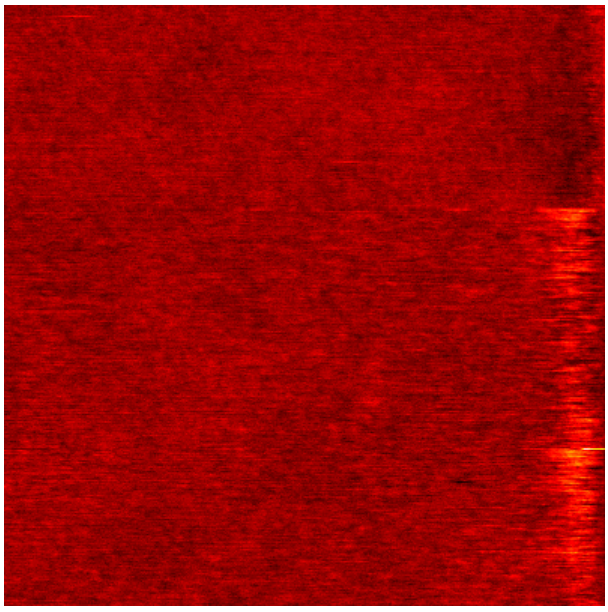


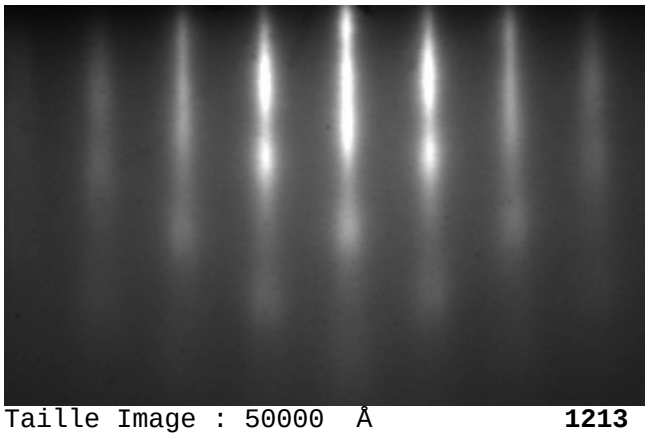
Taille Image : 50000 Å **1211**
Zmax - Zmin : 39.5 Å
Rugosité (RMS) : 4.84 Å
Taux occup. Surface : 99.7 %
Epaisseur Equivalente : 014 Å
Epaisseur Film : 27 Å
Fraction du Volume Film : 00.0 %



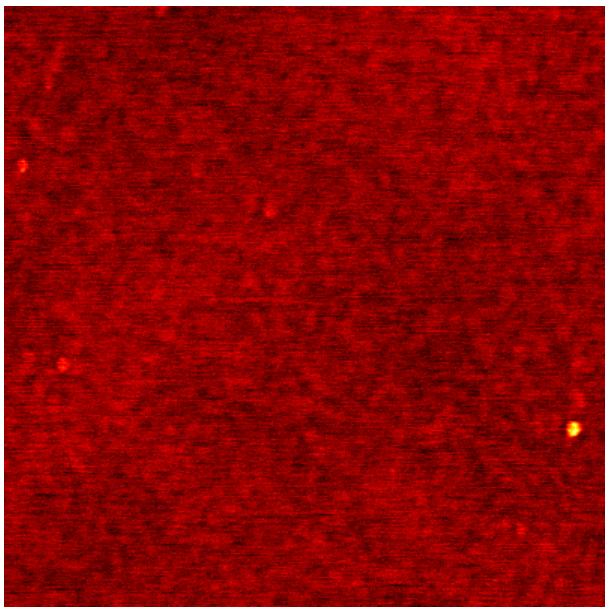


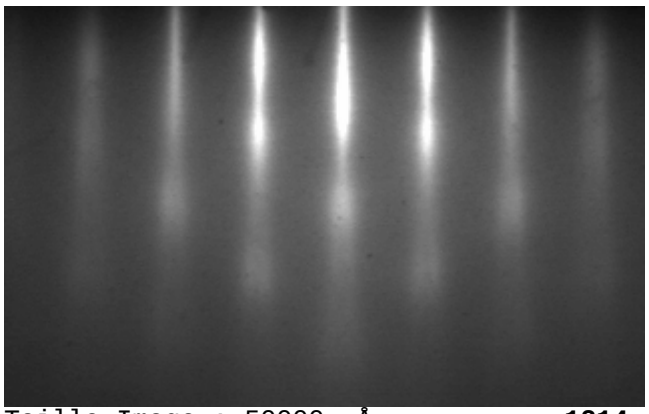
Taille Image : 50000 Å **1212**
Zmax - Zmin : 197.6 Å
Rugosité (RMS) : 8.86 Å [07]
Taux occup. Surface : 0.8 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 053 Å
Fraction du Volume Film : 0.3 %



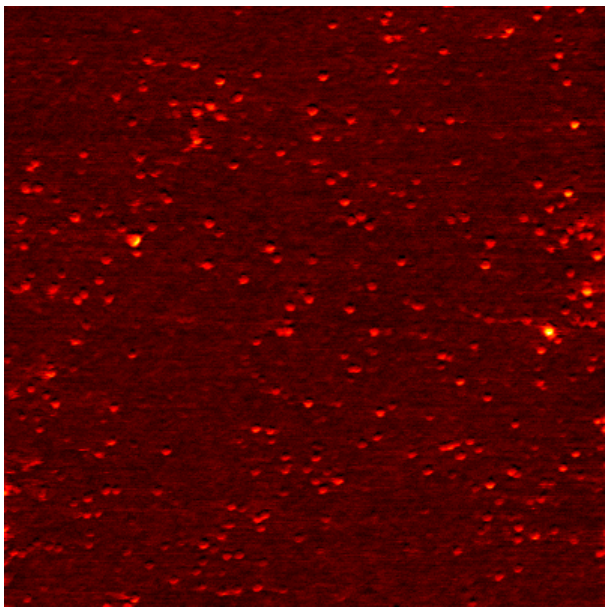


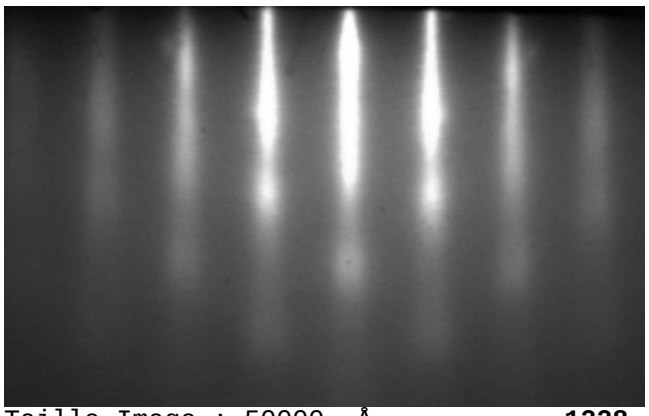
Taille Image : 50000 Å **1213**
Zmax - Zmin : 144.3 Å
Rugosité (RMS) : 5.90 Å
Taux occup. Surface : 5.3 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 50 Å
Fraction du Volume Film : 0.7 %



