

N° d'ordre :

T0365
1971/3°C

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^e CYCLE

PAR

Bernard FERRAND

Licencié ès Sciences

SUJET :

CROISSANCE PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE
DE COUCHES MINCES MONOCRISTALLINES DE VIG
HÉTÉROÉPITAXIÉES SUR DES SUBSTRATS MONOCRISTALLINS DE GdGaG

Soutenue le 7 Octobre 1971 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. R. PAUTHENET	} <i>Président</i>	
E. F. BERTAUT		} <i>Examineurs</i>
P. DUCROS		
J. C. JOUBERT		
J. MARESCHAL		

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	AUBERT Guy	Physique
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
M.	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Fierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 15 Juin 1971

Ce travail a été réalisé au C.N.R.S. (Laboratoire des Rayons-X) et au C.E.N.-G (Laboratoire de Cristallogénèse) grâce à l'appui financier de la D.R.M.E.

Je suis sensible à l'honneur que me fait le Professeur PAUTHENET en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur JOUBERT, Maître de Conférences, qui m'a aidé constamment et efficacement à résoudre les nombreux problèmes que j'ai rencontrés et m'a initié à la synthèse hydrothermale.

J'ai toujours suivi avec un vif intérêt les cours de Messieurs BERTAUT, Directeur Scientifique et DUCROS, Professeur.

Grâce à eux, j'ai découvert la cristallographie.

Je remercie également Monsieur MARESCHAL qui m'a conseillé toujours très utilement et qui a suivi de très près mon travail au C.E.N.-G.

Je ne voudrais pas oublier tous ceux qui ont participé à la réussite de cette thèse et je pense en particulier à GEYNET et BOCHU au C.N.R.S., GRANGE et BROCHIER au C.E.N.-G.

Je remercie Mademoiselle N. AMPOLLINI qui a dactylographié ce mémoire avec beaucoup de soin.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

- 1) Principe
- 2) Appareillage
- 3) Paramètres
- 4) Exemple : croissance VIG massif

II EPITAXIE DE COUCHES MINCES DE VIG

- 1) Rappel : épitaxie VIG (méthodes traditionnelles)
- 2) Mise au point des substrats
- 3) Essais préliminaires
- 4) Mise au point d'une technique nouvelle.

III RESULTATS

- 1) Aspect au microscope
- 2) Transmission optique
- 3) Mesure de la résonance ferrimagnétique (RF)
- 4) Domaines magnétiques
- 5) Possibilité de séries

IV ORIENTATION DES RECHERCHES

- 1) Rôle du substrat
- 2) Nécessité d'utiliser des produits très purs
- 3) Possibilité d'obtenir des grenats dits substitués.

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques années, un effort important de recherches a été entrepris pour fabriquer des films minces monocristallins (1 à 50 μ d'épaisseur) d'oxydes magnétiques et en particulier de ferrites à structure grenat. Ces derniers trouvent leur utilisation aux hyperfréquences et dans les dispositifs de mémorisation magnéto-optique. De plus la géométrie "couche mince" est très avantageuse pour des études de magnétisme (en particulier l'étude des différents types de domaines).

Deux méthodes de préparation sont principalement utilisées : réaction chimique en phase vapeur (1) et croissance en solution sursaturée dans un solvant (flux) (2). Mais la nécessité de travailler à des températures supérieures à 1000°C, la difficulté d'obtenir la phase grenat seule (il peut apparaître les phases parasites : Fe_2O_3 , Y_2O_3 , Fe_3O_4 , $YFeO_3$) et les dimensions réduites des couches obtenues nous ont amenés à rechercher une méthode de croissance nouvelle qui éviterait en partie les inconvénients cités.

Notre choix s'est porté sur la synthèse hydrothermale puisqu'elle permet de travailler à des températures relativement basses (environ 500°C) et d'obtenir des cristaux qui ont de faibles contraintes mécaniques, ce qui est essentiel pour des couches minces monocristallines de bonne qualité. D'autre part, cette méthode est particulièrement intéressante pour l'obtention de plusieurs couches simultanément ou de couches homogènes de grandes dimensions.

C'est la première fois que l'on fait de l'hétéroépitaxie par synthèse hydrothermale. Nous avons été amenés à mettre au point une technique de croissance nouvelle, ce qui nous a permis de déposer une demande de brevet relative à cette étude.

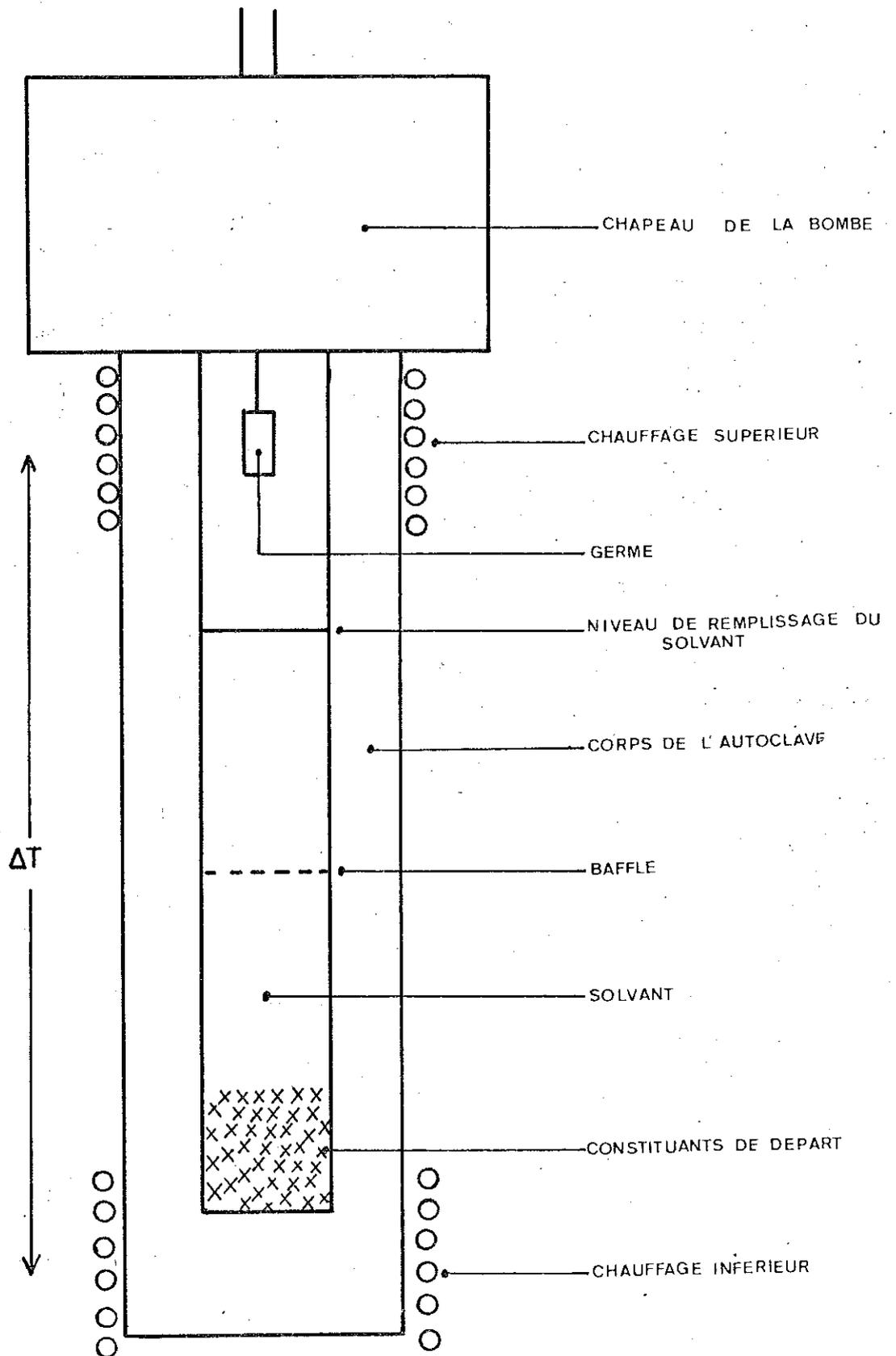


FIGURE 1

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE1) PRINCIPEa) définition

La synthèse hydrothermale est la méthode de croissance cristalline qui se rapproche le plus de la méthode de croissance des cristaux dans la nature. Laudise donne de la synthèse hydrothermale la définition suivante (3)

C'est le procédé dans lequel une solution aqueuse est portée à haute température et haute pression afin de dissoudre ses constituants dans une partie du système puis de les transporter dans une autre partie afin de les déposer sur un germe pour obtenir de petits cristaux. Ce processus se passe dans un autoclave vertical dans lequel il existe une différence de température entre le bas et le haut, le matériau à dissoudre est placé au fond (partie chaude), le germe dans le haut (partie froide). On peut ainsi dissoudre puis recristalliser des matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires. Le gradient de température crée des courants de convection qui vont faciliter le transport de matière de la partie chaude à la partie froide (fig.1)

Pour bien délimiter les deux zones de température, on place à l'intérieur de l'autoclave un "baffle" (c'est une grille en platine qui réduit la section de l'autoclave de 30 à 95% afin de diminuer la turbulence des courants de convection). C'est l'introduction du paramètre - pression - qui permet de travailler à des températures relativement basses.

b) avantages

- Du fait des températures relativement basses utilisées, il y a possibilité d'obtenir les phases "basses températures" (exemple : quartz α)/

- La vitesse de croissance est relativement rapide du fait des mouvements de convection et du peu de viscosité qui existe .

- Les cristaux obtenus sont de bonne qualité (peu de tensions thermiques et de dislocations).

c) Inconvénients

- Les cristaux obtenus sont relativement petits (dans l'état actuel de la technique). Ils sont limités en effet par les dimensions de l'autoclave. Une exception : les plus gros cristaux obtenus par l'homme le sont par synthèse hydrothermale : ce sont des cristaux de quartz. Mais l'appareillage utilisé alors est impressionnant.

- La synthèse hydrothermale étant une technique relativement nouvelle, de très nombreux problèmes technologiques se posent. Nous verrons ceux qui se sont posés dans notre cas et la façon dont nous avons essayé de les résoudre.

2) L'APPAREILLAGE UTILISE

L'appareillage utilisé doit soutenir des pressions allant jusqu'à 5 Kbars. Il consiste principalement en des autoclaves pouvant tenir à hautes pressions, en des fours électriques et en une installation haute pression.

a) Les autoclaves

Ils sont en alliage réfractaire à haute résistance à la rupture, pouvant supporter par conséquent des pressions élevées jusqu'à 600°C. Le choix du matériau à utiliser est très important non seulement pour la tenue à la pression, mais aussi pour la résistance aux agents corrosifs qui sont utilisés comme solvant lors des expériences de croissance cristalline.

Nous avons utilisé différents autoclaves de type américain (TEM PRESS) dont les caractéristiques et les domaines d'utilisation sont donnés dans le tableau (Fig. 2). Nous avons construit également de nouveaux autoclaves sur le modèle des précédents en apportant quelques modifications rendues nécessaires par l'expérience. Nous avons choisi comme acier réfractaire :

- L'acier inoxydable NS 30 (limites d'utilisation T = 500°C

P = 1 Kbar)

- L'alliage réfractaire PER 2U (limites d'utilisation T = 600°C

P = 3 Kbars)

Notons que l'acier NS 30 s'est révélé très satisfaisant en milieu basique.

