

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme

02-02-177

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

**ETUDE NANO-STRUCTURALE DE SUPERRESEaux D'OXYDES
PEROVSKITES ELABORES PAR DEUX TECHNIQUES: MOCVD ET PLD**

LIGNE :	D2AM		I F	
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	<input type="checkbox"/>
	7 CERCLES	<input checked="" type="checkbox"/>	G M	<input type="checkbox"/>
	F I P	<input type="checkbox"/>	S U V	<input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES : 27

STARTING DATE

DATE DE DEMARRAGE : Decembre 2001

AUTHORS : AUTEURS : Maud NEMOZ, Eric DOORYHEE, Jean-Louis HODEAU
Laboratoire de Cristallographie du CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 09
nemoz@grenoble.cnrs.fr

Catherine DUBOURDIEU, Rémi PANTOU, Hervé ROUSSEL
LMGP, UMR 5628, ENSPG-INPG, BP 46, 38402 St Martin d'Hères

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Abstract: $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_n$ multilayers are synthesised by two methods: chemical vapour deposition (CVD) and pulsed laser deposition (PLD). High-angle BM2 diffraction data show the excellent crystallinity and epitaxy of the films. Three samples are compared. The superlattices deviate from the perfect crystal: the interfaces are not well defined and the interdiffusion is large in the case of CVD elaboration. The interfaces are sharper and the interdiffusion lower in the case of PLD elaboration.

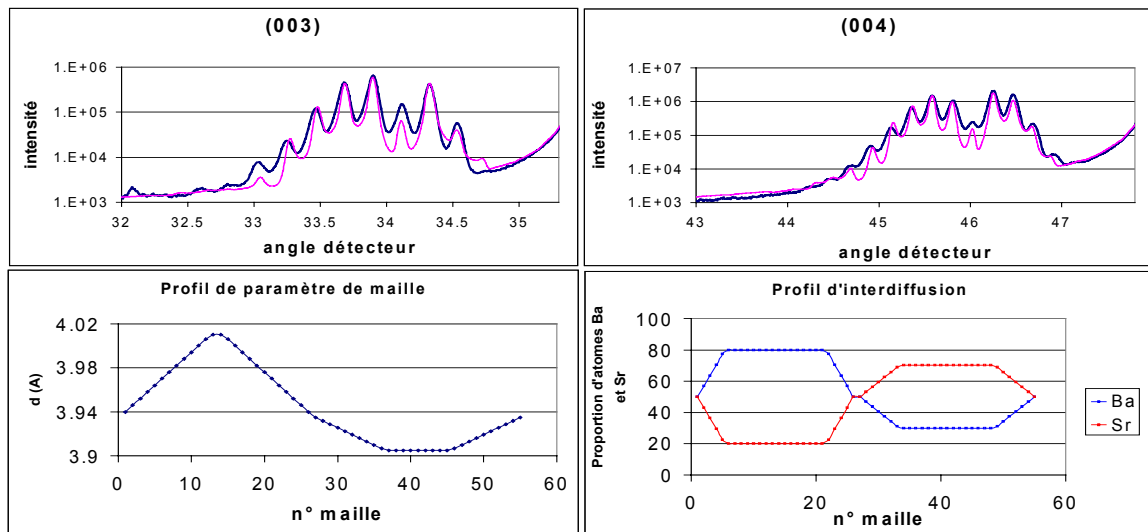
De nombreux efforts sont réalisés pour le développement de matériaux à forte constante diélectrique. Parmi ces matériaux, les films minces d'oxydes pérovskites BaTiO_3 , SrTiO_3 et les solutions solides de ces composés présentent une très forte constante diélectrique et sont largement étudiés en vue de leur intégration dans des composants électroniques tels que les capacités et les mémoires DRAMs. Les superréseaux $(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)_n$ présentent une constante diélectrique encore plus élevée que les films minces correspondants¹. Ces propriétés dépendent fortement de la morphologie du système (épaisseur, période, concentration Ba/Sr des couches) et de la qualité structurale du dépôt (épitaxie, rugosité d'interface, taille de grain, profil de contrainte).

