
Techniques de fabrication et de caractérisation d'échantillons

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques expérimentales qui ont permis la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la diffusion réactive Mn-Ge, en partant de l'élaboration d'échantillons par évaporation de Ge et de Mn, ainsi que par épitaxie par jets moléculaires (MBE) jusqu'aux techniques de caractérisation de la surface, de la structure et des mesures magnétiques. La qualité cristalline des couches déposées est localement contrôlée en temps réel par diffraction d'électrons rapides en mode rasant (RHEED), connue en tant qu'outil pour suivre la croissance des films minces pendant le dépôt. La microscopie électronique à transmission (TEM) et celle à force atomique (AFM) en coupe transverse et en pleine vue sont dédiées aux études structurales de couches et d'interfaces. On a utilisé également la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), la diffraction des rayons X (DRX) et la sonde atomique tomographique (APT) pour obtenir les profils de diffusion des éléments en présence et déterminer la composition des phases lors de la réaction Mn-Ge. Les courbes d'aimantation en fonction de la température et les cycles d'hystérésis présentés dans cette thèse sont obtenus par mesure SQUID.

1) Elaboration des échantillons

1.1. Préparation des substrats

Pour étudier la réactivité du manganèse avec le germanium, nous avons déposé des films minces de Mn sur des substrats de germanium, les substrats utilisés comme support étant des plaquettes de germanium et de silicium utilisées classiquement dans l'industrie de la microélectronique et plus particulièrement en technologie CMOS.

Tous les substrats ont subi un nettoyage chimique avant dépôt, ce nettoyage étant nécessaire pour supprimer la plupart des contaminants organiques présents à leur surface. Les substrats subissent avant dépôt, les nettoyages chimiques sous ultrasons suivant :

- Nettoyage de 5 min dans une solution de trichloréthylène, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée (EDI);
- Puis, nettoyage de 5 min dans une solution d'acétone, suivi d'un rinçage à l'EDI;
- Puis, nettoyage de 5 min dans une solution d'alcool, suivi d'un rinçage à l'EDI.

Cette étape est suffisante pour le nettoyage chimique des plaques de silicium oxydées « SiO₂/Si(100) » avant leur séchage et leur introduction dans la chambre de dépôt sous vide.

Ces plaques présentent un oxyde thermique élaboré en atmosphère humide avec une épaisseur d'environ 120 nm de dioxyde de silicium SiO_2 . Ce type de substrat sert alors comme support pour les dépôts des films, évitant ainsi toute interaction avec le Si en isolant les couches de la plaquette de Si(100). Pour ces mêmes raisons les substrats de type Si(111) subissent une deuxième étape de nettoyage, qui permet dans un premier lieu de retirer la couche d'oxyde natif par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique (HF), puis de former un autre oxyde par immersion dans une solution "Shiraki" [115]. Cet oxyde ainsi obtenu est de meilleure qualité (plus propre et d'épaisseur mieux contrôlée) que l'oxyde natif. Un rinçage entre 3 et 5 minutes à l'EDI est réalisé après chacune des solutions :

- 1 min dans une solution d'acide HF dilué à 10%, (90% H_2O);
- 10 min dans une solution de 50% HCl, 25% H_2O_2 et 25% H_2O .

La plaquette est ensuite séchée, avant d'être introduite dans la chambre de dépôt.

Les substrats de type Ge(111) ou Ge(001), ne subissent pas cette deuxième étape, mais plutôt un nettoyage qui permet d'enlever la couche d'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur, et qui limite les réactions entre le germanium et les autres éléments. Les substrats sont trempés dans une solution d'acide HF diluée à 20% pendant 1 à 2 min avec un rinçage rapide à l'EDI. La surface obtenue doit être hydrophobe, ce qui veut dire que les liaisons pendantes du germanium sont saturées par l'hydrogène, et protègent alors la surface de l'oxydation et de la contamination. Après un séchage à l'azote, les substrats de Ge sont introduits dans une chambre de dépôt sous vide. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé deux techniques de dépôt : dépôt sous vide par évaporation sous faisceaux électronique et dépôt sous ultra vide dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires.

1.2. Dépôt sous vide par bombardement électronique

Les échantillons élaborés par évaporation sous bombardement électronique sont préparés sous vide. Une cible, constituée d'un seul élément ou d'un alliage de plusieurs éléments est bombardée par un faisceau d'électrons. La surface de la cible (uniquement) s'échauffe jusqu'à évaporer des atomes qui se condensent par la suite sur les substrats à température ambiante dans notre cas. Les figures 2.1 (a) et 2.1 (b) présentent une photographie ainsi qu'une vue schématique du bâti d'évaporation. On y distingue trois parties : un groupe de pompage, une enceinte d'évaporation et une unité de commande.

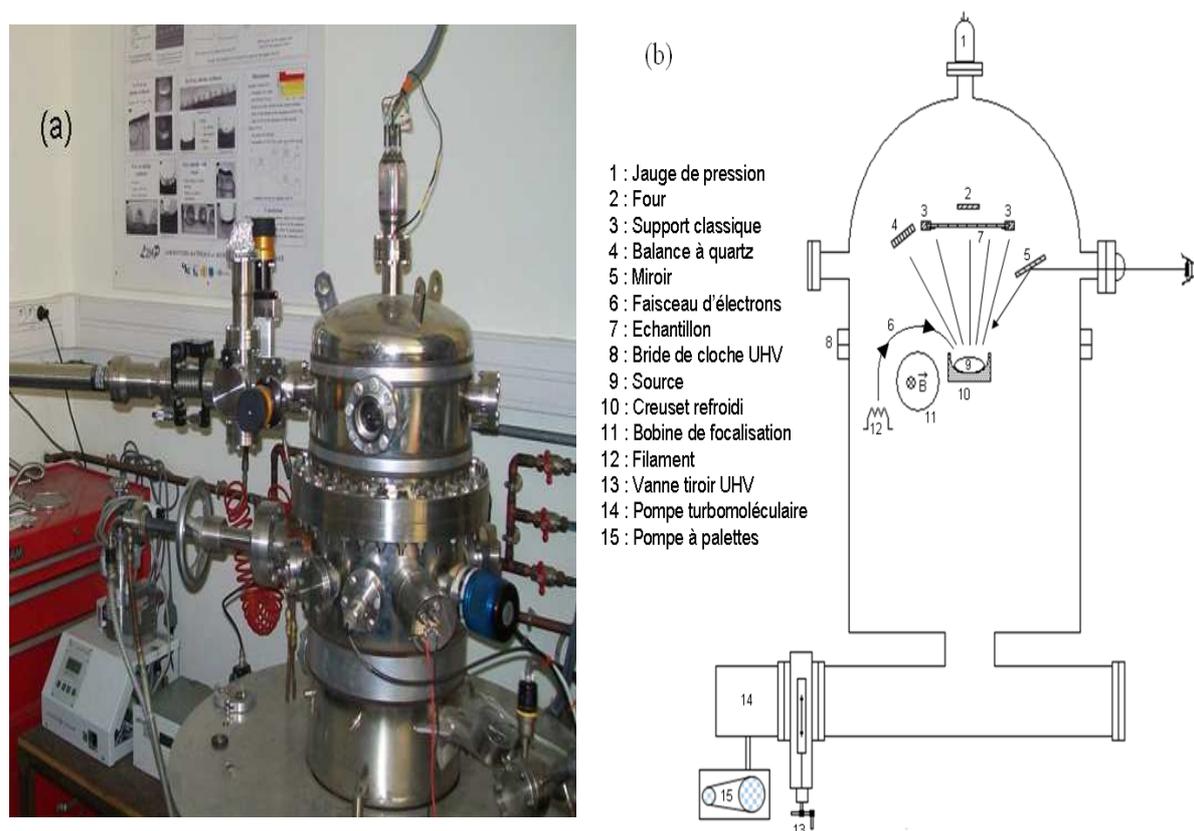


FIGURE 2.1 (a) Système de dépôt par évaporation et (b) schématisation du système.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes, pour atteindre un vide primaire (10^{-2} mbar), et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'obtenir un vide poussé (vide de base de 10^{-9} mbar).

Les sources sont préparées à partir de barreaux massifs d'un matériau de haute pureté (99,999% minimum), et après un nettoyage dans un bain d'acides sous ultrasons, ces sources sont placées dans l'un des 5 creusets en cuivre séparés par des entrefers et refroidis par circulation d'eau. Un canon à électrons constitué d'un filament de tungstène chauffé, permet l'excitation des électrons qui sont extraits puis accélérés par un champ électrique entre le canon et les creusets. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est ensuite focalisé et balaye la cible, sous l'action d'un champ magnétique créé par une bobine, assurant ainsi un bombardement électronique de la source, afin de chauffer sa surface jusqu'à évaporation. Un cache mobile protège, jusqu'au moment du dépôt, le substrat froid qui est placé dans le cône d'évaporation au dessus de la source.

L'unité de commande assure le contrôle et le réglage des conditions de dépôt, une jauge relève la pression pendant le dépôt, et une balance piézo-électrique à quartz contrôle la vitesse de dépôt, ainsi que l'épaisseur déposée.

Après l'introduction des sources et des substrats dans l'enceinte, un étuvage durant 72 heures est réalisé à une température de 150°C, ce qui permet par élimination des impuretés venant des gaz et de l'eau adsorbés sur les parois de la chambre, de créer un vide secondaire dans la chambre d'évaporation. La pression à froid dans l'enceinte atteint 10^{-9} mbar, et est stabilisée entre 10^{-6} et 10^{-7} mbar durant le dépôt. Le germanium puis le manganèse sont déposés successivement par évaporation. Une vitesse d'environ $2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ est maintenue durant les dépôts, pour avoir des couches homogènes de faible rugosité.

Nous avons utilisé une deuxième technique de déposition sous ultra vide, l'épitaxie par jets moléculaires.

1.3. Dépôt sous ultra vide dans un bâti d'épitaxie par jets moléculaires

Certains échantillons étudiés dans cette thèse ont été réalisés sous ultravide dans un bâti MBE MECA 2000 présenté sur la figure 2.2 (a), ce bâti est couplé via un module de transfert à une autre chambre également sous ultravide permettant de réaliser des dépôts CVD (CVD pour "Chemical Vapour Deposition"). Ce module de transfert est connecté à un sas d'introduction pour porte-échantillons en molybdène (« molyblocks »), permettant de supporter des échantillons ayant au maximum un diamètre de 5 cm (wafer de deux pouces). Un vide résiduel d'environ 10^{-10} mbar est assuré dans la chambre de dépôt par deux pompes ioniques ayant chacune une vitesse de pompage de 200 l/s. L'introduction des échantillons dans la chambre se fait à travers le sas où un vide de 10^{-8} mbar est assuré par une pompe turbomoléculaire, puis à travers la chambre de transfert dont la pression atteint 10^{-9} mbar grâce aux pompes ioniques. L'introduction des échantillons est relativement rapide, grâce à la qualité du vide conservé dans la chambre de dépôt. La figure 2.2 (b) montre que cette chambre est équipée d'un manipulateur permettant de déplacer l'échantillon, face aux cibles de flux atomiques pour le dépôt, face à un canon à électrons pour réaliser la spectroscopie Auger ou en position rasante par rapport au canon à électrons pour la diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED). Le manipulateur offre aussi lors du dépôt, la possibilité de translation suivant les trois directions x, y et z, et aussi la possibilité d'une rotation autour de la normale à l'échantillon, ce qui permet une homogénéisation du dépôt pendant l'évaporation. Le manipulateur permet aussi de chauffer par radiation l'échantillon, lors du dépôt ou du nettoyage thermique *in-situ*, grâce à un four allant jusqu'à une température de 1100°C.

Pour réaliser les dépôts, la chambre MBE est équipée de quatre cellules d'évaporation. Ces quatre cellules contiennent des charges de Ge, Mn, C et Au, et sont couvertes par un système de caches. Les cellules utilisées sont du type Knudsen, et sont constituées d'un creuset en nitrure de bore pyrolytique (pBN), dans lequel on place une charge solide du matériau à évaporer de grande pureté (6N : 99,9999%).