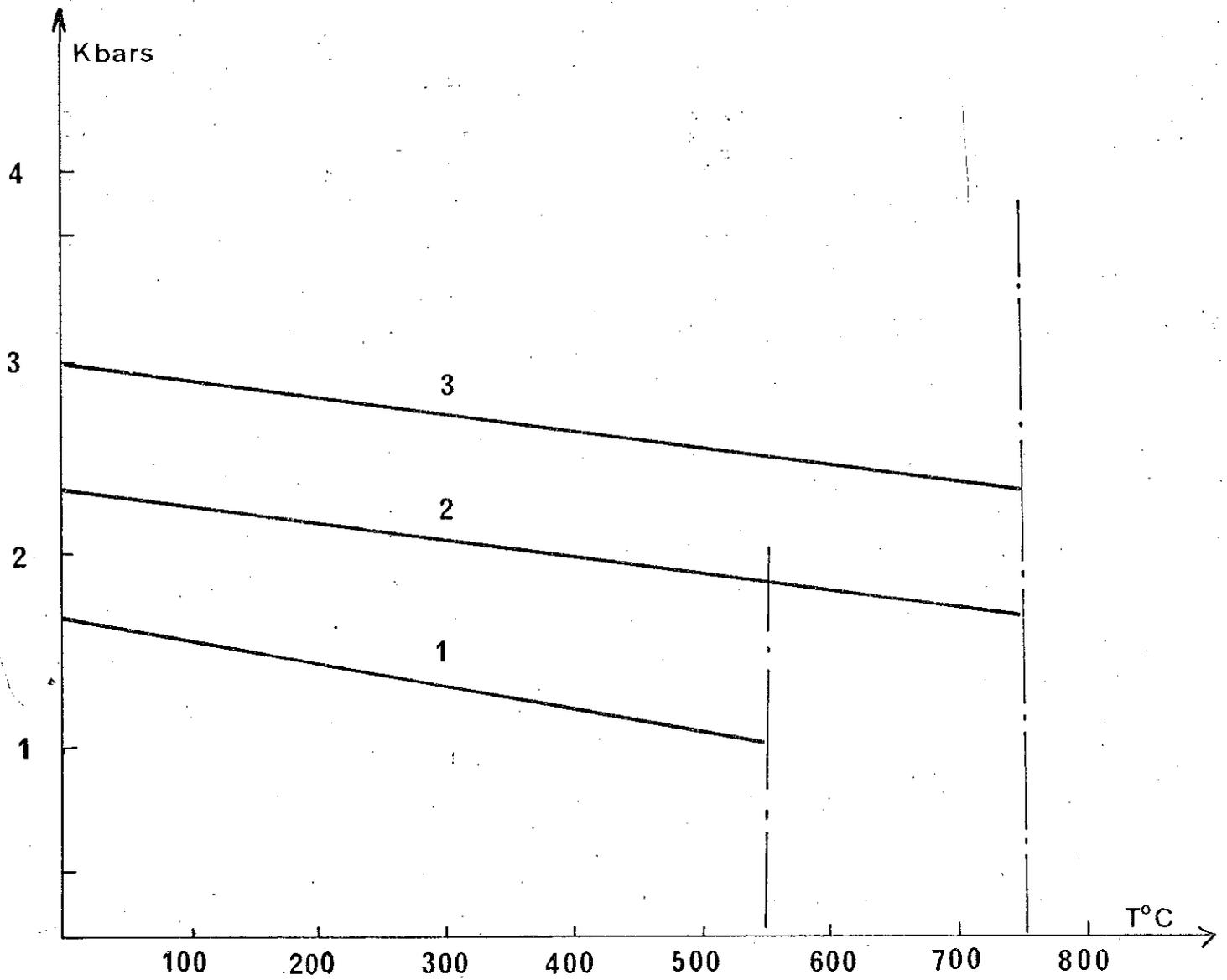
TYPE DES AUTOCLAVES	DIMENSIONS	VOLUME INTERIEUR
LRA 150B (Stainless Steel) LRA 150 SB (Stellite) LRA 150 RB (René 41)	H _{ext} = 245 mm Ø _{ext} = 76 mm H _{int} = 175 mm Ø _{int} = 33,5 mm	V = 150 cc
LRA 260 B (Stainless Steel) LRA 260 SB (Stellite) LRA 260 RB (René 41)	H _{ext} = 370 mm Ø _{ext} = 76 mm H _{int} = 300 mm Ø _{int} = 33,5 mm	V = 260 cc

AUTOCLAVES COMMERCIAUX

Matiere NS 30 Matiere PER 2U	H _{ext} = 245 mm Ø _{ext} = 80 mm H _{int} = 175 mm Ø _{int} = 34 mm	V = 150 cc
Matière NS 30 Matière PER 2U	H _{ext} = 370 mm Ø _{ext} = 80 mm H _{int} = 300 mm Ø _{int} = 34 mm	V = 260 cc

AUTOCLAVES CEN.-G (modifiés)

F I G U R E 2 CARACTERISTIQUES DES AUTOCLAVES



1	LRA 150B, LRA 260 B	Stainless steel	≡ NS 30
2	LRA 150 SB, LRA 260 SB	Stellite	
3	LRA 150 RB, LRA 260RB	René 41	≡ PER 2U

FIGURE 2bis

Le mode de fermeture de l'autoclave est très important. Nous avons choisi le système Bridgman (Fig. 3). La fermeture se fait par l'intermédiaire d'un piston sur lequel il y a deux joints cylindriques en argent et laiton qui s'écrasent sous l'effet de la pression contre la paroi interne de l'autoclave et font ainsi l'étanchéité (la solution réactive étant placée dans l'autoclave°).

Dans la plupart des cas, il est nécessaire de chemiser intérieurement l'autoclave avec une chemise ou "liner" (Fig. 3) Ceci évite l'attaque par la solution, du corps de l'autoclave et par là même, l'introduction d'impuretés dans cette solution. En effet, nous avons eu de nombreux ennuis lors des premiers essais : l'utilisation de soude 20M comme solvant, directement dans un autoclave en stellite s'est révélée catastrophique puisqu'au bout d'une heure de chauffe, l'autoclave s'est fissuré en de nombreux endroits, entraînant ainsi un dégagement de vapeurs de soude.

Nous avons donc dû faire fabriquer des chemises en argent et en or qui s'adaptent parfaitement au corps intérieur de l'autoclave. Cette chemise est fermée par un disque d'argent percé d'un trou qui laisse "passer" la pression. Nous avons eu quelques satisfactions en utilisant ce procédé (en particulier avec NH_4Cl), mais les autoclaves ainsi équipés avaient une durée de vie limitée (10 essais au maximum). En effet, le produit corrosif passe entre la chemise et l'autoclave et attaque lentement celui-ci. D'autre part la chemise en argent a une durée de vie limitée mais son coût peu élevé rend son utilisation préférable à celle d'une chemise en platine.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons essayé de travailler avec un piston plein. La chemise est fermée par un disque plein. A l'aide d'une grosse clé, on écrase ce disque sur le sommet de la chemise en fermant le couvercle de l'autoclave : il y a fermeture étanche au niveau de l'argent et la réaction se passe uniquement à l'intérieur sans possibilité d'attaque de l'autoclave. Mais on ne peut donc connaître la valeur exacte de la pression.

Aussi, nous avons jugé préférable d'utiliser le système suivant : Au lieu d'utiliser un piston plein comme précédemment, on utilise un piston normal mais on contrebalance la pression qui existe à l'intérieur de la chemise

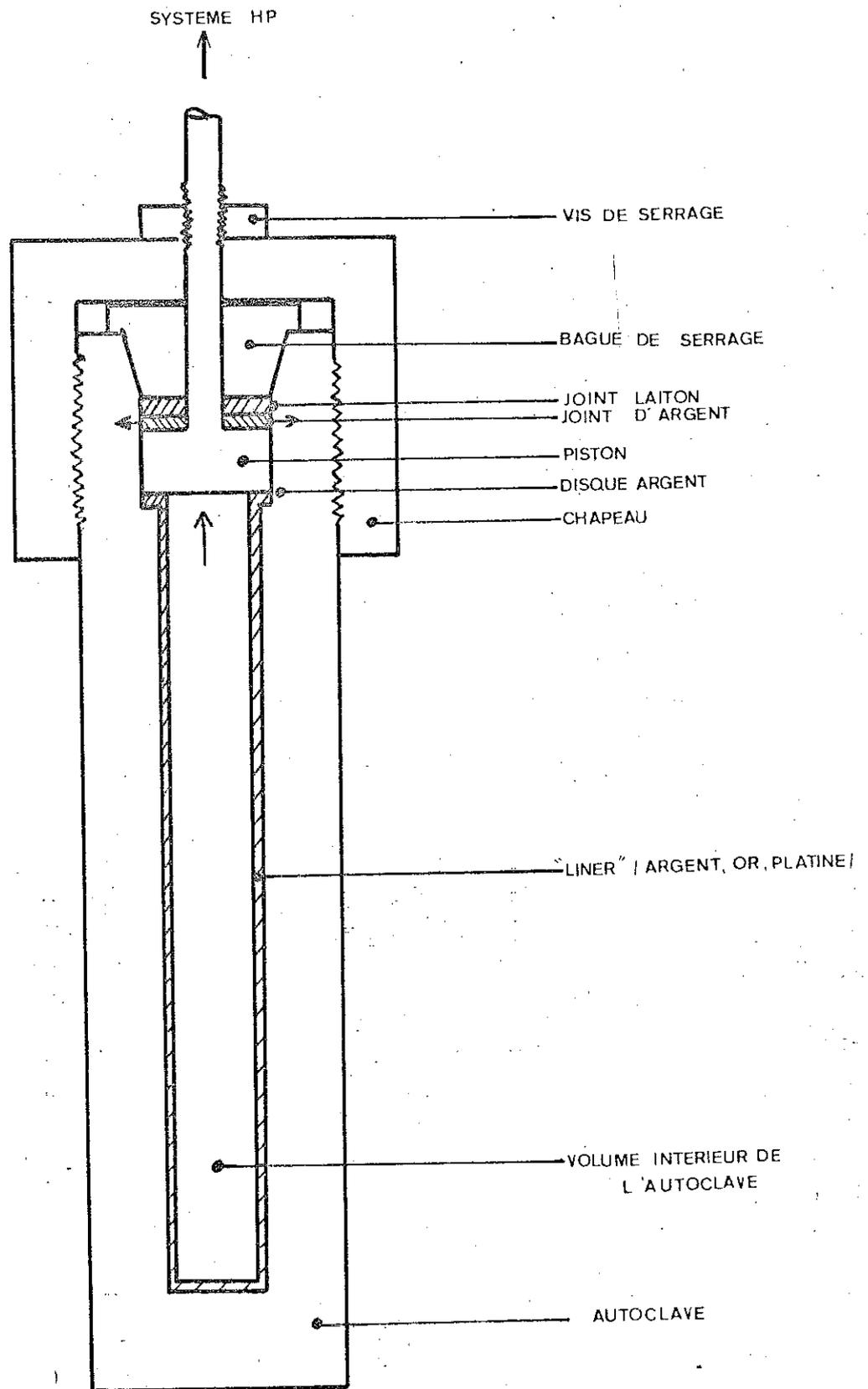


FIGURE 3

par une pression d'eau que l'on envoie à l'extérieur de celle-ci : l'équilibre se fait au niveau du disque d'argent qui se déforme plus ou moins. On a ainsi la valeur exacte de la pression de travail. Pour cela il faut utiliser un intensificateur de pression.

b) Le système haute pression (Figure 4)

Il comprend tout d'abord l'intensificateur nécessaire au procédé précédent : c'est une pompe qui peut délivrer à froid une pression d'eau de 2 Kbars. Il est relié aux autoclaves par l'intermédiaire de fils et de tubes spéciaux et à des manomètres qui donnent la valeur de la pression dans les autoclaves.

Cette installation est particulièrement intéressante car un système de vannes permet d'ajuster le paramètre pression à la valeur désirée. Pour un remplissage donné, on peut savoir quelle sera la valeur de la pression à toute température. Kennedy (4) nous a donné le tracé de courbes expérimentales valables pour l'eau. Il faut faire une correction pour chaque solvant utilisé.

c) Les fours et la mesure des températures

Les autoclaves sont placés dans des fours verticaux à résistance de Kanthal bobinée sur un tube cylindrique réfractaire. La régulation de température se fait sur les enroulements du four. Celui-ci a en général deux zones de chauffe afin de pouvoir obtenir le gradient de température désiré. On place sur le corps extérieur de l'autoclave deux thermocouples (un dans le bas, l'autre dans le haut) qui donnent une valeur très proche de la température et du gradient de température qui existent à l'intérieur de l'autoclave (il faut noter toutefois que ce gradient mesuré est toujours supérieur à celui qui existe à l'intérieur). Nos fours peuvent nous permettre de travailler jusqu'à 1000° C et d'obtenir des gradients de température variants de 10 à 80°C.

3) LES PARAMETRES

Pour obtenir la croissance de la phase désirée, il faut déterminer tout d'abord les conditions de stabilité de cette phase, puis les conditions de croissance.

