

THE SCIENCE AND ART OF CRYSTAL GROWTH FROM THE MELT: CZOCHRALSKI  
AND BRIDGMAN METHODS

**D. ERNESTO**

*Crystal Growth Laboratory Materials Physics Dept. Universidad Autónoma de Madrid,  
Spain.*

The two most important methods for bulk crystal growth are the Czochralski and the Bridgman methods, used both for oxides and semiconductors materials. In this talk, a comparative study will be done about the importance of working together the simulation approach for a better understanding of the crystal growth process, and the experimental results which can confirm the simulation approach. Several examples will be given in semiconductor and oxides materials which demonstrate the importance of working together the simulation approach of the crystal growth process, with the experimental results of the bulk crystal growth. One could say that the old sentence of “art and science of crystal growth” must be changed by the new concept of “science and art of crystal growth”.

Cr-BASED MOCVD LAYERS AS CONDUCTING DIFFUSION BARRIERS FOR  
COPPER METALLIZATION

**F. MAURY**

*Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, ENSIACET, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4, France.*

In increasing efforts to reduce the dimensions of integrated circuits, copper is used as interconnect material in replacement of aluminum and its alloys. However, because Cu significantly diffuses in Si, SiO<sub>2</sub> and low-k dielectrics a diffusion barrier is required to avoid the degradation of the electrical contacts. Obviously, there are stringent requirements for these conducting thin films as well as for their deposition processes. The different materials and their performance evaluation are reviewed in this paper. The literature data are completed by our recent results on Cr-based barriers grown by MOCVD under low pressure.

Cr-based layers exhibit attractive properties that make them good candidates as protective coatings in various metallurgical applications. Interestingly, though less known, applications have been proposed in microelectronics as hard mask for X-ray lithography and barrier against Cu diffusion. We present here two types of Cr-based thin films grown at low temperature by MOCVD and we discuss their behavior as diffusion barrier.

Cr<sub>3</sub>(C,N)<sub>2</sub> layers were deposited using Cr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> as single-source precursor in the temperature range 380-450°C. The films exhibit a shiny metallic aspect and a mirror-like surface morphology. As-deposited films are XRD amorphous. Annealing experiments under H<sub>2</sub> atmosphere have revealed a good thermal stability until 600 °C. Beyond this temperature, the crystallization of the layers occurs. The resistivity of these films is in the range 200-400 μΩ.cm depending on their thickness. They were deposited with a good conformality on patterned surfaces. Typically, step coverage higher than 70 % was observed for trenches with aspect ratios ≤ 1.

Amorphous CrSi<sub>x</sub>C<sub>y</sub> thin films were grown between 400 and 500 °C using Cr[CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sub>4</sub> as precursor. No detectable change was observed after annealing at 700 °C under H<sub>2</sub> revealing a very stable amorphous structure.

Copper films were grown on top of these two types of barriers by MOCVD using Cu(hfa)(COD) as molecular precursor. These Si/barrier/Cu structures were annealed under various conditions and they were thoroughly characterized in order to analyze the failure mechanism. The Cr-C-N barrier fails at 650 °C due to the crystallization of the ternary compound Cr<sub>3</sub>(C<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>. The CrSi<sub>x</sub>C<sub>y</sub> barrier is more thermally stable and the failure temperature was found in the range 650-700 °C due to Cu diffusion through the barrier and the formation of Cu<sub>3</sub>Si. The behaviour of these two barriers is compared and the results are discussed in relation with literature data.

MATERIAUX FERROELECTRIQUES  
TRANSITION DE PHASE FERRO-PARAELECTRIQUE  
DANS LES TANTALES DE LITHIUM

**M. ZRIOUIL**

*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences ;  
Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc.*

La combinaison des propriétés piézo-électriques, pyro-électriques, ferroélectriques, électro-optiques et optiques non linéaires a conféré au tantalate du lithium et plus généralement aux matériaux de la famille  $\text{LiMO}_3$  ( $M=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) un grand intérêt en vue de leurs intégrations dans de nombreux dispositifs optiques, acoustiques et pour plusieurs applications en télécommunication et traitement de l'information. De très nombreuses propriétés physiques et optiques dépendent de la composition, la non- stoechiométrie de ces matériaux et la nature des dopants (éléments de transition, terres rares,...).

