

## **INTRODUCTION AUX COUCHES MINCES ET AUX RESEAUX**

Stéphane ANDRIEU

*Laboratoire de Physique des Matériaux – UMR7556*

*CNRS / Université H. Poincaré, BP239*

*54506 Vandoeuvre FRANCE*

Jusqu'à présent, la donnée physique de base manipulée dans tous les dispositifs micro-électroniques est la charge de l'électron. Mais aujourd'hui dans les laboratoires, les chercheurs tentent de manipuler un autre paramètre intrinsèque de cette particule : son spin. L'aimantation est donc devenue un paramètre de base étudié et utilisé de plus en plus dans les dispositifs. Le plus souvent, ces dispositifs nécessitent de réaliser dans un premier temps des dépôts en films minces, dont les épaisseurs varient de 1 à 100 nm typiquement. Il est donc devenu absolument nécessaire de bien connaître et comprendre les mécanismes de la croissance en film mince pour la réalisation de ces dispositifs. C'est l'objectif de ce cours. Dans un premier temps, les trois appareillages de croissance les plus utilisés seront présentés, à savoir la pulvérisation cathodique, l'épitaxie par jets moléculaires et l'ablation laser. Les principaux phénomènes physiques impliqués pendant la croissance seront ensuite exposés. En particulier, nous examinerons le rôle des énergies de surface et la conséquence sur le mode de croissance, les relations d'arrangement atomique entre le matériau déposé et le support, les conséquences sur la structure cristallographique, et les mécanismes de nucléation. Pour terminer, nous décrirons brièvement les principes de la lithographie qui permet d'obtenir des objets de taille latérale micrométrique, voire nanométrique.

### **I-Introduction**

L'étude des propriétés magnétiques de films minces métalliques (quelques Å à 1000Å d'épaisseur) a démarré il y a un peu plus d'une vingtaine d'années. Son essor a été considérable d'une part parce que les techniques de fabrication ont permis d'atteindre des degrés de précision fantastique dans le contrôle des épaisseurs déposées. Contrôler l'épaisseur d'une couche de 10Å à 1Å près constitue actuellement une opération maîtrisée par les spécialistes de ces techniques de dépôt. Ainsi, il est devenu rapidement possible de construire des objets magnétiques de taille très réduite comme des tricouches constituées de deux couches magnétiques séparées par une couche appelée espaceur, constituée d'un métal, un oxyde ou un semi-conducteur. Les premières tricouches étaient constituées d'un espaceur métallique afin d'étudier le couplage entre les deux couches magnétiques au travers de l'espaceur de quelques Å d'épaisseur. Grâce à de tels objets, la magnétorésistance géante a été découverte en 1988 par une équipe française [1]. Cette découverte a constitué une révolution dans le domaine car ce mécanisme est maintenant utilisé dans la fabrication de tête très sensible pour la lecture de bandes magnétiques. D'autre part, grâce à l'énergie magnétique d'interface entre deux matériaux déposés l'un sur l'autre, il est possible d'obtenir une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan des couches. Cette anisotropie permet ainsi de réduire la taille des domaines et d'envisager un stockage d'information sur une bande magnétique plus importante. D'un point de vue plus fondamental, il est également devenu possible grâce aux techniques d'évaporation sous ultravide de réaliser des films minces épitaxiés sur un support monocristallin, ce qui a ouvert la voie à l'étude des propriétés magnétiques de matériaux avec des structures cristallographiques métastables ou contraintes qui concernent essentiellement les métaux 3d, les terres rares mais également les métaux 4d et 5d où l'on prévoit et observe l'apparition d'un moment magnétique pour de fort volume atomique. Enfin, le thème fort actuellement est l'électronique de spin, où l'on cherche à utiliser en plus de la charge de l'électron comme dans la micro-électronique classique,

le spin de l'électron. Une des briques de base pourrait être la jonction tunnel magnétique, tricouche constituée de deux couches magnétiques espacées par une barrière isolante ou semi-conductrice, dont les propriétés de transport sont remarquables et mènent notamment à de fortes magnéto-résistances pour des tensions appliquées aux alentours du Volt. Tous ces thèmes nécessitent de contrôler la croissance de dépôts de quelques plans atomiques d'épaisseur. La taille de ces dépôts dans la direction de croissance est nanométrique, mais elle ne l'est pas en général latéralement. Nous verrons qu'il est souvent nécessaire d'obtenir également des tailles nanométriques latéralement et la lithographie est maintenant souvent utilisée.