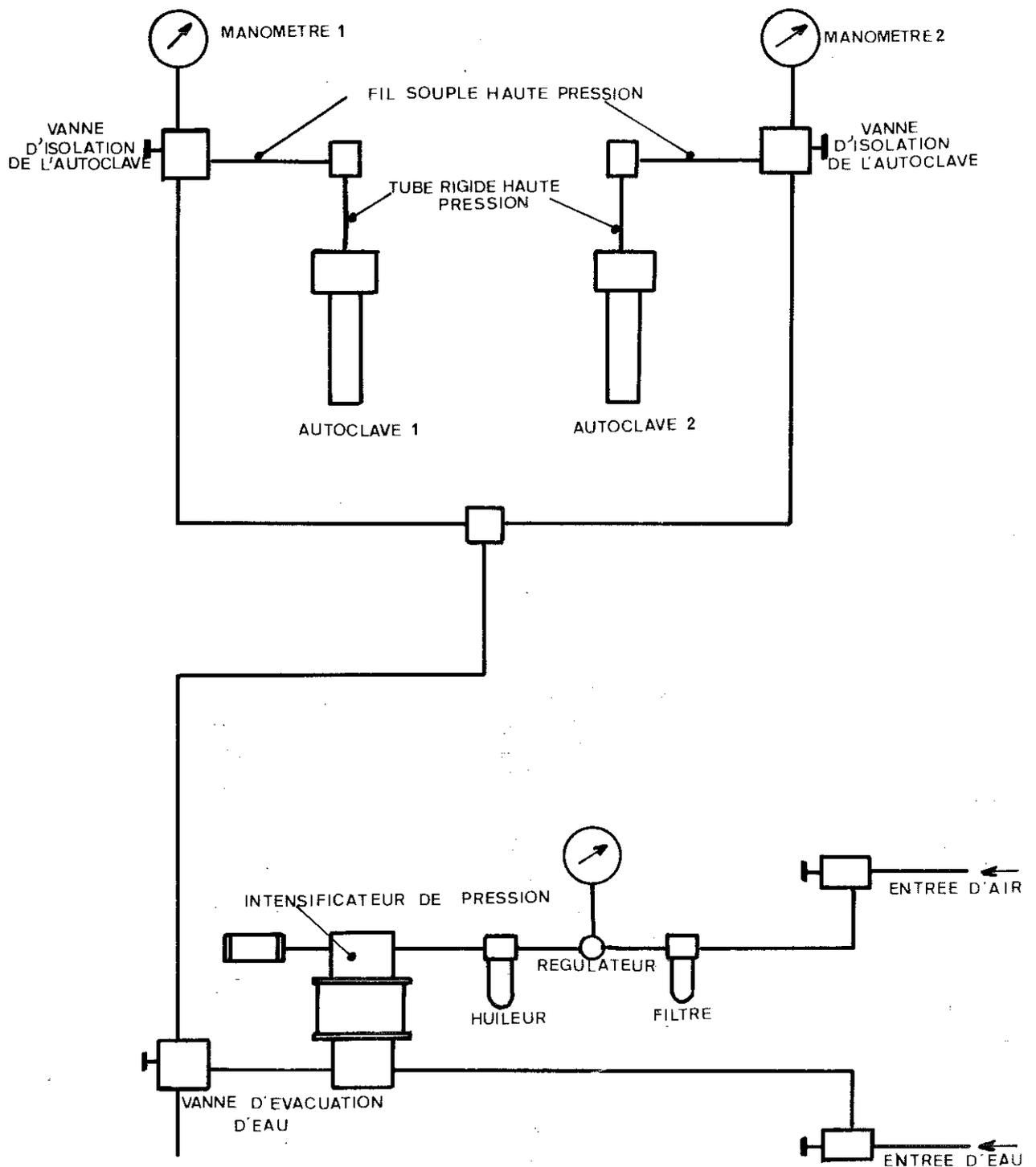


FIGURE 4

Le paramètre le plus important est le choix du solvant (Nature et concentration) : il faut que la solubilité du cristal dans ce solvant soit suffisante dans la plage de températures et de pressions utilisées. Il faut d'autre part que la phase recherchée soit la seule stable dans ces conditions. (Par exemple pour la croissance du YIG nous verrons que différents solvants sont utilisés avec plus ou moins de succès. NaOH 20M, NH₄Cl 10 % , FeCl₃ 7 %... On ajuste alors les conditions de températures et de pressions pour que les phases Fe₃O₄, Fe₂O₃, Y₂O₃ ou YFeO₃ n'apparaissent pas.).

Une fois ces conditions déterminées, il faut obtenir la croissance sur le germe utilisé. Pour cela on crée un gradient de température suffisant pour qu'il existe une différence de solubilité permettant la cristallisation. D'autre part, ce gradient ne doit pas être trop fort sinon les courants de convection sont trop importants et créent des croissances parasites. C'est l'utilisation du "baffle" qui permet de bien délimiter les deux zones de température. (Pour la croissance du YIG, l'ouverture du "baffle" varie de 5 à 20 % suivant les solvants utilisés).

Le choix du germe est également très important pour la vitesse de croissance. Celle-ci varie suivant les directions cristallographiques choisies (dans le cas du YIG on a $V_{(111)} > V_{(100)} > V_{(211)}$ et $V_{(110)}$).

En définitive, on peut dire avec *Laudise* que la vitesse de croissance de la phase recherchée est reliée à la sursaturation du milieu. On peut donner la formule empirique suivante :

$$V = k \cdot \Delta s \cdot \alpha$$

k est la constante de vitesse fonction de la température
 Δs est la sursaturation
 α est un coefficient de dimensions.

En résumé, il y a croissance sur un germe par synthèse hydrothermale si la phase recherchée est stable dans les conditions de l'expérience, si cette phase est suffisamment soluble et si, à une sursaturation donnée, il n'y a pas croissance spontanée de cette phase conduisant à une nucléation parasite abondante.

4) EXEMPLE : CROISSANCE PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DU YIG MASSIF

(grenat d'Yttrium - Fer : Y₃Fe₅O₁₂)

Nous allons donner une illustration de ce qui précède avec cet exemple ; nous passons en revue les différents solvants que donne la littérature.

a) NaOH 50 % ($\approx 12,5$ M) (5)

Le "nutrient" est du YIG polycristallin. La phase YIG est stable dans la plage de températures comprise entre 350°C et 425°C , sous des pressions de 200 à 1350 Atmosphères. La croissance sur un germe a lieu dans les conditions suivantes :

T dissolution = 420°C

T cristallisation = 370°C

P = 200 Atmosphères

On obtient un cristal de YIG qui pousse 0,08 mm par jour dans la direction (111)

b) NaOH (ou KOH) 20 M (6)

Le matériau de départ est également du YIG polycristallin. Les conditions de croissance sont les suivantes :

T dissolution = 400°C

T cristallisation = 375°C

Coéfficient de remplissage : 0,8

Pression obtenue : 8000 psi

Utilisation d'un "baffle" : ouverture 5%.

On obtient ainsi un cristal de YIG qui pousse de 0,3 mm par jour dans la direction (100) et de 0,03 mm par jour dans les directions (110) et (211).

c) NH_4Cl 10 % (≈ 2 M) (7)

On part toujours de YIG polycristallin. A des températures comprises entre 500°C et 550°C , pour un degré de remplissage variant entre 0,4 et 0,6 la phase grenat est obtenue et il y a formation de cristaux de YIG qui croissent à la vitesse de 0,4 mm par jour.

d) FeCl_3 6 % ($\approx 0,5$ M) (8)

Le produit de départ est un mélange stoechiométrique d'oxydes : $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$; avec des concentrations de FeCl_3 variant de 5 à 12 %, pour des températures comprises entre 550 et 600°C , pour un remplissage de 40 à 60 %, des cristaux de YIG mesurant jusqu'à 3,3 mm sont obtenus. Notons que ces cristaux contrairement à ce qui précède, ne poussent pas sur un germe, mais sont obtenus au fond de l'autoclave. Il est nécessaire de refroidir brutalement

l'autoclave pour éviter leur redissolution.

e) Na₂CO₃ (9)

Le système Fe₂O₃ - Y₂O₃ - H₂O - Na₂CO₃ a été étudié. Des cristaux de YIG ont été obtenus entre 685°C et 765°C à 1330 Atmosphères dans approximativement Na₂CO₃ 3M au cours d'essais qui ont duré entre 1 et 6 jours. Des cristaux de 2 mm ont pu être préparés. Au delà de 6 jours, il y a formation de Fe₃O₄ et le rendement devient plus faible.

CHAPITRE II

EPITAXIE DE COUCHES MINCES DE YIG1) Rappels : épitaxie de YIG (Méthodes traditionnelles)a) Épitaxie :

C'est la croissance sur un support monocristallin servant de germe ("substrat") d'un autre monocristal ("dépot") qui peut être de même nature que le substrat (= isoépitaxie) ou de nature différente (= hétéroépitaxie). En hétéroépitaxie, on distingue plusieurs phases :

Tout d'abord, il y a nucléation sur des sites préférentiels qui donne formation à des germes critiques, puis il y a la phase de coalescence c'est-à-dire croissance latérale des germes qui vont bientôt se toucher et former ainsi une couche continue de matériau déposé : on est ramené alors à une isoépitaxie.

Le problème le plus important à résoudre pour réaliser une bonne épitaxie est le choix du substrat. Celui-ci doit satisfaire à plusieurs conditions :

- Inertie chimique avec le milieu environnant dans les conditions de dépôt
- arrangement structural similaire à celui du matériau déposé
- coefficient d'expansion thermique voisin de celui du matériau déposé
- Bonne qualité cristalline

b) Épitaxie YIG/YAG ou YIG/GdGaG

Les paramètres cristallins des différents matériaux envisagés sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_o \text{ (YIG)} &= 12,38 \text{ \AA} \\ a_o \text{ (GdGaG)} &= 12,39 \text{ \AA} \\ a_o \text{ (YAG)} &= 12,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les coefficients d'expansion thermique sont par ordre décroissant :



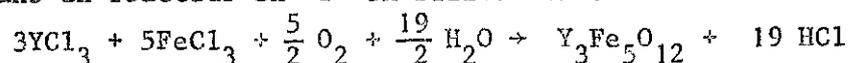
Par conséquent, cela montre que GdGaG est le meilleur support possible pour réaliser une épitaxie de YIG. (Notons que les applications envisagées imposent au substrat d'être diamagnétique ou paramagnétique jusqu'à très basses températures).

Pour notre part, nous avons réalisé nos premiers essais avec des substrats de YAG, que l'on trouve de bonne qualité dans le commerce. Ensuite, nous avons utilisé des substrats de GdGaG fabriqués au Laboratoire de Cristallogénèse du CEN.-G.

c) Épitaxie de YIG (méthodes traditionnelles)

On a vu qu'il existe deux méthodes principales : la méthode en phase vapeur (C.V.D.) décrite par MEE (1) et la méthode de flux décrite par LINARES (2). Le contrat DRME dont ce présent travail fait partie développe également ces deux autres techniques :

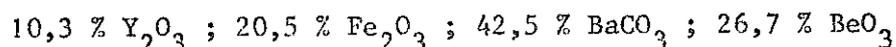
C.V.D. : Au Laboratoire de métallurgie du CEN.-G, un travail a été entrepris afin d'obtenir des dépôts de YIG selon une réaction chimique qui a lieu à 1200°C dans un réacteur en "T" en silice fondue :



De nombreux problèmes se posent quant à la conception et la réalisation du réacteur ainsi qu'à la préparation des chlorures métalliques et l'étude de leur vaporisation.

MEE a résolu ces problèmes puisqu'il a obtenu des couches minces de YIG déposées sur du YAG et du GdGaG, de très bonne qualité cristalline ($\Delta H < 1$ Oersted) et d'épaisseurs comprises entre 0,5 et 40 μ .

Flux : En ce qui concerne cette méthode, un procédé légèrement différent de celui décrit par LINARES a permis au Laboratoire de Cristallogénèse du CEN.-G d'obtenir des résultats remarquables : Les couches obtenues sont de très bonne qualité cristalline ($\Delta H < 1$ oersted). Le solvant utilisé est un mélange $\text{BaO}, \text{B}_2\text{O}_3$: la composition en poids du bain étant la suivante :



(Ces travaux sont résumés dans plusieurs notes techniques : CEA - CEN.-G N° 591, 618, 642, 671, 712 relatives au contrat DRME N° 750 818).

2) MISE AU POINT DES SUBSTRATS

Nous avons utilisé principalement des substrats de GdGaG réalisés à partir de cristaux fabriqués au Laboratoire par la méthode de flux.

a) Préparation des cristaux de GdGaG

Des cristaux massifs de GdGaG sont obtenus dans un solvant à base de plomb. Ces cristaux sont soit gros avec des inclusions, soit petits sans inclusions.

b) Préparation des substrats

Les cristaux sont découpés suivant des directions cristallographiques bien précises en de fines plaquettes de 0,5 mm d'épaisseur environ. Les directions choisies sont : (211), (110), (100) et (111).

Les plaquettes sont soigneusement polies à l'aide de pâtes diamantées de plus en plus fines, puis nettoyées dans l'acide nitrique dilué à froid.

c) Mode de fixation du substrat

C'est une source d'ennuis lorsque le substrat est de petite dimension : en effet nous utilisons le procédé suivant : On fait à la scie deux petites encoches dans lesquelles on passe un fil de platine que l'on fixe autour de la plaquette et qui permet de la suspendre facilement.

Le mode de fixation idéal serait de faire un trou très petit dans la plaquette et de passer le fil de platine par ce trou. Les essais que nous avons faits se sont révélés peu concluants car la plaquette se fend lorsque l'on perce le trou.

En conclusion, nous pouvons dire que les substrats utilisés sont de qualité moyenne (polissage excellent mais qualité cristalline moyenne). Les fentes et inclusions de solvant qui existent nuisent à une bonne croissance cristalline. Nous verrons qu'un effort important doit être fait dans ce domaine.

