

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 Généralités sur les semiconducteurs magnétiques : cas du Ge-Mn.....	5
I. Introduction : l'électronique de spin	5
I.1. Les fondements de l'électronique de spin	5
I.2. Vers des applications de l'électronique de spin	8
II. Les semiconducteurs magnétiques	13
II.1. Semiconducteurs magnétiques dilués.....	13
II.2. Semiconducteurs magnétiques hétérogènes	16
III. Etat de l'art sur les semiconducteurs magnétiques Ge-Mn	16
III.1. Semiconducteurs magnétiques du groupe IV	16
III.2. Propriétés des alliages Ge-Mn.....	17
III.3. Nanostructuration dans les couches minces Ge-Mn	21
III.4. Influence des conditions d'élaboration sur la nanostructure	24
III.5. Corrélacion entre structure et propriétés magnétiques.....	30
IV. Conclusion et objectif de l'étude.....	33
CHAPITRE 2 Sonde atomique tomographique et traitement de données	35
I. Principe physique de la sonde atomique tomographique	35
I.1. Evaporation par effet de champ	35
I.2. Spectrométrie de masse à temps de vol.....	36
I.3. Reconstruction tridimensionnelle.....	39
I.4. Effets de grandissement locaux	41
I.5. Préparation des échantillons	44
II. Méthode de traitement de données : Informations morphologiques	46
II.1. Identification des nanocolonnes	47
II.2. Distribution de tailles et de rayons des nanocolonnes.....	50
II.3. Hauteur des nanocolonnes.....	53
II.4. Densité volumique et surfacique de nanocolonnes	55
III. Méthode de traitement de données : Mesure des compositions globales.....	57
III.1. Composition globale de la couche mince.....	58
III.2. Composition de la matrice.....	58
III.3. Composition moyenne des nanocolonnes	59
IV. Méthode de traitement de données : Mesure des compositions locales.....	64
IV.1. Description des différents profils de concentration : cas général.....	65
IV.2. Description des différents profils : cas des nanocolonnes réelles	71
IV.3. Composition locale corrigée.....	73
V. Conclusion.....	74
CHAPITRE 3 Caractérisation structurale et chimique de couches minces Ge-Mn	77
I. Elaboration de couches minces par épitaxie par jets moléculaires	77
I.1. Principe de la croissance par épitaxie par jets moléculaires	78
I.2. Conditions expérimentales d'élaboration.....	79
II. Etude structurale et chimique de nanocolonnes auto-organisées	80
II.1. Distributions en taille et morphologies des nanocolonnes	80

II.2. Compositions chimiques	84
II.3. Corrélation aux propriétés magnétiques.....	88
II.4. Conclusion.....	91
III. Influence de traitements thermiques sur l'évolution structurale et chimique des nanocolonnes auto-organisées	92
III.1. Description de l'échantillon à l'état initial	93
III.2. Evolution morphologique des nanocolonnes avec le traitement thermique.....	94
III.3. Evolution de la composition chimique avec le traitement thermique	103
III.4. Conclusion.....	110
IV. Influence du co-dopage de Sn sur la croissance de couches de Ge-Mn.....	112
IV.1. Etat de l'art	112
IV.2. Structure et composition de la couche mince Ge-Mn co-dopée Sn	116
IV.3. Etude des compositions chimiques	121
IV.4. Influence de l'étain sur les propriétés magnétiques	125
IV.5. Conclusion.....	127
V. Conclusion du chapitre.....	128
CHAPITRE 4 Simulations Monte-Carlo cinétique de la formation et de la croissance des nanocolonnes	131
I. Généralités sur la croissance cristalline de films minces	131
I.1. Modes de croissance et thermodynamique.....	132
I.2. Processus élémentaires de croissance épitaxiale	133
I.3. Théorie atomistique de la germination et croissance d'un film	136
II. Modèle de simulation de la croissance épitaxiale	141
II.1. Processus de déposition.....	143
II.2. Processus de diffusion des atomes de surface	143
II.3. Paramètres du système modélisé.....	146
III. Généralités sur la méthode Monte Carlo.....	147
III.1. Algorithme Monte Carlo Metropolis.....	147
III.2. Algorithme à temps de résidence	148
IV. Influence des conditions d'élaboration sur la taille et la morphologie des nanocolonnes	150
IV.1. Influence de la température de croissance.....	150
IV.2. Influence de la composition du film.....	154
V. Etude des premiers stades de la croissance d'un alliage binaire	158
V.1. Description des différents régimes de croissance d'une sub-monocouche	159
V.2. Influence de la composition	166
VI. Morphologie des nanocolonnes.....	172
VII. Conclusion.....	174
CONCLUSION.....	175
BIBLIOGRAPHIE	179

INTRODUCTION

La microélectronique tient une place omniprésente dans notre quotidien. Elle repose essentiellement sur l'intégration d'un très grand nombre de transistors (des milliards) qui permettent le traitement et le transport des informations sous forme de signaux électriques. Les circuits intégrés reposent sur les propriétés des semi-conducteurs, essentiellement du silicium, qui permettent de contrôler, d'amplifier, de manipuler les courants de charges électriques essentiels aux opérations logiques en électronique digitale. Depuis près de 50 ans, la course à la miniaturisation et celle pour de plus grandes vitesses de traitement des processeurs, nécessitent le développement de composants de taille de plus en plus réduite et de performances considérablement accrues (fréquence d'horloge multipliée par plus de 100 en 30 ans). Cette miniaturisation respecte la fameuse loi de Moore, qui depuis 1965 énonce que la taille des transistors est divisée par deux tous les 18 mois. Néanmoins, cette croissance exponentielle de la densité d'intégration des transistors devrait ralentir et se trouver bloquée par des limites physiques associées aux propriétés des matériaux. Pour poursuivre la miniaturisation, il est apparu alors nécessaire d'explorer et de développer de nouvelles technologies.

C'est dans ce contexte qu'est apparue au début des années 1990, l'électronique de spin. Cette nouvelle discipline s'appuie à la fois sur les propriétés électriques des matériaux et sur leurs propriétés magnétiques. Le principe de base repose sur l'utilisation simultanée de la charge et du spin de l'électron pour véhiculer et traiter l'information. L'utilisation du spin de l'électron jusque-là ignoré offre un degré de liberté supplémentaire pour la conception de nouveaux composants électroniques. Les premiers dispositifs basés sur cette technologie ont été commercialisés à la fin des années 1990. Ils utilisent principalement les effets de magnétorésistance géante (MRG) et de magnétorésistance tunnel (MRT). C'est ainsi que de nouvelles têtes de lecture de disques durs et de mémoires magnétiques ont été développées. Aujourd'hui, l'évolution de l'électronique de spin requiert la mise au point de composants présentant de nouvelles fonctionnalités compatibles avec les technologies actuelles à base de silicium et de germanium. Le développement de matériaux possédant à la fois des propriétés semi-conductrices et magnétiques devrait rendre compatible l'intégration de composants de spintronique à la technologie silicium. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche sont

menés pour concevoir des semi-conducteurs magnétiques, présentant un comportement ferromagnétique à température ambiante, ce qui suppose une température de Curie assez haute. De tels matériaux reposent sur l'insertion d'atomes magnétiques (Co, Fe, Mn...) dans un semi-conducteur hôte (Ge, ZnO, GaAs...). La faible limite de solubilité des éléments magnétiques dans la matrice semi-conductrice conduit généralement à la précipitation d'une nouvelle phase riche en éléments métalliques. D'abord considérées comme indésirables, ces inhomogénéités chimiques sont aujourd'hui au cœur de nombreuses études. En effet ces inhomogénéités influencent fortement les propriétés magnétiques et de magnéto-transport des matériaux et offrent de nouvelles applications potentielles dans les dispositifs utilisant l'électronique de spin.

Parmi les matériaux possibles, le système Ge-Mn est apparu comme un candidat prometteur, le germanium étant de même structure cristallographique que le silicium. Il a été observé dans ce système que selon les paramètres de croissance (température, concentration de Mn), les échantillons élaborés sous forme de couches minces présentent des nanostructures différentes. La nanostructure la plus prometteuse a été découverte en 2006 par Jamet *et al.* Il s'agit de nanocolonnes riches en Mn dispersées dans une matrice de Ge qui peuvent présenter selon les conditions de croissance des propriétés ferromagnétiques à température ambiante. Bien que les propriétés structurales et chimiques de cette structure aient été étudiées de manière approfondie par microscopie électronique en transmission, la nature exacte de la phase formée demeure incertaine et les mécanismes de formation des nanocolonnes ainsi que leur influence sur les propriétés magnétiques restent aujourd'hui mal connus. Cette problématique demeure une question ouverte et centrale pour la communauté.

L'objectif de cette thèse est de caractériser finement ces nanocolonnes et de mieux appréhender leurs mécanismes de formation, ainsi que leur influence sur les propriétés magnétiques. Pour cela nous avons utilisé deux approches complémentaires. D'une part nous avons caractérisé la nanostructure par sonde atomique tomographique et microscopie électronique en transmission. D'autre part nous avons modélisé la cinétique de croissance et de démixtion des films minces par simulation Monte Carlo cinétique sur réseau rigide.

Dans le premier chapitre, nous introduisons les principes généraux de l'électronique de spin et l'intérêt des semiconducteurs magnétiques. Nous présentons ensuite une bibliographie des travaux menés sur les semiconducteurs magnétiques Ge-Mn.

Dans le second chapitre, nous détaillons la technique de caractérisation que nous avons principalement utilisée pour notre étude : la sonde atomique tomographique. Nous décrivons le principe de la sonde atomique, la préparation des échantillons et les artefacts inhérents à ce type de microscopie. Puis nous explicitons, sur un échantillon de référence, les méthodes de traitement de données développées et utilisées pour extraire les informations morphologiques et chimiques des volumes analysés.

Le troisième chapitre présente l'étude expérimentale menée sur les couches minces Ge-Mn. Nous décrivons tout d'abord la méthode d'élaboration des films minces par épitaxie par jets moléculaires employée par A. Barski et M. Jamet (INAC/SP2M-CEA, Grenoble). Les couches minces Ge-Mn étudiées présentent des nanocolonnes auto-organisées riches en Mn dispersées dans une matrice de Ge. La sonde atomique tomographique est la seule technique d'imagerie analytique capable de cartographier ces nanostructures en 3D et à l'échelle ultime, celle de l'atome. De nouvelles informations sur la composition chimique et la morphologie des nanocolonnes pourront ainsi être tirées des reconstructions 3D. L'espoir ici est d'accéder à une interprétation plus fouillée des propriétés magnétiques ainsi qu'à une meilleure compréhension des mécanismes de formation et de croissance des nanocolonnes dans le film au cours du dépôt. L'évolution structurale et chimique des nanocolonnes lors d'un recuit à diverses températures a par ailleurs été étudiée. Pour conclure ce chapitre, l'influence d'un codopage à l'étain (Sn) sur la nanostructuration du Ge-Mn sera exposée.

Le dernier chapitre rappelle quelques généralités sur la croissance cristalline de films minces. La croissance épitaxiale d'une couche mince constituée d'un alliage modèle $A_{1-x}B_x$ déposé sur un substrat pur en A est étudiée de manière générique en utilisant la méthode de Monte Carlo cinétique sur réseau rigide. Il ne s'agit pas ici de simuler précisément le système Ge-Mn mais d'étudier la cinétique de séparation de phase se produisant au cours du dépôt du film mince. Nous étudions notamment l'influence des conditions d'élaboration et des premiers stades de croissance sur la formation des nanocolonnes. Nous comparons ainsi les

INTRODUCTION

résultats de la modélisation à ceux obtenus expérimentalement afin de comprendre plus finement les mécanismes de croissance.

CHAPITRE 1 Généralités sur les semiconducteurs magnétiques : cas du Ge-Mn.

I. Introduction : l'électronique de spin

L'électronique de spin est une nouvelle branche de l'électronique, qui connaît un véritable essor depuis la découverte de la magnétorésistance géante il y a une vingtaine d'années. Alors que l'électronique classique est basée sur l'utilisation de la charge de l'électron, l'électronique de spin propose d'utiliser simultanément la charge et le moment magnétique de "spin" de l'électron. Cette évolution a déjà permis la conception de nouveaux composants et offre de multiples possibilités pour le développement des technologies futures [Ohno 1998 - Wolf 2001] comme le transistor à spin, la LED à spin ...

I.1. Les fondements de l'électronique de spin

L'électronique de spin repose sur l'utilisation conjointe de la charge et du spin de l'électron. En effet, celui-ci influe sur la diffusion des électrons dans les matériaux ferromagnétiques. Ce phénomène de diffusion dépendante du spin, d'abord suggéré par Mott en 1936 [Mott 1936], a été ensuite observée expérimentalement et décrite théoriquement [Fert 1976].

Un métal de transition ferromagnétique (Fe, Co, Ni) se caractérise par la présence de moments magnétiques spontanés du fait de l'interaction d'échange. Cette interaction induit un décalage des bandes d'énergie 3d associées aux électrons de spin \uparrow (up) et aux électrons de spin \downarrow (down) comme le montre la figure 1.1.a. Ces bandes d'énergie sont peuplées jusqu'au niveau de Fermi. Le décalage des bandes 3d induit une différence de population d'électrons up et down qui mène à une polarisation en spin du courant. Par convention le spin \uparrow représente les électrons majoritaires et le spin \downarrow les minoritaires. En considérant que les deux populations de spin, n'interagissent pas et que les événements de diffusion n'affectent pas la direction du spin. Mott introduisit le modèle de conduction à deux courants [Mott 1936]. Dans ce modèle on peut considérer que les électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow appartenant à la bande 4s participent

majoritairement au courant de conduction suivant deux canaux de conduction indépendants. Les électrons de caractère 3d ont quant à eux une contribution mineure à la conduction électrique du fait de leur plus grande localisation autour des atomes. La conduction électrique dans les métaux ferromagnétiques va donc dépendre de l'orientation du spin des électrons par rapport à l'aimantation. En effet, la probabilité de diffusion des électrons 4s de spin \uparrow vers la bande $3d\uparrow$ est plus faible que la probabilité de diffusion des électrons 4s de spin \downarrow vers la bande $3d\downarrow$ puisque la bande $3d\uparrow$ offre moins d'états libres au niveau de Fermi. Les électrons de spin \downarrow seront donc plus diffusés vers la bande $3d\downarrow$, ce qui induit une résistivité plus élevée du canal d'électrons de spin \downarrow (figure 1.1.b.). Ce mécanisme de conduction, qui est appelé diffusion dépendante du spin, est l'un des principes fondamentaux sur lequel s'appuie l'électronique de spin. Il est notamment à l'origine des effets de magnétorésistance géante et de magnétorésistance tunnel.