Les multicouches d'oxydes étudiées ont été élaborées par deux méthodes: le dépôt chimique en phase vapeur de précurseurs organo-métalliques (MOCVD)² et l'ablation laser (PLD)³. Les multicouches sont épitaxiées sur des substrats de LaAlO_3 et SrTiO_3 dopé Nb, leur périodicité variant entre 8 Å et 250 Å, et l'épaisseur totale du film entre 1000 Å et 3000 Å.

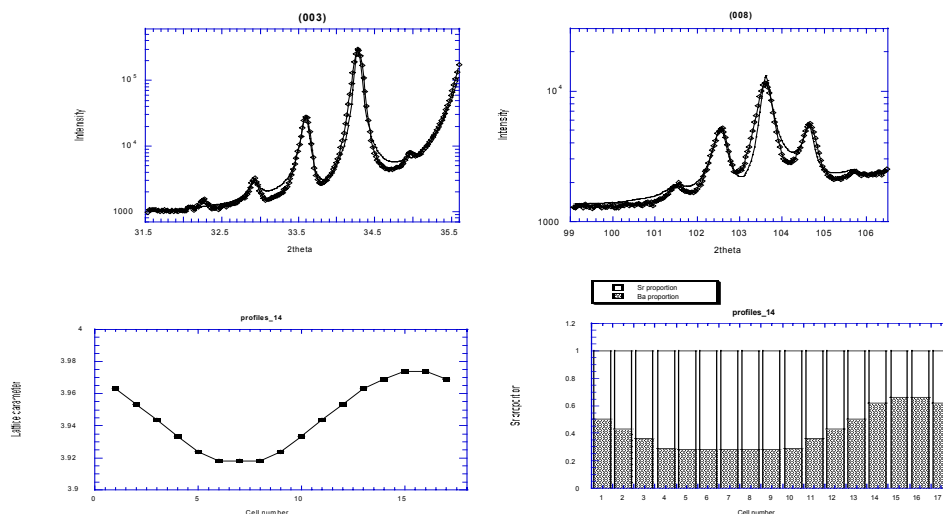
Ces multicouches ont été examinées par diffraction (1D, 2D) et réflectivité sur la ligne BM2 de l'ESRF, à l'aide du diffractomètre 7 cercles à haute résolution. Les pics satellites des réflexions (00L)

ont pu être enregistrés jusqu'à l'ordre L=8 avec une dynamique du signal diffracté allant jusqu'à 3 ordres de grandeur. Les pics satellites sont particulièrement bien résolus et montrent une bonne épitaxie.

Afin de mieux interpréter et simuler les diagrammes de diffraction mesurés, nous avons adapté un programme de simulation à partir du formalisme que Fullerton et coll. ont développé pour les superréseaux métalliques et semi-conducteurs⁴. *Notre code de calcul prend en compte les structures complexes des oxydes et l'effet de la diffusion anormale.* Ceci nous permet de simuler pour plusieurs systèmes les profils de tous les satellites des raies d'ordre 001 à 008 avec une seule fonction ayant *un jeu unique de paramètres*. Les paramètres de morphologie (nombre de bicouches, nombre de mailles par couche, longueur de cohérence du réseau) sont introduits avec une distribution gaussienne de probabilité autour d'une valeur moyenne. Chaque distribution peut être interprétée en termes physiques: rugosité ou fluctuation d'épaisseur des couches, fluctuations des tailles de domaines cohérents⁵.