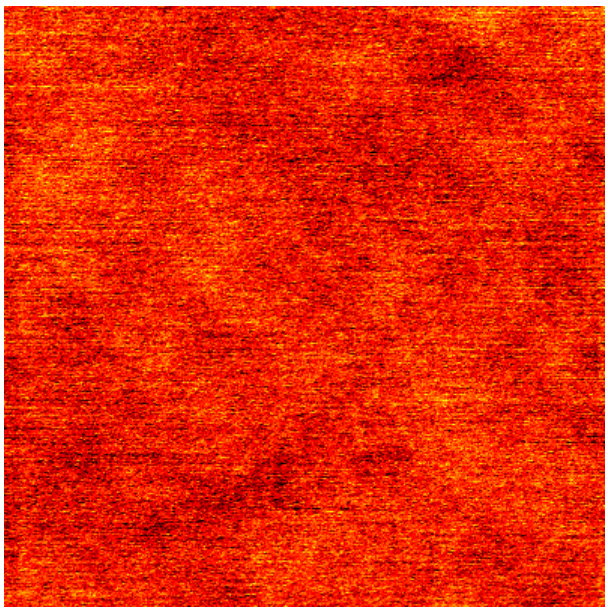


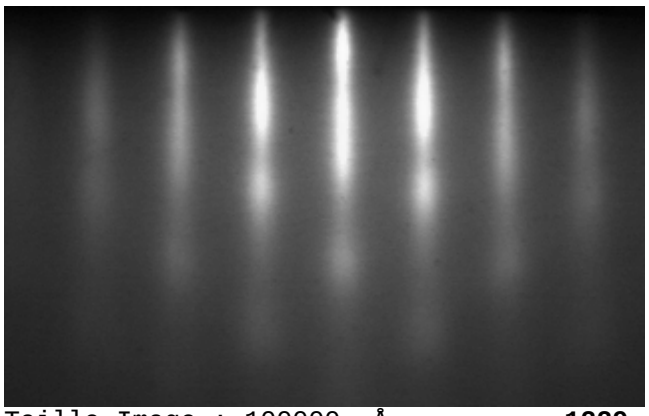
Taille Image : 50000 Å **1214**
Zmax - Zmin : 108.4 Å
Rugosité (RMS) : 4.77 Å
Taux occup. Surface : 0.7 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 69 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



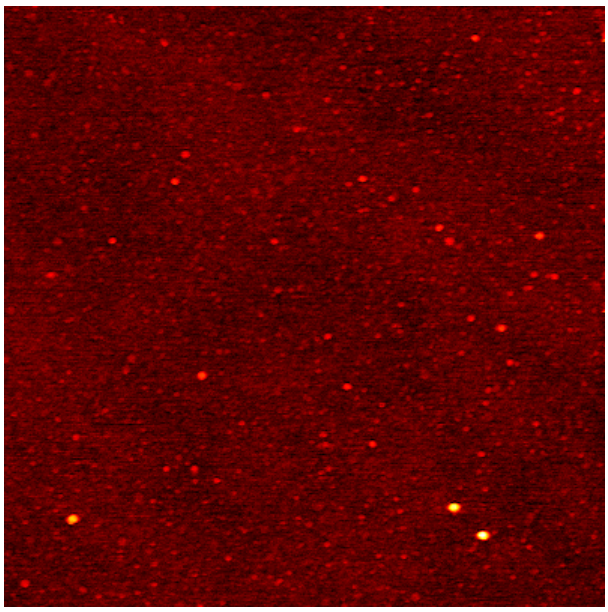


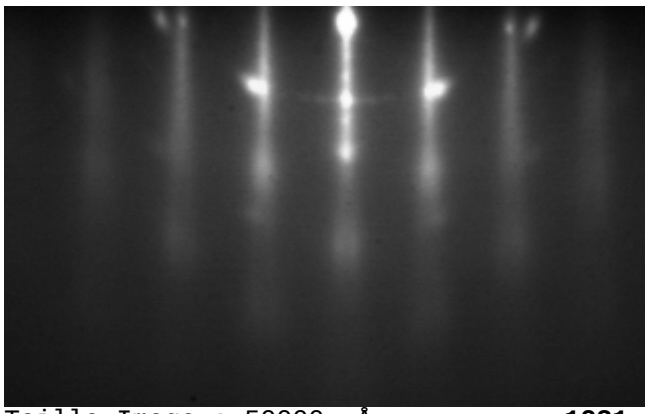
Taille Image : 50000 Å **1228**
Zmax - Zmin : 447.6 Å
Rugosité (RMS) : 17.91 Å [07]
Taux occup. Surface : 5.3 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 165 Å
Fraction du Volume Film : 1.1 %



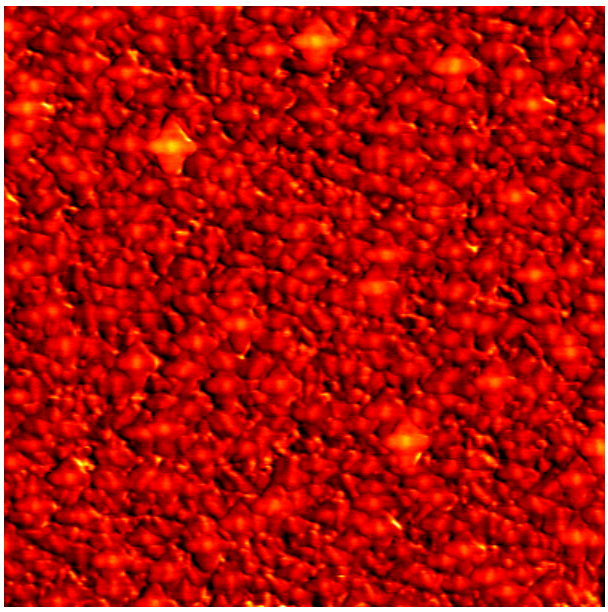


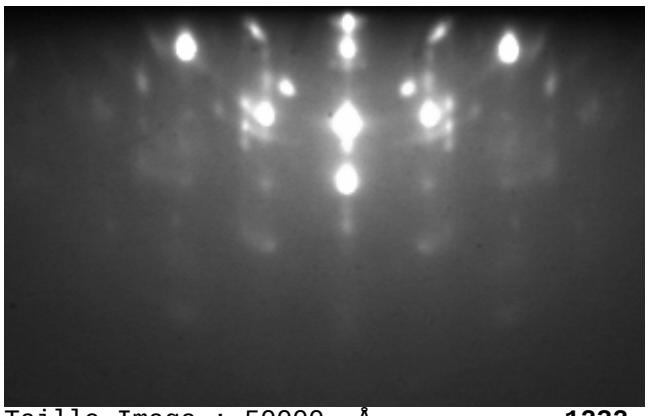
Taille Image : 100000 Å **1229**
Zmax - Zmin : 38.3 Å
Rugosité (RMS) : 4.77 Å
Taux occup. Surface : 0.6 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 025 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



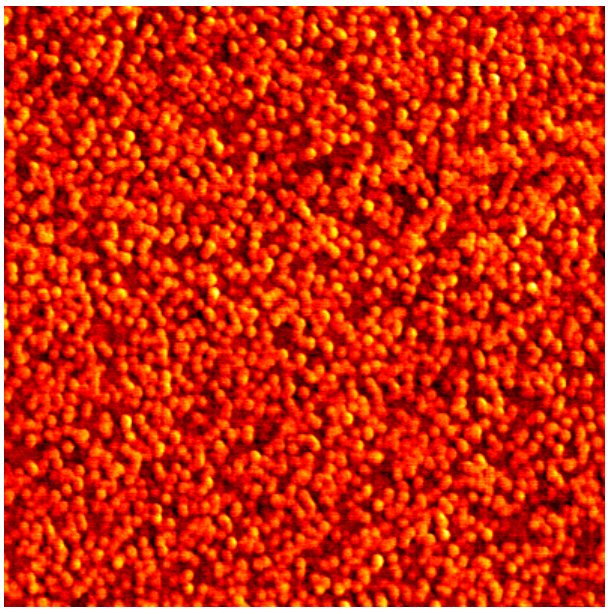


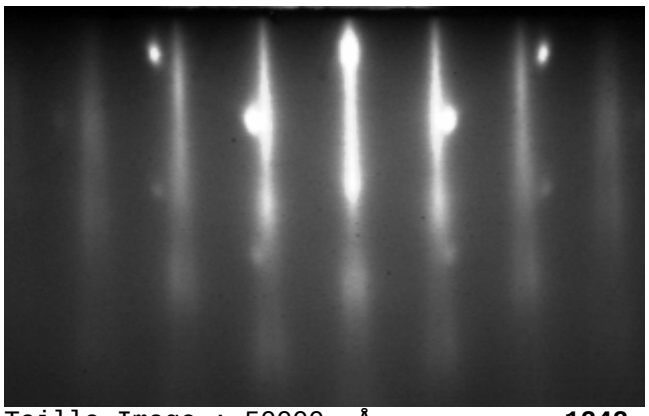
Taille Image : 50000 Å **1231**
Zmax - Zmin : 173.6 Å
Rugosité (RMS) : 6.98 Å
Taux occup. Surface : 3.6 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 024 Å
Fraction du Volume Film : 1.2 %