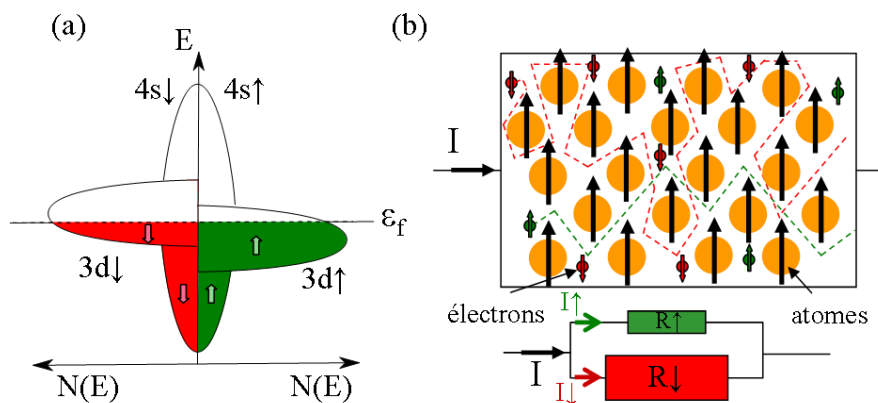


Figure 1.1 : (a) Représentation de la densité d'état $N(E)$ de la bande 3d pour les deux directions de spin d'un métal de transition ferromagnétique (Fe, Co, Ni). (b) Représentation et schéma équivalent de la conduction dans un matériau ferromagnétique par deux canaux de spin indépendants : la résistivité du canal des électrons de spin \downarrow est plus élevée que la résistance du canal des électrons de spin \uparrow .

- **La magnétorésistance géante**

La magnétorésistance géante (MRG), se traduit par une diminution importante de la résistivité électrique d'un matériau lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. Cet effet a été découvert en 1988 à l'Université d'Orsay dans des multicouches constituées d'un empilement alterné de Fe et de Cr [Baibich 1988]. Dans ces multicouches, il existe un couplage antiferromagnétique entre les couches magnétiques de Fe séparées par une couche non magnétique de Cr. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les aimantations s'orientent progressivement suivant la direction du champ appliqué et s'alignent toutes

parallèlement à celui-ci. Ce changement d'orientation de l'aimantation dans les couches magnétiques successives s'accompagne d'une diminution très importante de la résistance électrique de la multicouche. La figure 1.2.a. représente la variation de la résistivité électrique en fonction du champ magnétique appliqué pour une multicouche (Fe 3nm/Cr 0.9nm)₆₀. La diminution de la résistivité électrique dans ce cas est de 50%.

Cet effet peut être expliqué par la diffusion des électrons qui est dépendante de la direction de leur spin, lorsqu'ils diffusent d'une couche à l'autre. L'épaisseur des couches considérées (de l'ordre de quelques nanomètres) doit être inférieure au libre parcours moyen électronique (de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nanomètres). Il est important de noter que l'orientation du spin est conservée lors de son passage dans les différentes couches et que la conduction électronique s'effectue par deux canaux de spin indépendants. Lorsque les aimantations des couches magnétiques sont dans la configuration antiparallèle (Figure 1.2.b), les canaux de spin sont alternativement fortement puis faiblement diffusés dans les couches magnétiques. La résistance totale de cette configuration est donc élevée. En revanche, pour une orientation parallèle des moments magnétiques (Figure 1.2.c), les électrons de spin up↑ sont peu diffusés dans toutes les couches magnétiques alors que les électrons de spin down↓ sont fortement ralentis. Le court-circuit par le canal de spin up↑ entraîne une faible résistance totale.

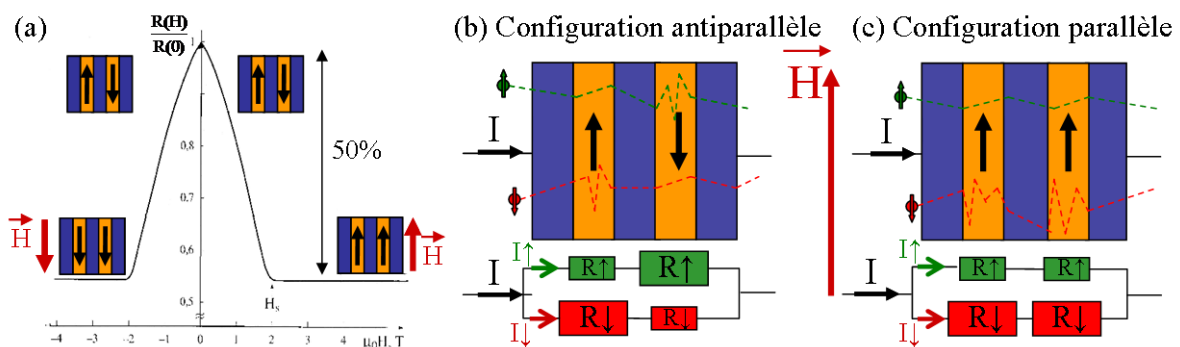


Figure 1.2 : (a) Variation de la résistance électrique avec le champ magnétique pour des multicouches Fe/Cr [Baibich 1988]. Schéma de principe de la magnétorésistance géante (b) en configuration antiparallèle et (c) en configuration parallèle.

- **La magnétorésistance tunnel**

L'effet de la magnétorésistance tunnel est semblable à celui de la magnétorésistance géante, mais dans ce cas il s'exprime à travers des jonctions tunnel, constituées de deux

électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante. Les électrons de conduction ont alors une probabilité non nulle de traverser la couche isolante par effet tunnel. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois à basse température par Jullière [Julliere 1975] en 1975 dans une jonction Fe/Ge/Co (Ge ayant un comportement isolant aux températures considérées). Comme précédemment, il apparaît que la résistance d'une jonction tunnel dépend de l'orientation relative à l'aimantation de ces électrodes. En configuration antiparallèle la résistance totale de la jonction est forte alors qu'en configuration parallèle la résistance totale est faible.

I.2. Vers des applications de l'électronique de spin

Tous les effets magnétorésistifs décrits ont déjà permis la conception de nouveaux composants comme la réalisation de nouvelles générations de têtes de lecture magnétiques de disques durs, augmentant considérablement les capacités de stockage de ces derniers, et la mise au point de nouvelles mémoires magnétiques. Ces effets offrent également de multiples possibilités pour le développement des technologies futures comme le transistor à spin ou la LED à spin.

- **Têtes de lecture magnétiques**

Peu de temps après la découverte de la magnétorésistance géante, la première application à grande échelle de ce phénomène fut le développement d'une nouvelle génération de tête de lecture de disque dur. Dans un disque dur, les informations sont stockées sous forme de bits "1" et "0" correspondant à des domaines aimantés dans deux directions opposées. D'abord stocké de façon longitudinale, aujourd'hui la plupart des disques durs exploite un mode d'enregistrement dit "perpendiculaire" où chaque domaine aimanté est orienté de façon verticale au lieu de longitudinale. Les informations sont écrites et lues à l'aide d'un bras mobile au bout duquel se trouve l'ensemble tête de lecture/ tête d'écriture (Figure 1.3.a).

La tête d'écriture est une tête inductive, c'est-à-dire un électro-aimant. Lors de l'application d'un courant dit "d'écriture" (positif ou négatif) à l'électro-aimant, celui-ci génère un champ magnétique qui, par induction, permet l'aimantation des domaines magnétiques. Dans le cas de la figure 1.3, un courant négatif induit une aimantation de haut en

bas (domaines rouges) et un courant positif induit une aimantation de direction opposée (domaines verts).

La tête de lecture est également constituée d'un capteur de champ magnétique magnétorésistif. En parcourant les domaines magnétiques, ce capteur convertit le champ magnétique mesuré (B) en signal électrique. Dans l'exemple présenté sur la figure 1.3.b, si un domaine magnétique a une aimantation de haut en bas (domaines rouges), celui-ci code un bit "0", par contre si l'aimantation est opposée, ce sera un bit "1" (Figure 1.3.c). L'intérêt de l'utilisation des têtes de lecture basées sur la magnétorésistance géante ou tunnel, réside dans la plus grande sensibilité de ce capteur par rapport aux capteurs magnétorésistifs classiques. Cette sensibilité permet de réduire la taille des domaines magnétiques et donc d'augmenter la densité de stockage et de miniaturiser le disque dur.

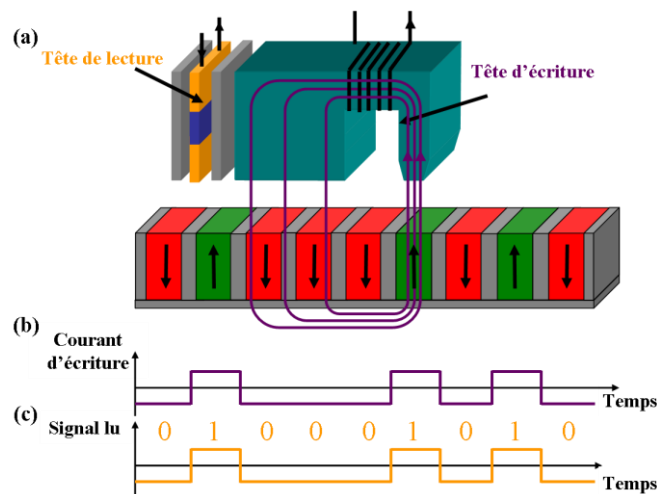


Figure 1.3 : (a) Représentation schématique d'une tête d'écriture et de lecture de disque dur. Courants (b) d'écriture et (c) de lecture qui permettent respectivement d'écrire et de lire des informations sur des domaines magnétiques.

- **MRAM (Magnetic Random Access Memories).**

L'application de la magnétorésistance tunnel a permis la conception des premières générations de mémoires magnétiques constituées de cellules mémoires à commutation : les mémoires non volatiles à accès aléatoire (MRAM). La cellule de base constituant un bit d'information est composée d'une jonction tunnel magnétique. L'ensemble des cellules est relié, dans une structure matricielle, par des contacts métalliques formant un quadrillage (Figure 1.4). En considérant l'électrode inférieure comme électrode de référence où l'aimantation reste fixe, l'information est codée par l'orientation de l'aimantation de la couche

supérieure. Si les électrodes sont en configuration parallèle, la cellule présente une faible résistance électrique et correspond alors au bit "0". Inversement, si les électrodes sont en configuration antiparallèle, la cellule présente une forte résistance et correspond au bit "1" (comme expliqué précédemment figure 1.2).

L'écriture des données s'effectue par le passage du courant électrique dans les deux lignes de courant (les "bit lines" et les "word lines"). Le champ magnétique, généré par induction, permet le renversement de l'aimantation de la couche supérieure de la jonction située à l'intersection des lignes. La lecture des données s'effectue par le passage d'un courant électrique dans la jonction tunnel afin d'en mesurer sa résistance.

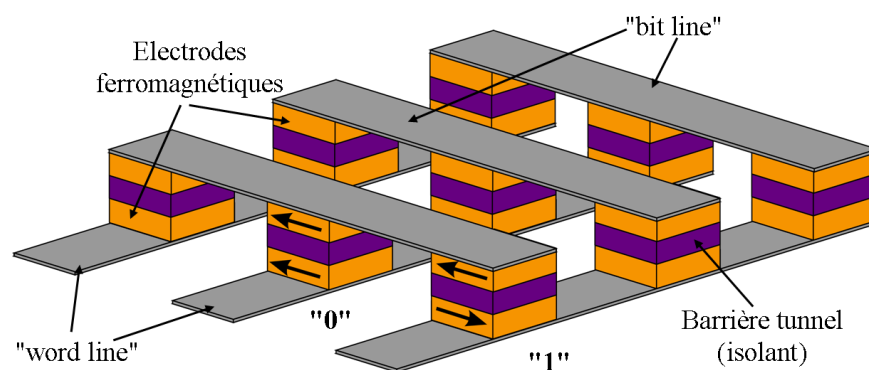


Figure 1.4 : Schéma d'une mémoire magnétique de type MRAM.

- **Transistor à spin (Spin-FET)**

Aujourd'hui la recherche s'oriente vers le développement de nouveaux types de composants hybrides alliant propriétés magnétiques et propriétés semiconductrices. La combinaison de ces propriétés permettrait notamment de pouvoir injecter un courant électrique polarisé en spin dans un semiconducteur et de concevoir ainsi des composants avec de nouvelles fonctionnalités. L'une des applications la plus prometteuse repose sur le concept du transistor à spin (Spin-FET) décrit théoriquement par Datta et Das [Datta 1990] (Figure 1.5).

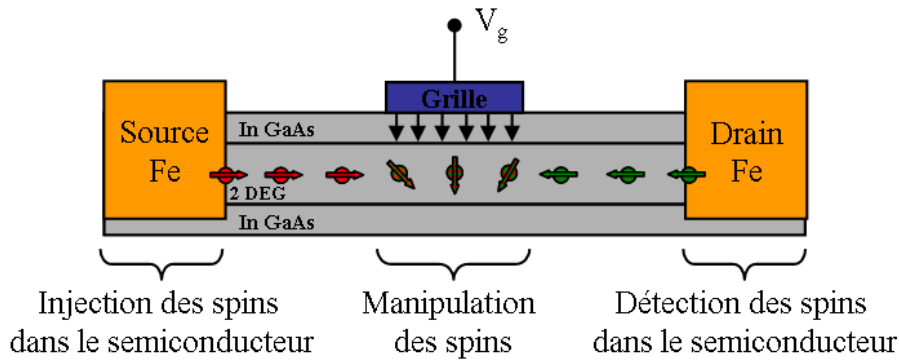


Figure 1.5 : Schéma du transistor à spin SpinFET de Datta et Das [Datta 1990].