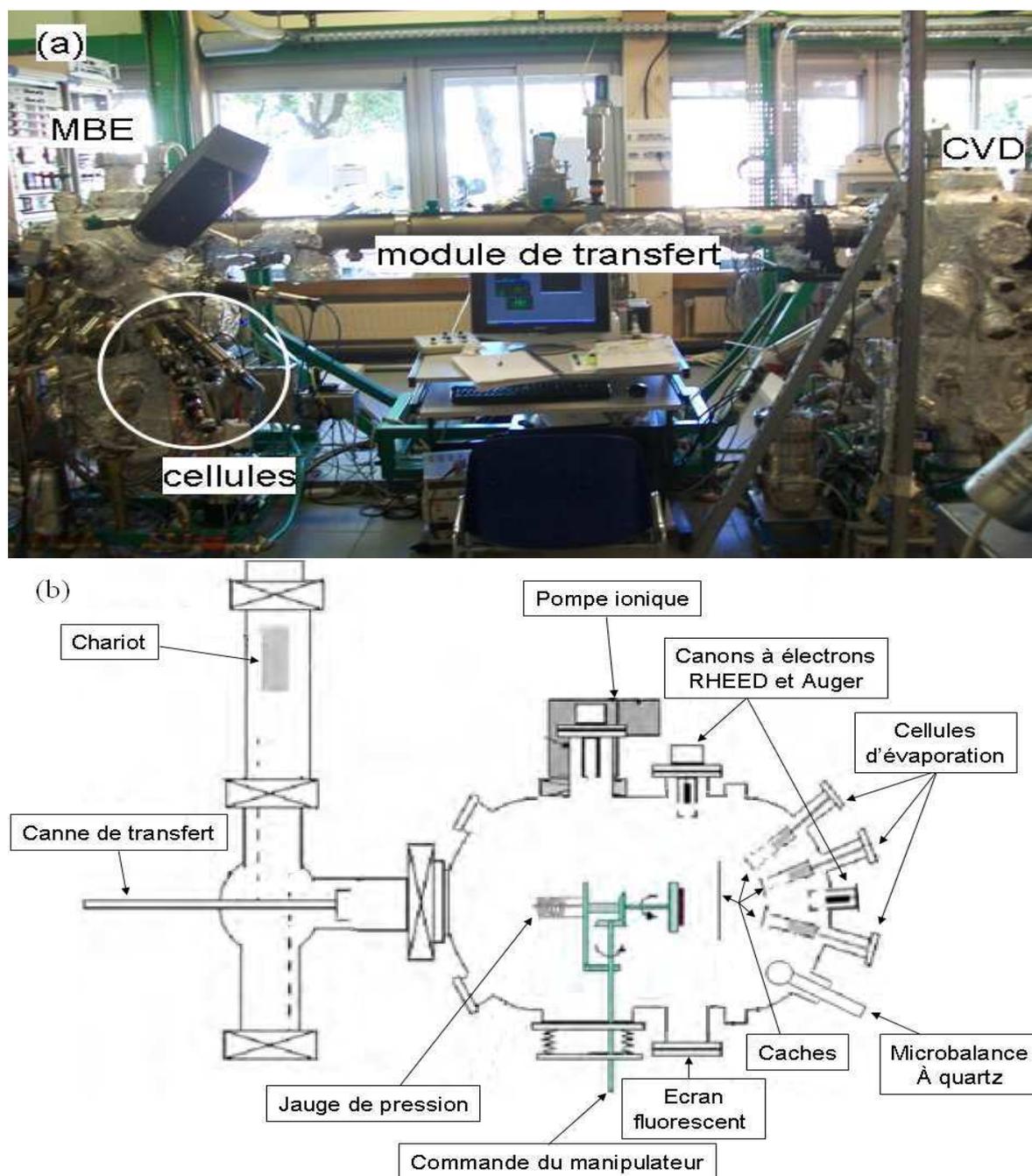


FIGURE 2.2 (a) Bâti de dépôt couplés MBE-CVD, installés dans la salle de manip et reliés par un module *Mécatrans*. (b) Schématisation de la vue de dessus de la chambre de dépôt par MBE.

Le creuset est chauffé grâce à un filament, et un thermocouple en contact avec le creuset donne la température de la charge. Cette température permet ainsi de contrôler l'évaporation des matériaux, et la fermeture des caches permet d'arrêter le flux d'évaporation. La cellule de Ge est différente des autres cellules, c'est une cellule "deux zones" avec deux filaments situés en haut et en bas du creuset pour chauffer à une température plus élevée la partie supérieure du creuset afin d'éviter la re-condensation de la vapeur du Ge.

Dans le bâti MBE, se trouvent deux techniques de caractérisation de surface et de composition, la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) et la spectroscopie des électrons Auger (AES pour "Auger Electron Spectroscopy") [116,117]. Dans la suite de ce chapitre nous allons décrire les techniques expérimentales de caractérisation qui ont servi à réaliser notre étude.

2) Caractérisation chimique

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen [118], sont utilisés dans nombreuses applications dont l'imagerie médicale, ou encore la caractérisation des cristaux par diffraction des rayons X (XRD pour "X Ray Diffraction") [119]. Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon et alors d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X et on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre les deux faisceaux. Nous avons placé la DRX dans les techniques de caractérisation chimique, technique généralement classée comme structurale, car dans notre étude, nous nous intéressons à identifier, par DRX, la nature chimique des phases formées par diffusion réactive.

2.1.1. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X incident éclaire un réseau cristallin, les photons X sont diffractés individuellement par les atomes de ce réseau. Pour avoir une diffraction la longueur d'onde du faisceau incident sondé doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires (distances entre les plans réticulaires de la même famille, définies par les indices de Miller (hkl) dans un réseau cristallin). L'intensité du faisceau diffracté par le cristal est le produit d'un facteur de forme et d'un facteur de structure :

$$I(\vec{R}) = |\Psi(\vec{R})|^2 = |F(\vec{R})|^2 \times |L(\vec{R})|^2 \quad (2.1)$$

où \vec{R} est le vecteur du réseau réciproque, L est le facteur de forme qui dépend de la forme du cristal, F est le facteur de structure qui dépend de la somme des ondes diffractées par chacun des atomes d'une maille cristalline, et ainsi de la structure de cette dernière, et Ψ est la fonction d'onde. Le facteur de forme dépend de la forme et de la taille du cristal. Ainsi pour avoir des interférences constructives à partir du faisceau diffracté, le facteur de structure doit être maximal, cette condition de diffraction illustrée dans la figure 2.3, peut être expliquée de la façon suivante : lorsque deux faisceaux de longueur d'onde λ sont réfléchis par des plans atomiques d'une même famille (hkl) de distance interréticulaire d_{hkl} , il n'y a interférences constructives et donc diffraction que si la différence de chemin parcouru par les deux faisceaux est égale à $n\lambda$, où n est un entier supérieur ou égal à 1. Cette différence de marche (différence de chemin), représentée en rouge et vert sur la figure 2.3, est égale à $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, ce qui nous conduit à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl), θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon (en radian), λ la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de diffraction.

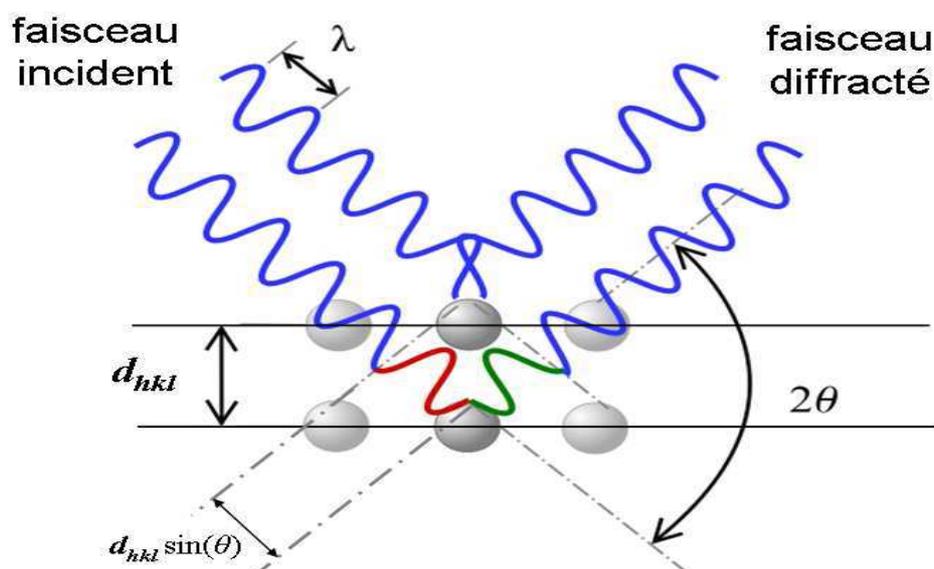


FIGURE 2.3 Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.

La loi de Bragg se traduit par une égalité appelée condition de Laue :

$$\vec{K} = \vec{R} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (2.3)$$

où \vec{k}' et \vec{k} sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux diffracté et incident, \vec{K} le vecteur de diffraction et \vec{R} le vecteur du réseau réciproque qui peut être donné par :

$$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.4)$$

où h , k et l sont les indices de Miller et \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque. Les diagrammes de diffraction X (diffractogrammes) permettent de déterminer les distances interréticulaires à partir de l'équation (2.2), mais il est difficile d'indexer les plans (hkl) sans informations supplémentaires. Dans notre étude, nous avons travaillé sur des phases dont les paramètres de maille sont connus, ce qui nous a aidé à indexer les plans (hkl) des phases sondées.

2.1.2. Méthode d'identification et géométrie

Chaque phase conduit à l'apparition d'un ou plusieurs pics de diffraction caractéristiques, ces pics de diffraction observés sont par la suite comparés aux fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) [120], afin d'identifier les phases. Les fiches PDF correspondent soit à des mesures de diffraction de poudres, soit à des diagrammes de diffraction calculés à partir de la structure cristalline des phases. Des pics de diffraction sont détectés avec des positions angulaires précises, permettant de remonter aux structures des phases cristallines se trouvant dans l'échantillon, et donc aux phases cristallines présentes.

Les diagrammes de diffraction X ont été mesurés grâce à un diffractomètre commercial « Philips X'Pert MPD » présenté dans la figure 2.4 (a). La source des rayons X utilisée est un tube constitué d'une anode de cuivre refroidi par circulation d'eau, et d'un filament de tungstène, ce filament émet des électrons qui sont accélérés vers l'anode, sous une haute tension. L'interaction entre les électrons et l'anode produit un spectre continu de rayons X et des raies caractéristiques du Cu, constituant le faisceau incident de rayons X. Ce faisceau est filtré par un film en nickel qui ne laisse passer que deux raies prépondérantes du cuivre $K_{\alpha 1}$ (1,5406 Å) et $K_{\alpha 2}$ (1,5443 Å).

La géométrie que nous avons utilisée est une géométrie Bragg-Brentano (appelée aussi θ - 2θ), elle est généralement utilisée pour analyser des poudres (des milieux cristallins orientés

aléatoirement). Pour cette géométrie, le faisceau incident des rayons X et le détecteur sont placés symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon, la mesure ne permet dans ce cas que de sonder les plans parallèles à la surface. Pour les poudres où les grains sont orientés de façon aléatoire, toutes les orientations cristallines sont détectées dans cette géométrie. Mais pour le cas des films minces polycristallins, il peut y avoir un effet de texture; les intensités des pics sont différentes de celles détectées dans le cas des poudres et certaines orientations cristallines non privilégiées (par le dépôt ou la réaction) peuvent ne pas donner une diffraction.

Le détecteur utilisé est un détecteur type « X'Ceerator » permettant de détecter les intensités diffractées sur une gamme angulaire de $\Delta\theta = 2,55^\circ$, ce qui permet de réduire le temps de mesure en conservant un rapport signal/bruit important. Il est donc adapté à l'étude de la croissance de phases *in-situ*. Lors de la mesure, à un instant donné, le signal en chaque point du détecteur correspond à un angle légèrement différent par rapport à la source de rayons X. Les données pour chaque point du détecteur sont donc traitées individuellement par le diffractomètre qui donne à la fin, une intensité en fonction de $2\theta \pm 0,01^\circ$.

Lorsque le substrat est monocristallin, on incline généralement l'échantillon ou le système de mesure pour éviter de sonder les plans parallèles à la surface, permettant alors d'éviter l'observation des pics de diffraction d'intensité très importante du substrat. A cause de la largeur angulaire de la fenêtre du détecteur X'Ceerator, à un temps donné, chaque point du détecteur sonde des plans d'orientation légèrement différente. En géométrie Bragg-Brentano, on sonde alors des plans d'angle $\pm \frac{\Delta\theta}{2}$ par rapport à la surface.