3) ESSAIS PRELIMINAIRES

Nous avons adopté l'idée la plus simple : On se place dans les conditions de croissance du YIG massif mais on utilise un germe de GdGaG ou de YAG. Les essais réalisés ne conduisent pas à des résultats excellents car nous heurtons à un problème délicat : l'attaque du substrat. LAUDISE qui a également travaillé sur ce sujet s'est heurté aux mêmes difficultés que nous (10).

a) Mise en place des manipulations

Nous utilisons les autoclaves décrits précédemment, équipés de "chemises" en argent. A l'intérieur, nous plaçons un bâti en platine qui supporte en son milieu le "baffle" (disque de platine percé de trous) et au sommet le ou les germes. On place les produits de la réaction au fond de l'autoclave (ils sont généralement sous forme de poudre), on ajoute la quantité de solvant désirée puis on ferme l'autoclave et on le relie au système haute pression.

On dispose les thermocouples sur le corps de l'autoclave. Celui-ci est ensuite placé dans le four qui est probablement chaud afin que la montée en température soit rapide. On laisse l'équilibre P - T s'établir. Au bout d'un certain temps l'autoclave est sorti du four puis refroidi plus ou moins rapidement suivant les cas.

L'autoclave est ouvert, les germes sont retirés et étudiés. On passe aux rayons X les produits de réaction qui restent au fond pour savoir si la phase obtenue est bien celle désirée. Puis l'autoclave et la "chemise" en argent sont soigneusement nettoyés.

b) Premier solvant utilisé : Na OH - Germe YAG (100)

Le premier essai que nous avons réalisé reprenait les conditions décrites par KOLB et LAUDISE (6). La concentration en soude était très élevée : 20 M. Au bout d'une heure l'autoclave a été détruit. Ceci nous a amené à "chemiser" nos autoclaves.

Les essais suivants sont réalisés dans des tubes de nickel, la concentration en soude étant de 5M et 10 M. Les germes de YAG utilisés sont retrouvés profondément attaqués et même dissous dans le cas d'une concentration : 10 M. Pourtant, on peut noter que des cristaux de YIG se sont formés dans les cavités créées par l'attaque de la soude sur les germes. Mais il nous est impossible d'obtenir un meilleur résultat du fait de l'attaque de la chemise de nickel par la soude, ce qui fausse les conditions expérimentales.

c) Solvant utilisé NH_4Cl 10 %. Germe : GdGaG

On utilise des "chemises" d'argent. On se place dans les conditions décrites par MILL' (7) :

T dissolution = 500°C
 T cristallisation = 460°C
 Pression P = 1 Kbar
 Germe utilisé GdGaG (211)
 Durée : 1 jour

On refroidit rapidement. Le germe présente une coloration vert clair qui indique qu'un transfert a eu lieu. Mais le dépôt obtenu n'est pas monocristallin.

On modifie les conditions (Température, Pression, Durée), mais les résultats restent médiocres. Un transfert a eu lieu, mais le dépôt obtenu est polycristallin et l'aspect n'est pas uniforme. Il semble qu'il y ait une attaque importante du substrat avant le dépôt. D'autre part, on remarque que de nombreux cristaux de YIG se forment au sommet de la chemise en argent, ce qui crée de nombreux points de nucléation au détriment d'une bonne croissance du germe.

C'est pourquoi lorsque on utilise une "chemise" neuve le résultat est meilleur. Ainsi sous les conditions suivantes :

T dissolution = 525°C
 T cristallisation = 485°C
 Pression P = 850 Bars
 Germe utilisé : GdGaG (211)
 Durée : 1 jour

nous obtenons un dépôt de qualité assez bonne ($\Delta H = 26$ oersted). C'est le meilleur résultat obtenu avec le solvant NH_4Cl 10 % ./.

Lorsque nous avons utilisé des germes taillés suivant la direction cristallographique (110), nous n'avons obtenu aucun dépôt : La plupart du temps le germe est complètement dissous. On peut penser que NH_4Cl attaque préférentiellement GdCaG suivant la direction (110). Lorsque nous utilisons des germes (III), aucun résultat valable n'est obtenu : le germe est profondément attaqué et recouvert ensuite de nombreux petits cristaux de YIG.

Si l'utilisation de NH_4Cl ne nous a pas conduit à des résultats intéressants au point de vue des dépôts obtenus, elle nous aura permis de nous familiariser avec quelques problèmes technologiques bien réels. En effet, nous avons eu de nombreux ennuis avec la fermeture des autoclaves du fait de l'attaque des joints en laiton par NH_4Cl . D'autre part, nous avons pu mettre en évidence les défauts de notre appareillage et des autoclaves. Aussi nous avons fabriqué de nouveaux autoclaves mieux adaptés à nos problèmes. D'autres ennuis ont été dus à l'utilisation des "chemises" en argent. Au bout d'une dizaine d'essais celles-ci sont détériorées et doivent être remplacées. D'autre part il est évident que le transport de YIG est tel que dès la deuxième utilisation, les conditions sont faussées puisque les cristaux de YIG qui se déposent sur la chemise sont autant de points de nucléation possibles sur lesquels la croissance s'effectue au détriment du germe.

d) Solvant utilisé : FeCl_3 6 %

dans les conditions décrites par MILL' (8) c'est-à-dire :

T dissolution = 540°C

T cristallisation = 490°C

Pression P = 1,2 Kbar

Durée : 3 jours

Produit de départ : $5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$

On obtient de très beaux cristaux de YIG en nucléation spontanée. Malheureusement, quelle que soit la direction de croissance choisie, les germes utilisés sont dissous.

e) Autres solvants utilisés

Tout d'abord, nous avons réutilisé la soude et nous avons travaillé dans des chemises en or. Pour des concentrations variant entre 5 et 10 M

nous avons pu obtenir quelques dépôts de qualité médiocre : Comme précédemment il y a une forte attaque du substrat.

Nous avons connu les mêmes ennuis avec l'utilisation de Na_2CO_3 3M : les couches obtenues sont de très mauvaise qualité. D'autre part, la nécessité de travailler à des températures assez élevées ($T \approx 700^\circ\text{C}$) est une autre source de difficultés.

En résumé, on peut dire que quelque soit le solvant utilisé, nous nous sommes heurtés à un même problème : celui de l'attaque du substrat. LAUDISE (10) a rencontré les mêmes difficultés en se plaçant dans les conditions suivantes :

T dissolution = 425°C
 T cristallisation = 385°C
 Remplissage : 87%
 Solvant utilisé : KOH 20M

Les dépôts obtenus de YIG/GdGaG sont de très mauvaise qualité (dépôts craquelés quelle que soit la direction de croissance choisie). En utilisant d'autres substrats il se heurte aux mêmes difficultés : avec $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ il y a dissolution de celui-ci, avec $(\text{Gd}_{0,8}\text{Nd}_{0,2})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ il obtient des dépôts suivant la seule direction (100) ; ceci montre quel rôle prépondérant joue le substrat dans cette technique.

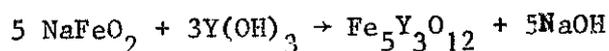
C'est pourquoi nous avons cherché un moyen d'éviter cette attaque du substrat.

4) MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE NOUVELLE

a) Position du problème

Comment obtenir un dépôt de YIG sur un substrat de GdGaG sans que ce dernier soit attaqué ? On peut utiliser une faible concentration en soude, mais dans ce cas il n'y a plus de transport de matière, le YIG polycristallin n'étant pas suffisamment soluble dans ces conditions.

Aussi nous avons pensé à réaliser à l'intérieur de l'autoclave une réaction chimique dont le résultat serait la formation de YIG. On peut envisager une réaction d'échange du type :



qui est particulièrement intéressante car il apparaît de la soude. Ceci permet

d'utiliser une concentration initiale en soude très faible. C'est ce procédé que nous avons mis au point et qui nous a permis d'obtenir des résultats très valables. (11).

b) Préparation des différents produits

Nous préparons NaFeO_2 (ou KFeO_2) en partant du mélange : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ que l'on broie longuement puis que l'on chauffe à 900°C . On obtient ainsi NaFeO_2 sous forme d'une poudre très fine.

Pour la préparation de Y(OH)_3 , on fait réagir HNO_3 sur Y_2O_3 à chaud. Puis on dissout complètement le précipité dans l'eau. Cette solution est légèrement chauffée. On y ajoute de la soude (concentration 7M environ). Il y a formation d'un important précipité blanc que l'on filtre et lave. C'est du Y(OH)_3 hydraté. on le met à l'étuve vers 150°C pour éliminer l'eau.

c) Premiers essais réalisés

Nous avons fait nos essais au voisinage de 400°C . Les premiers résultats se sont révélés très concluants puisqu'on obtient des dépôts très transparents de coloration jaune. Aucune attaque du substrat n'est visible. Nous avons pu obtenir des dépôts plus épais en augmentant la concentration en soude. Mais les films prennent une couleur rouge qui indique une présence de YFeO_3 . Ceci a été confirmé par une étude des produits de réaction aux Rayons X.

d) Premiers films obtenus

Pour mieux favoriser la formation de YIG par rapport à celle de YFeO_3 , nous avons décidé de travailler avec un excès de fer dans les produits de réaction. Ainsi pour chaque formule Y(OH)_3 , nous utilisons $\frac{8}{3} \text{NaFeO}_2$, ce qui entraîne la formation de Fe_2O_3 en excès. Pour les faibles concentrations de soude (1 à 1,5M), on obtient des films minces colorés en vert clair, très transparents dans les conditions suivantes :

T dissolution = 500°C

T cristallisation = 460°C

Pression P = 750 Bars

Durée : 1 jour

Germe GdGaG (211) ou (110)

Une étude des produits de réaction révèle la présence de YIG et de Fe_2O_3 , mais la phase $YFeO_3$ a complètement disparu.

Pour une concentration finale de soude de 2M, les dépôts obtenus ont une épaisseur supérieure à 1μ et la coloration devient vert foncé. Une couche de bonne qualité est obtenue pour les conditions suivantes :

T dissolution = $500^\circ C$

T cristallisation = $450^\circ C$

Pression P = 750 bars

Durée : 1 jour

Germe : GdGaG (110)

Concentration finale NaOH 2M

Les essais suivants confirment ce résultat et les films obtenus (quoique de qualité encore très inégale) indiquent qu'il n'y a pas d'attaque du substrat et que, par conséquent, la méthode utilisée est tout à fait adaptée à ce type de croissance.

Toutes les données expérimentales et les résultats sont résumés dans des fiches (figure 5). Nous reproduisons comme exemple la fiche relative à l'essai n° 49 qui nous a permis d'obtenir un film de très bonne qualité ($\Delta I = 2,3$ oersted) après recuit). Nous avons pu obtenir des films minces de YIG de bonne qualité cristalline ($\Delta H \sim 8$ oersted) quelle que soit la direction de croissance choisie (211), (110) ou même (111).

c) Essais suivants

Notre objectif immédiat a été d'essayer d'obtenir des dépôts plus épais : Nous avons pour cela fait varier plusieurs paramètres.

- Diminution de l'ouverture du baffle (5% au lieu de 20%)
- Diminution du gradient de température
- Augmentation de la durée de l'expérience
- Augmentation de la température et de la pression

./.

- Modification de la quantité de produits mis en présence

- Augmentation de la concentration en soude

L'étude des premiers films obtenus nous a permis de tirer des conclusions et d'apporter des modifications à nos expériences. En particulier, nous avons essayé d'apporter plus de soin à la manipulation des substrats. Les premiers essais avec KFeO_2 ont été tentés.

f) Résultats des derniers essais

Nous avons pu obtenir des couches de YIG déposées en utilisant KOH comme solvant. Les conditions sont les suivantes :

3,15 g KFeO_2

2,1 g Y(OH)_3

65 cc H_2O

4,5 g KOH

Autoclave 120 cc

Baffle ouverture 5 %

Germe GdGaG (2b1)

T dissolution : 530°C

T cristallisation : 490°C

Durée : 1 jour

Les résultats restent encore médiocres ($\Delta H = 20$ oersted) mais nous devons pouvoir ajuster ces conditions pour obtenir une meilleure croissance sur le germe.

D'autre part nous avons réalisé les premiers essais avec des germes préalablement recuits. Jusqu'à présent, nous ne pouvons dire si les couches déposées sont de meilleure qualité. Une étude plus poussée est nécessaire.