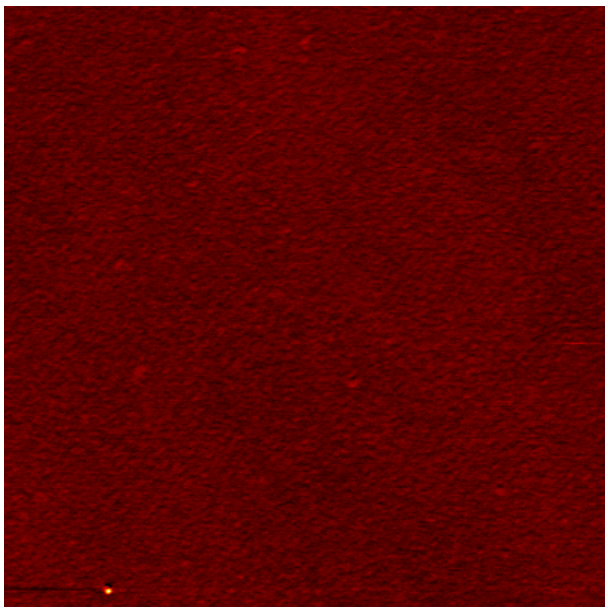


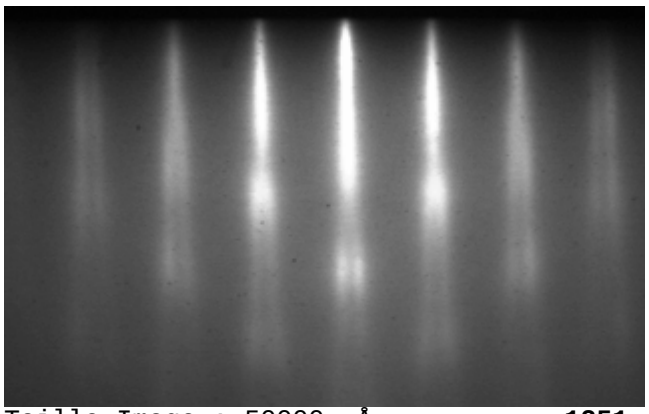
Taille Image : 50000 Å **1232**
Zmax - Zmin : 359.3 Å
Rugosité (RMS) : 36.89 Å [30]
Taux occup. Surface : 52.4 %
Epaisseur Equivalente : 016 Å
Epaisseur Film : 024 Å
Fraction du Volume Film : 69.7 %



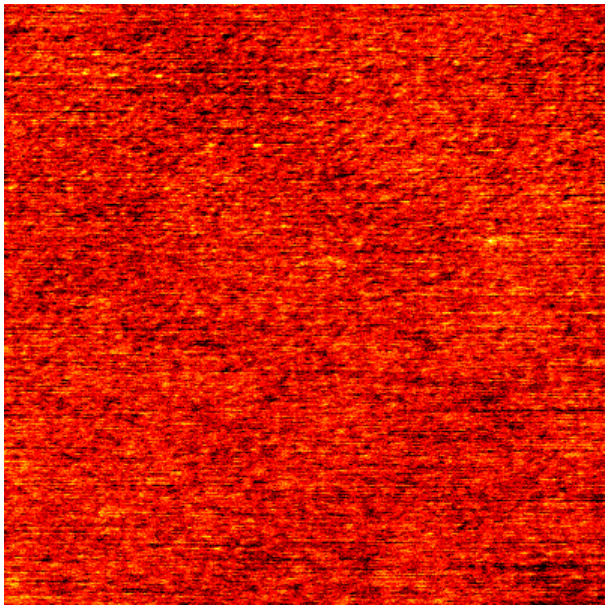


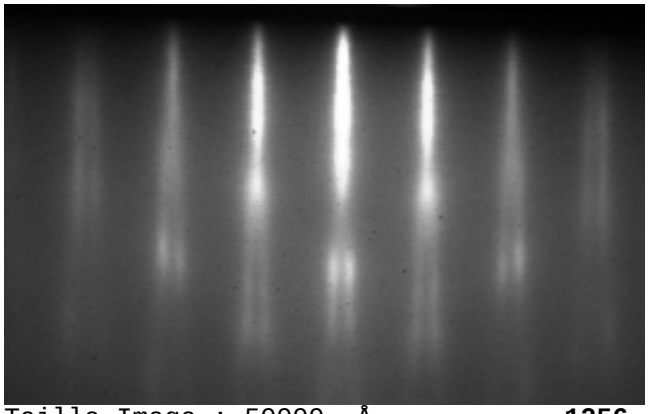
Taille Image : 50000 Å **1242**
Zmax - Zmin : 154.2 Å
Rugosité (RMS) : 23.20 Å
Taux occup. Surface : 55.8 %
Epaisseur Equivalente : 012 Å
Epaisseur Film : 025 Å
Fraction du Volume Film : 51.9 %



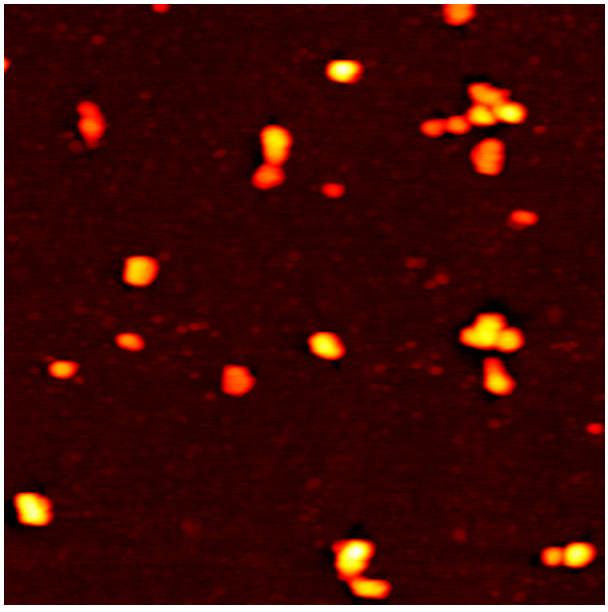


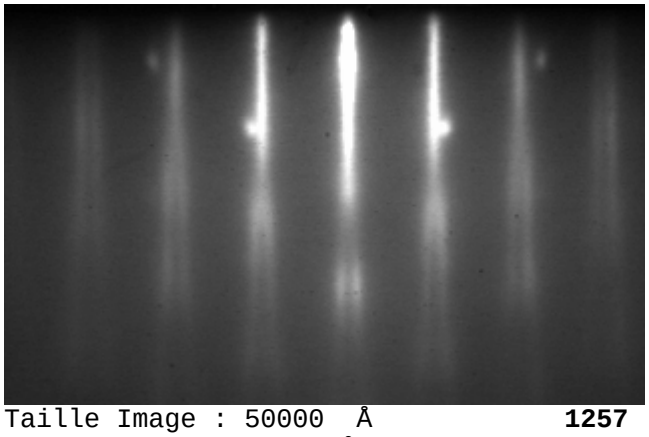
Taille Image : 50000 Å **1251**
Zmax - Zmin : 322.7 Å
Rugosité (RMS) : 7.16 Å
Taux occup. Surface : 0.1 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 080 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