L'un des thèmes développés au laboratoire consiste en la caractérisation de transition de phase ferroélectrique-paraélectriques qui a été réalisée par une étude diélectrique, thermique (DSC), par DRX haute température et par des techniques spectroscopiques, RMN et RPE des matériaux de type  $\text{LiTaO}_3$  élaborés à l'intérieur des systèmes :  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ - $(\text{MnO})_2$  et  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ - $(\text{TiO}_2)_2$ .

La détermination et l'évolution de ces transitions de phase permettent de comprendre le phénomène de ferroélectricité dans ces composés non stoechiométriques et de mettre en évidence la corrélation propriétés physiques – structures, pour ce type de matériaux.

FERROELECTRIC DOMAINS: THE FUTURE OF NANOTECHNOLOGY

**I. A. LUK'YANCHUK**

*University of Picardy, Amiens, France*

Remarkable last decay progress in integration of ferroelectric materials into micro- and nano- electronic applications seems to lead to the new generation of detectors, sensors and memory-storage devices. The key question stimulating the improving and exploration of nano-ferro- technologies is that, what really happens between electrodes in ferroelectric microchips. We review the emerging applications of micro- and nano- size ferroelectric material and show that their properties are frequently governed by formation of the regular ferroelastic and ferroelectric domain structures, very different then that are observed in the classical bulk samples. We discuss also the artificial creation of the nano-size domain textures, known as “domain engineering technology”.

FILMS MINCES ET SUPER-RÉSEAUX D'OXYDES FERROÉLECTRIQUES

**M. EL MARSSI**

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Picardie Jules Verne,  
Amiens, France*

Les matériaux ferroélectriques et relaxeurs font l'objet d'un grand intérêt en raison de leurs applications industrielles. Ces applications, notamment dans le domaine de l'électronique, sont liées aux propriétés diélectriques de ces matériaux et à leurs coefficients de couplage électromécanique élevés. Dans un grand nombre de dispositifs, ces matériaux sont utilisés sous forme de couches minces et il est essentiel de maîtriser l'effet de contraintes liées aux substrats et l'effet de taille sur les propriétés physiques.

Nous présentons ici une étude structurale et par spectroscopie Raman de films minces et super-réseaux à base de ferroélectriques comme  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  et relaxeurs comme  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BTZ). Le descriptif du système d'élaboration des couches par ablation laser sera présenté.

## POLARITON LASERS

**A. V. KAVOKIN**

*LASMEA, UMR 6602 CNRS/Université Blaise Pascal, 24, av. des Landais, Aubiere, cedex, France*

A conventional laser implies a stimulated emission of radiation. Light amplification in lasers takes place if a condition of *population inversion* is fulfilled, i.e. the population of an excited state of the medium must exceed the population of the ground state. To achieve a condition of population inversion the pumping of a conventional laser must exceed some threshold value. In a polariton laser the emission of light has a spontaneous character. However, the emitted light has all the key properties of the laser light, i.e. it is monochromatic, unidirectional and coherent. This is achieved because the light is emitted by a macroscopic population of exciton-polaritons accumulated in the lowest energy state of their spectrum due to stimulated scattering. Note that no inversion of population is needed in a polariton laser. This is because there is no absorption in a polariton laser at the frequency of the emitted light. Actually, absorption is intrinsically taken into account when, instead of excitons and photons, exciton-polaritons are introduced as the only quasi-particles existing inside the cavity. Photons formally exist only outside the cavity. Emission of photons by a polariton laser is a tunnelling effect: light passes through a mirror from inside the cavity (where it is incorporated in an exciton-polariton condensate) to outside the cavity (where it becomes conventional light composed of free photons). Thus, polariton lasers have no threshold linked to the population inversion. Amplification of light in polariton lasers is governed by the ratio between the lifetime of exciton polaritons and their relaxation time towards the condensate. This relaxation has a stimulated character in polariton lasers, which is why it can be quite rapid.

I will present the basic concept of polariton lasers as well as results of the quantum theory of relaxation of exciton-polaritons in microcavities [1].