Dans ce dispositif, l'électrode constituant la source injecte un courant polarisé en spin dans le canal de conduction constitué d'un gaz bidimensionnel d'électrons. Ce courant est ensuite détecté par l'électrode constituant le drain. Le ferromagnétisme de l'électrode source permet ainsi de polariser le courant en entrée du canal, alors que celui de l'électrode de drain analyse la polarisation en sortie. Lorsqu'aucun potentiel électrique n'est appliqué sur la grille, l'orientation du courant de spin reste identique le long du canal. En revanche, lorsque la grille est polarisée, le champ électrique interagit avec les spins du canal de conduction via l'effet Rashba-Bychkov (couplage spin-orbite) et fait précesser le spin sous l'effet du champ électrique, ce qui permet ainsi de changer son orientation. Le courant qui traverse le canal de conduction oscille en fonction de la tension de grille. C'est pourquoi, suivant l'application (ou non) d'une tension de grille, l'électrode constituant le drain détecte un courant de même polarisation (ou de polarisation opposée) que celle du courant injecté par l'électrode constituant la source. Cependant ce type de dispositif pose de nombreux problèmes technologiques en matière de réalisation. En effet, l'injection d'un courant polarisé dans un semiconducteur reste aujourd'hui un enjeu majeur pour le développement de l'électronique de spin.

La création de courant polarisé en spin dans un semiconducteur nécessite de générer un déséquilibre de population entre des porteurs de spin up et down dans le canal semiconducteur. L'approche la plus simple pour injecter un courant polarisé en spin dans un semiconducteur consiste à utiliser une électrode ferromagnétique en contact avec ce dernier. Toutefois, une forte perte de polarisation à l'interface entre l'électrode ferromagnétique et le semiconducteur a été mise en évidence [Hammar 1999]. En effet, le désaccord des bandes d'énergie et la différence de résistivité importante entre les deux types de matériaux entraîne

une accumulation des spins à l'interface qui empêche toute injection efficace d'un courant polarisé. Deux solutions possibles à ce problème sont actuellement à l'étude : l'introduction d'une barrière isolante ou l'utilisation d'une électrode ferromagnétique et semiconductrice.

L'électrode de polarisation métallique ferromagnétique peut être séparée du semiconducteur par une barrière isolante mince (barrière tunnel) (Figure 1.6.a), le courant est ainsi injecté par effet tunnel. En effet, il a été montré [Jaffres 2002 - Rashba 2000] que l'ajout d'une résistance d'interface permettrait de réaliser une injection plus efficace. Les résultats expérimentaux [Alvarado 1992 - Huang 2007] ont montré la faisabilité de ce système mais celui-ci présente une faible polarisation à l'interface et donc des applications industrielles limitées.

Une autre approche consiste à utiliser un matériau ayant à la fois des propriétés semiconductrices et ferromagnétiques. Dans ce cas, l'électrode de polarisation utilisée est un semiconducteur magnétique permettant d'assurer une continuité de résistivité le long du dispositif (Figure 1.6.b). Les principaux avantages de cette approche sont : une faible perte de polarisation à l'interface [Fiederling 1999 - Ohno 1999] et un meilleur contrôle des propriétés magnétiques de l'électrode. Néanmoins, pour une utilisation pratique, le matériau semiconducteur magnétique doit posséder des propriétés ferromagnétiques caractérisées par une température de Curie supérieure à la température ambiante.

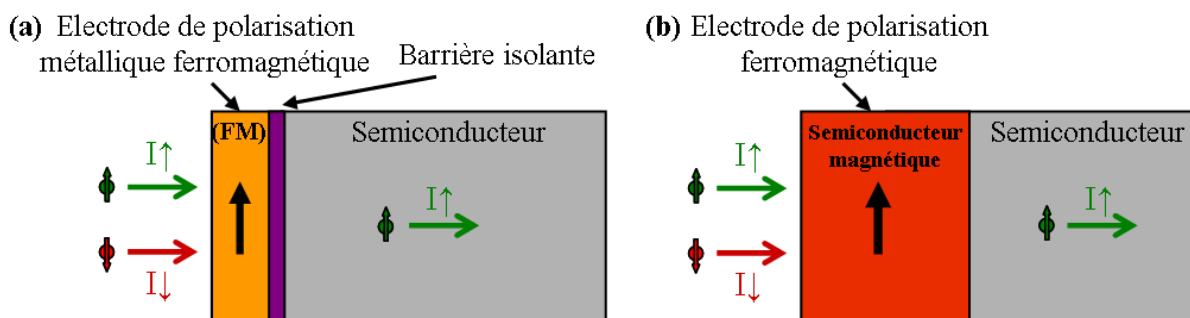


Figure 1.6 : Injection de courant polarisé en spin par (a) introduction d'une barrière tunnel (b) par une électrode semiconductrice ferromagnétique.

II. Les semiconducteurs magnétiques

L'application du concept d'injection de courant polarisé en spin par semiconducteur magnétique nécessite le développement de matériaux présentant simultanément des propriétés semiconductrices et magnétiques. C'est pourquoi depuis une dizaine d'années, de nombreux travaux de recherche sont en cours dans ce domaine.

II.1. Semiconducteurs magnétiques dilués

La possibilité de doper des semiconducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés les semiconducteurs magnétiques. Le principe d'élaboration des semiconducteurs magnétiques repose sur l'insertion d'atomes magnétiques (Co, Fe, Mn, ...) dans un semiconducteur hôte (Ge, ZnO, GaAs, ...). L'objectif étant de développer des matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques à température ambiante et de comprendre l'origine de ces propriétés.

Selon la concentration et la distribution des atomes magnétiques, on trouve deux familles de semiconducteurs magnétiques [Ohno 1998] :

- **Les semiconducteurs magnétiques concentrés**

Les éléments magnétiques sont introduits en grande quantité dans la matrice semiconductrice (figure 1.7.a) pour qu'ils s'arrangent de manière périodique dans le réseau cristallographique de la matrice (figure 1.7.b). Les éléments magnétiques et la matrice semiconductrice présentent ainsi la même structure cristallographique permettant la coexistence des propriétés ferromagnétiques et semiconductrices. La quantité d'éléments magnétiques introduits permet d'obtenir une température de Curie élevée comme dans le cas des composés CdCr_2Se_4 ou CuCr_2S_4 . Cependant ces matériaux présentent une structure cristalline assez différente des semiconducteurs classiques comme le Si ou GaAs, ce qui rend leur intégration dans la microélectronique très difficile.

• **Les semiconducteurs magnétiques dilués**

La matrice semiconductrice est dopée avec des impuretés magnétiques qui s'introduisent de manière aléatoire dans le réseau cristallin créant ainsi un moment magnétique localisé (figure 1.7.c) [Furdyna 1988]. La faible quantité d'éléments magnétiques introduits permet de conserver la structure cristallographique de la matrice.

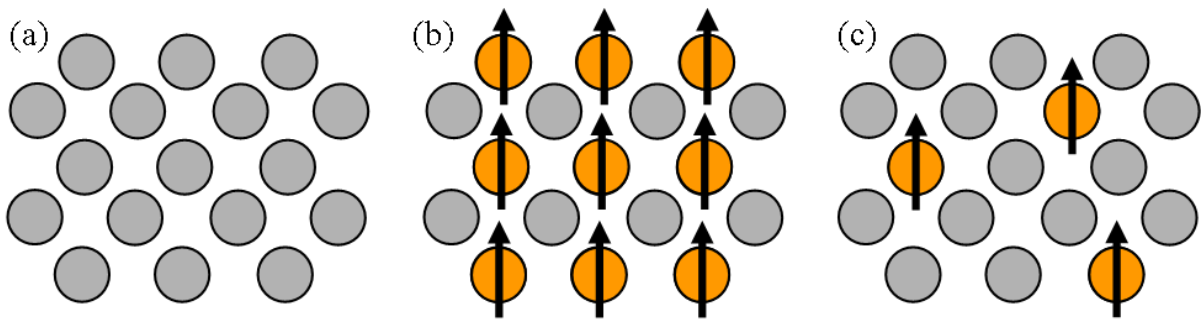


Figure 1.7: Les trois familles de semiconducteurs : (a) Semiconducteur ne contenant pas d'ions magnétiques, (b) Semiconducteur magnétique concentré, (c) Semiconducteur magnétique dilué [Ohno 1998].

Les semiconducteurs magnétiques dilués se classent en trois grandes catégories :

- La première catégorie utilise une matrice semiconductrice de classe III-V formée par des éléments des colonnes du tableau périodique III et V tels que GaN, GaAs ou InAs.
- La deuxième utilise les éléments de classe II-VI à grand gap tels que ZnSe, ZnO ou CdTe.
- La dernière catégorie utilise les éléments de la classe IV comme le Si ou Ge.

Une des difficultés dans l'élaboration de ces matériaux est la faible solubilité des dopants magnétiques dans la matrice semiconductrice. Ceci peut entraîner une ségrégation ou une précipitation des éléments magnétiques ou la formation d'une phase secondaire. En effet, les dopants magnétiques que l'on souhaite incorporer sont en général peu solubles dans les semiconducteurs, menant à des propriétés magnétiques quasiment inexistantes. Pour s'affranchir de cette limite de solubilité très basse (souvent inférieure à quelques pourcents), des méthodes d'élaboration hors équilibre sont généralement utilisées, permettant ainsi d'augmenter la quantité de dopant introduit.

L'intérêt pour les semiconducteurs magnétiques dilués a été initié par la découverte d'un ordre ferromagnétique spontané dans le semiconducteur III-V : In(Mn)As [Munekata 1989]. Ensuite la plupart des études se sont intéressées aux semiconducteurs magnétiques

Ga(Mn)As puisque ceux-ci présentent une concentration de porteurs plus importante. Néanmoins, même si l'origine du comportement ferromagnétique de ce matériau semble aujourd'hui avoir été identifiée, ces semiconducteurs III-V possèdent une application limitée en raison de leur faible température de Curie (60-150 K).

Depuis d'autres recherches ont été effectuées sur les semiconducteurs magnétiques de type II-VI. Néanmoins, les températures de Curie généralement observées dans ce type de semiconducteurs magnétiques sont inférieures à celles mesurées dans les semiconducteurs III-V. De nombreuses études ont également été menées sur les semiconducteurs magnétiques à base d'oxyde comme ZnO. L'origine du ferromagnétisme dans ce type de matériau (quand il est observé) reste encore sujette à controverse [Ogale 2010]. Certains groupes de recherche observent que le ferromagnétisme est intrinsèque alors que d'autres observent un ferromagnétisme extrinsèque. De nombreux travaux suggèrent notamment la présence d'amas de Co métalliques ou d'impuretés magnétiques qui pourraient être à l'origine de ce ferromagnétisme ou encore la présence de phases secondaires [Tay 2006].

Les semiconducteurs magnétiques du groupe IV n'ont été étudiés que tardivement par rapport aux autres groupes de semiconducteurs magnétiques. En effet les premiers travaux sur ces systèmes ont été réalisés en 2002 par Park *et al.* [Park 2002] qui a mis en évidence expérimentalement le comportement ferromagnétique de films $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ épitaxiés par jets moléculaires. Leur potentielle compatibilité avec la technologie de la microélectronique en faisant des candidats privilégiés.

Néanmoins, les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de semiconducteurs magnétiques dilués rendent parfois leurs applications limitées à cause : (a) d'une faible température de Curie, (b) de l'incompréhension de l'origine des propriétés magnétiques observées, (c) de la présence d'une ségrégation des atomes magnétiques.

Les recherches se sont alors orientées vers de nouveaux types de semiconducteurs magnétiques offrant un comportement ferromagnétique à température ambiante et dont l'origine est parfaitement comprise, afin d'obtenir un contrôle et une utilisation optimale des semiconducteurs magnétiques.

II.2. Semiconducteurs magnétiques hétérogènes

Une alternative possible aux semiconducteurs magnétiques dilués est l'élaboration de matériaux magnétiques hétérogènes, l'idée étant d'utiliser des agrégats riches en éléments magnétiques dans la matrice semiconductrice. Ces agrégats, qui étaient jusqu'à présent considérés comme néfastes dans les semiconducteurs magnétiques dilués, permettent d'obtenir une température de Curie plus élevée puisque la quantité d'éléments magnétiques introduits peut être plus importante [Dietl 2006]. Ces semiconducteurs magnétiques hétérogènes peuvent également posséder des propriétés de magnéto-transport et magnéto-optiques intéressantes dues à la présence de ces hétérogénéités. L'un des défis de ces matériaux est le contrôle de la croissance de ces hétérogénéités pour avoir une auto-organisation de la nanostructure [Wang 2011]. Ces semiconducteurs magnétiques hétérogènes se forment lorsque la quantité d'éléments magnétiques introduite excède la limite de solubilité et/ou par la réalisation de traitements thermiques. Ces précipités, selon les conditions de croissance du système, peuvent se présenter sous différentes formes (sphérique, cylindrique ...) et correspondre à des phases thermodynamiquement stables ou métastables. Par exemple lors de la croissance, si les éléments magnétiques sont introduits en large quantité, une phase stable ou métastable (riche en élément magnétique) peut se former. Cette phase permet au matériau de présenter une température de Curie élevée comme dans le cas des systèmes (Ga,Fe)N ou (Zn,Cr)Te [Bonanni 2008 - Kuroda 2007]. Il a été théoriquement démontré que la présence d'une phase magnétique améliore les propriétés ferromagnétiques dans le matériau par rapport à une distribution homogène des éléments magnétiques [Sato 2005]. De plus, la formation de cette phase magnétique lors d'une croissance en surface (2D) couche par couche peut mener à une nanostructure anisotrope, pouvant encore augmenter les propriétés magnétiques [Fukushima 2006]. Parmi ces structures hétérogènes, le semiconducteur magnétique Ge-Mn apparaît comme un candidat prometteur pour ces nombreuses propriétés.

III. Etat de l'art sur les semiconducteurs magnétiques Ge-Mn

III.1. Semiconducteurs magnétiques du groupe IV

Les semiconducteurs de la classe IV, et particulièrement le silicium, sont les composants majoritaires de la microélectronique actuelle. Le développement de

semiconducteurs magnétiques à base d'éléments du groupe IV représente donc un enjeu majeur puisque leur intégration à la technologie microélectronique serait facilitée. Cependant, le Si ou le Ge présentent un gap indirect qui peut rendre difficile la manipulation du spin par rapport aux autres groupes III-V ou II-VI. Ceci explique en partie la raison pour laquelle ce type de matériaux a été étudié plus tard par rapport aux autres groupes de semiconducteurs magnétiques.