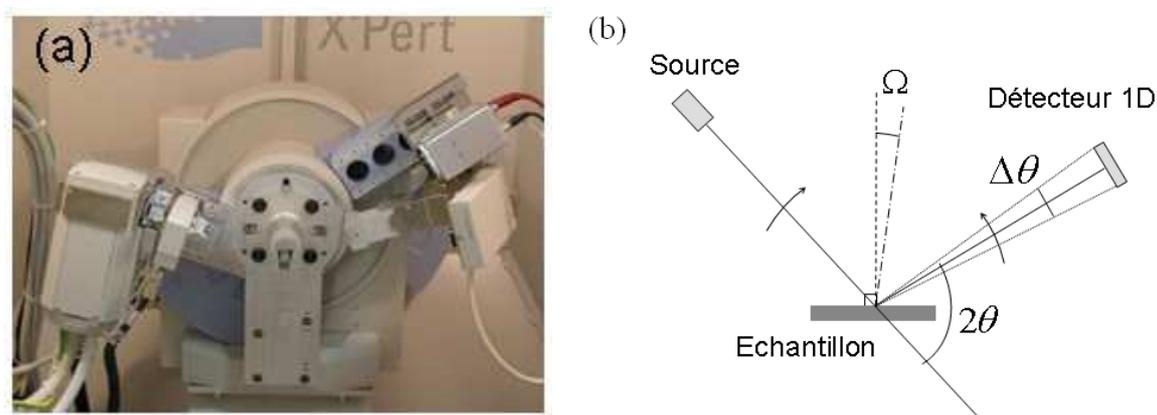


FIGURE 2.4 (a) Le système de diffraction des rayons X, (b) schéma de la géométrie utilisée.

Comme indiqué dans la figure 2.4 (b), pour éviter d'analyser les plans exactement parallèles à la surface, le système est incliné d'un angle $\Omega > \frac{\Delta\theta}{2}$. Cette géométrie est celle qui a été utilisée dans le cadre de notre étude, avec une limite de détection du diffractomètre de l'ordre de 2-3 nm.

Le diffractomètre est équipé de trois supports porte-échantillons :

- Le "spinner", permettant d'analyser des poudres ou des plaques à la température ambiante. Pendant la mesure, le spinner offre un degré de liberté qui consiste en une rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'homogénéiser la diffraction.
- Une chambre sous vide "TTK 450", qui substitue le spinner devant le faisceau et permet d'effectuer une analyse des échantillons lors des traitements en température jusqu'à 450°C.
- Une chambre sous vide "HTK 1200", où des analyses de diffraction en température peuvent être réalisées, allant jusqu'à 1200°C.

Le vide dans les deux dernières chambres est assuré par un groupe de pompage, incluant une pompe primaire et une pompe secondaire, permettant d'atteindre un vide jusqu'à 10^{-6} mbar à température ambiante. Les chambres sont aussi équipées de thermocouples en contact avec les échantillons, ce qui permet de suivre la température "exacte" de surface au cours du traitement thermique.

Le diffractomètre nous a permis aussi de réaliser des mesures de réflectivité des rayons X en incidence rasante (XRR pour "X Ray Reflectivity"). Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des couches minces déposées sur un substrat dans la gamme des épaisseurs de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. L'intensité réfléchie par l'échantillon oscille pour des angles suffisamment petits. Ces oscillations sont appelées franges de Kiessig, et elles proviennent de l'interférence entre les ondes réfléchies sur les faces limites de la couche (dioptré air-couche et couche-substrat). A partir de la position des franges, on peut remonter à l'épaisseur de la couche déposée d par la relation approchée (absorption par l'échantillon négligée) :

$$d \approx \frac{\lambda}{\Delta 2\theta} \quad (2.5)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident en m et $\Delta 2\theta$ est la différence angulaire entre deux franges consécutives en radian.

2.2. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS pour "Secondary Ion Mass Spectrometry") [121] est une technique qui permet d'étudier la composition d'un échantillon en fonction de la profondeur, dans une région proche de la surface (en général inférieure au μm), cette technique a été introduite par Herzog et Viehböck en 1949 [122].

2.2.1. Principe

Un faisceau d'ions primaires (O^- , O_2^+ , Ar^+ , Ga^+ , Xe^+ ou Cs^+) est dirigé sur la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,5-10 keV. Ces ions entrent en collision avec les atomes de l'échantillon à la surface ou proches d'elle et leur transmettent leur énergie cinétique. Une cascade de collisions en résulte, ce qui permet d'arracher des atomes ou des molécules de l'échantillon, dont une fraction très faible sera ionisée. L'échantillon est porté à un potentiel d'extraction dont le signe dépend de l'ion à analyser. Les ions secondaires (éjectés par l'échantillon) sont accélérés et ensuite analysés par un spectromètre de masse. La figure 2.5 représente un schéma de l'appareillage SIMS utilisé dans notre étude. Le faisceau balaye une certaine surface de l'échantillon. Pendant l'analyse, la pulvérisation des atomes proches de la surface creuse un cratère (par érosion), ce qui permet de mesurer la composition en fonction de la profondeur.

Une analyse permet d'avoir des données brutes sur le nombre d'ions détectés en fonction du temps d'analyse, il est donc nécessaire de calibrer ces données pour avoir une concentration d'atomes en fonction de la profondeur.

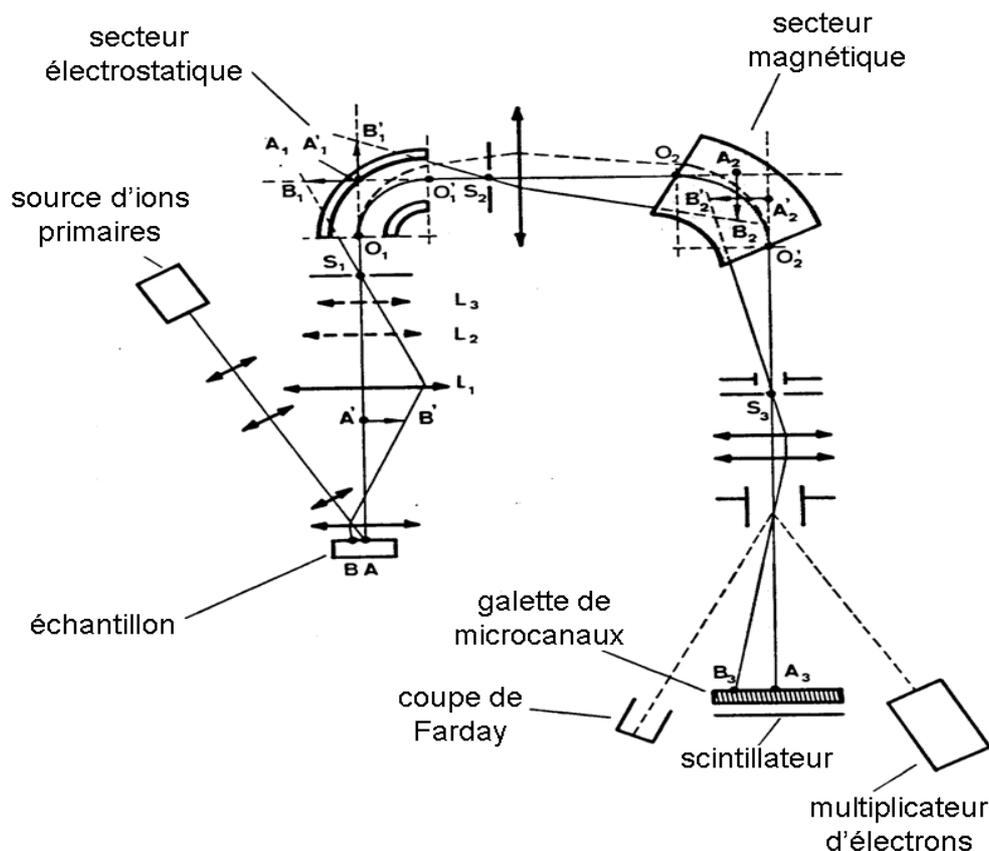


FIGURE 2.5 Schéma de l'appareillage SIMS CAMECA IMS-3f.

2.2.2. Calibration en profondeur et en concentration

Pour attribuer une profondeur à un instant d'analyse dans un film mince, il faut connaître la vitesse d'abrasion. Expérimentalement, cette vitesse est estimée comme étant constante dans une phase homogène. Dans ce cas il suffit de connaître une profondeur correspondant à un instant donné. Pour cela, on peut utiliser une interface de profondeur connue, ou mesurer la profondeur du cratère après la fin de l'analyse. S'il y a plusieurs couches successives avec des épaisseurs et vitesses d'abrasion inconnues, il faut creuser un cratère dans les mêmes conditions que celles d'analyse et arrêter l'érosion dans chaque couche (analyse par couche) afin de déterminer la profondeur du cratère *ex-situ*.

Pour la calibration en concentration, le nombre d'ions détectés dépend de la concentration présente dans l'échantillon mais aussi du rendement d'ionisation de cet ion, qui lui, dépend de la matrice qui l'entoure. Pour de faibles concentrations, le signal peut être considéré comme proportionnel à la concentration et on définit le Facteur de Sensibilité Relative (RSF) [121] tel que :

$$C = RSF \times \frac{I}{I_{ref}} \quad (2.6)$$

où C est la concentration, I est l'intensité mesurée et I_{ref} est l'intensité correspondant à un élément de référence. L'intensité de référence permet de compenser les fluctuations dans les conditions expérimentales au cours de la même analyse et entre les différentes mesures. Le RSF est caractéristique de chaque élément et de chaque matrice et dépend des conditions d'analyse, il peut être déduit en mesurant une concentration connue dans un échantillon de référence, ou aussi en mesurant un profil de concentration d'un élément dont la dose D est connue :

$$RSF = \frac{D}{\int \frac{I}{I_{ref}} dx} \quad (2.7)$$

Quelques limites sont présentées par cette technique de caractérisation, notamment les effets de matrice : le signal détecté pour un élément dépend de son rendement de pulvérisation, (nombre d'atomes pulvérisés par ion incident) et du rendement d'ionisation. Ces deux valeurs dépendent de la composition de la matrice, et une modification de la composition de la matrice peut fausser les profils de concentrations mesurés. On considère en général, que si la concentration de l'élément analysé excède 1% at., alors il participe à l'effet de matrice et le signal mesuré ne varie plus linéairement avec la concentration [121]. Un autre artefact du SIMS est le mixage collisionnel : les cascades de collisions dues aux ions primaires peuvent repousser en profondeur des atomes initialement en surface. Cet effet se caractérise par une chute de concentration suivant une loi de décroissance exponentielle. La pente de cette décroissance en échelle logarithmique est d'autant plus faible que l'énergie des ions primaires est élevée et que leur incidence s'approche de la normale.

Les profils SIMS ont été mesurés à l'aide d'un SIMS CAMECA IMS-3f en collaboration avec le professeur Lee Chow de l'Université Centrale de Floride à Orlando. Un faisceau d'ions O_2^+ a été utilisé pour les profils de Mn et Ge.

2.3. Sonde atomique tomographique (APT)

La sonde atomique tomographique (APT pour "Atom Probe Tomography") est également une technique destructive. Après avoir évaporé sous champ électrique un petit volume de matière (typiquement $100 \times 100 \times 200 \text{ nm}^3$), elle permet de reconstruire atome par atome ce volume

en trois dimensions, à l'échelle atomique. Elle est basée sur le principe de l'évaporation des atomes par effet de champ (électrique).