[1] Kavokin A. and Malpuech G., *Cavity polaritons*, ISBN: 0-125-33032-4, Elsevier, Amsterdam 2003.

---

CONTRIBUTION OF TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY TO THE STUDY OF  
NANOMATERIALS FOR ELECTRONICS

**M.-J. CASANOVE**

*CEMES-CNRS, 29 rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse cedex4, France*

Devices for new applications in electronics or spintronics now include many components with very small dimensions. The performance of such devices are thus heavily influenced by the structural characteristics of the different layers and the quality of the interfaces. Despite the need for “thin foil” specimens in order to achieve electron transparency, Transmission Electron Microscopy (TEM) remains one of the more efficient technique for such investigations. Indeed, it provides highly localised non statistical information, which enables the analysis of each element separately. Besides, TEM offers the particular advantage of combining analyses in both direct (image mode) and reciprocal (diffraction mode) space.

In the last 10 years, TEM has known new important developments, which make it even more valuable for investigations of nanomaterials. For instance, new methods in image processing now provide precise measurements of the state of strain in epitaxially grown semiconducting layers (quantum wells for instance). Besides, spherical aberration corrector, now available for TEM instruments, has brought drastic improvements in high resolution imaging (point resolution of 0.12 nm, no delocalisation effects).

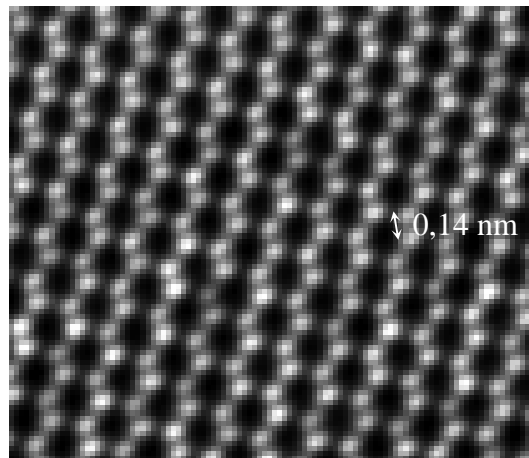


Fig. 1: High resolution image of a  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  layer observed along its [110] zone axis. The atomic columns (white dots) spaced by 0.14 nm in the so-called « dumbbells » are easily resolved due to the Cs corrector. (*courtesy of F. Houdellier, CEMES Toulouse*)

OPTIMIZATION OF THIN FILM GROWTH :  
MATERIALS FOR ENERGY STORAGE AND CONVERSION

**A. ROUGIER**

*Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS UMR-6007, Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex, France.*

In less than 50 years, the world will have to face one of his major challenges : the progressive disappearance of fossil energy. Worldwide, more and more aggressive research programs emerged, aiming at rapidly solving technical and economical barriers, which limit the development of new energy resources such as hydrogen, wind, solar... In this paper, focusing on materials especially thin films, different systems in the field of hydrogen storage, batteries, and electrochromics will be presented.

Since its first used in the early sixties, the Pulsed Laser Deposition technique has rapidly emerged as a relatively simple and flexible technique allowing the growth of multi-element films from a single target. Thin films with tuned characteristics such as crystallinity, texture, and stoichiometry, are indeed easily prepared by an acute control of the deposition conditions, such as the laser energy, the pulse duration, the substrate temperature, the atmosphere... For instance, a careful optimization of the oxygen pressure and the substrate temperature allowed the growth of oxidic thin films showing promising electrochromic properties. Improved performances, such as faster kinetics or colour neutrality, were achieved for mixed systems. Through the example of Mg-based thin films and the *in situ* or *ex situ* growth of corresponding hydrides, the benefit from the thin film approach to understand the fundamental origin of enhanced hydrogen absorption/desorption performances of bulk material, involving the design of heterostructures, will be illustrated. Finally, the range of materials will be extended to the characterization of transition metal fluorides used as electrode materials in lithium batteries.