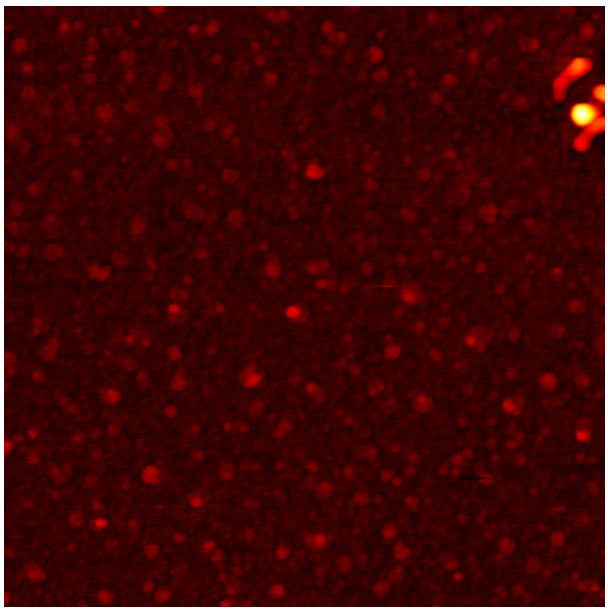


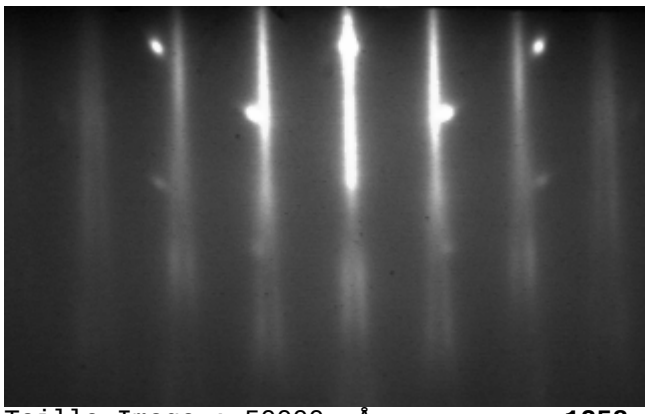
Taille Image : 50000 Å **1256**
Zmax - Zmin : 47.6 Å
Rugosité (RMS) : 5.91 Å
Taux occup. Surface : 0.6 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 80 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



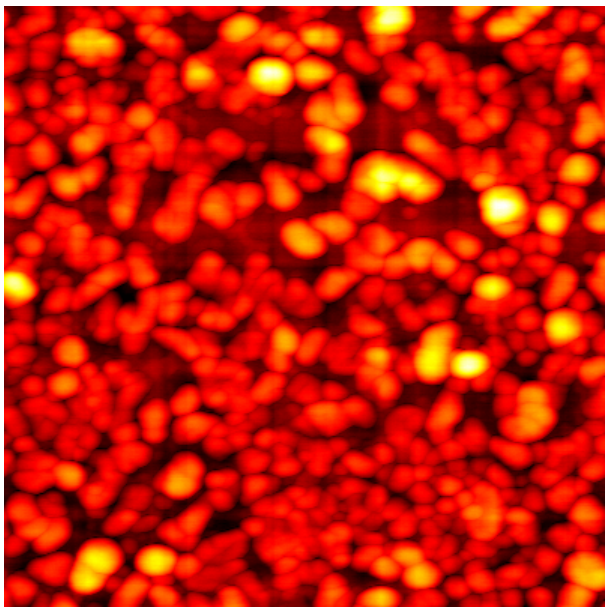


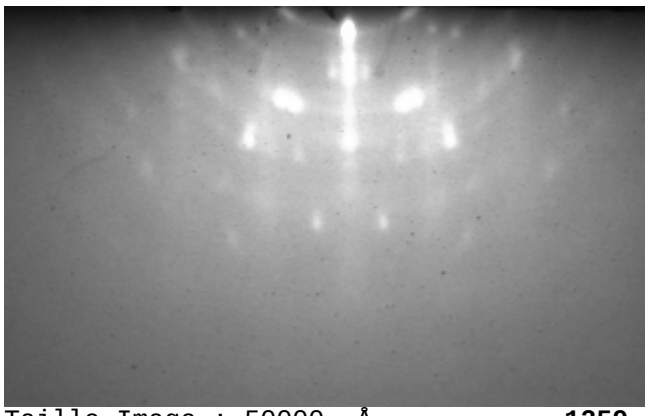
Taille Image : 50000 Å **1257**
Zmax - Zmin : 695.5 Å
Rugosité (RMS) : 74.52 Å [07]
Taux occup. Surface : 6.6 %
Epaisseur Equivalente : 014 Å
Epaisseur Film : 135 Å
Fraction du Volume Film : 10.7 %



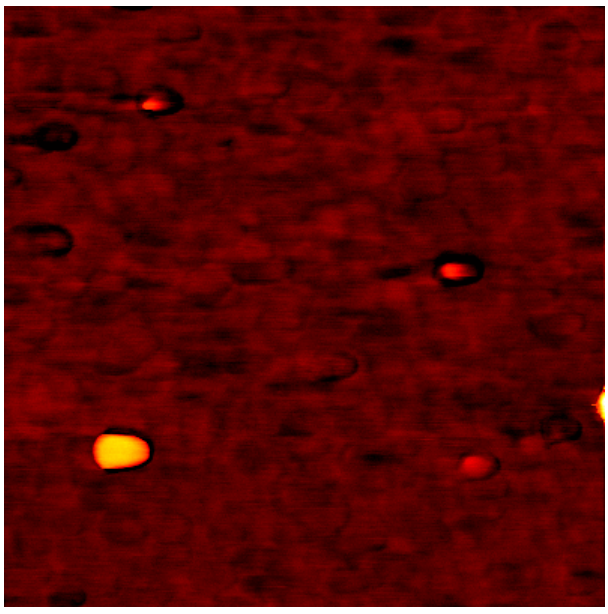


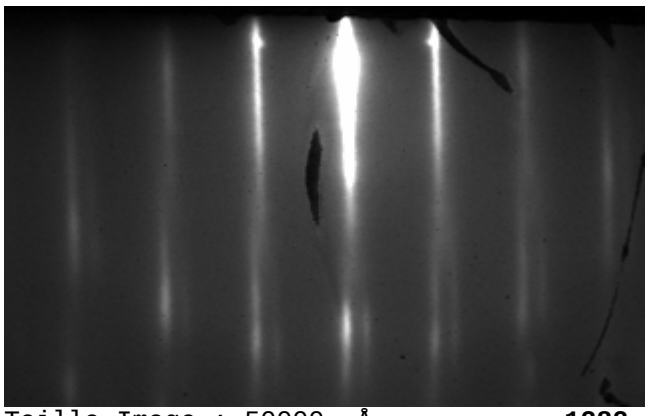
Taille Image : 50000 Å **1258**
Zmax - Zmin : 490.1 Å
Rugosité (RMS) : 19.45 Å [11]
Taux occup. Surface : 13.0 %
Epaisseur Equivalente : 002 Å
Epaisseur Film : 105 Å
Fraction du Volume Film : 2.5 %