2.3.1. Principe

Un échantillon sous forme d'une pointe doit d'abord être préparé, typiquement, le rayon de courbure de cette pointe est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à son apex. L'échantillon est introduit dans une chambre sous ultravide et est porté à une température entre 20 et 80 K. Un champ électrique E (en $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$) à l'extrémité de la pointe de rayon de courbure R (en nm), portée à un potentiel V (en V), a la forme :

$$E = \frac{V}{k R} \quad (2.8)$$

où k est une constante sans dimension dépendante de la nature et de la géométrie de la pointe, ainsi que de la géométrie du système de détection. Elle varie entre deux et cinq. La variation en $1/R$ du champ électrique E à la surface de la pointe, permet si le rayon de courbure est suffisamment petit, d'atteindre un champ intense. La pointe est placée en face d'une électrode appelée « électrode locale » de forme cônica et ouverte au sommet (illustrée dans la figure 2.6). Un rayon de courbure R de quelques dizaines de nanomètres sur la pointe permet d'avoir un champ électrique de l'ordre de 30 à 50 $\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$ par l'application d'une tension de quelques kV entre la pointe et l'électrode. Dans ce cas, le champ électrique est suffisant pour ioniser (ions positifs) et détacher les atomes de la surface. Un détecteur bidimensionnel est généralement placé derrière l'électrode à 10-20 centimètres de la pointe, et récolte les ions arrachés et accélérés vers lui. Sur l'instrument utilisé pour nos études, une lentille électrostatique appelée « Reflectron » permet de dévier les ions pour augmenter leur distance de vol jusqu'à ~ 30 cm tout en conservant un large champ de vision ($\sim 150 \times 150 \text{ nm}^2$). Le détecteur est constitué de deux gallettes de micro-canaux (Channel Plate) qui créent un signal électrique mesurable lors de l'impact de chacun des ions. Ce signal est transporté par des lignes conductrices reliées à l'électronique de détection : le détecteur est constitué de trois réseaux de lignes parallèles, un réseau pour la direction x, un réseau perpendiculaire au premier pour la direction y, et un réseau dans une direction diagonale aux deux autres. La différence de temps de parcours du signal pour arriver à chacune des deux extrémités des différentes lignes permet d'identifier précisément la position (x,y) de l'impact de chacun des

ions sur la surface du détecteur. La nature des atomes est identifiée grâce à leur temps de vol t_v qui est relié à un rapport masse/état de charge $\left(\frac{M}{n}\right)$.

Après évaporation, l'ion est accéléré à une vitesse v et possède une énergie cinétique égale à son énergie potentielle au moment de l'évaporation :

$$neV = \frac{Mv^2}{2} \quad \text{et alors} \quad \frac{M}{n} = 2eV \left(\frac{t_v}{L}\right)^2 \quad (2.9)$$

où L est la distance entre la pointe et le détecteur et V le potentiel appliqué à la pointe lors de l'évaporation. Pour identifier correctement les espèces chimiques, l'instant d'évaporation est fixé avec précision. Pour les matériaux conducteurs, l'évaporation est provoquée en augmentant momentanément le champ électrique grâce à un pulse de tension, mais pour les « mauvais » conducteurs (semi-conducteurs, oxydes...), c'est la température que l'on augmente momentanément grâce à un pulse laser picoseconde focalisé sur la pointe. La fréquence de pulses est de l'ordre d'une centaine de kilos Hertz.

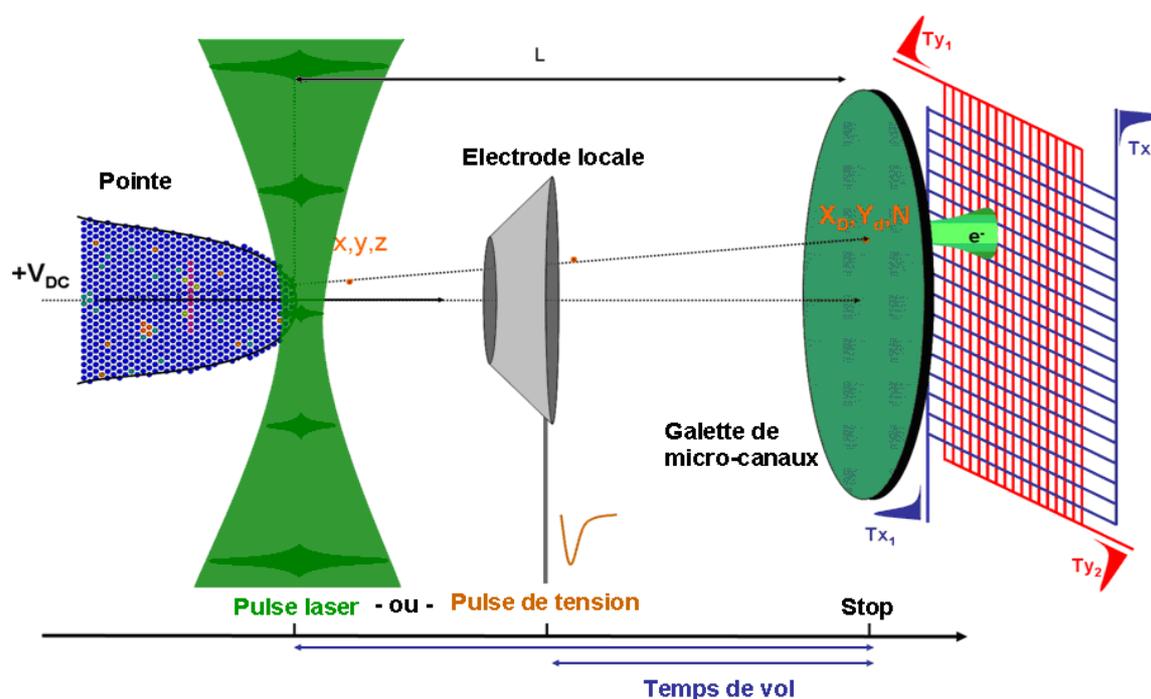


FIGURE 2.6 Principe de la sonde atomique tomographique.

Les points d'impact des ions sur le détecteur sont le résultat d'une projection stéréographique à partir de leur position sur la surface de la pointe. Les trajectoires des ions évaporés sont

approximées comme des droites passant par un point de projection proche du centre de courbure de la pointe. On définit le grandissement comme :

$$G = \frac{L}{\xi R} \quad (2.10)$$

où ξ est le facteur de compression qui est fonction de la géométrie de la pointe et de l'appareil. L'appareil utilisé est un "LEAP 3000X HR". Il est équipé d'un « réflectron » qui dévie les ions et fait converger leurs trajectoires vers le détecteur, permettant d'augmenter le temps de vol. On obtient ainsi une meilleure résolution en masse ce qui permet de dissocier clairement les éléments de masse proche. L'information obtenue lors de l'évaporation de la pointe, consiste en la masse des ions, leurs positions (x,y) sur la surface de l'échantillon avant évaporation et leur ordre d'évaporation (numéro donné dans la séquence de détection des ions à partir du premier ion détecté). La profondeur z correspondant à la position des ions détectés dans l'échantillon, est alors déterminée pendant une procédure numérique de « reconstruction », permettant de reconstruire en trois dimensions le volume de matière évaporé, en plaçant chaque ion détecté à sa position initiale dans la pointe avant évaporation. Pour ce faire, la reconstruction considère la projection inverse des ions vers la pointe, et nécessite de connaître le champ d'évaporation de l'ion, le rayon de courbure initial de la pointe et l'angle de cône de la pointe. Les paramètres de forme de la pointe peuvent être déterminés lors de l'observation de la pointe en TEM ou SEM avant évaporation, et le champ d'évaporation des atomes peut être trouvé dans des abaques. Cependant ces paramètres sont souvent ajustés lors de la reconstruction grâce à des repères dans la pointes (ex : épaisseur d'une couche, planéité d'une interface, comparaison d'un profil de composition avec des mesures SIMS...).

2.3.2. Préparation des échantillons

Avant de les analyser, les échantillons doivent être préparés sous forme de pointes. Les échantillons de matériaux semiconducteurs sont préparés par nano-usinage par faisceau d'ions focalisés (FIB pour "Focused Ion Beam"). La figure 2.7 illustre des images SEM ("Scanning Electron Microscopy"), permettant de suivre *in-situ* les étapes de préparation de l'une de nos pointes. Un morceau est découpé sous forme d'un prisme à la surface de l'échantillon grâce à un faisceau d'ions focalisés de Ga^+ (étapes 1 et 2) puis collé sur un plot de Si par dépôt de platine assisté par faisceau d'ions Ga^+ (étapes 3 et 4). L'échantillon est alors taillé grâce au faisceau d'ions Ga^+ d'une énergie de 30 keV dirigé parallèlement à l'axe

de la pointe. On utilise des masques virtuels circulaires de tailles décroissantes pour affiner le sommet de la pointe (étapes 5, 6, 7 et 8). Lors de ces étapes, du Ga peut être implanté dans l'échantillon. Pour la dernière étape, on usine donc la pointe à une énergie de 5 keV, ce qui permet d'enlever les régions implantées et amorphisées et de réduire la profondeur d'implantation. Cette méthode est décrite plus en détails par Miller *et al.* [123]. Afin d'avoir une meilleure protection de nos échantillons vis-à-vis de dégâts d'implantation des ions Ga, une couche "protectrice" de Ni d'environ 100 nm est préalablement déposée sur la surface des échantillons avant les étapes de préparation.

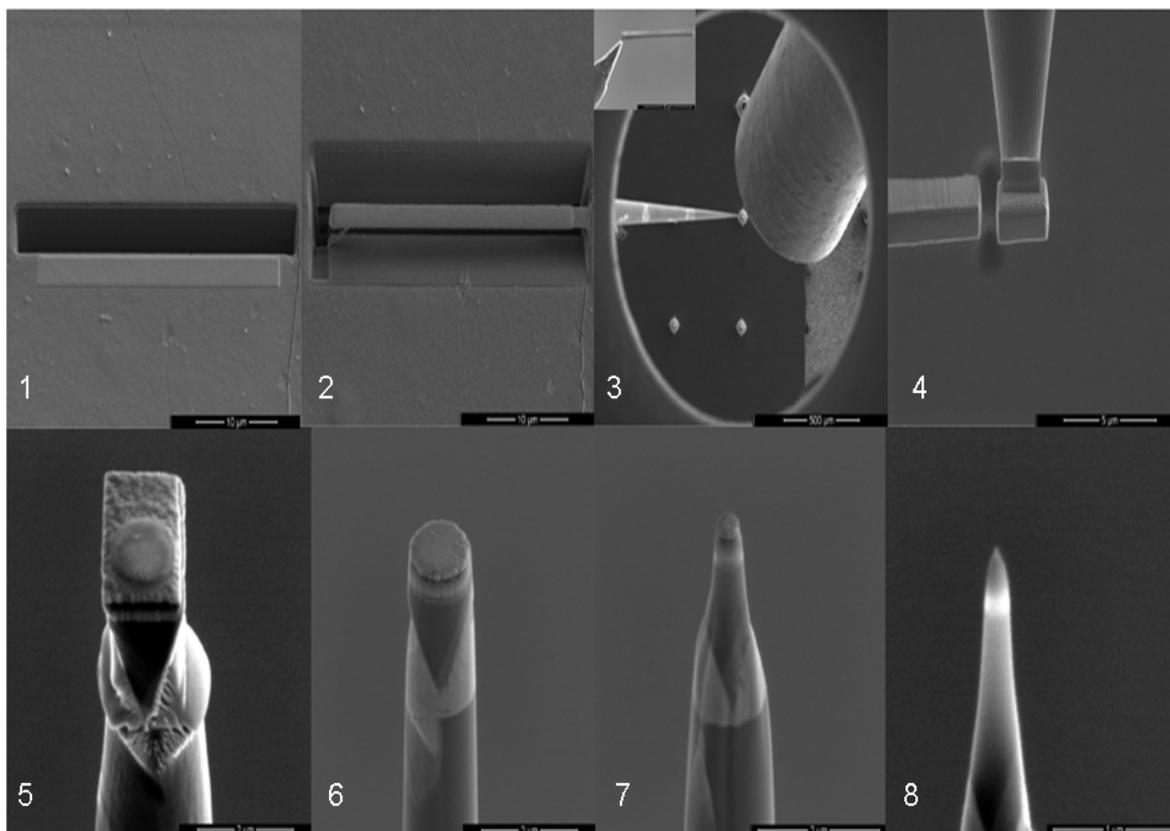


FIGURE 2.7 Images SEM des étapes de préparation d'une pointe par usinage FIB. En insert dans l'étape 3 la languette de l'échantillon sous forme de prisme est collée à un manipulateur qui permet de fixer un bout d'échantillon sur le plot en Si.

En plus des techniques de caractérisation chimique et structurale décrites précédemment, nous allons compléter, dans la suite de ce chapitre, le panel des techniques utilisées dans le cadre de ce travail de thèse, par d'autres techniques structurale et magnétique.