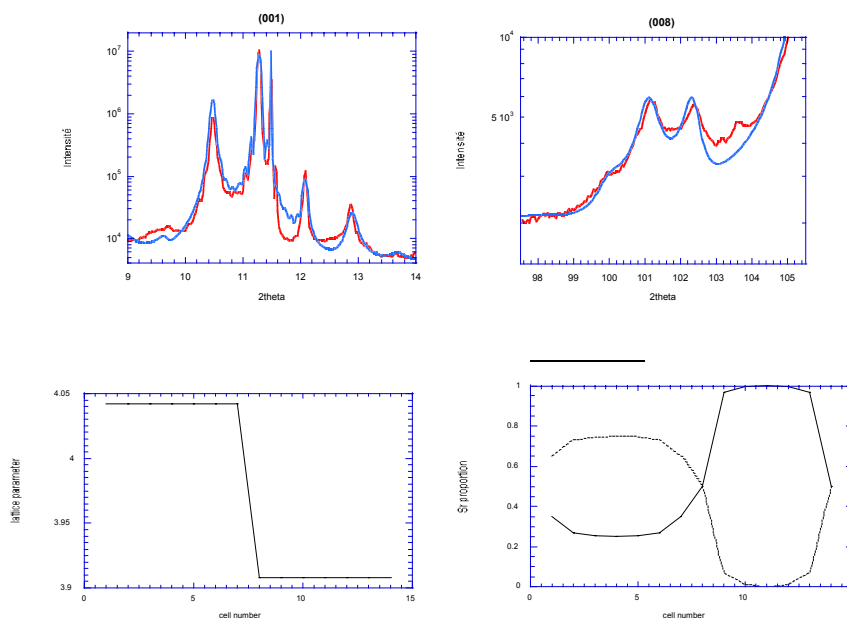
Ci-dessus nous présentons les diagrammes de diffraction (003) et (004) (en échelle log) mesurés et calculés pour 15 bicouches CVD de (113 Å SrTiO₃/ 104Å BaTiO₃). Les graphiques en bas sont les hypothèses de notre modèle pour obtenir le meilleur ajustement des courbes de diffraction: à gauche, la variation du paramètre de réseau d(001) sur une bi-couche; à droite la variation de la concentration en Ba et Sr par unité de maille sur une bi-couche. La fluctuation d'épaisseur de chaque couche (rugosité d'interface) est de l'ordre de 3 à 5%. La longueur de cohérence, responsable en grande partie de l'élargissement des profils est 3,5±1 bi-couches.



Ci-dessus un autre exemple de diagrammes de diffraction mesurés et calculés (003) et (008) pour 15 bicouches CVD de (60 Å SrTiO₃/ 20 Å BaTiO₃). L'allure des diagrammes est différente du

cas précédent, l'amplitude de variation du paramètre de maille est plus faible, par contre l'interdiffusion est comparable. La longueur de cohérence est 5 ± 4 bicouches.

Nous avons également mesuré des échantillons élaborés par PLD. Nous montrons ci-dessous un exemple de diagrammes de diffraction mesurés et calculés (001) et (008) pour 40 bicouches PLD de (30 \AA SrTiO₃/ 30 \AA BaTiO₃). Les interfaces sont beaucoup plus **abruptes** que précédemment, on remarque la présence d'une solution solide à 25% de SrTiO₃ à la place de la couche de BaTiO₃ pur. L'interdiffusion reste toutefois moins importante que sur les exemples précédents (CVD) et la longueur de cohérence est plus grande et vaut $8,3 \pm 0,5$ bicouches.



Ces mesures sont à comparer aux diagrammes de réflectivité, en cours d'étude, et ont été partiellement complétées par des cartographie ($h0l$) (Rapport 02-02-193) afin de déterminer les paramètres de maille dans le plan de dépôt. Des mesures électriques ont également été réalisées sur certains de ces échantillons au L2MP de Marseille et montre des permittivités relatives comprises entre 350 et 600.

- 1 H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, Applied Physics Letters **65**, 1970 (1994).
- 2 F. Weiss, J. Lindner, J. P. Senateur, *et al.*, Surface and Coatings Technology **133-134**, 191 (2000).
- 3 G. Koebernik, W. Haessler, H.-D. Bauer, *et al.*, Integrated Ferroelectrics **33**, 373 (2001).
- 4 E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, *et al.*, Physical Review B **45**, 9292 (1992).
- 5 E. Dooryhee, J. L. Hodeau, M. Nemoz, *et al.*, Journal de Physique IV **11**, 267 (2001).