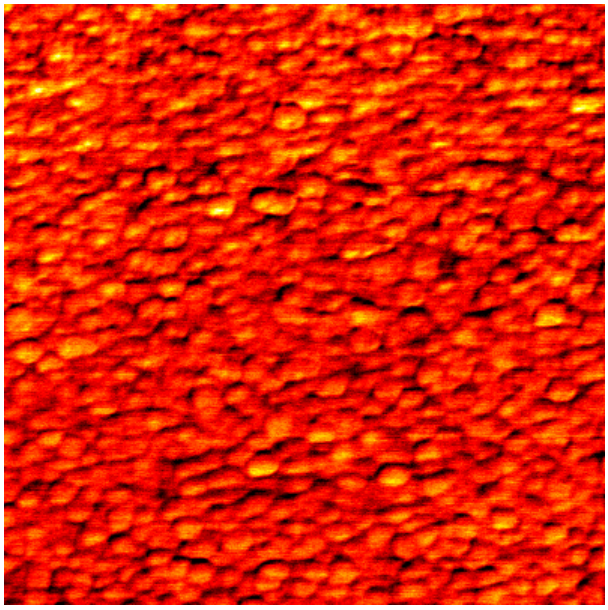


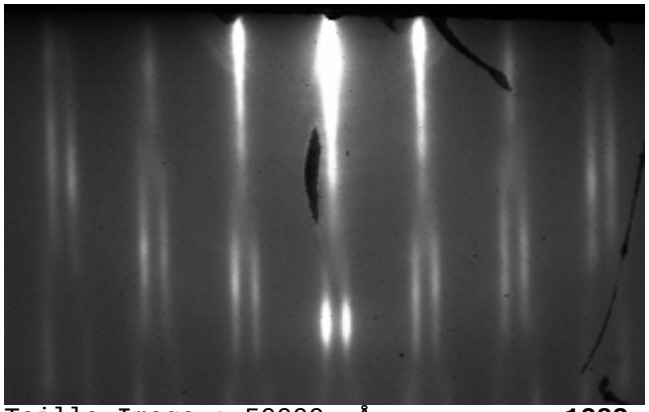
Taille Image : 50000 Å **1259**
Zmax - Zmin : 1007.2 Å
Rugosité (RMS) : 144.52 Å
Taux occup. Surface : 76.7 %
Epaisseur Equivalente : 128 Å
Epaisseur Film : 035 Å
Fraction du Volume Film : 365.9 %



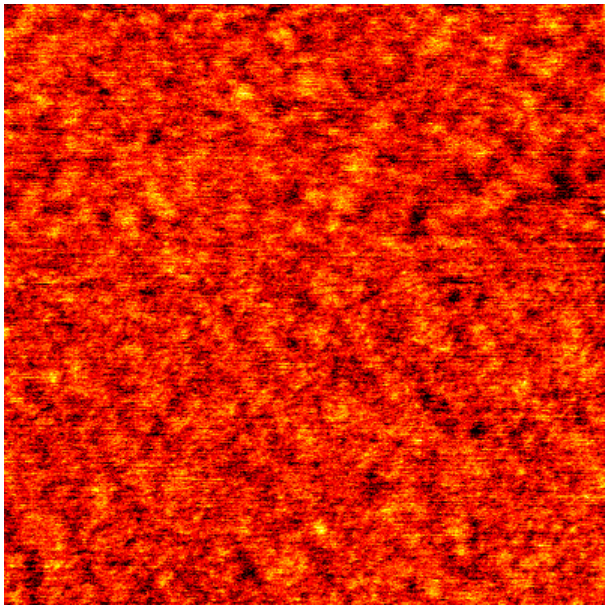


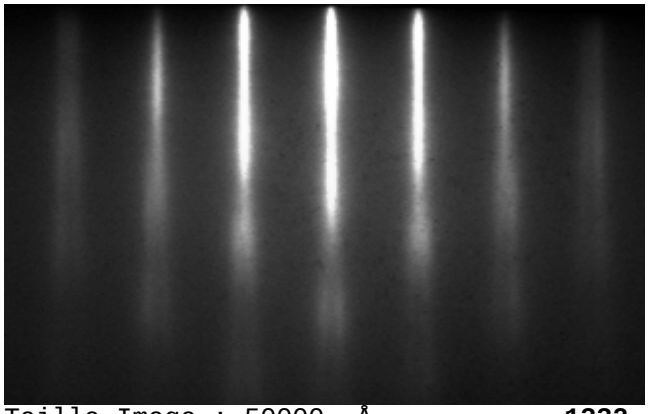
Taille Image : 50000 Å **1282**
Zmax - Zmin : 653.2 Å
Rugosité (RMS) : 31.24 Å
Taux occup. Surface : 0.9 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å



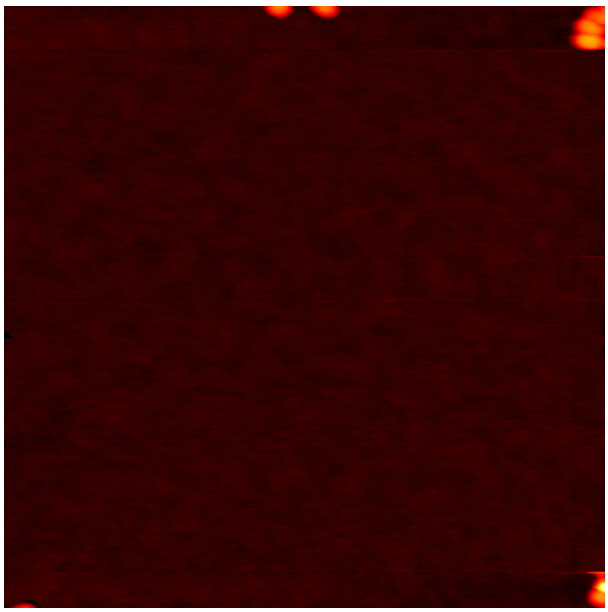


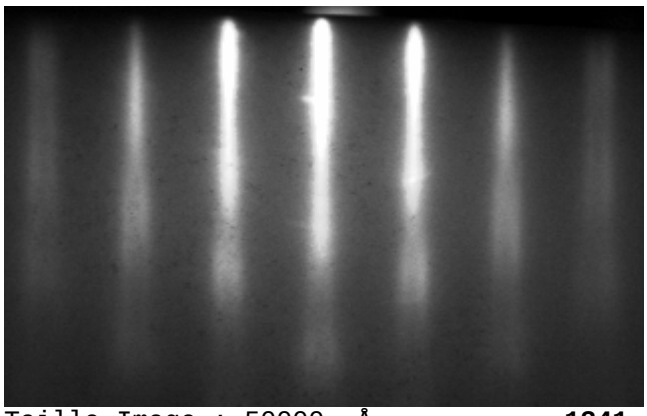
Taille Image : 50000 Å **1283**
Zmax - Zmin : 134.8 Å
Rugosité (RMS) : 17.17 Å
Taux occup. Surface : 35.6 %
Epaisseur Equivalente : 004 Å