Les premières observations d'un comportement ferromagnétique sur les semiconducteurs magnétiques à base IV ont été réalisées sur des films minces de Ge-Mn épitaxiés par jets moléculaires en 2002 [Park 2002 - Cho 2002]. Ensuite, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été menées pour déterminer quel couple semiconducteur-métal magnétique permettait d'optimiser les propriétés magnétiques des matériaux. Des études théoriques de la structure de bande induite par le dopage montrent qu'une matrice de germanium peut présenter de meilleures propriétés que le silicium, notamment lorsque qu'elle est dopée avec du Mn [Stroppa 2003 - Weng 2005]. Il a également été démontré théoriquement que le dopage avec des atomes de manganèse apporte de meilleures propriétés électroniques et magnétiques que le dopage avec les autres métaux de transition [Continenza 2006].

Bien que le germanium soit moins répandu dans la microélectronique actuelle par rapport au silicium, le dopage du germanium par le manganèse semble être prometteur dans la réalisation de semiconducteurs magnétiques. Les diagrammes de phase du Si-Mn et du Ge-Mn montrent également que : les composés stables Si-Mn les moins riches en Mn présentent un comportement antiferromagnétique ou non magnétique, alors que les composés stables Ge-Mn ont un comportement ferromagnétique ou ferrimagnétique.

III.2. Propriétés des alliages Ge-Mn

La plupart des groupes qui élaborent des couches de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ont été confrontés à la présence d'amas métalliques induit par la faible solubilité du Mn dans le Ge comme le montre le diagramme de phase sur la figure 1.8. Ce diagramme présente les différents composés stables, dans des conditions normales de pression et de température : Ge diamant, $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ (θ), Ge_3Mn_5 (η), Ge_2Mn_5 (κ), GeMn_3 (ε_1), Mn α . A haute température, six autres éléments ou composés sont stabilisés : GeMn_2 (χ), Ge_2Mn_5 (ζ), Ge_3Mn (ε), Mn (β), Mn (γ), Mn

(δ). Dans des conditions de haute pression (~ 4-5 GPa), quatre autres composés peuvent être observés : Ge_4Mn , Ge_5Mn_3 , GeMn , GeMn_3 .

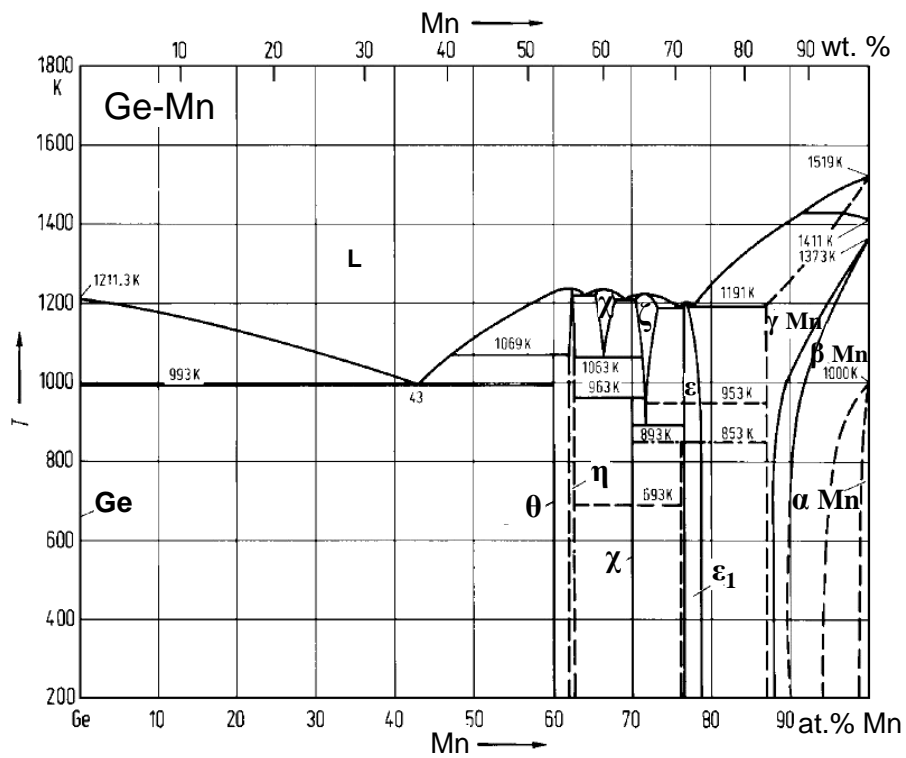


Figure 1.8 : Diagramme de phase du système binaire Ge-Mn.

Les informations cristallographiques des composés stables dans les conditions normales de température et de pression sont reportées dans le tableau 1.1, les mailles cristallines, étant représentées sur la figure 1.9.

Tableau 1.1 : Informations cristallographiques des composés stables dans les conditions normales de température et de pression. FM, AFM et FiM désignent respectivement les phases ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique [Gokhale 1990].

	%Mn (% at.)	Groupe d'espace	Prototype	N _{atome} /maille	Paramètres de maille (nm)			Phase Magn.	Densité* (at.nm ⁻³)
					a	b	c		
Ge	0	$Fd\bar{3}m$	Diamant	8	0,566	Diamagn.	44,12
Ge ₈ Mn ₁₁ (θ)	57,9	$Pnma$	Cr ₈ Mn ₁₁	76	1,320	1,582	0,507	AFM/FM	71,78
Ge ₃ Mn ₅ (η)	62,5	$P6_3mcm$	Si ₃ Mn ₅	16	0,718	...	0,505	FM	61,46
Ge ₂ Mn ₅ (κ)	71,4	$Ibam$	Ge ₂ Mn ₅	28	1,178	0,537	0,614	FiM	72,09
GeMn ₃ (ε_1)	75	$I4mmm$	TiAl ₃	4	0,269	...	0,362	FiM	152,7
Mn α	100	$I\bar{4}3m$	Mn α	58	0,888	AFM	82,83

* Valeurs calculées

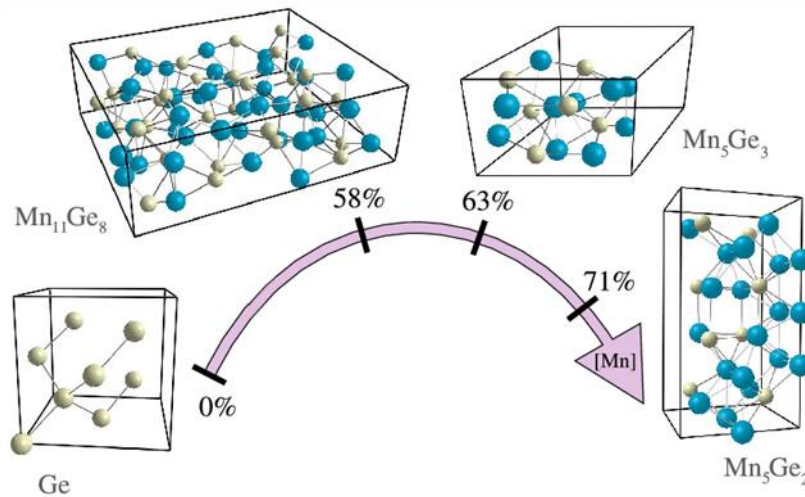


Figure 1.9 : Mailles cristallines de différents composés stables définis de Ge-Mn pour des concentrations de manganèse allant de 0% à 71% dans les conditions normales de température et de pression, d'après [Arras 2010].

Les composés stables dans les conditions normales de température et de pression sont donc :

- Germanium (Ge) : cet élément possède une structure de type diamant (Figure 1.9) qui correspond au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Son paramètre de maille est $a = 5,66\text{\AA}$ et avec une coordinance de 4. Il s'agit d'un semiconducteur à gap indirect qui présente une bande interdite de 0,65eV à 300K. La largeur de la bande interdite est inférieure à celle du silicium, qui possède une bande interdite de 1,12eV à 300K. Il s'agit d'un composé diamagnétique.

- $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ (θ) : ce composé auparavant nommé Ge_2Mn_3 est le composé stable le moins riche en manganèse ($\approx 58\%$ at. de Mn). Il possède une structure $Pnma$ isostructurale à $\text{Cr}_8\text{Mn}_{11}$ qui contient 76 atomes par cellule (Figure 1.9). Ce composé présente deux transitions magnétiques comme le montre la figure 1.10.a : une transition antiferromagnétique (AFM)/ ferromagnétique (FM) à 150 K, et une transition ferromagnétique (FM) /paramagnétique (Para) vers 274 K. L'ordre ferromagnétique se manifeste avec un moment de $0,05\mu_B/\text{Mn}$ [Yamada 1986].
- Ge_3Mn_5 (η) : ce composé présente une structure $P6_3/mcm$ très semblable à celle du composé $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$, mais avec une concentration en Mn supérieure (62,5% at. de Mn). Il présente la même structure cristallographique que Si_3Mn_5 avec 16 atomes par maille (Figure 1.9). Il est intéressant de noter que cette phase peut être épitaxiée sur du germanium dans la direction [111] [Spiesser 2011]. Ce composé est ferromagnétique (FM) jusqu'à une température de Curie de 300K, comme le montre l'aimantation à saturation en fonction de la température, figure 1.10.b [Devilleers 2008]. L'ordre ferromagnétique se manifeste avec un moment magnétique de $1,9\mu_B/\text{Mn}$ et de $3,3\mu_B/\text{Mn}$ respectivement pour les 2 types de manganèse Mn_I et Mn_{II} de la cellule unité [Forsyth 1990].

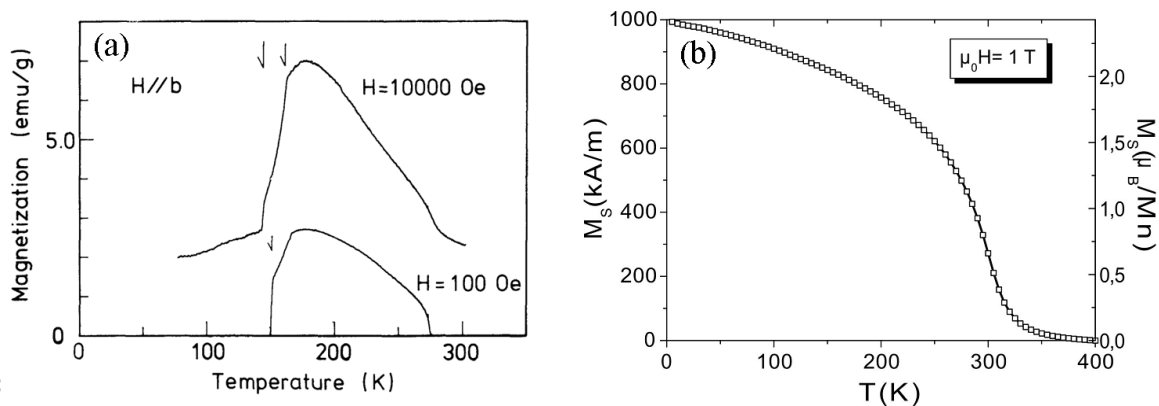


Figure 1.10 : Courbe d'aimantation à saturation en fonction de la température respectivement des phases (a) $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ (θ) [Yamada 1986] et (b) Ge_3Mn_5 (η) [Devilleers 2008].

- Ge_2Mn_5 (κ) : ce composé auparavant nommé Ge_2Mn_3 présente une structure $Ibam$ et possède 28 atomes dans la cellule unité (Figure 1.9). Ce composé est ferrimagnétique (FiM) avec des températures de compensation et de Néel de 395K et 710K [Yamada 1987]. Les 3 différents types de Mn présents dans la cellule unité possèdent des moments magnétiques de $2,18 \mu_B/\text{Mn}$, $2,02 \mu_B/\text{Mn}$ qui s'opposent à un moment de $2,96 \mu_B/\text{Mn}$.

- GeMn_3 (ϵ_1) : ce composé de structure $I4/mmm$ est isostructural à TiAl_3 et possède 4 atomes dans sa maille élémentaire. Il s'agit d'un composé ferrimagnétique (FiM) avec des moments magnétiques opposés de $1,9 \mu_B/\text{Mn}$ et de $3 \mu_B/\text{Mn}$ et une température de Néel supérieure à la température de changement de phase [Yamada 1990].
- Manganèse ($\text{Mn } \alpha$) : Contrairement à la plupart des métaux de transition qui présentent une structure cristallographique "simple", le manganèse présente une structure cristallographique complexe $I\bar{4}3m$ qui contient 58 atomes répartis en 6 sous-réseaux [Lawson 1994 - Hobbs 2003]. Ce composé est antiferromagnétique avec une température de Néel de 95K [Shull 1953].

III.3. Nanostructuration dans les couches minces Ge-Mn

Les premiers travaux sur le système Ge-Mn ont été réalisés en 2002 par Park *et al.* [Park 2002]. Ils ont mis expérimentalement en évidence le comportement ferromagnétique de films $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ épitaxiés par jets moléculaires. Ils ont également observé une variation linéaire de la température de Curie entre 25K et 116K en fonction de la concentration de Mn (de 0,8 à 3,4%). Bien que la quantité d'éléments magnétiques introduits soit supérieure à la limite de solubilité, aucun amas n'a été observé. Cette étude suggère un ferromagnétisme intrinsèque dû à l'introduction des atomes de Mn dans la matrice semiconductrice.

Depuis, de nombreux groupes ont essayé d'élaborer des semiconducteurs magnétiques dilués à base de Ge-Mn. Néanmoins, certains d'entre eux ont observé un ferromagnétisme extrinsèque dû à la présence de précipités intermétalliques induite par la faible solubilité du Mn. Ces amas ont été majoritairement identifiés comme des précipités sphériques de la phase stable attendue la moins riche en Mn $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ [Park 2001 - Biegger 2007 - Wang 2008] et Ge_3Mn_5 [Ahlers 2006 - Bihler 2006 - Jaeger 2006 - Morresi 2006 - De Padova 2008] comme le montre la figure 1.11. Même si la concentration de la couche mince est inférieure à 20% at. en Mn, des précipités de phase Ge_3Mn_5 ont été observés dans de nombreux cas. Or, d'après le diagramme de phase, seules les phases Ge et $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ devraient être présentes à cette composition à l'équilibre thermodynamique. La présence de la phase Ge_3Mn_5 peut être expliquée par la présence d'une cascade de métastabilité, favorisant la formation de phases

intermédiaires (d'énergie d'interface plus faible) avant de former la phase thermodynamiquement stable [Cho 2004 - Myagkov 2012].