APPROCHES RECENTES DANS LA CONNAISSANCE DES CORRELATIONS  
STRUCTURE-PROPRIETES ELECTRIQUES DES ELECTROLYTES SOLIDES DE  
STRUCTURE TYPE FLUORINE EXCEDENTAIRE EN ANIONS

**A. ABAOUZ**

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, B.P. 4010, Beni M'hamed – MEKNES, Maroc.*

Depuis les travaux de pionniers comme WILLIS montrant pour la première fois la formation de défauts complexes appelés "clusters" dans l'oxyde  $UO_{2+x}$  contenant un excès d'anions par rapport à la fluorine idéale  $UO_2$ , de nombreux progrès ont été faits dans la compréhension de ces défauts et leur influence, à des degrés divers, sur la variation des propriétés électriques des matériaux fluorés et oxyfluorés. La nature de ces défauts et les mécanismes de diffusion dans les conducteurs ioniques fluorés varient en fonction de plusieurs facteurs tels que la charge et la taille des cations dopant et hôte ou encore la présence ou l'absence d'un sous-réseau anionique mixte ordonné.

Dans les années récentes, des avancées ont été opérées dans plusieurs domaines à partir d'études aussi variées que les études structurales par diffraction X ou neutroniques, EXAFS, fluorescence optique, conductivité ionique, RMN de  $^{19}F$ , etc... Ces études ont concerné essentiellement:

- les faibles taux de dopage des solutions solides  $Ca_{1-x}Ln_x F_{2+x}$ , de manière à déterminer les limites de passage de défauts ponctuels à des défauts étendus (clusters),
- les solutions solides de structure fluorine comportant des cations à paire électronique non partagée (PbII, BiIII, ...) de manière à comprendre l'influence stéréochimique de cette paire non partagée, aussi bien sur la formation de clusters que sur la variation des performances électriques,
- la modification de la nature des clusters et des mécanismes de conduction en fonction de la taille du cation hôte (Ca, Sr, Ba), de la taille et de la charge du cation dopant ( $Ln^{3+}$ ,  $U^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{4+}$ , ...) et de l'ordre O/F à courte distance.

A partir de ces études, on peut commencer à établir un modèle général de défauts structuraux, se modifiant progressivement en fonction de l'ordre à courte distance autour du cation dopant et permettant d'expliquer de manière rationnelle les propriétés électriques des différents matériaux de structure type fluorine excédentaire en anions actuellement connus.

## APPLICATION DES CALCULS THERMOCHIMIQUES A L'ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX

### A. AIT HOU

*Laboratoire des Ressources Naturelles et d'Environnement, Faculté des Sciences et  
Techniques-Errachidia, Maroc.*

Les calculs thermochimiques sont devenus aujourd'hui un outil indispensable pour les investigations scientifiques et techniques dans plusieurs domaines tels que la chimie physique, la métallurgie, le génie chimique, l'énergétique et les sciences des matériaux. Aussi, Le développement de nouvelles méthodes et matériaux pour subvenir aux besoins de l'humanité dans le domaine de l'énergie, le choix des méthodes optimales pour l'utilisation des ressources en matières premières, la prévention de la pollution et la protection de l'environnement ainsi que la création de nouvelles technologies ne peuvent être achevées sans des analyses basées sur des modèles thermochimiques.

Les types d'application des calculs thermochimiques peuvent être résumés comme suit :

- l'analyse des procédés industriels,
- la réalisation d'un programme de recherche plus rapide et à moindre coût,
- l'analyse de la faisabilité d'un procédé avant de conduire la moindre expérience au sein du laboratoire, réduisant ainsi le nombre d'expériences.

Dans cet exposé, et en premier lieu nous démontrons que la fiabilité et la pertinence de ces calculs thermochimiques dépend des données thermodynamiques utilisées, nous donnerons alors un aperçu global des différentes techniques expérimentales et modèles théoriques utilisés dans la détermination des grandeurs thermodynamiques.

Nous présenterons ensuite les différentes tables et banques de données thermodynamiques existantes à l'échelle mondiale, nous ferons une synthèse des différents types de calculs thermochimiques que permettent ces banques de données.

L'une des réelles raisons qui expliquent l'intérêt porté aux travaux de recherche dans le domaine de la thermochimie des matériaux est certainement son potentiel d'application de ces principes ainsi que ces données dans la pratique et en particulier en industrie. Pour cette raison, nous présenterons des calculs thermochimiques qui interviennent dans des cas tels que : l'élaboration de l'arséniure de gallium par CVD, la production de manganèse et du chrome par aluminothermie ou la production du vanadium et du niobium par calciothermie.