3) Caractérisation structurale et magnétique

Dans cette partie, nous commençons par une description des techniques structurales que nous avons utilisées en complément de la diffraction des rayons X, ensuite nous décrivons le

principe des caractérisations magnétiques qui nous ont permis d'accéder aux propriétés magnétiques des échantillons.

3.1. Diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED), pour "Reflection High Energy Electron Diffraction"), est une technique de caractérisation importante, souvent associée à la technique d'épitaxie par jets moléculaires. C'est une technique *in-situ* permettant de caractériser les échantillons sans interrompre le dépôt ou la réaction. Elle donne notamment des informations sur la structure superficielle, la qualité cristalline, la vitesse de dépôt et la morphologie de la surface de l'échantillon. Cette technique est facile à mettre en œuvre et est compatible avec les conditions d'ultravide.

3.1.1. Principe

Par analogie à la diffraction des rayons X (introduite dans le paragraphe II.2.1.), la diffraction des électrons repose sur le fait que ces derniers ont une longueur d'onde définie (correspondant à leur énergie). Le système RHEED est constitué d'un canon à électrons produisant un faisceau incident d'électrons monocinétiques de haute énergie E de 10 à 40 keV en général, (30 keV dans notre cas) orienté vers la surface de l'échantillon avec une incidence rasante (entre 1 et 3°). La longueur d'onde λ associée au faisceau électronique est de l'ordre du dixième d'Angström et le libre parcours moyen des électrons qui le composent est de plusieurs dizaines de plans atomiques. L'incidence rasante permet de sonder les premiers plans atomiques (pour un angle de 1°, la profondeur de pénétration des électrons est de l'ordre de la distance interréticulaire). Enfin, la détection s'effectue sur un écran qui fluoresce lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électrons diffracté. Un diagramme de diffraction RHEED apparaît. Il correspond à la projection sur le plan de l'écran, de l'image de l'intersection du réseau réciproque de la structure de la surface et de la sphère d'Ewald de rayon $2\pi/\lambda$, c'est à dire, à la diffraction des électrons à la surface de l'échantillon selon la loi de Bragg précédemment introduite (équation 2.2).

Pour des électrons de très haute énergie, le rayon de la sphère d'Ewald ($2\pi/\lambda$) est très grand, et la sphère d'Ewald peut être assimilable à son plan tangent. De plus, du fait de l'incidence rasante, qui ne permet de sonder qu'une épaisseur très faible de l'échantillon, le réseau réciproque est constitué de tiges, situées sur chaque nœud du réseau de surface, orientées dans la direction perpendiculaire à la surface. Le diagramme de diffraction observé sur

l'écran fluorescent présente alors des tiges perpendiculaires à la surface de l'échantillon. La distance séparant les tiges à l'écran fluorescent correspond à la distance entre une même famille de plans atomiques (d_{hkl}) perpendiculaires à la surface de l'échantillon et soumis au faisceau d'électrons incident. La figure 2.8 illustre le principe de la construction d'Ewald pour un diagramme RHEED d'un échantillon cristallin. On distingue sur l'écran deux types de zones (figure 2.8 (b)) : une zone centrale correspondant à la première intersection entre le réseau réciproque et la sphère d'Ewald (réflexion spéculaire), appelée ZOLZ (pour "Zero Order Laue Zone"), et une zone appelée HOLZ (pour "Higher Order Laue Zones") correspondant aux intersections d'ordres supérieurs.

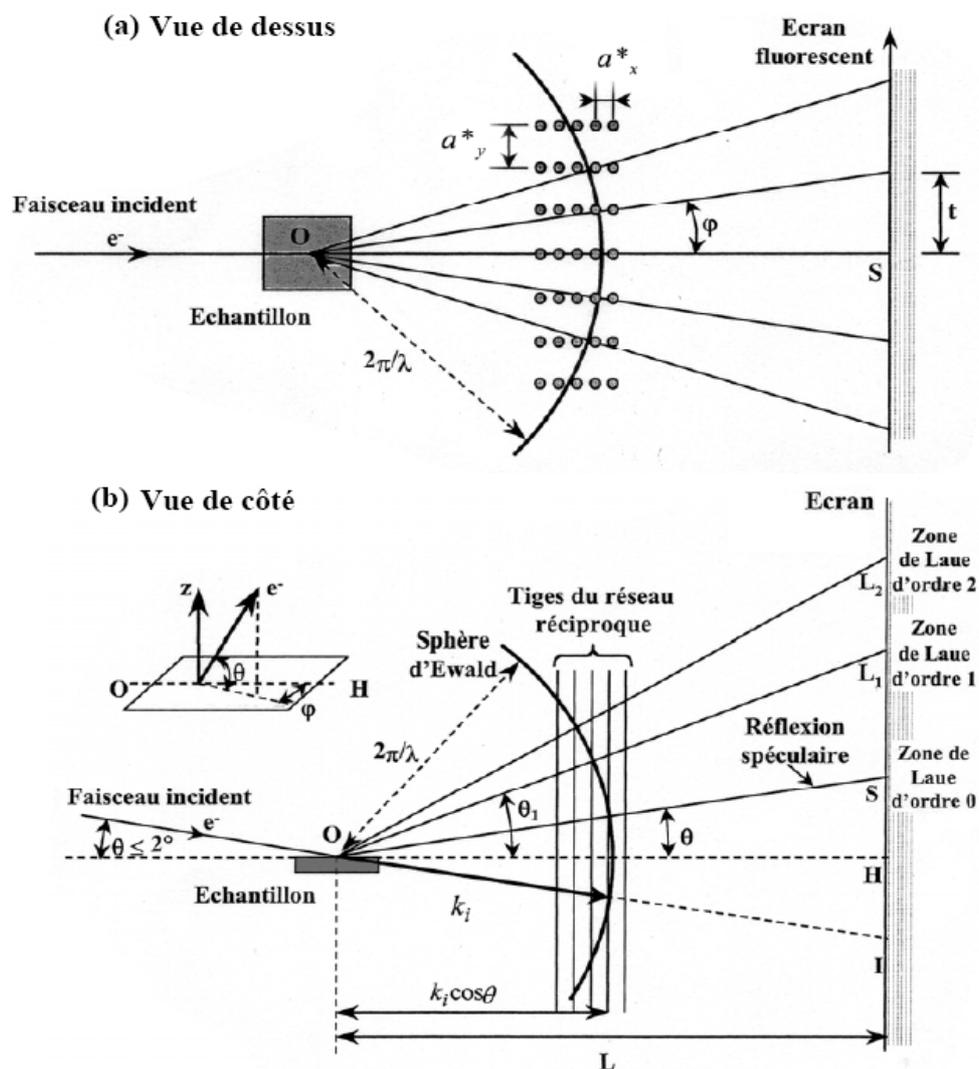


FIGURE 2.8 Reconstruction d'Ewald pour un diagramme RHEED en (a) vue de dessus et en (b) vue de côté.

3.1.2. Réorganisation de surface et estimation de la vitesse de croissance

Il n'y a que les électrons en interaction avec la surface qui subissent des chocs élastiques, ils sont à l'origine du diagramme de diffraction principal, mais la diffusion inélastique des autres électrons dans le volume du matériau, donne lieu à des tiges de diffraction secondaires. Ces tiges supplémentaires sont appelées les lignes de Kikuchi [124], dont la symétrie peut nous renseigner sur la qualité cristalline de la surface de l'échantillon.

Un diagramme RHEED nous informe également sur la morphologie du film pendant la croissance à une échelle du nanomètre, il peut ainsi nous indiquer le mode de croissance utilisé 2D (Frank-van der Merwe [125]), 3D (Volmer-Weber [126]) ou 2D-3D (Stranski-Krastanow [127]). Ces modes peuvent s'alterner suite à une relaxation élastique des contraintes due à une température de croissance trop élevée, ou à un flux insuffisant. Nous pouvons alors différencier les types de diagrammes RHEED suivant :

- RHEED 2D : dans le cas d'une surface très plane, le diagramme présente un réseau de tiges parallèles résultant de la diffraction en réflexion (figure 2.9 (b)).
- RHEED 3D : si des îlots sont présents sur la surface, le diagramme présente des tâches le long des tiges principales (figure 2.9 (a)) résultant d'une diffraction par transmission à travers les îlots de la surface. Lorsque la surface devient très rugueuse, les tiges correspondant à la structure de la surface tendent à disparaître. Dans ce cas, on observe uniquement les tâches liées à la diffraction par transmission.

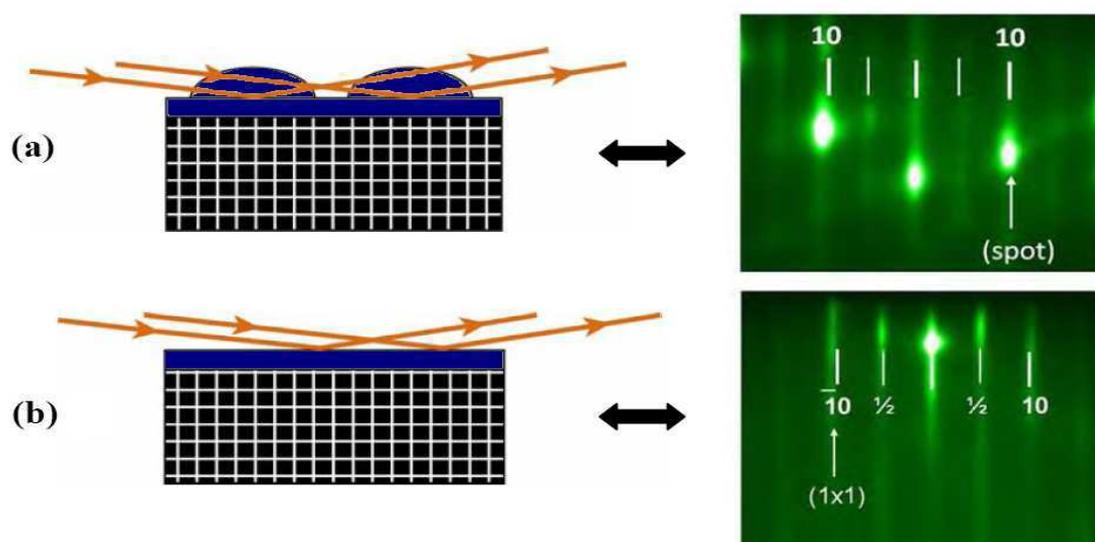


FIGURE 2.9 Observation par RHEED de deux modes de croissance (a) croissance bidimensionnelle-tridimensionnelle et (b) croissance bidimensionnelle.

Le RHEED nous a aussi permis de calibrer les vitesses de dépôt de certaines sources d'évaporation, ceci en mesurant la variation temporelle de l'intensité de la tâche spéculaire de la figure de diffraction pendant le dépôt sur un matériau monocristallin. L'intensité de la tâche spéculaire est très sensible à la rugosité de la surface. Dans le régime de croissance bidimensionnelle, la croissance d'une monocouche atomique se fait par germination puis croissance et coalescence d'îlots bidimensionnels. Lorsque la germination des îlots commence, la rugosité de surface augmente et l'intensité de la tâche spéculaire commence à diminuer jusqu'à atteindre un minimum (densité d'îlot maximum). Lorsque les îlots commencent à coalescer, la rugosité de surface diminue et l'intensité de la tâche spéculaire commence à ré-augmenter, ceci jusqu'à atteindre un maximum, lorsque tous les îlots ont coalescé pour former une couche pleine de faible rugosité. Ceci est illustré sur la figure 2.10. De ce fait, dans ce régime de croissance bien spécifique, nous pouvons observer au fur et à mesure du dépôt, une variation périodique de l'intensité de la tâche spéculaire, à vitesse de dépôt constante. En fonction de la mobilité des atomes sur la surface (domaine de température), ces oscillations peuvent être amorties en raison de l'augmentation de la rugosité globale de la surface avec le temps du dépôt (basses températures).