Historiquement, le but premier étant d'obtenir un semiconducteur magnétique dilué, les groupes de recherche ont essayé de limiter l'apparition de ces amas métalliques en changeant notamment les conditions d'élaboration (faible température de croissance T_g , faible vitesse de dépôt, faible concentration de Mn). Certains groupes ont montré qu'avec des conditions d'élaboration particulières, l'apparition d'amas métalliques pouvait être limitée [Ahlers 2006]. Néanmoins la disparition ou la diminution de la taille des amas métalliques s'accompagne de la formation de régions métastables riches en manganèse. La figure 1.11.b présente une image de microscopie électronique en transmission d'une couche de $\text{Ge}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}$, dans laquelle sont simultanément observés des précipités de Ge_3Mn_5 (désignés par les flèches) et des zones riches en Mn.

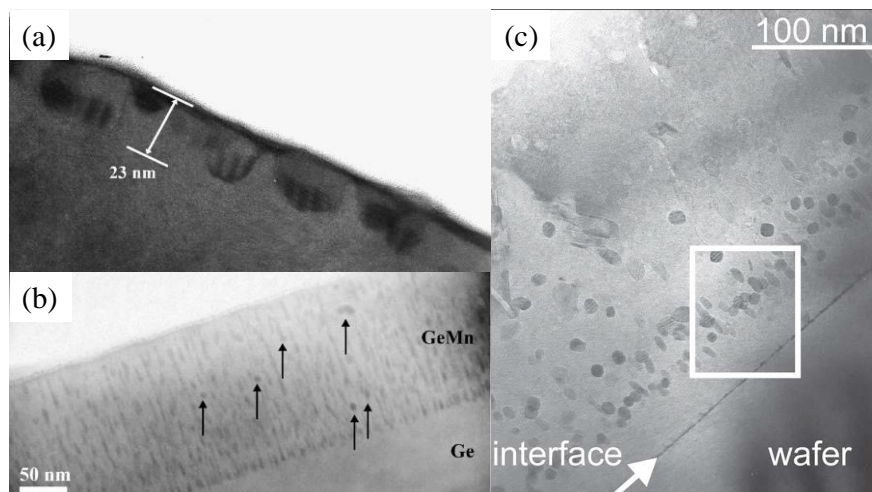


Figure 1.11 : Image en microscopie électronique à transmission en vue transverse de GeMn : (a) avec 3% de Mn à $T_g = 225^\circ\text{C}$ [Morresi 2006], (b) avec 5% de Mn à $T_g = 160^\circ\text{C}$ [Ahlers 2006] et (c) avec 5% de Mn à $T_g = 60^\circ\text{C}$ [Bihler 2006].

En 2005 le groupe de Sugahara *et al.* [Sugahara 2005] a observé pour la première fois la formation locale de précipités allongés amorphes. En 2006 Jamet *et al.* [Jamet 2006], ont observé la formation de hétérogénéités de type colonnaire dans l'ensemble de la couche dans des échantillons de Ge-Mn dopés avec 6% Mn épitaxié par jets moléculaire à 130°C sur un substrat de germanium. Les colonnes sont orientées suivant la direction $[001]$, ce qui correspond à la direction de croissance de la couche (figure 1.12.a). Les clichés en vue plane présentés sur la figure 1.12.b montrent des nanocolonnes d'un diamètre moyen de 3nm et

distantes de 5 à 10nm. De plus, ces couches possèdent des propriétés magnétiques intéressantes puisqu'une température de Curie supérieure à 400K a été mesurée comme le montrent les cycles d'aimantation de la figure 1.12.c [Jamet 2006].

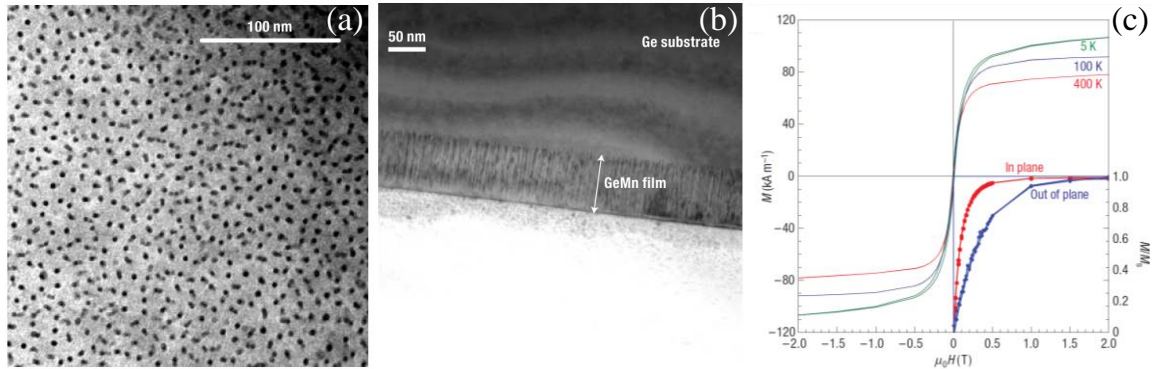


Figure 1.12: Image en microscopie électronique haute résolution d'un échantillon de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ épitaxié sur $\text{Ge}(001)$ à 130°C : (a) en vue transverse, (b) en vue plane et (c) le cycle d'aimantation à 5, 100 et 400K (en ayant soustrait la contribution diamagnétique du substrat) [Jamet 2006].

Des nanostructures similaires ont été observées dans des conditions comparables par d'autres groupes de recherche [Bougeard 2009 - Devillers 2007 - Li 2007 - Prestat 2013 - Xiu 2010].

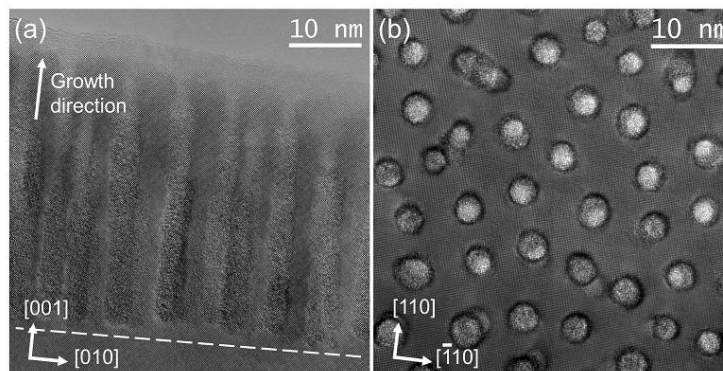


Figure 1.13 : Image en microscopie électronique haute résolution (a) en vue transverse et (b) en vue plane d'un échantillon de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ épitaxié sur $\text{Ge}(001)$ à 130°C [Prestat 2013].

Une étude approfondie de la composition des nanocolonnes et de la matrice a été menée récemment par Prestat [Prestat 2013] sur un échantillon de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ élaboré à 130°C (Figure 1.13.a et b) en vue plane par acquisition d'un signal EELS avec une technique de spectre (EELS) – image (HAADF). La figure 1.14.a présente une cartographie en vue plane de la composition relative en Mn qui a été calculée à partir des cartes de densité du Ge et du Mn. Sur ces cartographies, il apparaît clairement que les atomes de Mn sont concentrés

dans les nanocolonnes et que la matrice qui les entoure est quasiment pure en Ge. Une étude individuelle des nanocolonnes à partir des cartographies a permis la mesure de profils radiaux de composition (Figure 1.14.b). Ces profils révèlent une forte concentration à cœur de 50 à 70% qui diminue lentement sur 1 à 2 nm vers la périphérie. Cette distribution non abrupte de la composition a été attribuée soit à la présence d'une interface diffuse entre les nanocolonnes et la matrice, soit à une rugosité à l'interface due à la projection de l'image de microscopie. Néanmoins, en considérant un seuil de concentration de 5%, la concentration moyenne globale des nanocolonnes est estimée à 33% en Mn, ce qui correspond à une phase métastable. Une étude de la densité atomique des nanocolonnes a également révélé que celle-ci était presque deux fois plus élevée que la matrice de germanium.

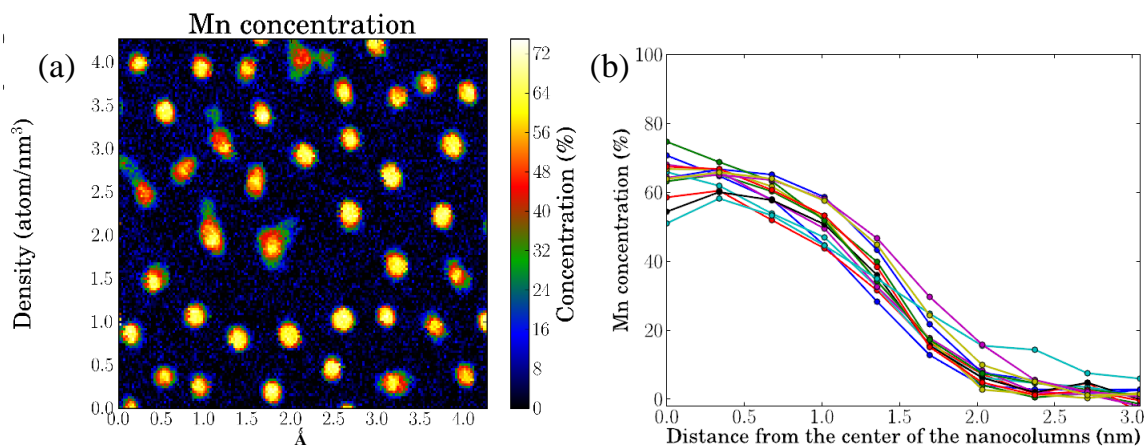


Figure 1.14 : (a) Cartographie en vue plane de la composition relative en Mn en %, (b) Profils radiaux de la composition relative en Mn de nanocolonnes [Prestat 2013].

Les nanocolonnes (structure cristallographique, taille, densité ou propriété magnétique) sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration comme la température de croissance ou la concentration de soluté. L'influence de ces paramètres sur la croissance et l'auto-organisation des nanocolonnes fait l'objet du prochain paragraphe.

III.4. Influence des conditions d'élaboration sur la nanostructure

Les conditions d'élaboration influencent considérablement la structure des couches minces. L'influence de la température d'élaboration et de la concentration en manganèse sur la structure des nanocolonnes sera décrite par la suite. Les différentes nanostructures qui peuvent apparaître dans ce type de système seront également explicitées.

• **Evolution structurale des nanocolonnes avec la température de croissance**

La température est un paramètre libre de l'élaboration et permet de modifier la nanostructure obtenue. Concernant le système Ge-Mn, ce paramètre conduit à des observations différentes :

- Dans des conditions de faible température de croissance ($T_g < 120^\circ\text{C}$), une étude structurale en microscopie électronique à transmission révèle la présence de nanocolonnes auto-organisées riches en Mn et orientées dans la direction de croissance. La figure 1.15.a montre la structure cristalline caractéristique de colonnes dont la température d'élaboration est inférieure à 120°C . On peut ainsi mettre en évidence que les nanocolonnes sont cohérentes avec la matrice pour des échantillons élaborés à faible température de croissance, et cela quel que soit la concentration en Mn dans la couche mince.

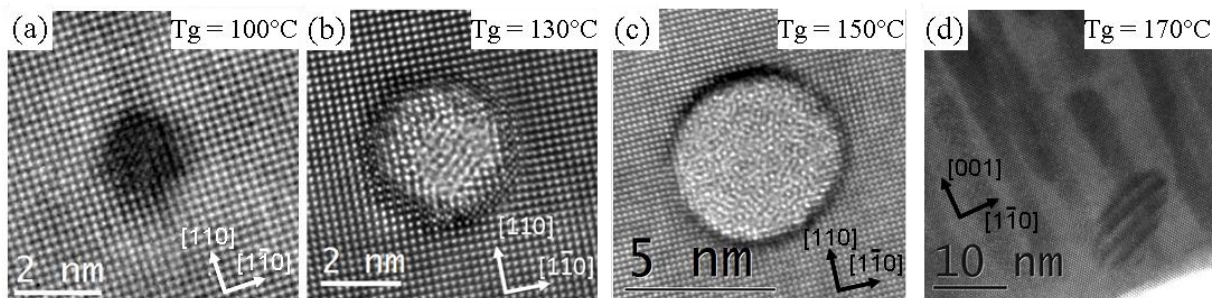


Figure 1.15 : Image en microscopie électronique en haute résolution en vue plane de différents échantillons élaborés à différentes températures de croissance : (a) à $T_g = 100^\circ\text{C}$, (b) à 130°C , (c) à 150°C et (d) à 170°C [Devillers 2007].

- Dans des conditions de croissance intermédiaire, c'est-à-dire pour $120^\circ\text{C} \leq T_g < 150^\circ\text{C}$ et pour des concentrations en Mn supérieures à 4%, les images en microscopie électronique présentées sur la figure 1.15.b mettent en évidence une légère augmentation du diamètre moyen des nanocolonnes qui s'accompagne d'une diminution de la densité des colonnes quand la température d'élaboration augmente (Tableau 1.2). De plus les nanocolonnes ne sont plus cohérentes avec la matrice, puisque des dislocations d'accommodations sont observées à l'interface entre la colonne et la matrice ce qui traduit une relaxation du paramètre de maille des nanocolonnes. Le paramètre de maille mesuré

dans la direction relaxée est de l'ordre de 4% plus grand que le paramètre de maille de la matrice de germanium.

- Dans des conditions de température de croissance élevée ($150^{\circ}\text{C} \leq T_g < 170^{\circ}\text{C}$), les clichés de microscopie électronique (Figure 1.15.c) mettent en évidence la présence simultanée de nanocolonnes et de précipités sphériques pouvant être identifiés comme la phase Ge_3Mn_5 . On observe une augmentation importante du diamètre des nanocolonnes et une diminution de la densité des colonnes (Tableau 1.2). Cette augmentation du diamètre s'accompagne d'une dégradation de la structure cristalline comme on peut l'observer sur le cliché en microscopie électronique à haute résolution sur la figure 1.15.c. Les nanocolonnes élaborées à haute température sont amorphes.
- Lorsque la température d'élaboration est supérieure ou égale à 170°C , les clichés en microscopie électronique haute résolution sur la figure 1.15.d montrent la présence simultanée de précipités de Ge_3Mn_5 qui deviennent prépondérants et de fragments de nanocolonnes.

Tableau 1.2 : Evolution du diamètre moyen et de la densité des colonnes en fonction de la température de croissance [Devilleers 2008].