Une étude importante reste à faire pour obtenir des films de très bonne qualité ($\Delta H = 1$ oersted). Nos premiers résultats sont très encourageants.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour étudier la qualité des films minces de YIG, nous avons utilisé trois méthodes :

- Aspect au microscope → qualité optique du dépôt
- Résonance ferrimagnétique (ΔH) → qualité cristalline du dépôt
- Etude des domaines magnétiques

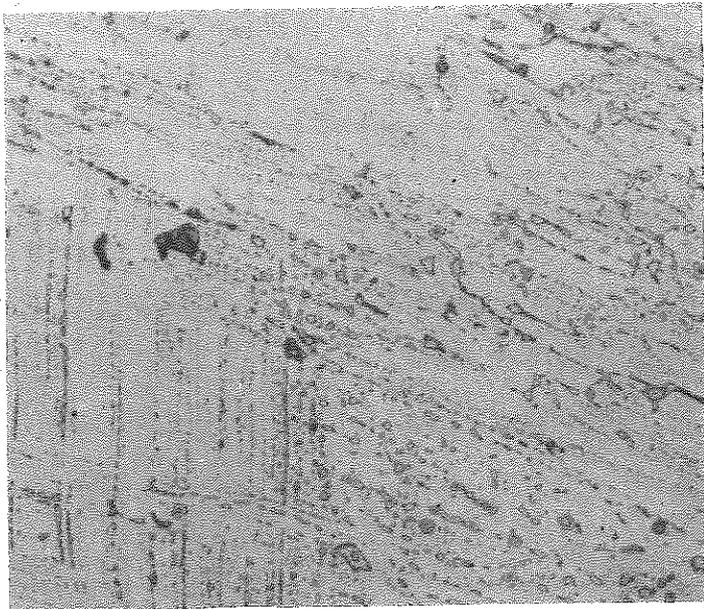
1) Aspect au microscope

Nous avons utilisé un microscope ORTHOPLAN installé à l'Institut Polytechnique de Grenoble. Nous avons pu travailler en lumière transmise, réfléchie et polarisée. L'aspect au microscope nous a montré la différence qu'il y avait entre les couches obtenues dans NH_4Cl et celles obtenues par la méthode de réaction d'échange. Ces dernières sont très transparentes et aucune attaque du substrat n'est visible. (figure : 6)

Cette étude au microscope nous a permis de mettre en évidence les figures de croissance caractéristiques des différentes directions cristallographiques du YIG : (211) et (110) (Figure 7). Ces figures sont visibles dans le cas de couches fines. Elles sont une preuve que le dépôt est bien du YIG.

Les couches sont ensuite découpées suivant la forme d'un rectangle ou d'un carré. Cela permet au microscope une visualisation de la tranche, donc du dépôt lui-même (figure 8). Nous pouvons par cette méthode avoir une idée assez précise de l'épaisseur du dépôt.

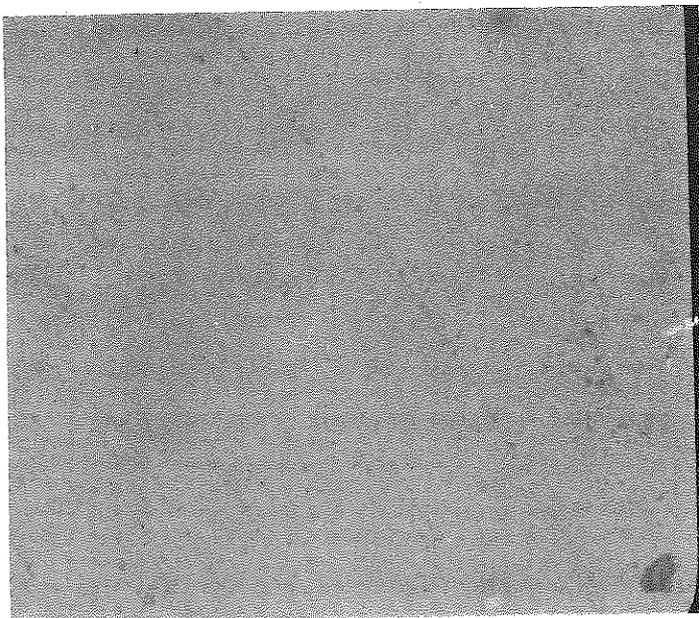
L'étude au microscope nous a donné des renseignements sur la qualité optique du dépôt, mais également sur l'aspect de surface. Pour compléter cette étude, nous avons testé certaines couches au "talysurf". Cet appareil donne un aspect assez précis de la surface qu'il balaie. On a pu se rendre compte que les couches obtenues sont en général d'épaisseur assez homogène (figure 9).



essai N° 38

g = 320

- 110 -

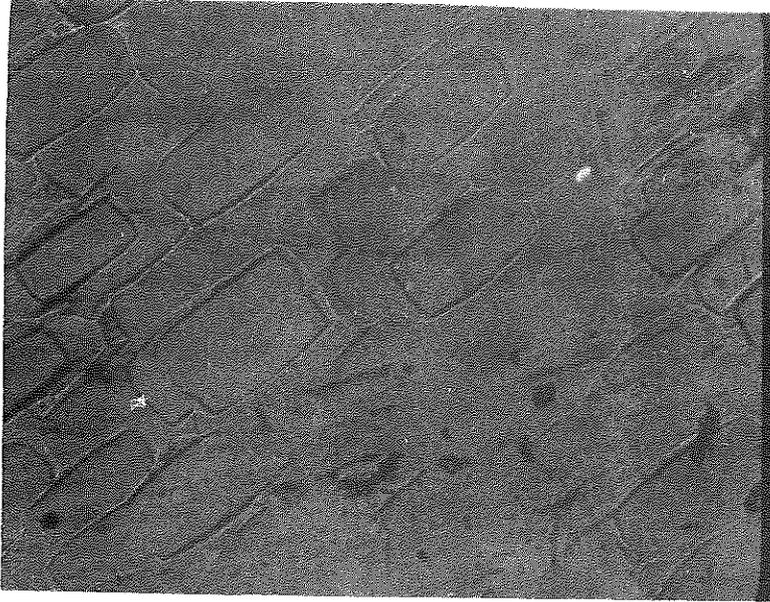


essai N° 61

g = 320

- 211 -

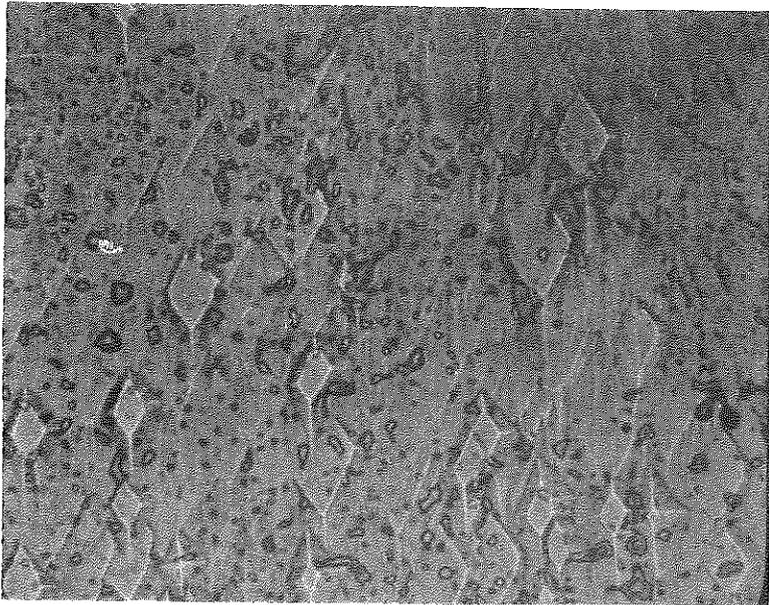
FIGURE 6



essai N° 61

$g=130$

- 211 -



essai N° 62

$g=320$

- 110 -

FIGURE 7



Aspect d'une couche déposée suivant -111 -

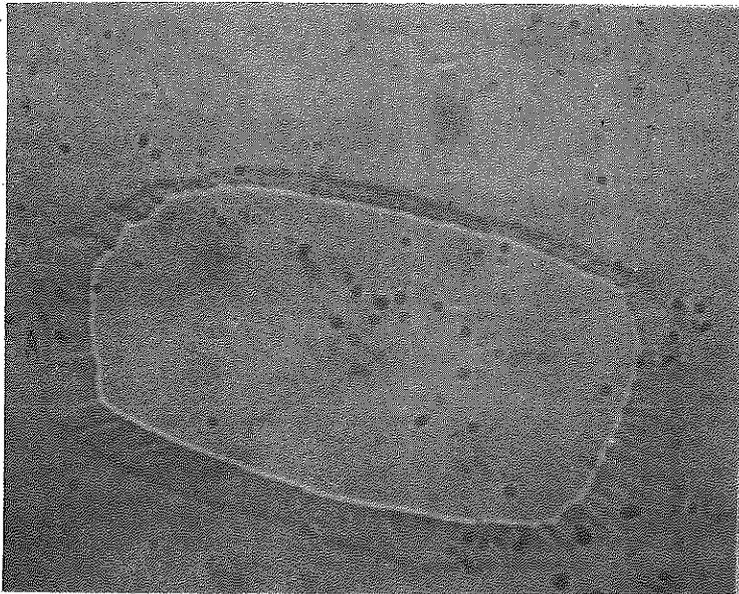
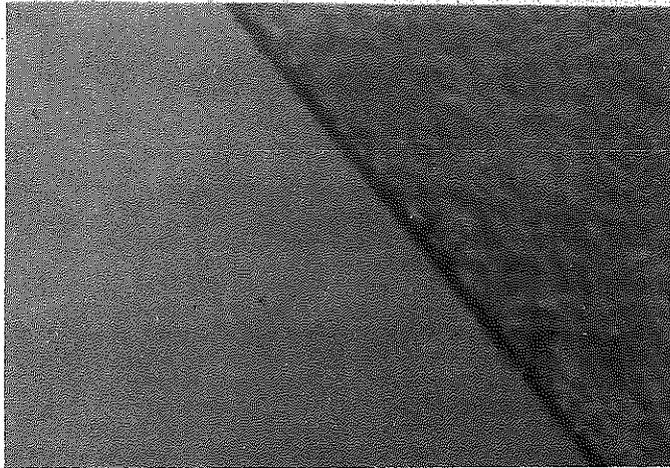


Figure de croissance-2 11 -

g=320

FIGURE 7 (bis)



YIG/GdGaG (110)

essai N° 77

$e = 7 \mu$ (épaisseur du dépôt)

$g = 130$ (grossissement)

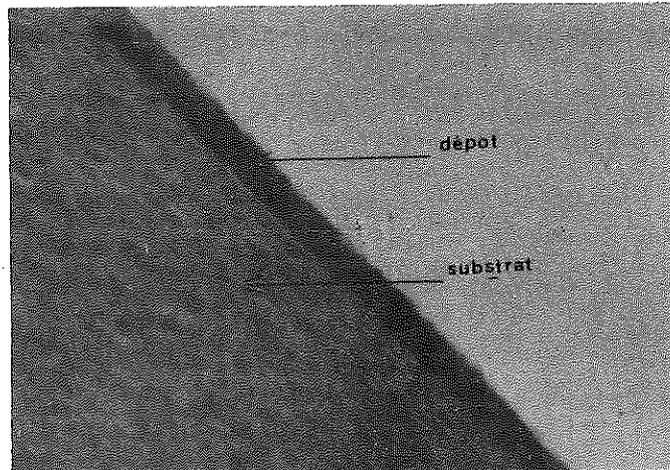


YIG/GdGaG (211)

essai N° 87

$e = 11 \mu$

$g = 130$



YIG/GdGaG (111)