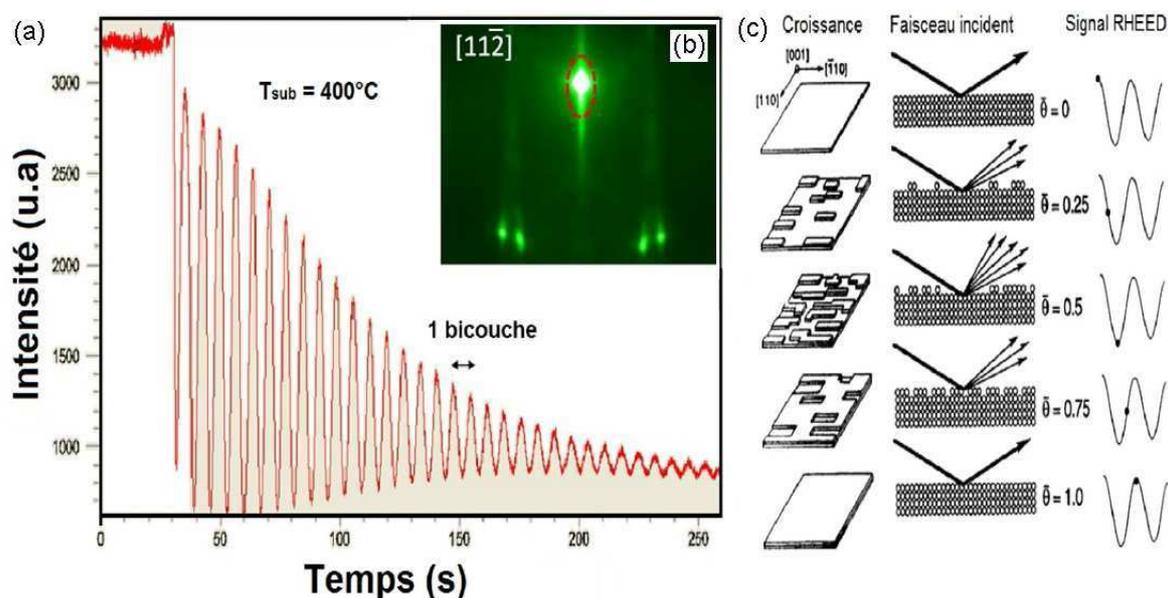


FIGURE 2.10 (a) Oscillations RHEED observées lors de la croissance de Ge sur Ge (homoépitaxie) à $T = 400^{\circ}\text{C}$, sur l'intensité d'une tâche spéculaire (b) observée suivant la direction $[11\bar{2}]$, et (c) le schéma indiquant le taux de couverture de la bicouche en formation et la variation d'intensité correspondante.

La période des oscillations correspond donc au dépôt d'une couche ayant l'épaisseur des îlots. Dans certains cas, cette épaisseur peut correspondre à une seule monocouche, mais dans notre cas, sur la surface (111) du Ge elle correspond à une bicouche atomique. En connaissant l'épaisseur de cette bicouche ($\sim 0,315$ nm), nous pouvons déterminer la vitesse de dépôt. Le RHEED nous a permis de réaliser certaines caractérisations *in-situ* lors des dépôts de couches minces, ou lors des réactions réalisées dans l'enceinte MBE. Mais pour caractériser microscopiquement nos échantillons, nous avons utilisé des techniques *ex-situ*, telle que la microscopie électronique à transmission que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

3.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM pour "Transmission Electron Microscopy") est une technique de caractérisation performante, réalisée pour la première fois en 1931 par Ernst Ruska et Max Knoll [128]. Elle permet notamment de sonder la structure locale des couches minces élaborées et d'étudier les défauts cristallins et les propriétés des interfaces. Dans ce paragraphe nous allons décrire le principe de la microscopie électronique en transmission et nous expliciterons les principaux modes d'imagerie ainsi que le mode de préparation des échantillons (lames minces) pour cette microscopie.

3.2.1. Principe

Le principe du TEM consiste à éclairer la surface d'un échantillon d'épaisseur fine, à l'aide d'un faisceau électronique d'énergie entre 100 et 300 keV. Ce faisceau est parallèle, il est orienté sur l'échantillon par un système de lentilles magnétiques et il est accéléré par une haute tension. Le microscope utilisé dans ce travail de thèse est un JEOL 3010-FX présenté dans la figure (2.11). Les électrons sont produits par un filament (cathode) en hexaborure de lanthane (LaB_6) porté à une température de 1500°C par un courant électrique. Une anode permet d'attirer les électrons du bloc source en direction de la colonne du microscope, ensuite un « wehnelt » (une électrode sous forme de grille de contrôle) possédant un potentiel plus négatif que l'anode permet de « modeler » la forme du faisceau. Ce faisceau est dirigé vers l'échantillon à l'aide d'une tension d'accélération V de 300 kV, la longueur d'onde λ associée au faisceau électronique est de 1,97 pm, donnée par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (2.11)$$

où h est la constante de Planck, m_0 est la masse au repos de l'électron, e sa charge et c est la célérité de la lumière dans le vide. La quantité de mouvement en tenant compte des corrections relativistes est égale au dénominateur dans cette équation.

La longueur d'onde est alors inférieure aux distances interatomiques, ce qui permet de résoudre cette distance par diffraction. Pour que le faisceau électronique puisse traverser l'échantillon, et ainsi observer un faisceau électronique transmis, l'échantillon doit posséder une épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres.

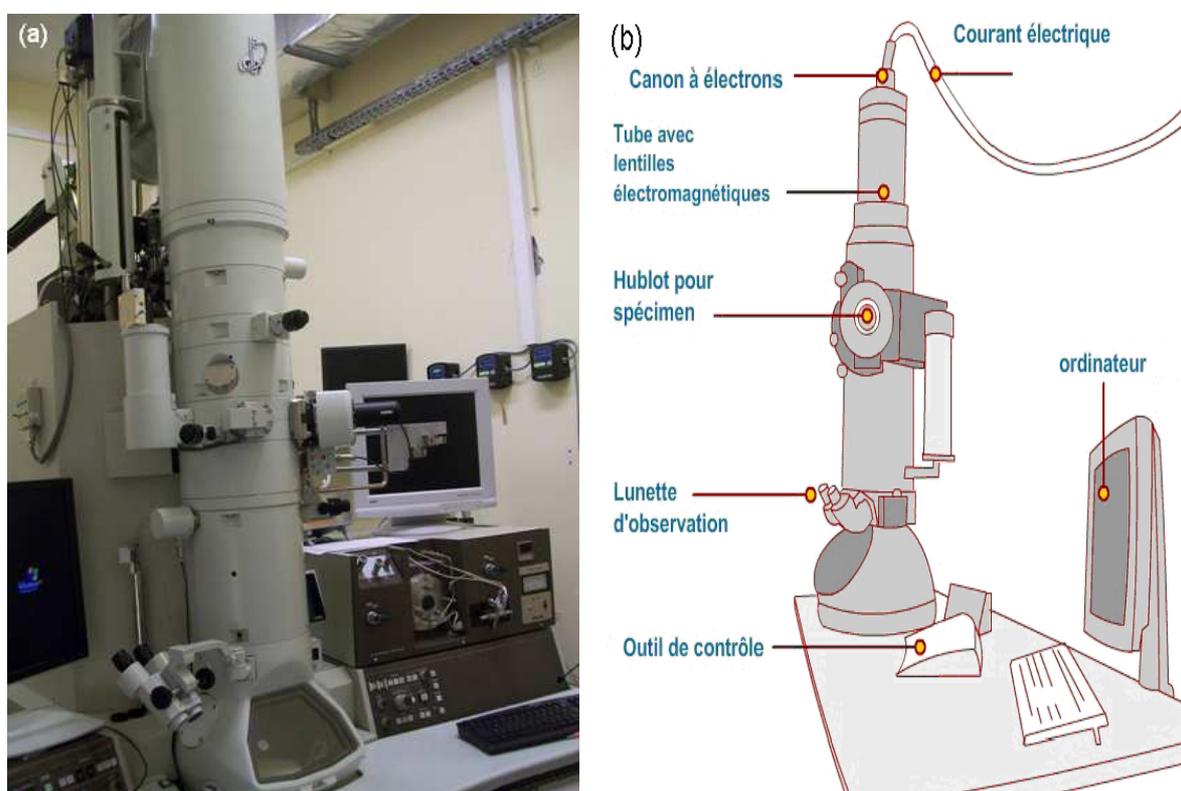


FIGURE 2.11 (a) Microscope JEOL 3010-FX et (b) schéma des principales parties extérieures du microscope.

La colonne du microscope est maintenue sous vide pour permettre à la source électronique de fonctionner, et pour minimiser la contamination de l'échantillon pendant les observations. Un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar autour du canon à électrons et de l'échantillon, est

assuré par un système de pompage ionique, alors qu'un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar règne dans le reste de la colonne.

3.2.2. Principaux modes d'imagerie du TEM

Le faisceau d'électrons passe par une série de lentilles électromagnétiques ou électrostatiques qui orientent le faisceau électronique, tel que le font les lentilles optiques pour un faisceau lumineux. Le mode de l'imagerie résultant, dû aux lentilles, peut être différencié en trois types selon leur rôle dans l'imagerie : des lentilles condenseurs, une lentille objectif, et des lentilles intermédiaires, ces lentilles sont représentées par des ellipses dans la figure 2.12.

Les lentilles condenseurs permettent de condenser le faisceau incident sur l'échantillon avant de le traverser. La lentille objectif et les lentilles intermédiaires, située après l'échantillon, permettent d'acheminer le faisceau électronique transmis, soit sur écran phosphorescent sensible aux électrons, soit sur une caméra CCD, afin d'obtenir une image contenant des informations sur la structure de l'échantillon.

La lentille objectif permet de créer une image de diffraction (réseau réciproque de l'objet cristallin) se formant dans le plan focal arrière de l'objectif. Les lentilles intermédiaires sont utilisées pour contrôler l'agrandissement et la projection du faisceau, ainsi la distance focale de ces lentilles peut être ajustée soit sur le plan focal de la lentille objectif soit sur le plan image.

Pour le premier mode (figure 2.12 (a)), on a des tâches de diffraction qui représentent le réseau réciproque de la région de l'échantillon traversée par le faisceau, si cette région est cristalline. En effet c'est une technique de diffraction en transmission, où des électrons traversant l'échantillon vont diffracter sur des plans atomiques du cristal vérifiant la loi de Bragg (équation 2.2). On observe sur l'écran certaines tâches de diffraction correspondant généralement à plusieurs zones de Laue (introduits dans II.3.1.1), parce que le rayon de la sphère d'Ewald est assez grand par rapport aux distances caractéristiques de l'espace réciproque.

Pour le deuxième mode (figure 2.12 (b)), le diaphragme sélectionne le faisceau transmis direct et élimine les faisceaux diffractés, on observe donc une image de l'échantillon où les zones qui diffractent le plus, vont apparaître plus sombres.

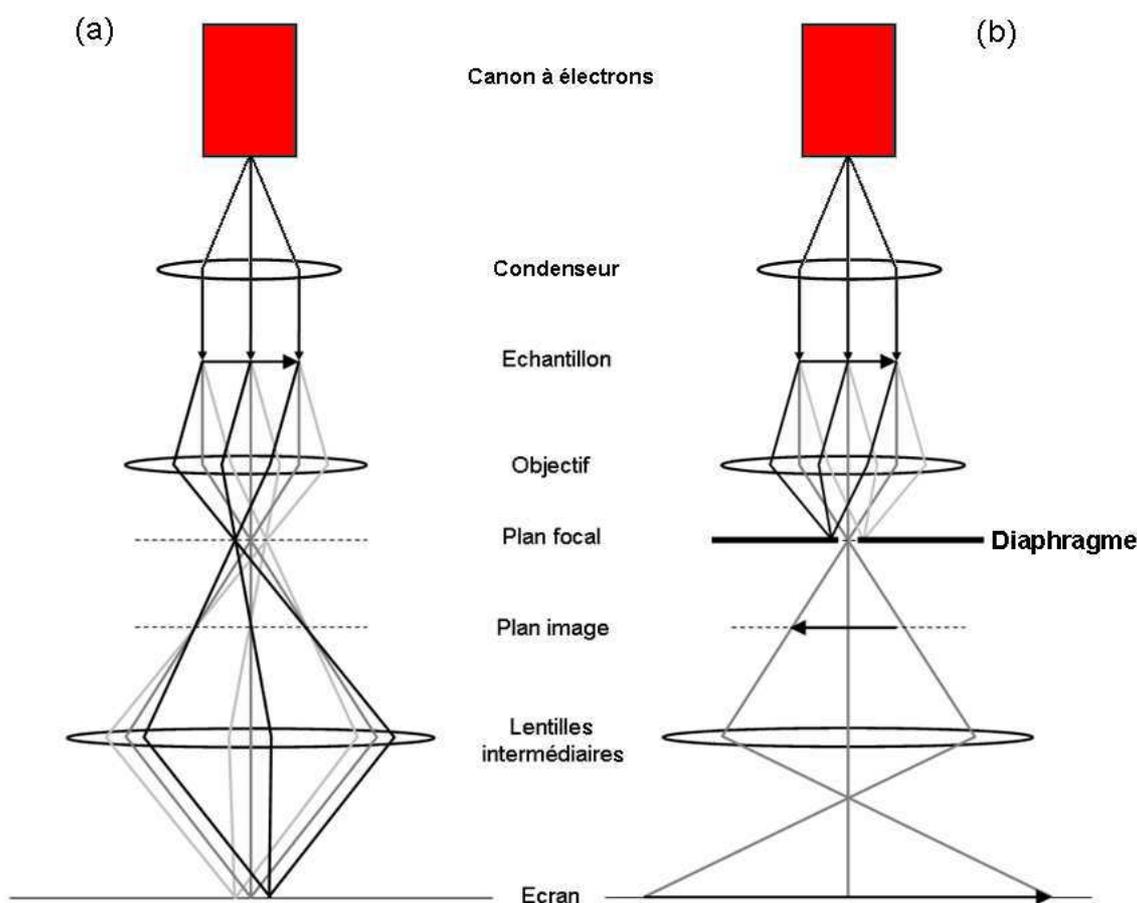


FIGURE 2.12 Principaux modes de fonctionnement du microscope électronique en transmission : (a) mode diffraction et (b) mode image (champ clair).