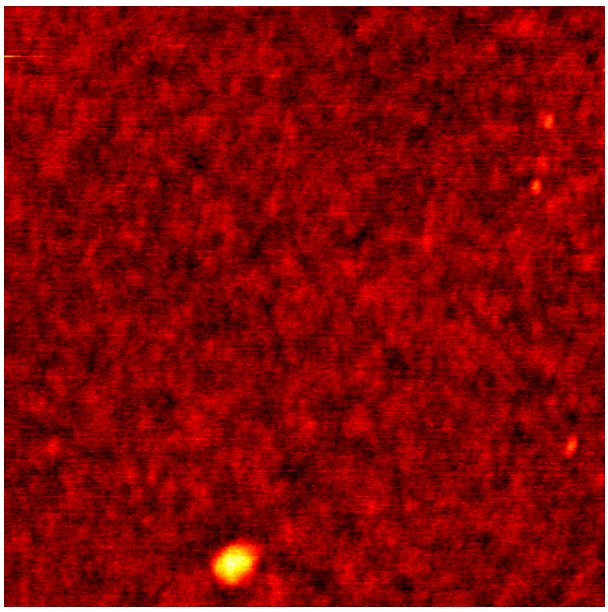


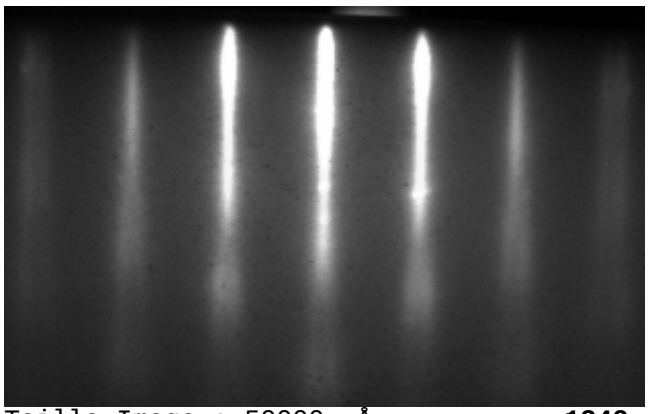
Taille Image : 50000 Å **1332**
Zmax - Zmin : 36.0 Å
Rugosité (RMS) : 4.82 Å
Taux occup. Surface : 1.5 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 120 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



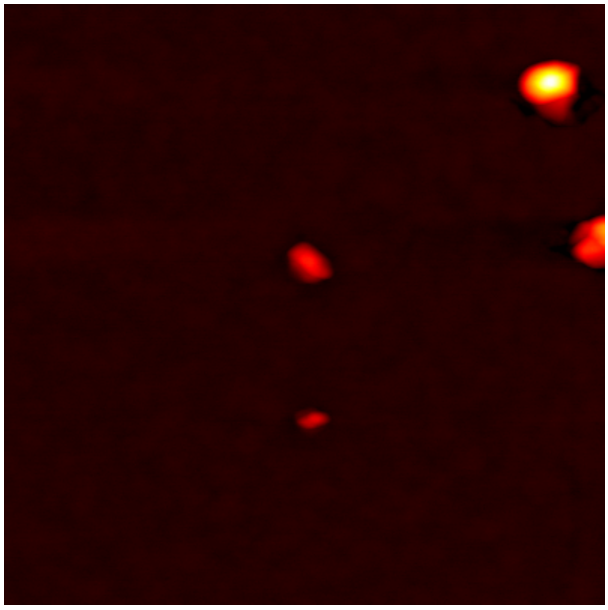


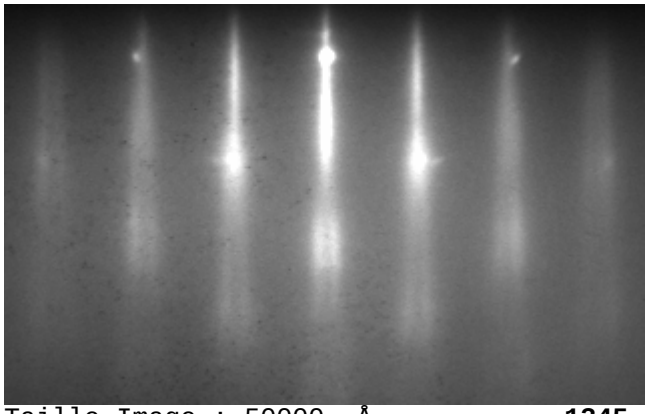
Taille Image : 50000 Å **1341**
Zmax - Zmin : 656.2 Å
Rugosité (RMS) : 21.38 Å [05]
Taux occup. Surface : 0.7 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 375 Å
Fraction du Volume Film : 0.4 %



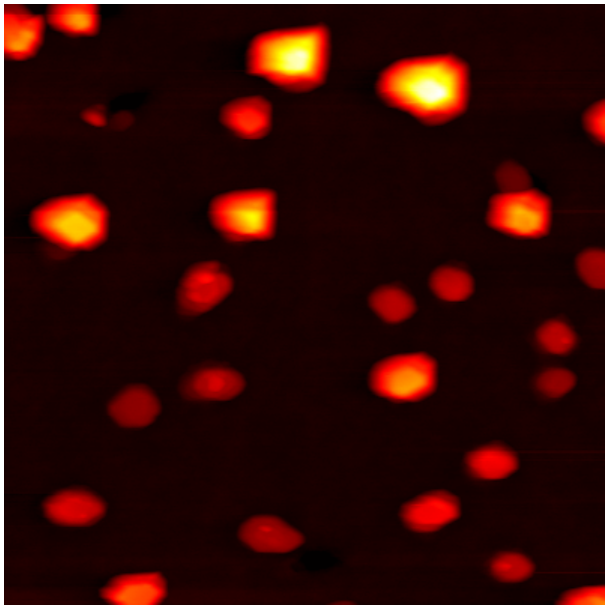


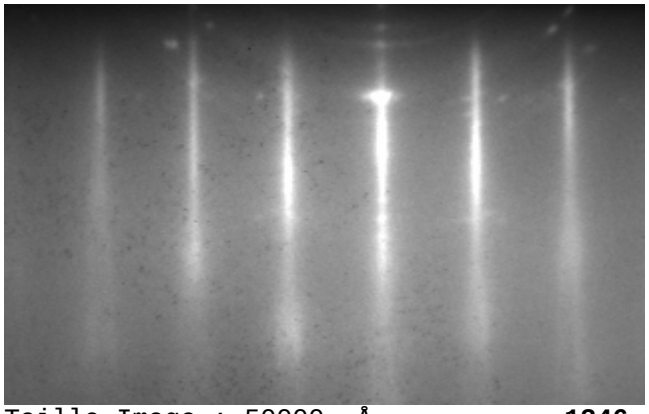
Taille Image : 50000 Å **1342**
Zmax - Zmin : 91.5 Å
Rugosité (RMS) : 5.54 Å
Taux occup. Surface : 1.4 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 450 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



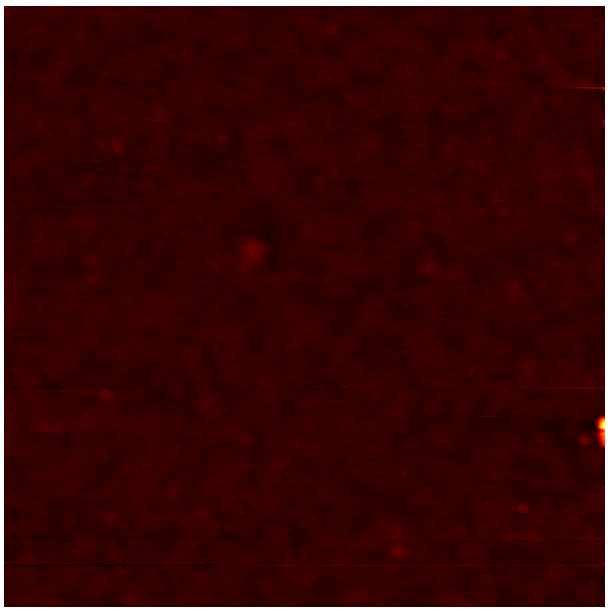


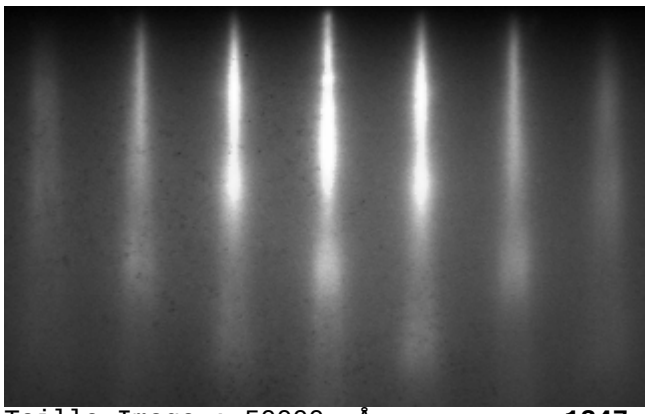
Taille Image : 50000 Å **1345**
Zmax - Zmin : 1531.1 Å
Rugosité (RMS) : 70.42 Å [06]
Taux occup. Surface : 1.9 %
Epaisseur Equivalente : 006 Å
Epaisseur Film : 345 Å
Fraction du Volume Film : 2.0 %