essai N° 87

$e = 25 \mu$

$g = 130$

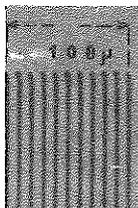


FIGURE 8

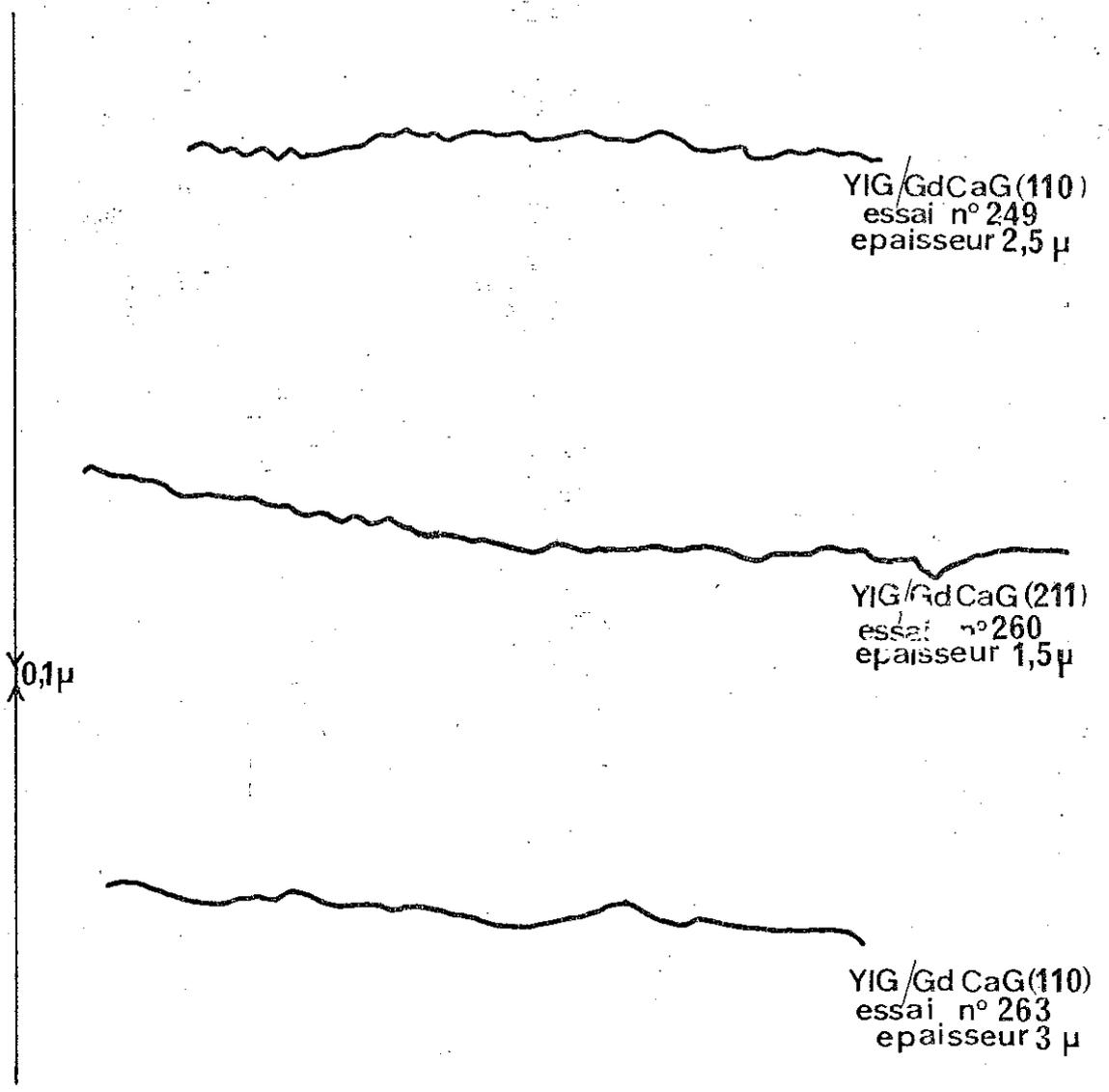


FIGURE 9

2) Etude de la transmission optique

a) Coloration des couches

Nous avons pu vérifier que les films de YIG ont une coloration jaune pour les faibles épaisseurs ($e < 1 \mu$), verte pour des épaisseurs ($e < 20 \mu$), puis noirs pour les épaisseurs supérieures.

b) Mesure de transparence optique dans le visible

Cette étude est effectuée sur un spectrophotomètre Beckmann à réseau. Les courbes sont tracées entre 6400 Å et 5000 Å. On observe un maximum de transmission vers 5500 Å. C'est la mesure de la fraction de lumière transmise $\frac{I}{I_0}$ à 5600 Å qui doit pouvoir nous permettre d'estimer l'épaisseur du film de YIG.

$$T = \frac{I}{I_0} = (I - R) \exp(-\alpha d)$$

R = Coefficient de réflexion

I - R: Coefficient d'absorption

d = épaisseur de la couche déposée.

$$\text{A } 5600 \text{ \AA} \quad \alpha = 900 \text{ cm}^{-1} \quad R \approx 0,5$$

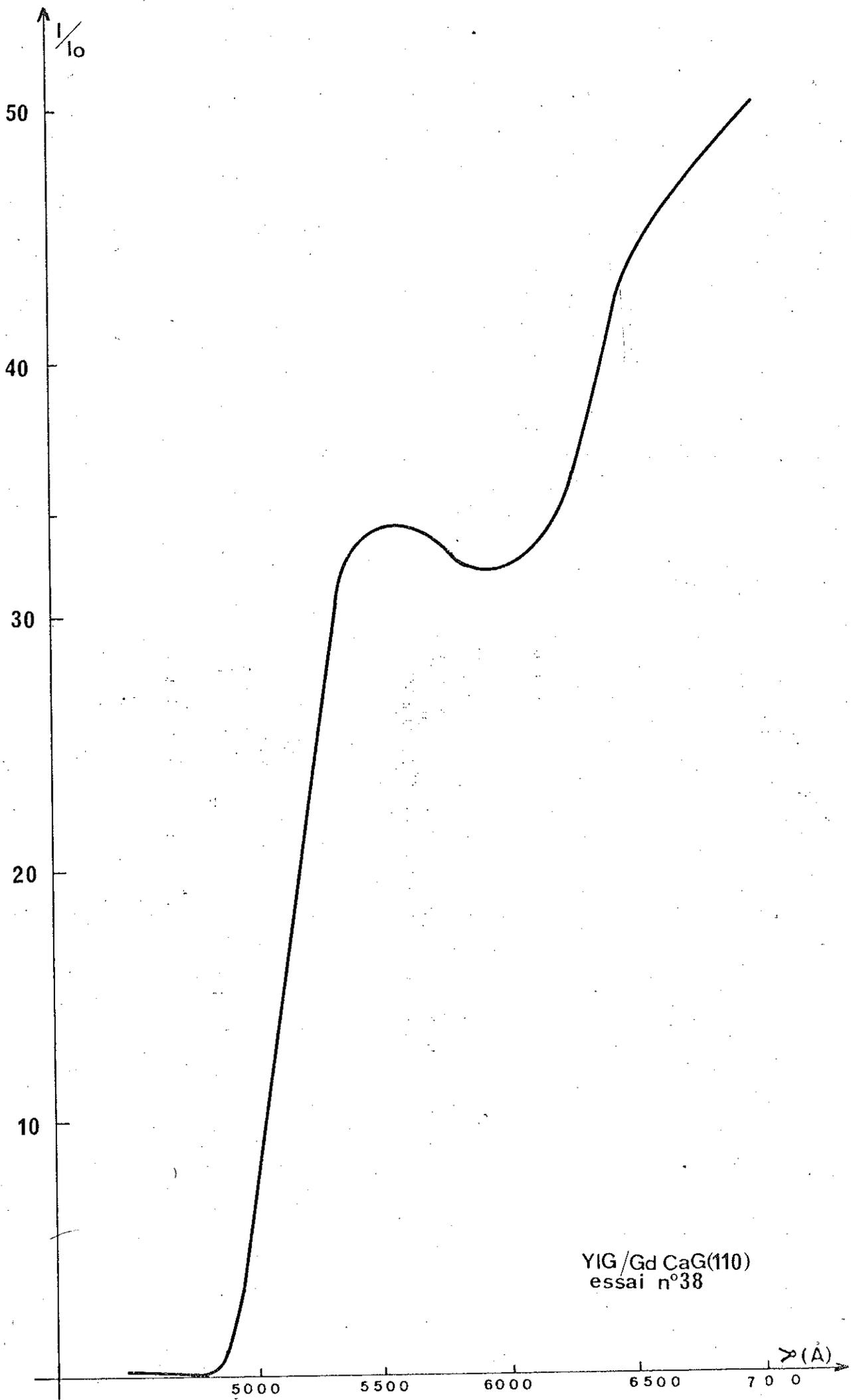
$$d\mu \approx \frac{1}{900} \text{ Log } \frac{0,85}{T}$$

On peut donc en déduire une valeur de l'épaisseur en fonction de la transmission optique.

Nous avons testé différentes couches (figure 10). Le pic d'absorption à 5600 Å prouve la présence de YIG mais la valeur de l'épaisseur ainsi trouvée n'est pas en accord avec celle que l'on a pu mesurer au microscope : Peut-être parce que les épaisseurs sont faibles, peut-être aussi parce qu'il existe à l'interface une très légère attaque du substrat qui peut fausser la valeur de la transmission.

3) Résonance ferrimagnétique (A_F)

C'est le critère principal qui permet d'affirmer si la couche de YIG est de bonne qualité cristalline.



YIG/Gd CaG(110)
essai n°38

FIGURE 10

a) Principe

Le principe de la mesure est basé sur la perturbation d'une cavité par un échantillon de faible volume. L'échantillon ferrimagnétique est placé dans un guide d'onde et, en fonction du champ magnétostatique appliqué, on mesure la puissance réfléchie. Celle-ci passe par un minimum à la résonance. La largeur de raie est mesurée aux points où la puissance absorbée est égale à la moitié de sa valeur maximum. Lorsque on mesure la largeur de raie d'un grenat tel que le YIG, celui-ci se présente sous la forme d'une petite bille sphérique polie monocristalline.

Nous appliquons ce principe aux films minces de YIG déposés sur du GdGaG (on a pu noter, que le GdGaG n'apportait aucune contribution à la résonance). La mesure est effectuée en résonance perpendiculaire sur des échantillons ayant une forme de rectangle et non de disque, comme le voudrait le principe de la mesure. Le résultat est matérialisé par un pic de résonance plus ou moins fin dont on mesure la largeur sur sa dérivée.

b) Résultats (Figure 11)

Pour l'instant les valeurs obtenues pour les différentes couches varient de 2,3 oersted à 100 oersted. Les meilleures valeurs correspondent à des couches recuites après dépôt. Nous n'avons pas pu affirmer que ce recuit est un facteur qui "abaisse le ΔH ". Le recuit doit être mené avec soin. Il se fait aux environs de 900°C dans l'air ou sous oxygène. En fait c'est le refroidissement qui est important. Nous n'avons pas pu déterminer encore quel était le meilleur recuit possible.

Nous avons pu vérifier que nos conditions de travail ne sont pas idéales pour l'obtention de couches de très bonne qualité. Ceci peut provenir de plusieurs raisons que nous développerons plus loin :

- Pureté insuffisante des produits de départ
- Introduction dans le réseau d'ions étrangers (Ca^{2+} , Na^+)
- Mauvaise qualité du substrat.

4) Etude des domaines magnétiques

D'après MEE (12), il apparaît que, dans les films minces de grenat déposés par épitaxie, les tensions introduites par les différences existant entre