Si on enlève le diaphragme, on observe une image de l'échantillon construite à partir des faisceaux transmis direct et diffracté à la fois. C'est le mode imagerie sans masque, où les zones avec des éléments lourds (plus absorbants) sont sombres, et les zones avec des éléments légers sont claires. Si le diaphragme est centré sur une seule tâche de diffraction, on observe une image de l'échantillon où uniquement les zones contribuant à cette tâche sont claires, c'est le mode imagerie champ sombre.

Si le diaphragme sélectionne à la fois le faisceau transmis direct et au moins une tâche de diffraction du cristal, ces faisceaux vont interférer et vont former une image de meilleure résolution sur l'écran. C'est le mode d'imagerie haute résolution (HR-TEM pour "High Resolution Transmission Electron Microscopy"). Un cliché d'interférences est obtenu à cause du déphasage entre les faisceaux transmis directs et diffractés, ce cliché aura une haute résolution si l'échantillon est aligné de façon à ce que l'axe optique soit confondu avec un axe de haute symétrie du cristal (l'axe de zone). La résolution dans ce cas ne donne pas une

image des atomes, mais elle est suffisante pour observer des plans ou colonnes atomiques, si l'échantillon est bien préparé (suffisamment fin).

3.2.3. Préparation des échantillons pour le TEM

Les échantillons ont été préparés pour des observations en section transverse (cross-section), ce qui permet d'observer les interfaces entre les couches, leurs structures et les défauts éventuels. La procédure comporte plusieurs étapes (dont les principales sont présentées dans la figure 2.13) :

- L'échantillon est tout d'abord découpé par une scie à fil diamanté sous forme de carrés de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de taille.
- Les carrés sont ensuite collés par une colle spéciale, sous forme d'un empilement de morceaux face à face (ou tête-bêche), cet empilement est appelé « sandwich ».
- Le « sandwich » est par la suite aminci par un polissage mécanique des deux cotés à l'aide d'une polisseuse rotative et de disques abrasifs avec des grains de tailles progressivement diminuées (de 15 à 1 μm).

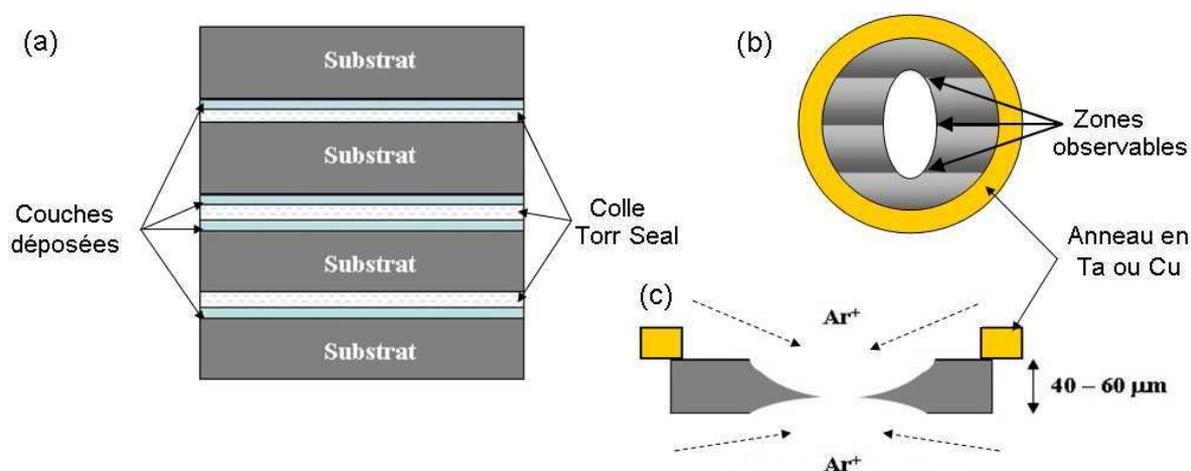


FIGURE 2.13 Préparation d'un échantillon en cross-section pour le TEM. (a) Empilement de morceaux d'échantillon (« sandwich ») amincis mécaniquement et collés à une rondelle de Cu puis amincis par bombardement ionique d'Ar, (b) vue de dessus et (c) vue en coupe transverse.

- Quand l'épaisseur du « sandwich » est réduite à environ 50 μm , il est collé sur une rondelle en cuivre ou en tantale servant de support, avant de couper les parties de l'échantillon qui dépassent les bords de la rondelle, dont la taille est adaptée au porte-échantillons du microscope.

- L'ensemble rondelle et « échantillon sandwich » prend la forme d'une lame mince, qui subit enfin un amincissement ionique sous vide dans un système de bombardement par ions d'argon (PIPS pour "Precision Ion Polishing System"), jusqu'à la création d'un trou au centre de la lame. Deux faisceaux d'ions Ar^+ assurent l'amincissement, dans notre cas, le premier est réglé pour faire un angle de 4° par rapport à la surface de l'échantillon, alors que le deuxième est réglé pour faire un angle de 9° afin d'éviter de bombarder la rondelle.

L'épaisseur de l'échantillon au bord du trou doit être inférieure à quelques centaines de nanomètres pour permettre aux électrons de traverser l'échantillon, et obtenir des observations de haute résolution.

Le TEM a permis de caractériser principalement les interfaces entre les films, une autre technique de microscopie a été utilisée pour la caractérisation de la surface ; il s'agit de la microscopie à force atomique que nous allons décrire brièvement dans le paragraphe suivant.

3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM pour "Atomic Force Microscopy") est une technique permettant la caractérisation de la topographie de la surface, inventée en 1985 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber [129]. L'AFM est une microscopie à sonde locale (ou à champ proche), dont le principe repose sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe très fine (la sonde) et la surface à caractériser. Le microscope que nous avons utilisé est un AFM commercial de marque « NT-MDT ».

3.3.1. Principe

Le principe de l'AFM, est d'utiliser une pointe placée de façon "très proche" de la surface à sonder (à une distance d de quelques Å). La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier comme l'illustre la figure 2.14 (a). Les forces d'interaction entre la pointe et la surface peuvent créer une modification de la hauteur du levier, et ainsi modifier la réflexion d'un laser depuis ce levier sur une diode à quatre cadrans. La variation de déflexion mesurée sur la diode est proportionnelle à la force existant entre la pointe et la surface.

Les principales forces qui peuvent contribuer à la déflexion du levier sont : les forces de Van der Waals, pour $10 \text{ \AA} < d < 100 \text{ \AA}$, les forces électrostatiques pour $d > 100 \text{ \AA}$, et les forces de nature quantique (ou de Pauli : liaison covalente, répulsion) pour $d < 3 \text{ \AA}$. Le potentiel de Lennard-Jones illustré dans la figure 2.14 (b), représente de façon simple le potentiel

d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare. Pour deux atomes éloignés : le rapprochement progressif, donne lieu à une force attractive entre les deux atomes. Cette force augmente au fur et à mesure que la distance d diminue. A la distance d'équilibre (l'ordre de grandeur d'une liaison atomique est d'environ 2 \AA) le potentiel est minimum, puis, si les deux atomes continuent de se rapprocher l'un de l'autre, leurs nuages électroniques se repoussent, le potentiel augmente et les deux atomes « ressentent » une force répulsive croissante. Par conséquent, il existe deux modes de travail selon que la pointe est placée à une distance plus grande ou plus petite que la distance critique à laquelle la force attractive se transforme en force répulsive.

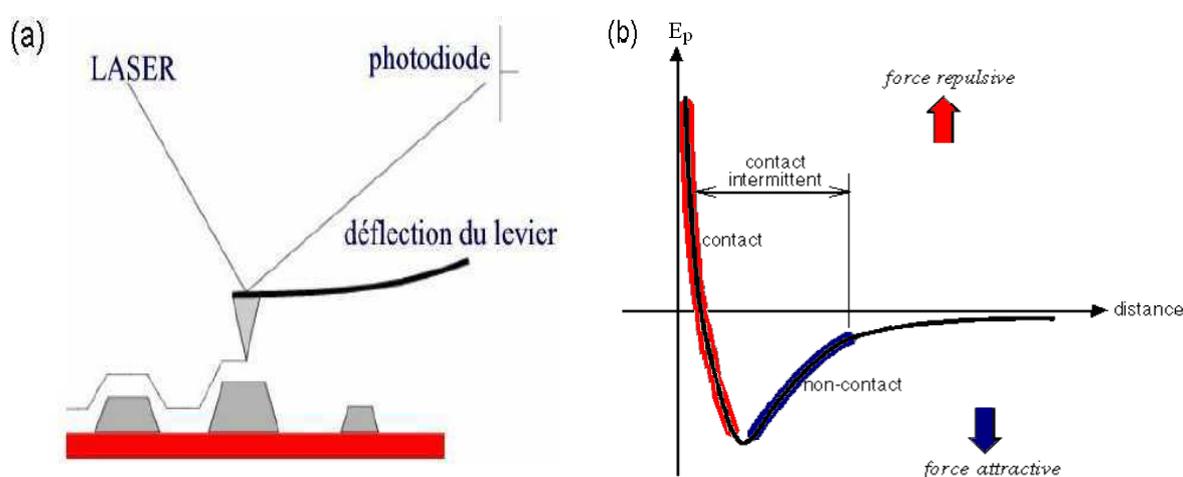


FIGURE 2.14 (a) Principe de l'AFM et (b) courbe de Lennard-Jones avec les forces répulsive et attractive entre une pointe AFM et une surface.

3.3.2. Les modes de fonctionnement de l'AFM

- Le mode contact : Dans ce mode, la pointe est dans le régime répulsif, elle est donc considérée en contact avec la surface. La surface est balayée en utilisant l'un des deux modes de travail : mode force constante ou mode hauteur constante. Dans le premier cas, grâce à une boucle d'asservissement entre la hauteur donnée à la pointe (élément piézoélectrique) et la déflexion du laser mesurée sur la diode, la force d'interaction est maintenue constante lors du déplacement latéral de la pointe sur la surface de l'échantillon. La hauteur de la pointe varie sur la surface pour maintenir une force pointe-surface constante. Les variations de hauteur (élongation de l'élément piézoélectrique en z) au cours du déplacement de la pointe sont alors enregistrées, permettant de reproduire en deux dimensions la topographie de la surface. Dans le deuxième cas, la hauteur de la pointe est maintenue constante et on mesure la déflexion du

levier, c'est-à-dire la force, au cours du balayage. Ce mode est utilisé pour caractériser des surfaces planes à l'échelle atomique. Il est pratique pour observer des phénomènes en temps réel avec une vitesse de balayage rapide.