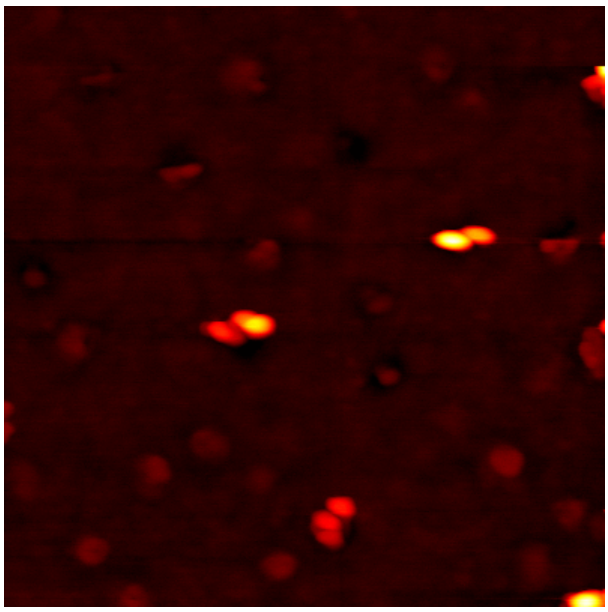


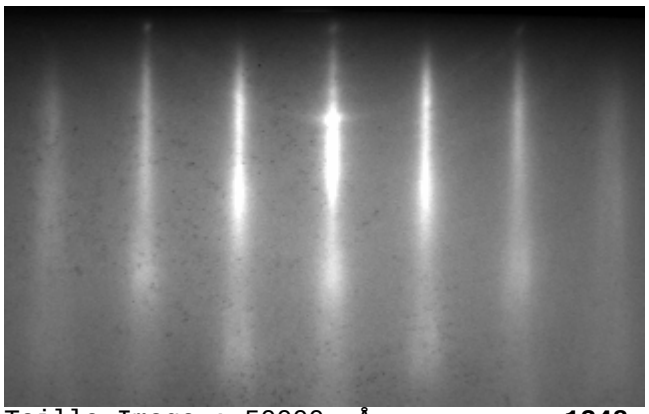
Taille Image : 50000 Å **1346**
Zmax - Zmin : 2274.0 Å
Rugosité (RMS) : 256.02 Å [06]
Taux occup. Surface : 16.1 %
Epaisseur Equivalente : 077 Å
Epaisseur Film : 295 Å
Fraction du Volume Film : 26.3 %



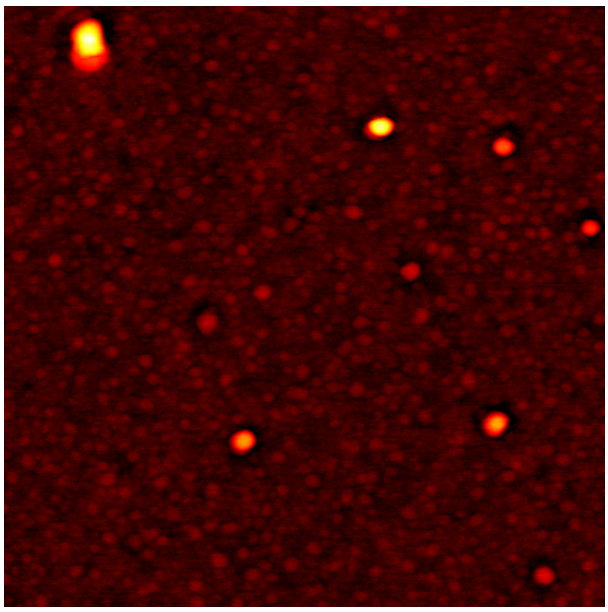


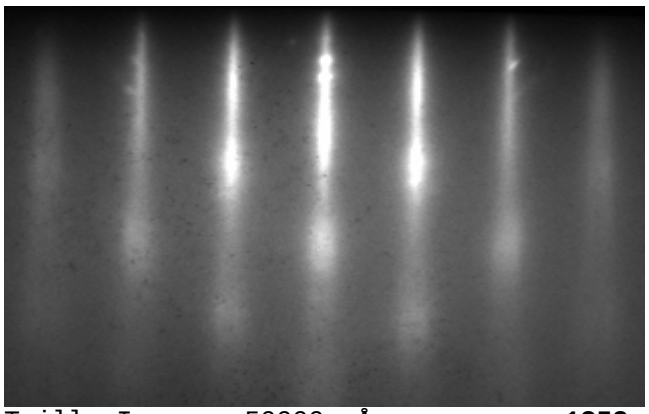
Taille Image : 50000 Å **1347**
Zmax - Zmin : 637.5 Å
Rugosité (RMS) : 8.83 Å [06]
Taux occup. Surface : 0.5 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 400 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %



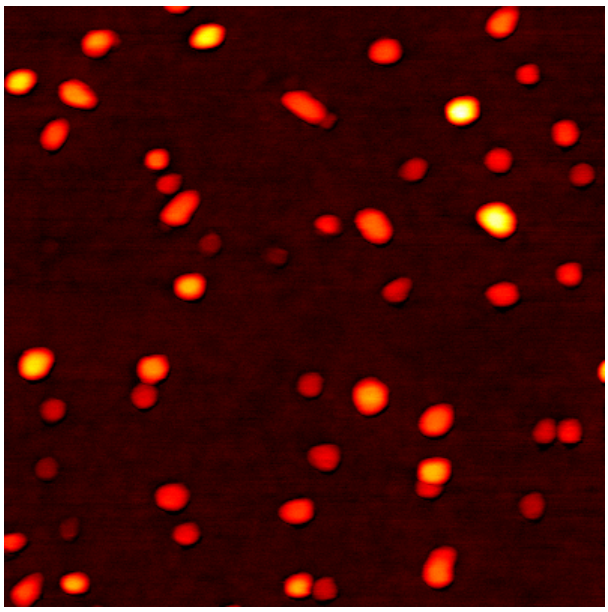


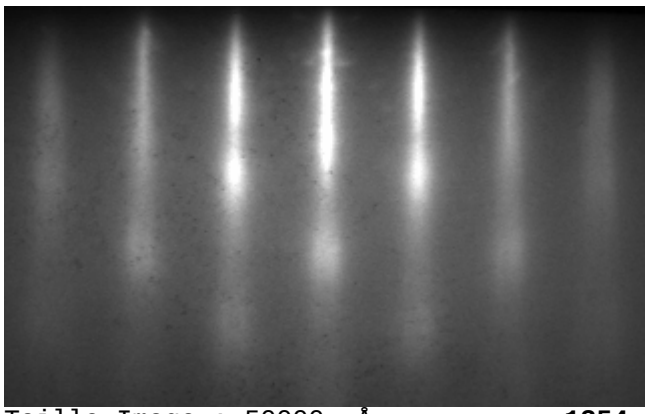
Taille Image : 50000 Å **1348**
Zmax - Zmin : 711.3 Å
Rugosité (RMS) : 37.05 Å [06]
Taux occup. Surface : 5.2 %
Epaisseur Equivalente : 004 Å
Epaisseur Film : 450 Å
Fraction du Volume Film : 0.9 %