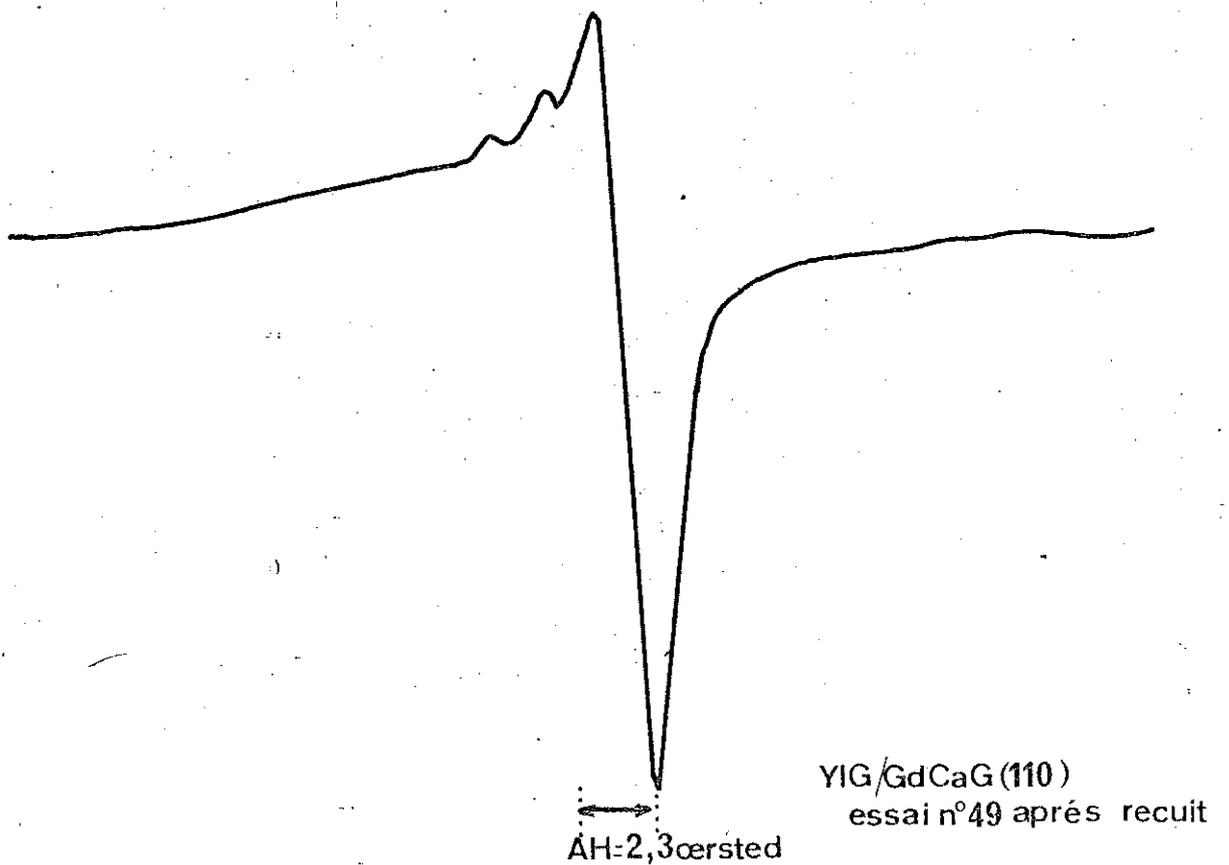
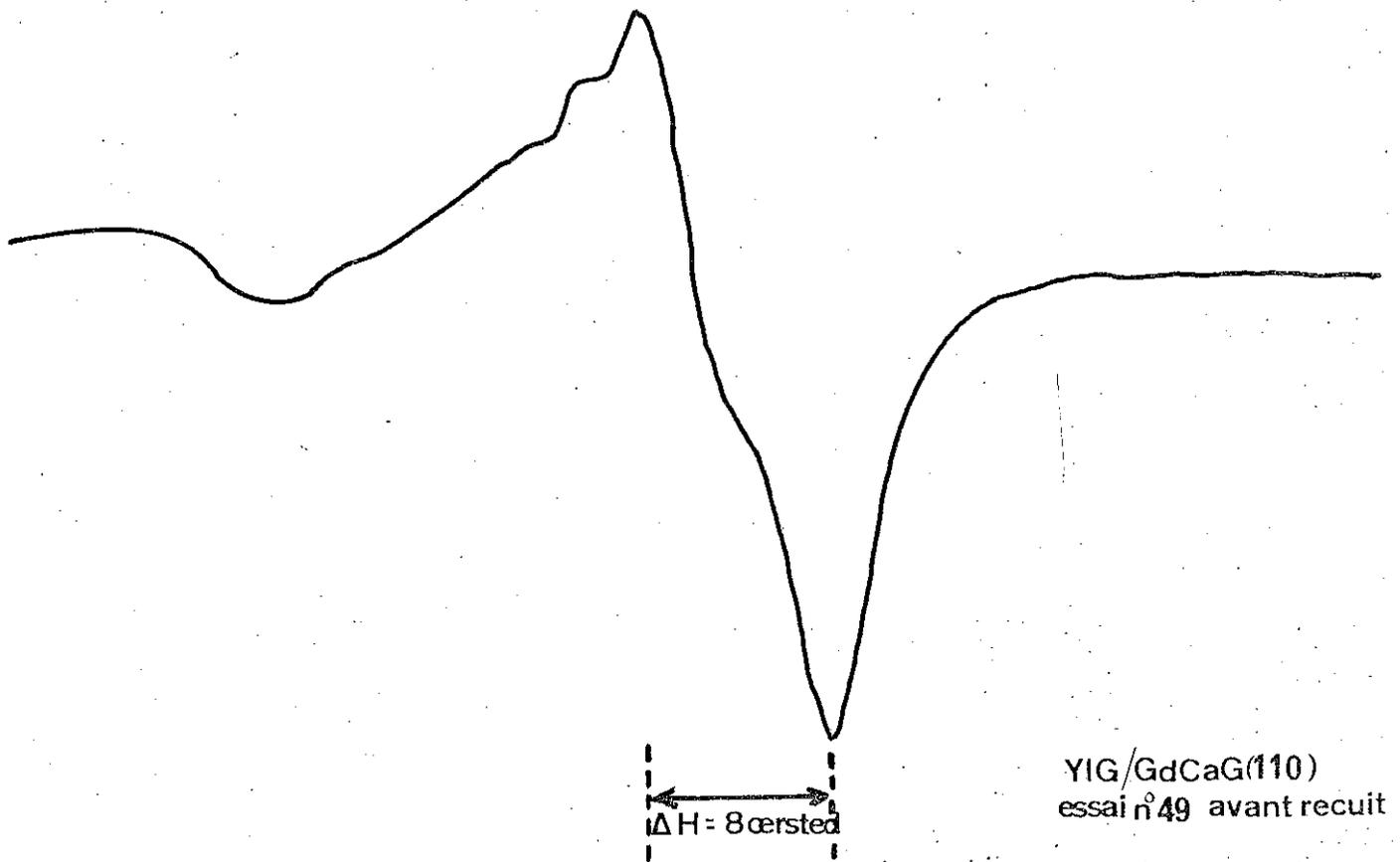


FIGURE 11

les coefficients d'expansion thermique du substrat et du film déposé sont considérables. Ceci peut entraîner des fractures dans le dépôt mais surtout cela crée des effets magnétostrictifs importants dans le film magnétique, ce qui modifie l'énergie magnétocristalline.

L'énergie d'anisotropie totale est alors la somme des énergies magnétostrictives et magnétocristallines :

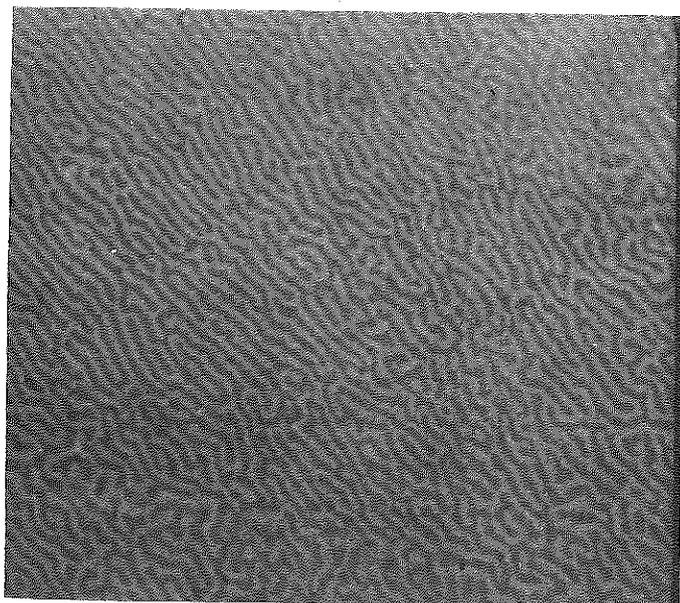
$$FA = F\sigma + FK$$

Les directions résultantes d'anisotropie correspondent aux conditions d'énergie minimum de FA. Ainsi pour un film déposé suivant la direction (100), le minimum d'énergie correspond à une direction de facile aimantation normale à la direction de croissance.

On vérifie ceci en observant sous le microscope par transmission entre polariseur et analyseur, les domaines magnétiques (Effet Faraday). Pour un film déposé parallèlement à la direction (100), on observe bien les domaines magnétiques dans le plan du film. Pour les deux directions que nous avons utilisées (110) et (211), nous constatons que les domaines magnétiques sont également visibles dans le plan du film. On peut les visualiser au microscope (Figure 12). Par contre, pour la direction de croissance (111), nous n'avons pas pu mettre en évidence de domaines magnétiques : le minimum d'énergie correspond dans ce cas là à une direction parallèle à la direction de croissance, de ce fait, il est impossible d'observer les domaines magnétiques par effet Faraday sous le microscope.

Il semble qu'il n'y ait pas de relation entre la présence des domaines magnétiques dans un film et une faible valeur de ΔH de celui-ci. En effet, dans la plupart des couches que nous avons obtenues par synthèse hydrothermale ($\Delta H > 2$ oersted), la qualité des domaines magnétiques est excellente : ils sont très homogènes sur toute la surface du dépôt. Lorsqu'il y a peu de contraintes, ils sont observés parallèles (photo). Quelquefois c'est le recuit qui donne ce parallélisme. On peut supposer en effet que l'on supprime des tensions internes qui modifient les valeurs des minimum d'énergie.

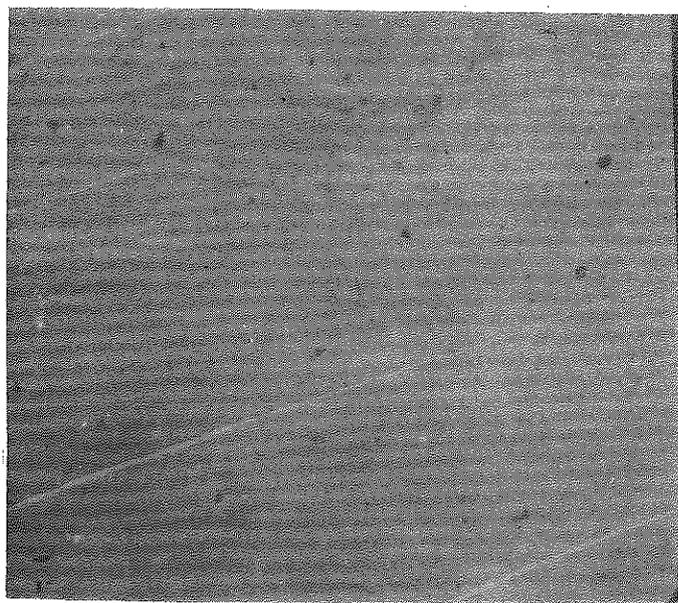
Par contre, nous avons pu mettre en évidence que la mobilité à l'aimant des domaines est très certainement reliée à la valeur de ΔH . Dans les couches obtenues par synthèse hydrothermale, la mobilité des domaines est faible, elle est bien meilleure dans les couches faites par tirage dans le flux ($\Delta H \approx 1$ oersted) (Mais les domaines y sont beaucoup moins réguliers).



essai N° 74

g= 320

- 211 -



essai N° 88

g= 130

- 211 -

FIGURE 12

Nous avons pu également vérifier que la largeur des domaines magnétiques est reliée directement à l'épaisseur du film. C'est pourquoi, nous avons cherché à obtenir des couches plus épaisses afin de mieux mettre en évidence les domaines

En conclusion, nous pouvons dire que les films de YIG obtenus par synthèse hydrothermale sont très satisfaisants au point de vue des domaines magnétiques : Ceux-ci sont très réguliers sur toute la dimension du film, ils sont en général parallèles mais assez peu mobiles (pour l'instant du moins).

5) Possibilité de séries

Nous avons fait plusieurs expériences dans lesquelles nous avons mis deux ou trois germes côte à côte. On a pu vérifier qu'il était possible d'obtenir des couches simultanément sur plusieurs substrats. Ceci est très intéressant dans le cas d'une production de films. D'autre part, la bonne homogénéité des couches obtenues laisse supposer qu'il est possible d'en obtenir de grandes dimensions. (Nous sommes limités par les dimensions de l'autoclave et surtout par celles du substrat).

CHAPITRE IV

ORIENTATION DES RECHERCHES1) Rôle du substrat

Nous avons souvent dit que la qualité du substrat était de toute première importance pour une bonne épitaxie. Il est évident que les substrats que nous possédons ne sont pas satisfaisants au point de vue de la qualité cristalline. Un effort est nécessaire si on veut obtenir des films meilleurs : En effet, les résultats obtenus seront d'autant plus reproductibles que la qualité des substrats sera plus homogène. (pas d'inclusions, pas de fentes...) MEE avait déjà montré qu'un film de YIG épitaxié sur un substrat de GdGaG tiré au flux était de qualité bien moindre que sur un substrat de GdGaG tiré par Czockral'ski (méthode épitaxie en phase vapeur). C'est pourquoi une machine de tirage Czockral'ski sera nécessaire si nous voulons développer l'épitaxie de YIG. En ce qui concerne le polissage, un soin particulier y est apporté et on peut être satisfait sur ce point.

Pour améliorer la qualité des substrats, nous avons l'intention de faire subir un recuit préalable. Nous avons indiqué comment ceux-ci étaient préparés. Lors de la préparation, ils subissent inévitablement de nombreuses contraintes qui peuvent gêner une bonne épitaxie. On peut penser que, dans le cas de l'épitaxie dans le flux où la température de travail est supérieure à 1000°C, le substrat est en quelque sorte recuit avant l'introduction dans le bain (ce qui pourrait expliquer pourquoi les couches tirées au flux sont d'excellente qualité et celles obtenues par synthèse hydrothermale n'arrivent pas actuellement à cette même qualité (ΔH voisin de 1 oersted).