- Le mode semi-contact : Dans ce mode, la pointe est placée en régime attractif, un élément piézoélectrique impose à la pointe une oscillation mécanique proche de sa fréquence de résonance, ayant une amplitude pouvant être mesurée grâce à la déflexion du laser sur la diode. Dans une première étape, l'amplitude est déterminée en étant loin de la surface. Lorsque la pointe est approchée de la surface, la force d'interaction pointe-surface (attractive) modifie les oscillations de la pointe (en règle générale, dans le cas d'observations à l'air, la pointe touche périodiquement la surface), et ces variations peuvent être mesurées sur la diode. Ce mode permet donc de détecter les changements de l'amplitude de vibration du levier. Dans ce mode, une boucle d'asservissement entre la hauteur de la pointe et la déflexion du laser sur la diode permet de maintenir l'amplitude constante pendant le balayage de la pointe sur la surface. Comme précédemment, les variations de hauteur de la pointe sont enregistrées pour donner une image bidimensionnelle de la surface. La résolution de ce mode est un peu moins bonne que celle du mode contact mais une résolution de l'échelle nanométrique est facilement assurée. Du fait d'une interaction moindre avec la surface, dans ce mode la pointe et la surface de l'échantillon sont mieux préservées pendant l'analyse.

Les techniques de microscopie nous ont permis de caractériser les interfaces et la surface des échantillons, mais pour accéder aux propriétés magnétiques de ces échantillons, nous avons utilisé un magnétomètre à SQUID, que nous décrirons brièvement dans le paragraphe suivant.

3.4. Magnétomètre à SQUID (SQUID)

Le magnétomètre à SQUID (SQUID pour "Superconducting QUantum Interference Device") est une technique de caractérisation utilisée pour mesurer des champs magnétiques très faibles, inventée en 1964 par Jaklevic *et al.* [130]. Cette technique est une technique de mesure d'aimantation extrêmement sensible, elle permet de mesurer des aimantations de l'ordre de 10^{-8} emu (avec $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A.m}^2$), en appliquant des champs magnétiques dans une large gamme (de 0 à 5 T), et pour des températures allant de 2 K à 300 K - 400 K selon les équipements SQUID. Nous allons rapidement présenter le principe de fonctionnement du SQUID, et expliquer la méthode d'analyse concernant les mesures d'aimantation. Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide du magnétomètre Quantum Design, modèle MPMS-5 (représenté dans la figure 2.15 (a)) en collaboration avec Aurélie Spiesser du

groupe "Hétérostructures SiGe" au CINaM à Marseille et avec Sylvain Bertaina de l'équipe "Magnétisme" de l'IM2NP à Marseille.

3.4.1. Principe

Le magnétomètre à SQUID est basé sur l'utilisation de la jonction Josephson. Deux types de SQUID sont connus le SQUID-DC (DC pour "Direct Current") utilisant deux jonctions Josephson, et le SQUID-RF (RF pour "Radio Frequency") utilisant une seule jonction Josephson ce qui rend ce type de SQUID moins cher, mais aussi moins sensible. Nous ne présentons ici que le SQUID-DC utilisé dans ce travail. Une jonction Josephson (illustrée dans la figure 2.15 (b)) correspond à une structure faite de deux supraconducteurs séparés par une fine couche isolante. Un courant I_c (courant critique) de paires de Cooper (électrons couplés), apparaît à travers cette jonction sans tension appliquée, ce qui représente l'effet Josephson [131]. Ce courant résulte de l'interférence créée par la différence de phases des fonctions d'onde des paires d'électrons, d'un côté et d'autre de la jonction :

$$I_c = I_0 \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (2.12)$$

où I_0 est le courant critique à champ magnétique nul, et φ_1 et φ_2 sont les phases données par les fonctions d'onde (ou densités de probabilité) des paires d'électrons : ψ_1 et ψ_2 respectivement avec $\psi_{1(2)} = |\psi_{1(2)}| \exp(i\varphi_{1(2)})$ où $\psi_{1(2)}$ obéissent aux équations de Schrödinger couplées et appliquées à potentiel nul : $i\hbar \frac{\partial \psi_{1(2)}}{\partial t} = \mathcal{H} \psi_{2(1)}$ où i est l'unité imaginaire, \hbar est la constante de Planck réduite et \mathcal{H} est l'opérateur hamiltonien.

Un courant I injecté dans une boucle qui contient deux jonctions Josephson (figure 2.15 (d)), sera séparé en deux courants égaux au point Y. Le flux magnétique Φ à travers une boucle supraconductrice est quantifié par l'équation suivante [132] :

$$\Phi = n \Phi_0 \quad (2.13)$$

où Φ_0 est le quantum de flux (ou aussi le fluxon) $\Phi_0 = h/2e = 2.10^{-15}$ Wb (h la constante de Planck et e la charge élémentaire), avec $1 \text{ Wb} = 1 \text{ T.m}^2$.

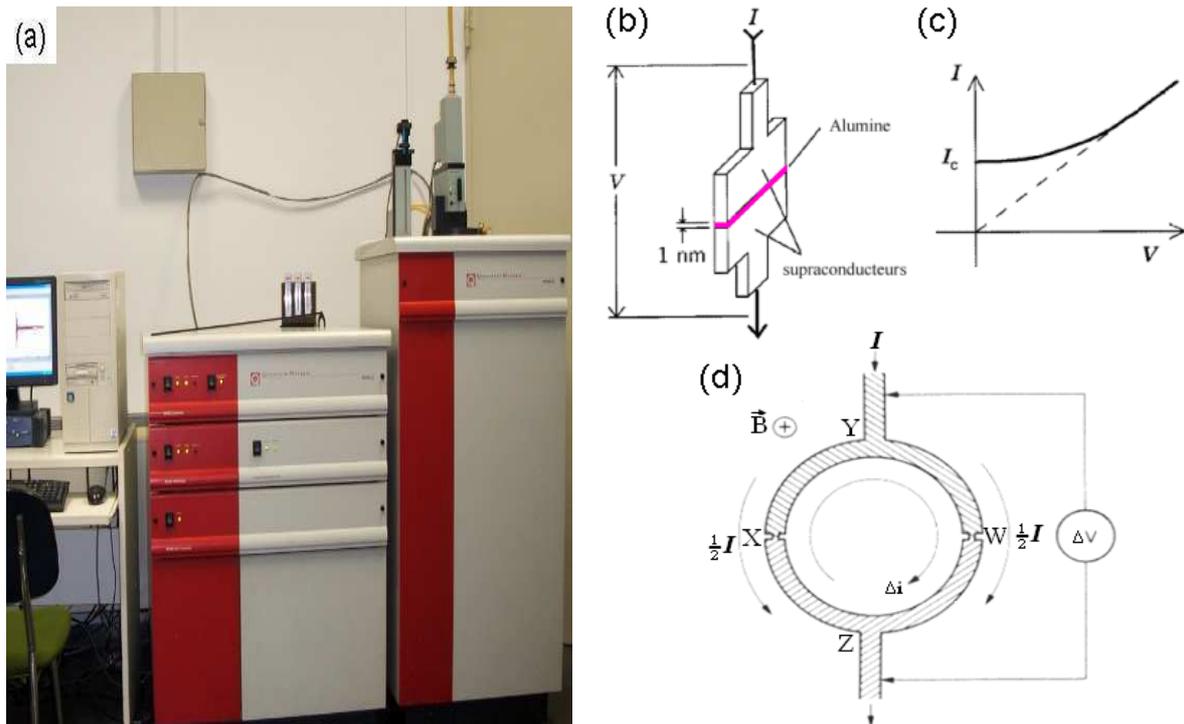


FIGURE 2.15 (a) Magnétomètre SQUID MPMS-5 basé sur l'effet Josephson illustré par : (b) une jonction Josephson avec (c) sa caractéristique $I-V$ et (d) une boucle contenant deux jonctions Josephson, soumise à un flux magnétique.

Par ailleurs, chaque modification du flux magnétique $\Delta\Phi = \alpha \Phi_0$ (α un réel non entier), à travers la boucle (en mettant un échantillon magnétique au centre de la boucle par exemple), va engendrer un flux qui ramène Φ à une valeur égale à " $n \Phi_0$ " suivant l'équation 2.13. Ce flux créé correspond alors à un courant Δi d'écrantage (" $\Delta i + \frac{1}{2} I$ " doit dépasser I_c au point W pour détecter une d.d.p comme l'indique la courbe 2.15 (c)), en se plaçant dans la partie linéaire, nous avons au point Z la loi d'Ohm $\Delta V = R \Delta i$ (R la résistance de la boucle supraconductrice), et en sachant que l'inductance de la boucle $L = \frac{\Delta\Phi}{\Delta i}$ nous avons :

$$\Delta\Phi = \frac{L}{R} \Delta V \quad (2.14)$$

Ainsi l'introduction d'un échantillon magnétique le long de l'axe de détection du SQUID engendre le rajout au champ initial de l'aimantation de l'échantillon, ce rajout est proportionnel à la modification du flux, qui lui aussi est proportionnel à la valeur crête-à-crête de la tension de sortie du SQUID selon l'équation (2.14).

3.4.2. Méthode d'analyse

Le SQUID donne une mesure macroscopique de l'aimantation, mais des signaux parasites peuvent limiter l'analyse des données ; il est alors indispensable d'éviter toute sorte de signal parasite, par exemple le support des échantillons est une paille en plastique, que nous ne pouvons couper qu'avec des ciseaux non magnétiques. L'échantillon est coupé sous forme carrée, et est centré parfaitement sur l'axe de détection du SQUID. Les substrats utilisés présentent une contribution principalement diamagnétique, alors que des particules parasites ont généralement une contribution paramagnétique.

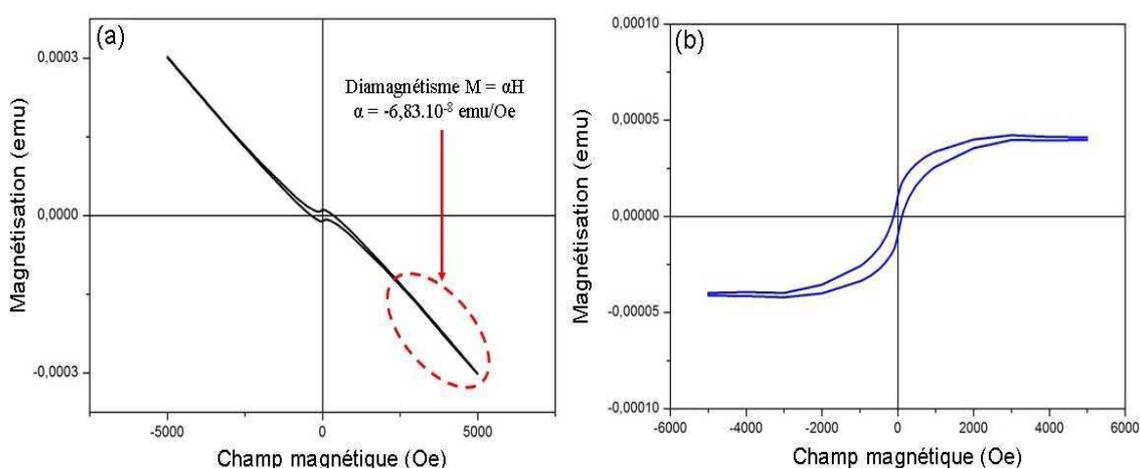


FIGURE 2.16 (a) Mesure brute de magnétisation d'une couche magnétique sur substrat de Ge et (b) magnétisation de la couche magnétique en soustrayant la partie diamagnétique du substrat.

La figure 2.16 montre un exemple de la méthode utilisée pour enlever la contribution diamagnétique à la magnétisation M (en $\text{emu} = 10^{-3} \text{ A.m}^2$). La pente négative à haut champ H (en $\text{Oe} \propto 10^{-4} \text{ T}$) dans la courbe $M(H)$ dépend linéairement du champ magnétique et est indépendante de la température. Cette pente négative est caractéristique du diamagnétisme (tendance à s'opposer au champ magnétique appliqué). La contribution diamagnétique vient principalement du substrat utilisé (Ge ou Si), mais également des pailles et de la colle utilisées lors la fixation de l'échantillon. Ainsi la contribution nette de la couche ferromagnétique (figure 2.16 (b)), est calculée en soustrayant la partie diamagnétique ($M = \alpha H$) aux données brutes.