Température de croissance ($^{\circ}\text{C}$)	Diamètre moyen des colonnes (nm)	Ecart type au diamètre moyen (nm)	Densité surfacique des colonnes (μm^{-2})
100	2,70	0,42	32500
130	3,20	0,60	20000
150	6,15	1,33	6600

- **Evolution structurale des nanocolonnes avec la composition en Mn**

Pour étudier l'influence de la concentration en Mn sur les propriétés structurales des couches de Ge-Mn, divers échantillons présentant différentes concentrations ont été élaborés à basse et haute température de croissance ($T_g = 100^{\circ}\text{C}$ et 150°C). Ces échantillons ont ensuite été observés au microscope électronique à transmission en vue plane et sont regroupés sur la figure 1.16. Quelles que soient les conditions d'élaboration, les nanostructures observées ne sont attribuées qu'à la présence de nanocolonnes et non à la présence éventuelle de précipités de Ge_3Mn_5 .

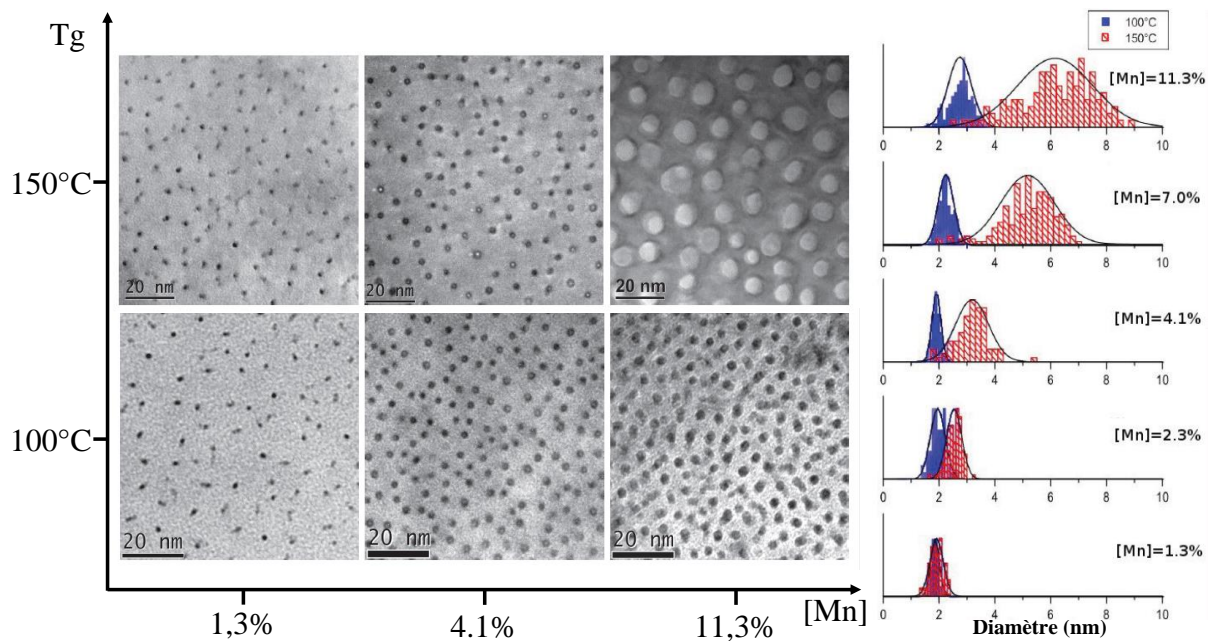


Figure 1.16 : Images en microscopie électronique en vue plane d'échantillons élaborés à différentes concentrations en Mn à basse et haute température de croissance ($T_g = 120^\circ\text{C}$ et 150°C), Distribution de diamètres des nanocolonnes pour les différentes conditions d'élaboration d'après [Devilleers 2008].

- Pour une croissance à basse température ($T_g = 100^\circ\text{C}$), on observe sur les clichés TEM présenté sur la figure 1.16 que pour de faibles concentrations ($<4\%$), l'augmentation de la concentration provoque une élévation de la densité de nanocolonnes, alors que leurs diamètres restent constants. Pour des fortes concentrations ($>4\%$), la densité des nanocolonnes n'évolue plus mais le diamètre et la distribution en taille des nanocolonnes augmentent avec la concentration en manganèse (Figure 1.17).
- Pour une croissance à haute température ($T_g = 150^\circ\text{C}$), les images en microscopie électronique de la figure 1.16 montrent que les structures colonnaires sont conservées, néanmoins leur morphologie en fonction de la concentration en manganèse évolue. On observe que l'augmentation de la concentration entraîne une augmentation du diamètre et de la distribution en taille des nanocolonnes (Figure 1.17), avec parallèlement une diminution de la densité des nanocolonnes.

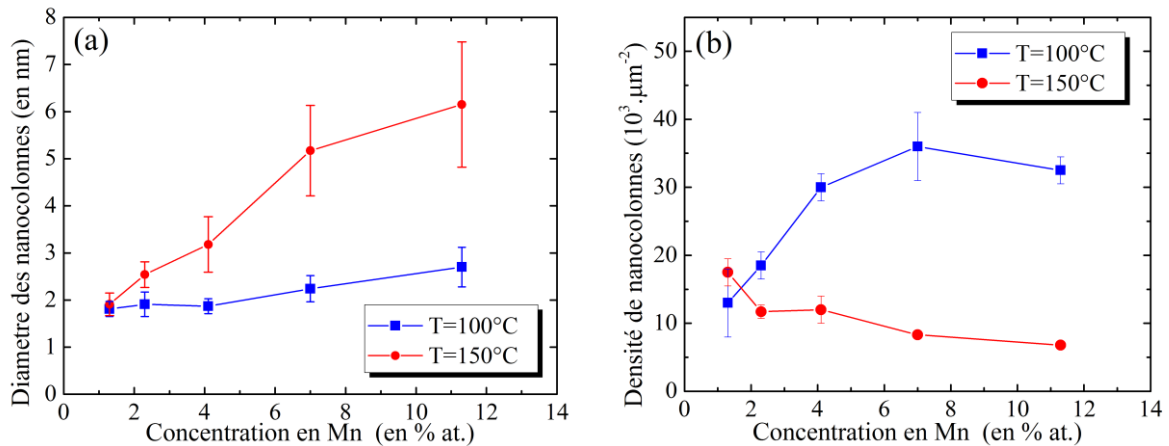


Figure 1.17 : Evolution (a) du diamètre moyen et (b) de la densité surfacique de nanocolonnes en fonction de la concentration en Mn d'après Devillers *et al.* [Devillers 2008].

Pour de fortes concentrations en Mn, l'augmentation de la température de croissance entraîne l'apparition de précipités sphériques de Ge_3Mn_5 . Ces observations sont semblables aux conclusions obtenues par Ayoub *et al.* [Ayoub 2007] par microscopie électronique en transmission.

- **Auto-organisation verticale de film Ge/Ge-Mn : Formation de super-réseaux**

L'empilement successif de couches de Ge et Ge-Mn a également été étudié. L'objectif est d'exploiter l'auto-organisation des nanocolonnes pour former des super-réseaux ou des boîtes quantiques directement durant l'élaboration. Ces films pourront être utilisés comme des mémoires magnétiques à haute densité ou des dispositifs pour l'électronique de spin. Suivant l'épaisseur des couches réalisées et les conditions d'élaboration, ces super-réseaux présentent un empilement de couches contenant soit des nanocolonnes riches en Mn (Figure 1.18.a) soit des boîtes quantiques riches en Mn (Figure 1.18.b) (lorsque l'épaisseur des couches est faible), séparées entre elles par des couches de germanium.

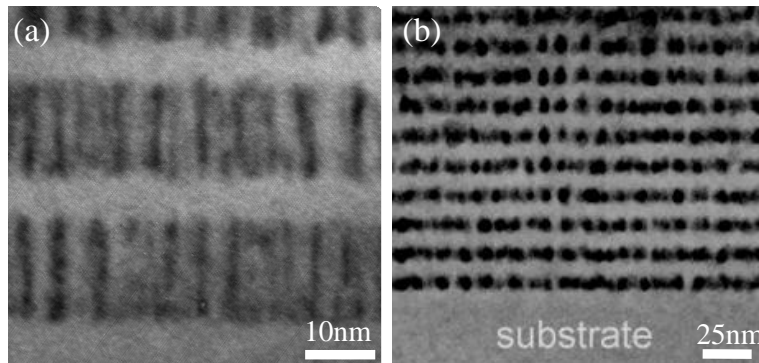


Figure 1.18: Images en microscopie électronique en vue transverse de super-réseaux (a) de (Ge 5nm/Ge_{0,92}Mn_{0,06} 15nm) élaborés à 100°C et (b) de (Ge 11nm/Ge_{0,88}Mn_{0,12} 3nm) élaborés à 70°C [Yu 2010 - Wang 2011].

L'influence des conditions d'élaboration dans l'auto-organisation des super-réseaux montre un comportement similaire à celui observé dans les films minces présentant des nanocolonnes [Wang 2011(2)].

- **Stabilité thermique de la nanostructure**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la phase colonnaire riche en manganèse ne correspond à aucune phase thermodynamiquement stable du diagramme de phase : il s'agit donc d'une phase métastable. Lorsque de l'énergie est apportée à un système métastable, il va naturellement avoir tendance à évoluer vers un état de plus basse énergie. C'est notamment le cas lors d'un apport d'énergie thermique au système quand il est soumis à un recuit. La figure 1.19 représente des images en microscopie électronique d'une couche de Ge_{0,90}Mn_{0,10} pendant un recuit in situ. Sur le premier cliché (Figure 1.19.a), l'échantillon présente des nanocolonnes sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche à température ambiante. Les deux autres images (Figure 1.19.b et c), présentent l'évolution de la microstructure pendant le recuit réalisé à 250°C et 300°C. Pour des températures de recuit supérieures à 450°C, les structures colonnaires disparaissent progressivement jusqu'à l'apparition de précipités sphériques correspondant à la phase d'équilibre Ge₃Mn₅ (Figure 1.19.d).

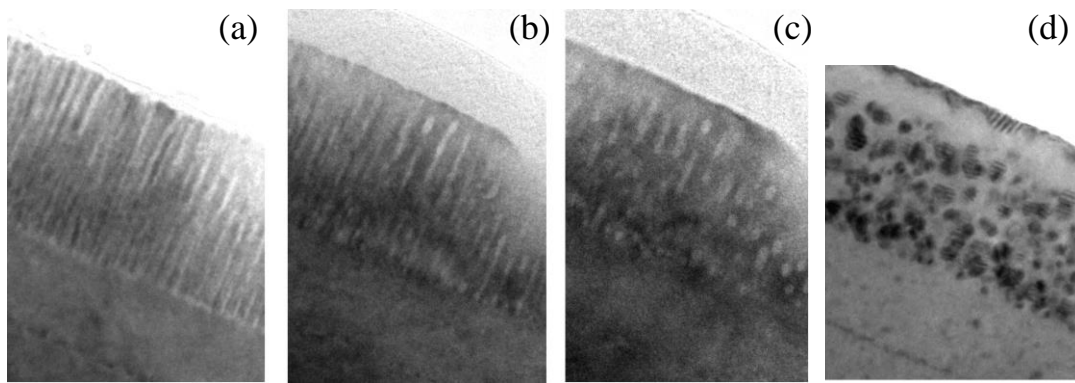


Figure 1.19 : Images en microscopie électronique en vue transverse pendant le recuit d'un échantillon de $\text{Ge}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}$ pour des températures de recuit de 20°C , 250°C , 300°C et 450°C [Devillers 2008].

III.5. Corrélation entre structure et propriétés magnétiques

Des études sur l'apparition de phases stables Ge-Mn ainsi que sur leurs propriétés magnétiques ont été menées, l'objectif étant de différencier les propriétés magnétiques des précipités stables et celles provenant des nanocolonnes. Des traitements thermiques sur les couches de Ge-Mn ont permis l'étude des transformations de phase dans ce système. Ces études ont montré l'apparition successive de la phase ferromagnétique Ge_3Mn_5 et antiferromagnétique $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ [Cho 2004 - Myagkov 2012]. La figure 1.20 montre les propriétés magnétiques de ces deux phases similaires à celles décrites dans le paragraphe III.2. Néanmoins, certains groupes ont également observé la présence d'une contribution paramagnétique à basse température ($T < 50\text{K}$) en plus de la contribution ferromagnétique, notamment lors de la présence de précipités sphériques de phase Ge_3Mn_5 . [Devillers 2008 - Jain 2011].

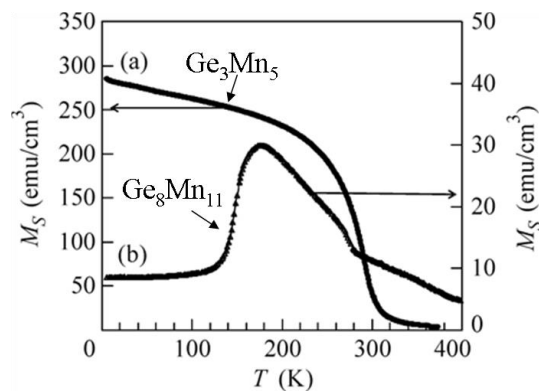


Figure 1.20 : Aimantation à saturation de précipités de (a) Ge_3Mn_5 et (b) $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ en fonction de la température [Myagkov 2012].

Des mesures magnétiques ont également été réalisées sur des échantillons présentant des nanocolonnes pour différentes températures de croissance et des concentrations en Mn allant de 2 à 11%. Pour identifier les différentes phases magnétiques en présence, des courbes représentant la dépendance de l'aimantation à saturation avec la température ont été réalisées.

Sur la figure 1.21.a est représentée l'aimantation à saturation de différents échantillons contenant 7% de Mn pour des températures de croissance variant de 100 à 160°C. On observe que plus la température de croissance est grande, plus la température de Curie est élevée. A partir de ces courbes, différentes phases magnétiques ont été rapportées en fonction des températures d'élaboration.

- Une contribution paramagnétique qui donne un signal hyperbolique prépondérant à basse température ($T \leq 30\text{K}$) et qui est attribuée à la présence d'atomes de Mn isolés dilués dans la matrice.
- Une contribution ferromagnétique présentant une température de Curie d'environ 150K, attribuée à la présence de nanocolonnes. [Bougeard 2006 - Devillers 2007]
- Une contribution ferromagnétique responsable de la présence du signal magnétique lorsque la température est supérieure à 200K, est attribuée à la présence de précipités Ge_3Mn_5 précédemment étudiées.

Une autre phase magnétique a également été observée (Figure 1.21) dans des conditions d'élaboration très précises, lorsque $T_g = 130^\circ\text{C}$ et $\text{Mn} = 6\%$.