Pour essayer d'orienter nos recherches vers un substrat satisfaisant, nous avons étudié une couche mince de YIG (sur substrat GdGaG Czockral'ski) obtenue par dépôt en phase vapeur par l'équipe Autometics aux U.S.A. Cette couche est de très petite dimension, mais elle est remarquable au point de vue qualité optique et qualité cristalline ($\Delta H = 0,6$ oersted). Mais ce sont les domaines magnétiques qui nous ont le plus intéressés. En effet, ceux-ci sont très homogènes, bien parallèles

mais surtout d'une mobilité extraordinaire (que même les couches que nous avons obtenues au flux et dont la valeur de ΔH est basse, n'ont pas). Notons que le film est déposé suivant la direction (100), direction que nous n'avons pas encore utilisée. Nous préparons actuellement des substrats taillés suivant cette direction (100) Peut-être que suivant (100) les contraintes sont plus faibles et le film de meilleure qualité.

Mais c'est en passant le film "Autometrics" au diffractomètre à Rayons X que nous avons eu la plus grande surprise : En effet, il existe une désorientation très forte du substrat par rapport à la direction de croissance (environ 4°). Le substrat n'a pas été taillé parallèlement à 100, mais désorienté. Nous ne savons pas si ce résultat est voulu, mais nous avons essayé de vérifier si cela se retrouvait avec nos films. En principe, nous utilisons des substrats taillés exactement suivant les directions choisies, mais à la taille il arrive toujours qu'il existe une désorientation involontaire. Ainsi les substrats que nous utilisons présentent une désorientation comprise entre $30'$ et 3° . Nous avons sélectionné une dizaine de films réalisés au flux dont le ΔH variait de 1 oersted à 50 oersted. Nous avons pu constater que lorsqu'il existait une désorientation supérieure à 1° la valeur du ΔH était faible, par contre pour les faibles désorientations ($< 1^\circ$), le ΔH correspondant avait une valeur supérieure à 10 oersted. Actuellement nous envisageons cette étude pour les couches faites par synthèse hydrothermale.

Il semble malgré tout intéressant d'utiliser des substrats ayant une désorientation précise et de vérifier quel sera la valeur du ΔH pour le film épitaxié. C'est dans cette direction que nous allons opérer pour les prochains essais.

Nous avons été amené à chercher pourquoi la désorientation du substrat était souhaitable. Nous avons rapproché ceci de l'épitaxie du silicium (13). En effet, pour le silicium, les substrats utilisés sont désorientés de 2° (et de 4° lorsque l'on fait l'épitaxie de "couches enterrées".(14)) On peut expliquer sommairement le phénomène : il existe toujours à la surface du substrat de petits défauts (lignes de polissage, poussière...) qui vont entraîner une croissance accélérée à leurs niveaux, ce qui n'est pas bon pour une bonne croissance. On limite cette accélération de vitesse de croissance en désorientant le substrat. Dans le cas de couches enterrées, ce sont des figures géométriques (Ex : Rectangle)

qui se trouvent à la surface du substrat et que l'on veut retrouver dans la couche épitaxiée, la désorientation de 4° est nécessaire sinon il y a déplacement et élargissement du motif.

Nous avons pu d'autre part, au cours du récent congrès de Cristallographie de Marseille, nous entretenir avec NIELSEN au sujet de précautions à prendre lors de la manipulation des substrats. Leurs surfaces doivent être le plus propre possible, nettoyées à l'eau après chaque manipulation, chaque polissage. Les substrats doivent être conservés dans des boîtes dépoussiérées jusqu'à leur utilisation. En particulier, les traces de doigts sur la surface des substrats sont catastrophiques pour une bonne épitaxie.

Bien sûr, nous n'avons jamais pris de telles précautions, aussi une amélioration sensible doit pouvoir être possible dans ce domaine. Nous envisageons en particulier de placer le substrat monté sur le bâti de platine dans de l'acide nitrique dilué puis de le laver à l'eau distillée avant son introduction dans l'autoclave.

2) Nécessité de travailler avec des produits très purs

Une étude a été faite sur l'existence de groupements (OH) dans le YIG obtenu par synthèse hydrothermale. (15). En effet, si l'on compare les rayons ioniques de Na^+ (0,94 Å), K^+ (1,33 Å), Fe^{3+} (0,64 Å) et Y^{3+} (0,92 Å), on s'aperçoit que Na^+ peut rentrer dans la structure mais pas K^+ . D'autre part, si on considère les rayons ioniques d'autres cations susceptibles d'être présents sous forme d'impuretés, on remarque qu'en particulier Ca^{2+} (0,99 Å) est un cation qui a toutes les chances de rentrer dans la structure. L'étude précédente (15) montre que ces cations étrangers sont compensés par la présence de groupes : (OH), alors que le fer reste à l'état trivalent Fe^{3+} .

Ces considérations ont deux conséquences : Tout d'abord il semble préférable de travailler avec KOH. Nous allons donc poursuivre nos essais en utilisant KFO_2 . Ensuite, il est nécessaire d'utiliser des produits très purs : Pureté 99,99%. Actuellement, nous utilisons des produits d'une pureté moindre : 99,9%, c'est insuffisant.

L'application de ces deux points devrait nous permettre d'obtenir des résultats plus valables quant à la valeur des ΔH des couches obtenues.

./.

3) Obtention de grenats dits substitués

La réussite des essais d'épitaixie de YIG par voie hydrothermale nous a conduit à envisager la croissance de grenats dits substitués du type $\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{4,3}\text{Er}_1\text{Eu}_2\text{O}_{12}$. Ces grenats ont des propriétés très intéressantes au point de vue des domaines magnétiques (16). Nous avons fait quelques essais en utilisant le même principe et les mêmes conditions que pour l'obtention du YIG.

a) Préparation des produits

Nous avons essayé d'obtenir un composé du type $\text{Fe}_{0,86}\text{Ga}_{0,14}\text{NaO}_2$ en partant du mélange stoechiométrique des oxydes. Ensuite, nous avons essayé d'obtenir le composé $\text{Er}_{0,33}\text{Eu}_{0,66}(\text{OH})_3$ en partant également du mélange d'oxydes et en opérant comme pour obtenir $\text{Y}(\text{OH})_3$.

b) Conditions expérimentales

Nous avons réalisé plusieurs essais. Mais un seul nous a conduit à la présence en fin de réaction d'un composé du type grenat et d'un paramètre voisin de 12,43 Å. Les conditions sont les suivantes :

6,75 g $\text{Fe}_{0,86}\text{Ga}_{0,14}\text{NaO}_2$
 4,15 g $\text{Er}_{0,33}\text{Eu}_{0,66}(\text{OH})_3$
 2,4 g NaOH
 60 cc. H_2O dans un autoclave de 120 cc

T dissolution = 485°C

T cristallisation = 445°C

P = 500 Bars

Durée : 1 jour.

c) Résultats

Nous avons pu obtenir un transfert de grenat sur le germe utilisé. Celui-ci a pris une coloration verte. Mais il semble qu'il y ait des fractures. Cela est normal car GdGaG utilisé comme substrat à un paramètre inférieur à celui du grenat déposé : 12,39 Å au lieu de 12,43 Å.

d) Orientation des recherches

Nous allons essayer de bien définir les conditions d'existence et de croissance du grenat choisi : $\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{4,3}\text{Er}_1\text{Fu}_2\text{O}_{12}$.

Ensuite, nous utiliserons comme substrat un grenat différent de GdGaG, dont la maille sera plus proche de 12,43 Å. Nous avons choisi : $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (maille $a_0 = 12,432$ Å). Nous envisageons de déposer également $\text{GaFe}_4\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{2,5}\text{O}_{12}$ ($a_0 = 12,38$ Å) sur du GdGaG (maille $a_0 = 12,39$ Å).

C O N C L U S I O N

Les premiers résultats exposés dans ce présent travail sont très encourageants. Pour la première fois nous avons obtenu par synthèse hydrothermale des couches minces monocristallines par hétéroépitaxie. Nous allons poursuivre cette étude afin de déterminer très exactement des conditions d'obtention de films minces de YIG en vue d'une éventuelle production de série (Un problème important reste à résoudre : celui du substrat).

Mais le plus intéressant dans ce travail est la méthode utilisée : Nous avons mis au point un nouveau type de croissance par synthèse hydrothermale basé sur le principe d'une réaction chimique qui se passe à l'intérieur de l'autoclave : Ce type de croissance étant particulièrement adapté à l'obtention de couches minces monocristallines.

C'est pourquoi, nous allons essayer d'obtenir par synthèse hydrothermale des films minces d'autres grenats que le YIG. (Nous pensons en particulier à $\text{Ga}_{0,7} \text{Fe}_{4,3} \text{Eu}_2 \text{Er O}_{12}$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
=====

- (1) J.E. MEE "Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Garnet films"
IEEE transactions on magnetics Vol MAG-3 N° 3. Sept. 1967 pp 190-194
- (2) R.C. LINARES Journal of crystal growth Vol 3 N° 4 p 443 (1968)
- (3) R.A. LAUDISE and J.W. NIELSEN "Hydrothermal Crystal Growth"
Solid State Physic Vol 12 pp 149-222 (1961)
- (4) G. KENNEDY "Pressure - Volume - Température relations in water at elevated
temperatures and pressures"
Am. Jour. Science (1950) 248 pp 540-560
- (5) R.A. LAUDISE and E.D. KOLB " hydrothermal Crystallization of Yttrium -
Iron Garnet on a Seed"
Journal of the American Ceramic Society Vol. 45 N° 2 pp 51-53 (1962)
- (6) E.D. KOLB, D.L. WOOD, E.G. SPENCER and R.A. LAUDISE "Narrow linewidth and
high infrared transmission in hydrothermally grown Yttrium Iron
Garnet"
Journal of Applied Physics Vol. 38 N° 3 pp 1027-1029 (1967)
- (7) B.V. MILL' and I.I. NAUMOVA "Syntheses in the $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - H_2O$ system"
Kristallografiya Vol. 6 N° 5 pp 800 - 803 (1961)
- (8) B.V. MILL' "hydrothermal syntheses of Yttrium Ferrie Garnet"
Kristallografiya Vol. 7 N° 4 pp 644-645 (1962)
- (9) R.A. LAUDISE, J.H. CROCKET and A.A. BALLMAN "The hydrothermal crystallisation
of Yttrium Iron Garnet and Yttrium Gallium Garnet and a part of the
cristallization diagram $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - H_2O - Na_2CO_3$ "
Journal Phys. Chem. Vol. 65 pp 359 - 361 (1960)

- (10) E.D. KOLB and R.A. LAUDISE
"Hydrothermal growth of Bubble Domain memory Materials"
Journal of Crystal Growth (1971) à paraître
- (11) A. BROCHIER, P. COEURE, B. FERRAND, J.C. GAY, J.C. JOUBERT, J. MARESCHAL,
J.C. VIGUIE, J.C. MARTIN BINACHON and J. SPITZ
"Heteroépitaxial growth of thin YIG films by flux method,
hydrothermal syntheses and vapeur transport reaction"
Congrès Cristallographie MARSEILLE (1971)
- (12) J.E. MEE, G.R. PULLIAM, J.L. ARCHER and PAUL J. BESSER
"Magnetic oxide films"
IEEE transactions on magnetics Vol MAG-5 N° 4 (Decembre 1969)
- (13) BURGER and DONOVAN "Fundamentals of silicon integrated devices Technology"
Vol 1 epitaxy p 440
- (14) C.M. DRUM and C.A. CLARKE
"Geometrical Stability of Shallow Surface Depressions during
growth of (111) and (100) epitaxial silicon"
Journal electrochemical Society Vol. 115 N° 6 pp 664 - 669 (1968)
- (15) D.L. WOOD, E.D. KOLB and J.P. REMEIKI
"OH groups and Fe Valence in hydrothermal and flux-grown YIG"
Journal of Applied Physics Vol. 39 N° 2 (1968)
- (16) L.K. SHICK, J.W. NIELSEN, A.H. BOBECK, A.J. KURTZIG, P.C. MICHAELIS and
J.P. REEKSTIN
"Liquid phase epitaxial growth of uniaxial garnet films ; circuit
déposition and bubble propagation"
Applied physics Letters (1971) à paraître.

LISTE DES FIGURES ET PHOTOGRAPHIES

- FIGURE 1 : Un autoclave de synthèse hydrothermale
- FIGURE 2 : Caractéristiques géométriques des autoclaves
- FIGURE 2 BIS : Domaine d'utilisation des autoclaves
- FIGURE 3 : Montage d'un autoclave équipé d'un "liner"
- FIGURE 4 : Le système Haute Pression
- FIGURE 5 : Conditions expérimentales et résultats
- FIGURE 6 : Photographie au microscope de la surface des couches
- FIGURE 7 : Figures de croissance caractéristiques du YIG
- FIGURE 8 : Photographie au microscope du dépôt (mesure de l'épaisseur)
- FIGURE 9 : Aspect au talysurf de la surface des dépôts
- FIGURE 10 : Transmissiön optique avec pic d'absorption caractéristique du YIG
- FIGURE 11 : Mesure du ΔH des films de YIG
- FIGURE 12 : Photographie au microscope des domaines magnétiques caractéristiques du YIG.

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 9. 9. 71
le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,
Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