Dans la pratique, il s'agit de fabriquer des matériaux en couches minces et l'étude de la croissance, de la structure, de la morphologie des couches concerne évidemment tous ces thèmes. De plus, il existe un objectif commun à tous ces thèmes : on a souvent besoin d'obtenir des dépôts continus avec des interfaces les plus planes possibles. Différentes techniques de synthèse conduisant à des dépôts amorphes, polycristallins ou monocristallins sont utilisées selon les thèmes d'étude. Bien souvent, il n'est pas nécessaire de fabriquer des films minces monocristallins, donc épitaxiés. Il est donc utile dans un premier temps de passer en revue ces principales techniques de synthèse de films minces métalliques utilisées actuellement. En fait, il est rapidement apparu que les techniques à priori les plus "simples" à mettre en œuvre comme la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide moyen par exemple permettent d'obtenir de façon systématique et relativement rapide des dépôts en films minces sous forme amorphe ou polycristalline. En parallèle, les techniques d'épitaxie sous ultravide sont souvent utilisées pour comprendre les phénomènes impliqués car d'une part elles permettent de travailler sur des systèmes modèles et d'autre part un nombre important de techniques d'analyse fine sont disponibles sur ces appareillages. Ainsi, le savoir sur les mécanismes de croissance des métaux en film mince provient essentiellement d'études réalisées sur des dépôts épitaxiés, bien que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide moyen soient beaucoup plus utilisées parce que la qualité des systèmes fabriqués reste suffisante. Ce cours a pour but de donner les principes de base de la croissance cristalline en film mince.

## **II-Les techniques de fabrication de films minces**

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition). Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). Dans le domaine des films minces magnétiques, il nous faut maîtriser des dépôts ayant des épaisseurs de quelques angströms, et ceci est beaucoup plus facile à réaliser avec les méthodes physiques. Nous donnons le principe des trois techniques utilisées actuellement dans le domaine, à savoir, la pulvérisation cathodique, l'épitaxie par jets moléculaires, et l'ablation laser. Parmi les méthodes chimiques, nous noterons que les méthodes d'électrolyse donnent également de très beaux résultats.

*La pulvérisation cathodique* : Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenu si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. On distingue en

particulier le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr), le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales, et le procédé radiofréquence, pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Pour l'étude de la magnétorésistance géante où il est nécessaire de synthétiser un grand nombre de multicouches à épaisseur de l'espaceur variable, la pulvérisation cathodique a été la technique la plus souvent utilisée pour cette raison. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiés.

L'Épitaxie par Jets Moléculaires : l'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins. Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...) car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si) contrairement à la CVD (1000°C). On élimine ainsi les problèmes de diffusion des dopants par exemple. En outre, les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (qq. Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV pour Ultra-High-Vacuum, à savoir  $10^{-10}$  torr classiquement. Le principe des dépôts est très simple : il suffit d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet joule (fil résistif), par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand (de l'ordre de  $10^6$  m à  $10^{-10}$  torr !), ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. On ne peut donc pas parler de pression d'un gaz dans une chambre sous UHV. En outre, étant donné les faibles pressions (on devrait alors plutôt dire flux converti en pression), la théorie cinétique des gaz est tout à fait appropriée pour calculer les flux. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt de B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B (contrairement à la CVD). De plus, on dispose d'un grand nombre de moyens de caractérisation in situ qui permettent de contrôler avec une grande précision la qualité chimique (Auger, XPS), et structurale (LEED, RHEED) des dépôts. Cette technique, comme la pulvérisation cathodique, est couramment utilisée pour la synthèse de couches minces magnétiques.

L'ablation laser : cette technique est proche de l'EJM puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec l'EJM est qu'on évapore alors des amas d'atomes. Le gros avantage de cette technique réside *a priori* dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut  $T_c$ , c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec l'EJM : en EJM l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des

atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en EJM et en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance.

### **III-Les phénomènes physiques impliqués**

#### *Energie de surface, modes de croissance*

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bi-dimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe, le mode de croissance tri-dimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, mode appelé Volmer-Weber, et un mode mixte qui commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov.

Nous présenterons dans ce cours l'état de l'art du point de vue formel qui permet de comprendre ces différents modes de croissance. Nous verrons en fait que l'origine principale provient des énergies de surface de A et B ( $g_A$  et  $g_B$ ), mais également de l'énergie d'interface entre A et B ( $g_{AB}$ ) et de l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré comme :

$$b = g_A + g_B - g_{AB}$$

Nous considérerons un état initial constitué du support A et de la phase gazeuse B, et un état final où une partie de B s'est condensée en îlots à la surface de A. En écrivant la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial et en minimisant cette énergie, on aboutit aux relations de Wulff généralisées. Ces relations nous permettent de prédire que, si la surface de A est inerte pour B,  $\beta = 0$ , la nucléation a lieu en phase gazeuse. Si la surface de A est réactive sur B,  $\beta > 0$ , la nucléation a lieu à la surface. De plus si  $b < 2g_B$ , la croissance est alors 3D et ne peut être 2D que si  $b \geq 2g_B$ . Ce dernier critère peut également s'écrire, en remplaçant  $\beta$  par son expression donnée par la formule de Dupré sous la forme décrite par Bauer [2], critère pour déterminer si la croissance est 2D :

$$\text{si } 2g_B - b = g_B - g_A + g_{AB} \leq 0 \text{ alors croissance 2D de B sur A}$$

Dans la pratique, il est très difficile de déterminer les énergies de surface ou d'interface. De plus, dans cette approche, on ne tient absolument pas compte des contraintes élastiques, qui peuvent jouer un rôle très important. Nous examinerons les modèles récents qui apportent quelques éclaircissements sur le rôle de la contrainte sur le mode de croissance. Enfin, nous verrons que le mode de croissance peut être déterminé expérimentalement en utilisant la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED).