- Une contribution ferromagnétique dont la valeur d'aimantation à saturation est particulièrement élevée et qui présente également une température de Curie élevée, supérieure à 400K [Jamet 2006 - Devillers 2007].

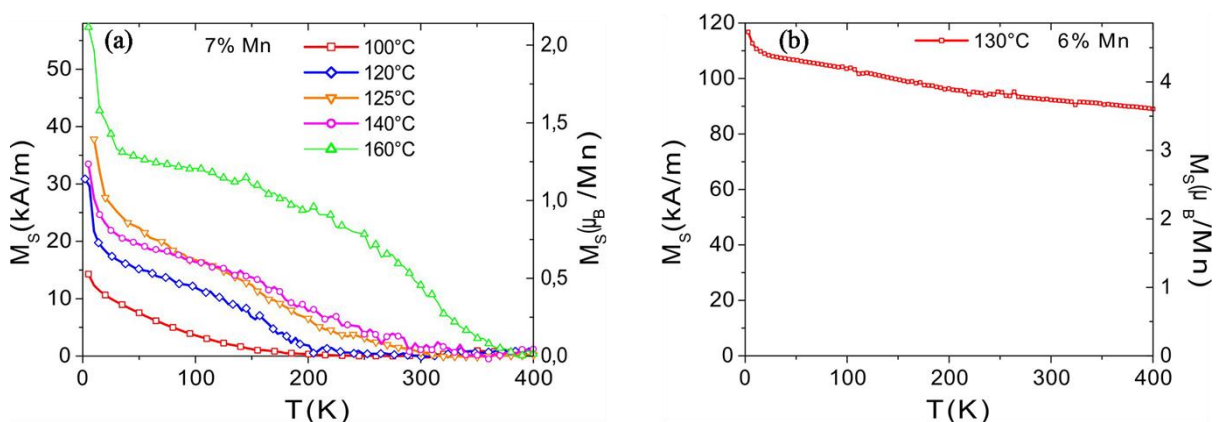


Figure 1.21 : (a) Evolution de l'aimantation à saturation de couches Ge-Mn contenant 7% de Mn et élaborées à différentes températures de croissance, (b) Courbe d'aimantation à saturation d'un échantillon contenant 6% de Mn et élaboré à 130°C [Devillers 2007].

Différentes phases magnétiques sont donc observées en fonction des conditions d'élaboration (température de croissance (T_g) et concentration en Mn). Pour des températures de croissance inférieures à 180°C , les observations structurales et/ou les propriétés magnétiques montrent la présence d'une phase colonnaire. Une contribution paramagnétique à basse température est présente, mais 4 différentes phases magnétiques peuvent être définies suivant les conditions d'élaboration (résumé figure 1.22).

- Croissance basse température ($T_g < 120^\circ\text{C}$), les couches minces présentent des nanocolonnes ferromagnétiques avec une température de Curie d'environ 150K.
- Croissance température intermédiaire ($120^\circ\text{C} < T_g < 145^\circ\text{C}$), la présence d'un épaulement sur les courbes magnétiques vers 150K traduit la présence simultanée de nanocolonnes et de précipités Ge_3Mn_5 .
- Croissance d'une phase à haute température de Curie ($T_g = 130^\circ\text{C}$ et 6% de Mn), qui est la phase la plus prometteuse puisque présentant les propriétés magnétiques les plus intéressantes.
- Croissance haute température ($145^\circ\text{C} < T_g < 180^\circ\text{C}$), les précipités Ge_3Mn_5 sont majoritaires par rapport aux nanocolonnes.

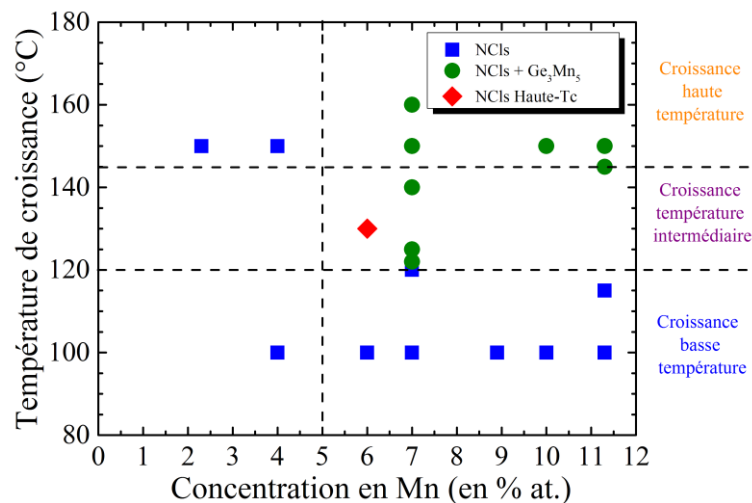


Figure 1.22 : Schéma illustrant les différentes phases observées expérimentalement en fonction de la température de croissance et du pourcentage de manganèse.

Pour des températures de croissance supérieures à 180°C , ce sont les phases thermodynamiquement stables qui sont observées. Dans certains cas, la contribution paramagnétique à basse température est également observée.

- Croissance de la phase Ge_3Mn_5 pour $180^\circ\text{C} < T_g < 300^\circ\text{C}$.
- Croissance de la phase $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ $T_g > 300^\circ\text{C}$.

IV. Conclusion et objectif de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons introduit les principes fondamentaux de l'électronique de spin et décrit l'intérêt des semiconducteurs magnétiques pour le développement des technologies futures. Parmi ces matériaux, le système Ge-Mn semble être un système prometteur, particulièrement lorsqu'il est sous la forme de couches minces composées de nanocolonnes riches en Mn dispersées dans une matrice de Ge. En effet, celles-ci peuvent, selon les conditions d'élaboration, présenter des propriétés ferromagnétiques intéressantes à température ambiante.

Même si l'origine du ferromagnétisme reste encore une question ouverte, il est clair que la nanostructure de la couche mince joue un rôle décisif. Cependant il a été montré qu'un faible écart dans les conditions d'élaboration peut mener à des nanostructures similaires mais présentant des propriétés magnétiques différentes (phase haute température de Curie ou nanocolonnes avec une température de Curie d'environ 150K). Il est donc nécessaire de caractériser précisément la nanostructure (diamètre, densité, morphologie des nanocolonnes et composition chimique) et de comprendre l'influence des conditions d'élaboration (température, composition) sur l'auto-organisation du film mince.

L'objectif de ce travail consiste à obtenir une meilleure compréhension des mécanismes associés à la formation des nanocolonnes riches en Mn qui se forment lors de la croissance de couches minces Ge-Mn. Pour cela nous avons choisi de coupler l'utilisation de techniques conventionnelles comme la microscopie électronique en transmission et l'utilisation d'une technique plus atypique comme la tomographie atomique. La haute résolution spatiale et chimique de ces deux types de microscopie associée à l'imagerie 3D de la tomographie atomique permet d'obtenir des informations plus complètes (structurales, morphologiques, chimiques...) sur la nanostructure des couches de Ge-Mn. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur la nanostructure, nous avons modélisé par simulation Monte Carlo cinétique la formation de nanocolonnes durant la croissance épitaxiale d'un alliage binaire constitué d'éléments immiscibles A et B. Les résultats obtenus par simulation seront comparés aux résultats expérimentaux, ce qui devrait permettre de valider ou non les hypothèses du modèle et in-fine d'améliorer notre compréhension des mécanismes de croissance des nanocolonnes.

CHAPITRE 2 Sonde atomique tomographique et traitement de données

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une meilleure compréhension des mécanismes de formation des nanocolonnes et du ferromagnétisme observé requiert une caractérisation de la nanostructure des couches de Ge-Mn la plus fine possible. L'utilisation de la microscopie électronique et de la sonde atomique tomographique permet d'obtenir une caractérisation de la nanostructure du matériau assez complète. La sonde atomique tomographique est un microscope analytique tridimensionnel qui permet d'observer la distribution spatiale des différentes espèces chimiques au sein d'un matériau à l'échelle atomique [Müller 2003 - Gault 2012 - Blavette 2014]. Dans notre cas, cette technique nous a permis d'observer des nanocolonnes riches en Mn, de caractériser leur morphologie ainsi que de mesurer leur composition chimique.

Ce deuxième chapitre présente le principe général de la sonde atomique tomographique, puis décrit les méthodes de traitement utilisées pour obtenir les informations morphologiques et chimiques. Nous verrons que la sonde atomique donne accès à la distribution de tailles (rayon, hauteur) et à la densité de nanocolonnes présentes au sein du volume d'analyse. Nous étudierons également les différentes méthodes qui permettent de mesurer les compositions chimiques des éléments en présence à des échelles globales et locales.

I. Principe physique de la sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique est un microscope à effet de champ, dont le principe de fonctionnement repose sur l'ionisation et l'évaporation par effet de champ des atomes.

I.1. Évaporation par effet de champ

La création d'un champ électrique intense est nécessaire pour permettre d'arracher et d'ioniser les atomes de surface. Pour obtenir un champ électrique de l'ordre de plusieurs

dizaines de volt par nanomètre, l'échantillon à analyser est préparé sous la forme d'une pointe de rayon de courbure inférieur à 50nm. L'intensité du champ électrique (E) alors généré à l'extrémité de la pointe par l'application d'un potentiel continu V de quelques kilovolts est donnée par l'équation :

$$E = \frac{V}{\beta \cdot R} . \quad (2.1)$$

où R est le rayon de courbure de la pointe à son extrémité et β un facteur géométrique. Le champ électrique peut ainsi atteindre 50V/nm (lorsque $R = 50\text{nm}$, $V = 10\text{kV}$ et $\beta = 4$), ce qui permet aux atomes se trouvant à la surface de se polariser. Le champ électrique à partir duquel l'ionisation et l'évaporation des atomes de la surface sont observées, est défini comme étant le champ d'évaporation. Ce champ d'évaporation dépend de la nature chimique et de l'environnement cristallographique des éléments évaporés. Une fois évaporés, les atomes ionisés atteignent un détecteur, sensible en position, sous l'action du champ électrique. Les ions (initialement chargés une fois) ont la possibilité de perdre un ou plusieurs électrons à proximité de la surface par post-ionisation par effet tunnel.

I.2. Spectrométrie de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse à temps de vol consiste à calculer le rapport de la masse sur la charge des ions (M/n) à partir de la mesure de leur temps de vol t_v . Ceci permet ainsi d'identifier la nature chimique des ions évaporés (Figure 2.1). L'énergie potentielle d'un atome durant son ionisation est exprimée par l'équation 2.2, elle dépend du potentiel V appliqué à la pointe, de la charge élémentaire e et de l'état de charge de l'ion n . Lorsque les atomes ionisés s'évaporent, leur énergie potentielle est entièrement convertie en énergie cinétique qui s'écrit sous la forme de l'équation 2.3, avec M la masse atomique de l'ion et v sa vitesse.

$$\left\{ \begin{array}{l} E_p = n \cdot e \cdot V, \\ E_c = \frac{1}{2} \cdot M \cdot v^2. \end{array} \right. \quad (2.2)$$

$$(2.3)$$

De plus, en admettant que les ions acquièrent leur énergie cinétique pendant une durée négligeable devant celle de leur temps de vol t_v , leur vitesse v est considérée comme constante et s'exprime :

$$v = \frac{L}{t_v}, \quad (2.4)$$

avec L la distance entre l'atome de la surface qui s'évapore et le détecteur.

L'énergie cinétique acquise par un ion n fois chargé (équations 2.3 et 2.4) étant égale à son énergie potentielle de départ (équation 2.2), le rapport masse atomique sur état de charge d'un ion s'écrit :

$$\frac{M}{n} = 2 \cdot e \cdot V \cdot \left(\frac{t_v}{L} \right)^2. \quad (2.5)$$

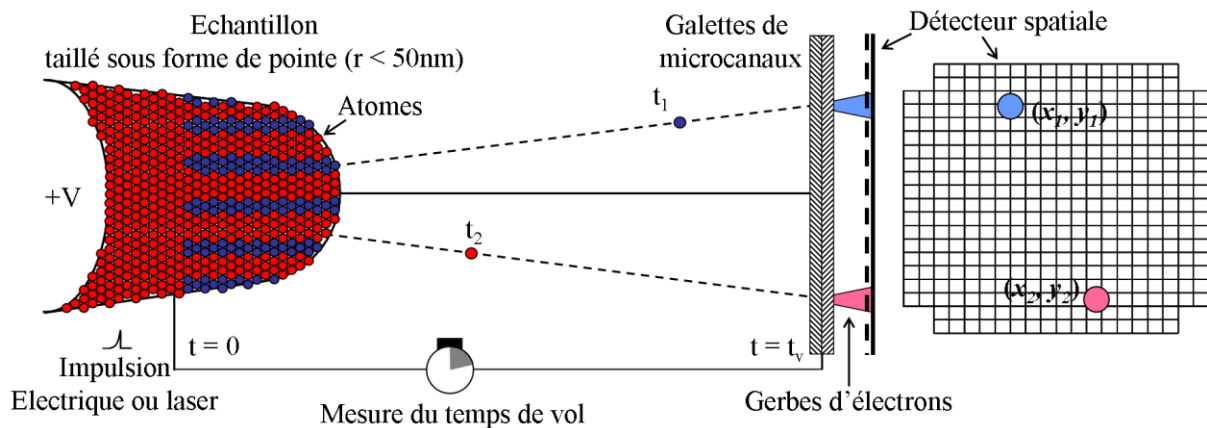


Figure 2.1 : Schéma de principe de la sonde atomique.

La mesure du temps de vol nécessite de connaître l'intervalle de temps entre l'évaporation et la détection des ions de l'échantillon (Figure 2.1). Pour connaître avec précision l'instant où les ions s'évaporent de la pointe, ceux-ci sont évaporés de manière contrôlée. En effet les atomes ne s'évaporent pas de manière continue de la pointe mais lors de très brèves impulsions appliquées périodiquement (10 - 100 kHz) et superposées au potentiel continu. Le potentiel continu appliqué induit un champ électrique légèrement en dessous du champ d'évaporation, pour faire en sorte que ce soit l'impulsion qui déclenche le chronomètre en apportant l'énergie manquante pour l'évaporation. Ces impulsions très brèves qui étaient dans un premier temps électriques, peuvent également être des impulsions laser, ce qui permet l'analyse de matériaux peu ou pas conducteurs de l'électricité [Gault 2006]. Grâce à ce contrôle de l'évaporation, la pointe peut être analysée atome par atome. Les atomes évaporés volent jusqu'au détecteur, et leurs impacts commandent l'arrêt du chronomètre. Au

fur et à mesure que les ions sont détectés, se forme le spectre de masse permettant d'identifier chaque ion collecté.