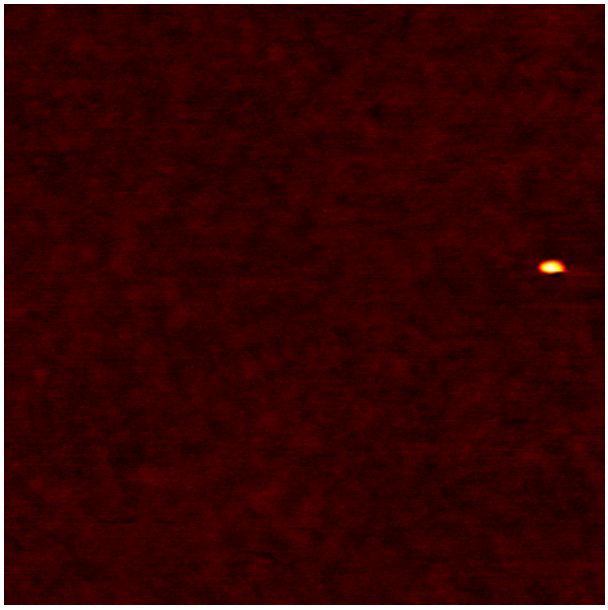


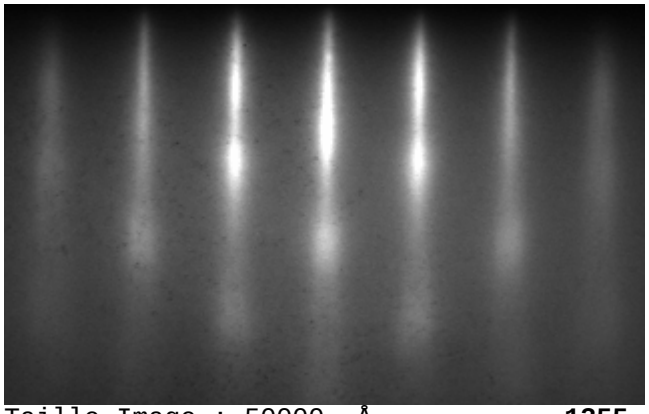
Taille Image : 50000 Å **1353**
Zmax - Zmin : 323.3 Å
Rugosité (RMS) : 16.93 Å [09]
Taux occup. Surface : 1.9 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 300 Å
Fraction du Volume Film : 0.4 %



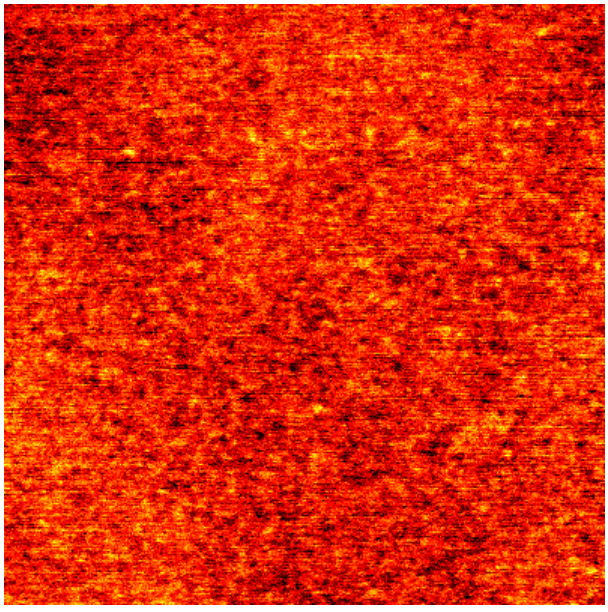


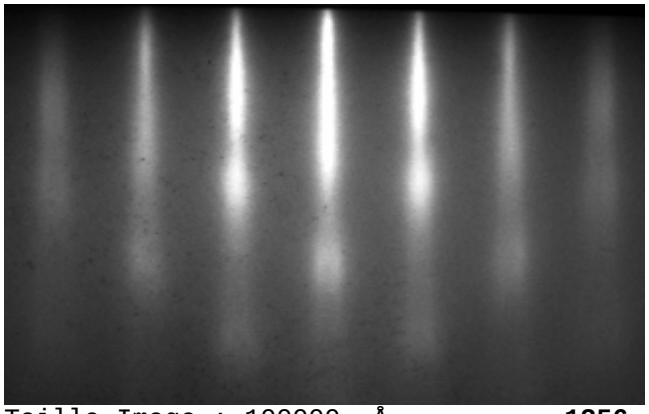
Taille Image : 50000 Å **1354**
Zmax - Zmin : 441.5 Å
Rugosité (RMS) : 42.27 Å [04]
Taux occup. Surface : 9.6 %
Epaisseur Equivalente : 009 Å
Epaisseur Film : 360 Å
Fraction du Volume Film : 2.8 %



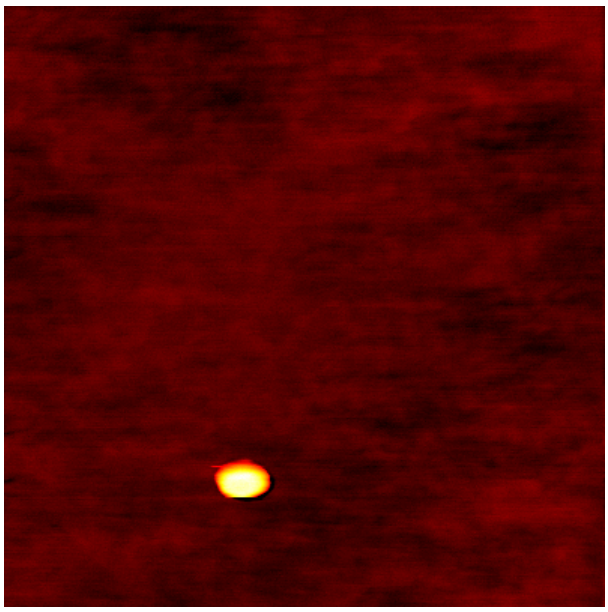


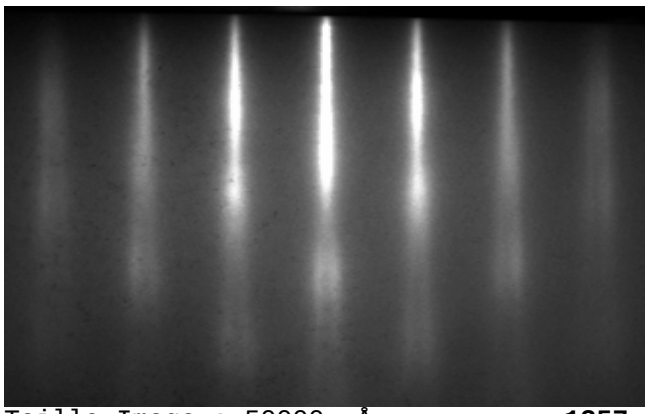
Taille Image : 50000 Å **1355**
Zmax - Zmin : 343.6 Å
Rugosité (RMS) : 7.93 Å
Taux occup. Surface : 0.4 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 310 Å
Fraction du Volume Film : 0.1 %





Taille Image : 100000 Å **1356**
Zmax - Zmin : 34.1 Å
Rugosité (RMS) : 4.69 Å
Taux occup. Surface : 0.8 %
Epaisseur Equivalente : 000 Å
Epaisseur Film : 380 Å
Fraction du Volume Film : 0.0 %





Taille Image : 50000 Å **1357**
Zmax - Zmin : 469.5 Å
Rugosité (RMS) : 24.11 Å [07]
Taux occup. Surface : 0.5 %
Epaisseur Equivalente : 001 Å
Epaisseur Film : 265 Å
Fraction du Volume Film : 0.5 %