La troisième partie de cet exposé sera consacré aux cas des phosphates, en effet Les matériaux à base de phosphates trouvent actuellement leurs applications dans plusieurs branches de la science et de la technologie, ceci est dû à leurs différentes propriétés physiques et physico-chimiques importantes, telles que l'émission laser, les propriétés réfractaires, catalytiques, ferroélectriques, piézoélectriques ainsi que la possibilité d'obtention de verres spéciaux. Toutes ces propriétés font de ces composés des matériaux exceptionnels, nous exposerons plusieurs types de calculs thermochimiques relatifs à l'élaboration de ces matériaux.

CONDUCTION ÉLECTRONIQUE DANS LES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES

**A. MAAROUFI**

*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, LAF 501, Département de Chimie, Faculté des Sciences, B.P: 1014, Rabat Agdal, Maroc.*

La conduction électronique dans les solides organisés sera discutée dans le cadre de la théorie des bandes et les modèles dérivés. Un accord satisfaisant entre ces théories, qui supposent un milieu homogène, et l'expérience sera exposé. Malheureusement ces modèles ne peuvent être appliqués aux systèmes hétérogènes. Plusieurs théories ont été alors proposées, parmi lesquelles, la théorie du champ effectif. On montrera que cette théorie explique relativement bien les phénomènes observés mais elle montre des insuffisances au voisinage des points critiques. En effet, les températures de transition de phase déterminées, par exemple, dans le cadre de cette théorie sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Nous développons enfin la théorie de la percolation. Cette théorie admise actuellement et qui tient compte statistiquement de la connectivité des particules conductrices dans la matrice isolante, rend bien compte de la plupart des phénomènes observés dans les systèmes hétérogènes.

INTERACTION ENTRE LES PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION ET DE CONDUCTION DE  
L'ION FLUORURE DANS LES MATÉRIAUX FLUORÉS ET OXYFLUORÉS

**M. EL OMARI**

*Equipe Physico-Chimie de la Matière Condensée, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismaïl, Meknès, Maroc.*

La conductivité ionique est une propriété de transport d'ions dans un électrolyte solide ou liquide, sous l'action d'un champ électrique extérieur. En revanche, la diffusion ionique est un phénomène d'échange, à très courte distance, entre des ions mobiles. Elle est thermiquement activée.

La Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) est une technique bien adaptée et de ce fait couramment utilisée, pour les mesures des propriétés électriques des conducteurs ioniques en l'occurrence ceux de l'ion fluorure. La présence, ou au contraire l'absence, des phénomènes de polarisation aux voisinages des électrodes, permet à cette technique de distinguer entre les matériaux conducteurs purement ioniques et ceux mixtes c'est à dire ioniques-électroniques. Grâce à l'utilisation des différents formalismes mathématiques d'impédance, de permittivité et de modulus complexes, la SIC peut différencier entre les propriétés électriques, diélectriques et de polarisation instantanée. En outre, elle permet de distinguer entre les propriétés de conduction ionique intragranulaire et intergranulaire.

La Résonance Magnétique Nucléaire multinoyaux (RMN  $^{19}\text{F}$ ) à l'état solide, associée à des logiciels informatiques d'acquisition, de transformée de Fourier, de simulation et de traitement de données permet, d'autre part, la détermination des propriétés de diffusion de l'ion fluorure dans les matériaux fluorés et oxyfluorés.

Au cours de cette conférence, l'accent sera mis sur l'effet négatif des propriétés de diffusion de l'ion fluorure sur les propriétés de conduction ionique à longue distance. On montrera aussi la corrélation entre les propriétés de diffusion et de conduction et l'ordre à courte distance, en particulier dans des matériaux désordonnés de structure type fluorine excédentaire ou non en anions, mais aussi de structure type tysonite déficitaire en anions.

**Mots clés** : SCI, RMN  $^{19}\text{F}$ , Conduction, Diffusion, Ion fluorure, Fluorine, Tysonite