#### *Critère de pseudomorphie : modèle de Frank et Van der Merwe*

Jusque là, nous n'avons pas considéré la position des atomes de B par rapport à A. Pourtant, lorsque le matériau B arrive sur la surface de A, il va subir le potentiel de surface de A. En particulier, pour une portion de la surface de A monocristalline, les atomes de B ne vont pas s'arranger n'importe comment. Frank et Van der Merwe [3] ont proposé un modèle simple inspiré du travail de Frenkel et Kontorova [4] qui permet de bien rendre compte des différentes positions adoptées par B sur le réseau de A. On considère une monocouche d'un matériau B déposé sur un substrat A infiniment rigide et de

paramètre  $a$ . Les atomes B vont être soumis à deux forces, l'une provenant de la surface de A, qui tendra à positionner les atomes B dans les minima de potentiel de la surface, l'autre provenant du matériau B lui-même, qui aura tendance à adopter le paramètre de sa structure stable non contrainte. La solution du problème s'obtient en faisant le bilan énergétique des forces en présence. Nous exposerons dans le détail cette approche qui conduit aux résultats suivants : lorsque le potentiel de A est faible par rapport à l'énergie de cohésion de B, on trouve alors des solutions de croissance en vernier : on parle alors de délocalisation. Dans le cas contraire, le matériau B adopte alors exactement le paramètre de A : on parle alors de pseudomorphie ou de localisation. Il existe enfin un cas particulier de la croissance en vernier, qui concerne les petites déformations. Dans ce modèle, on fait alors apparaître la notion de dislocations liée au désaccord paramétrique entre A et B. Apparaît également la notion d'épaisseur critique [5,6] pour laquelle la croissance passe d'un régime pseudomorphe à un régime relaxé avec apparition de dislocations.

### Relations d'épitaxie, nucléation, structure

Frank et Van der Merwe (FM) ont implicitement supposé que le matériau B adopte dans le plan de croissance le réseau de surface de A. Ce n'est pas toujours le cas [7] et nous exposerons les situations rencontrées les plus courantes. En outre, le modèle précédent prévoit que si le potentiel de A est très faible, le matériau B adopte son paramètre stable dans les conditions normales. Néanmoins, cette approche n'explique pas selon quelle direction cristallographique B va croître. C'est l'énergie de surface qui détermine alors le plus souvent le plan de croissance : comme l'énergie de surface est d'autant plus faible que le plan est dense, on observe des croissances en plan dense, (110) pour la structure cubique centrée ou (111) pour la structure cubique face centrée. Néanmoins, nous verrons que la chimie à la surface peut aussi jouer un grand rôle sur la relation d'épitaxie, notamment dans le cas des oxydes sur les métaux. Un autre aspect qui n'apparaît pas dans le modèle FM est la nucléation des îlots (2D ou 3D). Nous en exposerons le principe et introduirons la notion d'auto-organisation.

## **IV-Obtention d'objets à l'échelle nanométrique**

Après avoir détaillé les mécanismes de croissance des films minces, nous prendrons l'exemple des jonctions tunnel magnétiques et examinerons l'influence de tous ces mécanismes de croissance sur la morphologie de ces objets. En particulier, il apparaîtra qu'on ne peut choisir n'importe quel système sur le papier, et que même en présence d'un système modèle (barrière d'oxyde continue) il devient nécessaire de réduire latéralement la taille des objets. Ce but est atteint en utilisant la lithographie dont nous exposerons les principes de base. En particulier, nous insisterons sur la nécessité de cette étape de micro-structuration pour les jonctions tunnel, et par suite pour la réalisation de dispositifs à base de jonctions tunnel (Mémoire MRAM, transistor tunnel,...).

### Références

- [1] - Baibich et al, Phys. Rev. Lett., 61, (1988), 2472
- [2] - Bauer, Z. Kristallogr., 110, (1958), 423
- [3] - Frank, Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London, a198, (1949), 205
- [4] - Frenkel, Kontorova, Phys. Z. Sovjetunion, 13, (1938), 1
- [5] - Matthews, *Epitaxial growth*, ed. J.W. Matthews, (academic press, NY, 1975), chap 8
- [6] - Van der Merwe, J. Appl. Phys., 64, (1988), 4968
- [7] - voir par exemple Andrieu et al, J. Phys. IV, complément C3, 2, (1992), 107

Ouvrages

Zangwill, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, 1988

Feldman, Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, ed. P.T.R Prentice-Hall Inc., 1986

Villain, Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, édition Alea Saclay, 1995.