La figure 2.2 présente un spectre de masse typique obtenu lors de l'analyse d'une couche mince Ge-Mn par sonde atomique tomographique assistée par laser. L'indexation des pics en présence permet d'identifier clairement les espèces constituant l'échantillon et de quantifier leurs concentrations.

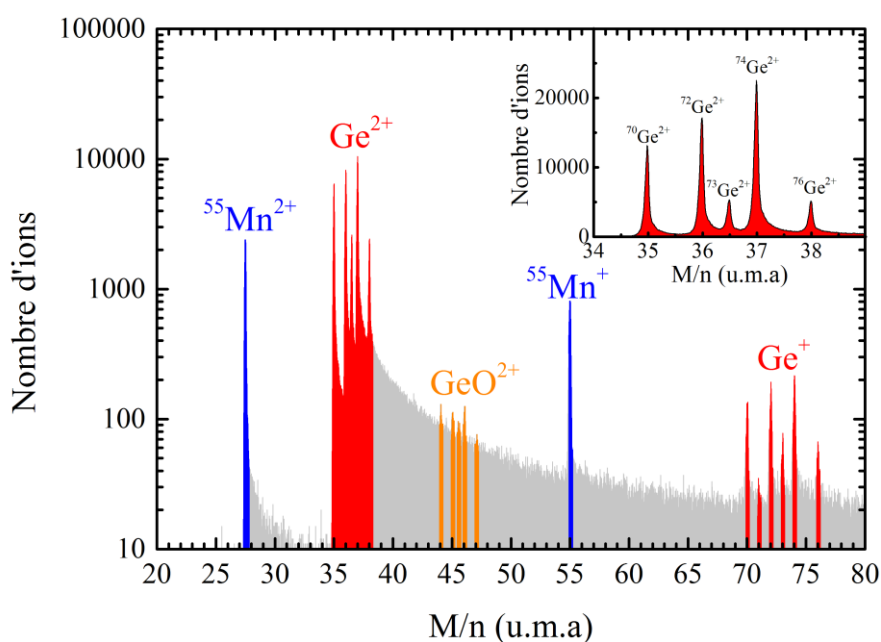


Figure 2.2 : Spectre de masse d'un échantillon de Ge-Mn obtenu par sonde atomique.

Le tableau 2.1 regroupe les ions qui ont été identifiés lors de l'analyse. Certains pics correspondent à des ions simples comme Ge^+ , Ge^{2+} , Mn^+ et Mn^{2+} , alors que d'autres espèces s'évaporent sous forme d'ions moléculaires comme c'est le cas du GeO^{2+} .

Tableau 2.1 : Rapport masse / charge des ions détectés lors de l'analyse d'une couche mince Ge-Mn

	Mn		Ge		GeO
M (u.m.a)	55		70 / 72 / 73 / 74 / 76		86 / 88 / 89 / 90 / 92
Etat de Charge	1+	2+	1+	2+	2+
M/n (u.m.a)	55	27,5	70 / 72 / 73 / 74 / 76	35 / 36 / 36,5 / 37 / 38	43 / 44 / 44,5 / 45 / 46

Le nombre de pics appartenant à une même espèce et pour un état de charge donné correspond aux abondances isotopiques de l'élément identifié. Le germanium possède 5 isotopes différents et le manganèse un seul isotope. Les abondances des isotopes de Ge ont été calculées à partir des pics attribués à Ge^{2+} sur la figure 2.2 (en insertion). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 2.2 et comparées aux valeurs tabulées. On peut constater que l'on retrouve les abondances naturelles, ce qui confirme bien l'identification des pics de Ge.

Tableau 2.2 : Rapport isotopique expérimental et théorique du Ge chargé 2 fois.

Composé $^M\text{Ge}^{2+}$	$^{70}\text{Ge}^{2+}$	$^{72}\text{Ge}^{2+}$	$^{73}\text{Ge}^{2+}$	$^{74}\text{Ge}^{2+}$	$^{76}\text{Ge}^{2+}$
M/n (u.m.a)	35	36	36.5	37	38
Rapport isotopique théorique(%)	20,5	27,4	7,8	36,5	7,8
Rapport isotopique expérimentale (%)	20,06±0,09	26,93±0,10	8,82±0,06	36,20±0,11	7,99±0,06

I.3. Reconstruction tridimensionnelle

En plus de posséder un spectromètre de masse à temps de vol, la sonde atomique est un microscope à projection. A partir de la position de l'impact de l'ion sur le détecteur, la position de l'ion à la surface de la pointe avant son évaporation peut être calculée par une loi de projection inverse. Le grandissement G de l'image de la pointe dépend du rayon de courbure R de la pointe et est tel que:

$$G = \frac{L}{(m+1) \cdot R}, \quad (2.6)$$

avec L la distance de vol des ions, m le paramètre qui traduit la position du point de projection P ainsi que la compression des trajectoires ioniques due à la forme de la pointe (Figure 2.3). Si l'extrémité de la pointe était considérée comme une sphère de rayon R et de centre O alors les trajectoires seraient perpendiculaires à la surface, d'où la prise en compte du point de projection.

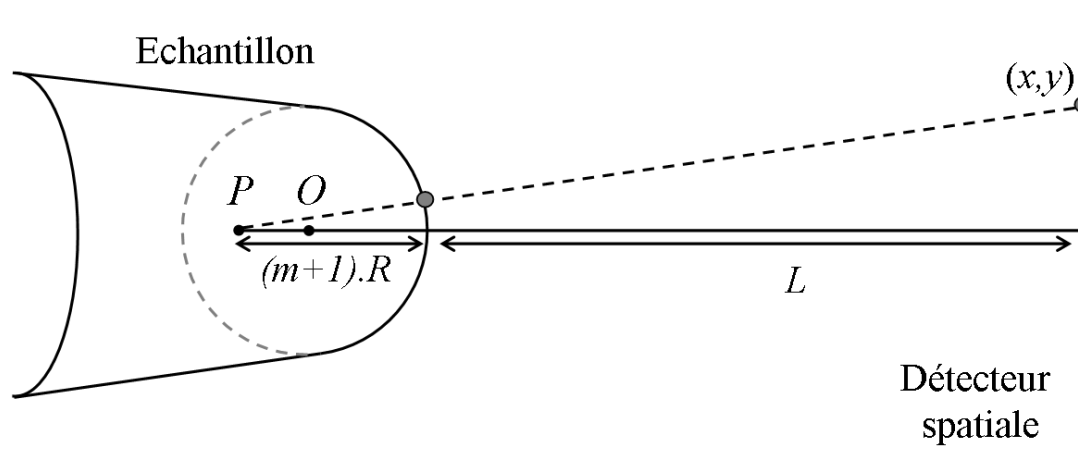


Figure 2.3 : Géométrie pointe détecteur déterminant les paramètres de projection nécessaire pour la reconstruction en 3D.

Le détecteur, en plus d'être résolu en temps, est donc sensible à la position des impacts des ions. Il est constitué de galettes de micro-canaux et d'un jeu de deux lignes à retard. Les galettes de micro-canaux permettent de créer une gerbe d'électrons lors de l'impact avec un ion, qui à son tour impacte le détecteur permettant de déterminer la position en 2D (x et y) (détecteur figure 2.1). Le rendement du détecteur est de 60%. Ceci correspond au rapport de la surface ouverte (micro-canaux) sur la surface totale du détecteur. Seule une partie des atomes est donc détectée, mais sans sélection chimique.

La troisième dimension, celle de la profondeur analysée, se déduit du nombre d'atomes détectés, du volume atomique du matériau V_{at} et du rendement de détection du détecteur Q . Pour chaque ion détecté, la profondeur z est incrémentée d'un terme δz égal à :

$$\delta z = \frac{V_{at}}{Q \cdot S}, \quad (2.7)$$

où S correspond à la surface analysée qui peut s'exprimer grâce au grandissement G (équation 2.6) et à la surface du détecteur.

Néanmoins le rayon de courbure R qui intervient dans l'équation 2.6 croît avec la profondeur analysée (angle de cône de la pointe). L'évolution du rayon de courbure en fonction de la profondeur peut s'écrire de trois façons différentes :

- (a) En exprimant R en fonction du potentiel V appliqué d'après l'équation 2.1.
- (b) En considérant un angle de cône constant, la profondeur évaporée croît proportionnellement avec le rayon de courbure.

- (c) En prenant une image de la pointe avant l'analyse et en mesurant l'évolution du rayon en fonction de la profondeur.

Pour chaque ion détecté les informations correspondant à la nature chimique et à la position spatiale selon x , y et z sont calculées. Le volume évaporé peut ainsi être reconstruit en trois dimensions avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques angströms, en particulier en profondeur. La figure 2.4 présente une reconstruction typique d'une couche mince de Ge-Mn épitaxiée sur un substrat de Ge. Sur cette image chaque atome de Ge est représenté par un point rouge et chaque atome de Mn par un point bleu. Cette reconstruction permet d'observer la couche mince et le substrat de Ge. On peut ainsi étudier la nanostructuration de la couche mince où des nanocolonnes riches en Mn sont présentes au sein de la matrice de Ge.

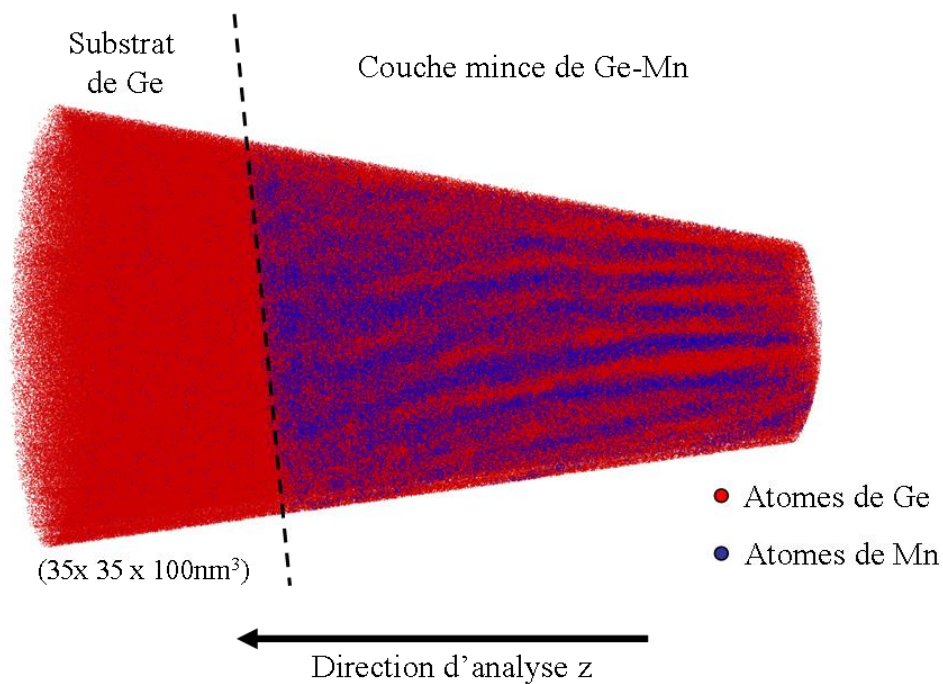


Figure 2.4 : Reconstruction en 3D d'une couche mince de Ge-Mn épitaxiée sur un substrat de Ge. Les atomes de Ge sont représentés en rouge et ceux de Mn en bleu.

I.4. Effets de grandissement locaux

De nombreux matériaux sont hétérogènes et constitués de phases présentant des champs d'évaporation différents. Cette différence de champ entre phases (précipités et matrice par exemple) provoque des variations locales du rayon de courbure de la pointe lors

de son évaporation. Dans le cas de matériaux comportant des précipités dispersés dans une matrice, deux types de comportements peuvent être identifiés :

- Lorsque le champ d'évaporation des précipités est plus faible que celui de la matrice (précipités dits à bas champ d'évaporation), le rayon de courbure local des précipités est plus grand que la matrice (Figure 2.5.a).
- Lorsque le champ d'évaporation des précipités est plus élevé que celui de la matrice (précipités dits à haut champ d'évaporation), le rayon de courbure local des précipités est plus petit que la matrice (Figure 2.5.b).

La sonde atomique étant un microscope à projection, la variation de courbure locale de la pointe provoque l'apparition de deux grossissements différents. Le grossissement du précipité sera supérieur ou inférieur à celui de la matrice suivant qu'il s'agit d'un précipité respectivement à haut ou bas champ d'évaporation. Ce phénomène s'appelle l'effet de grossissement local [Vurpillot 2000].

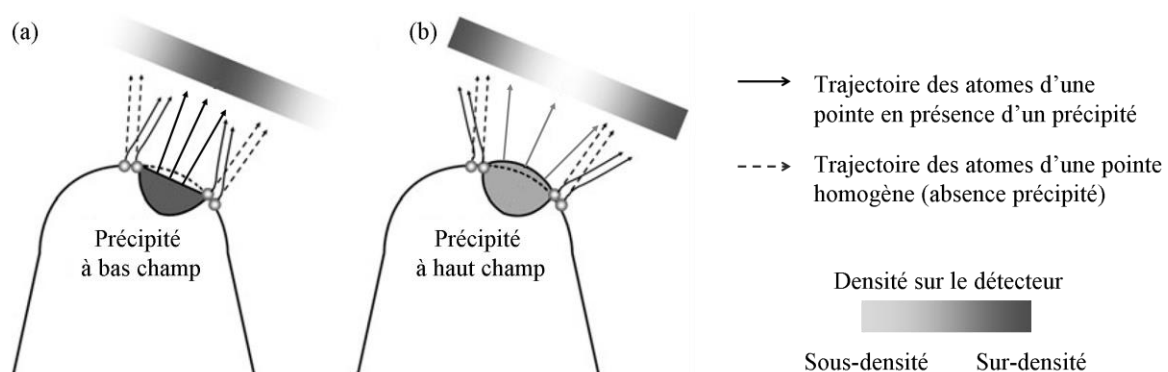


Figure 2.5 : Représentation schématique des trajectoires ioniques d'un précipité et de la matrice : (a) cas d'un précipité à bas champ d'évaporation, (b) cas d'un précipité à haut champ d'évaporation [Gault 2012].

Dans le cas des couches minces de Ge-Mn, les nanocolonnes riches en Mn sont des objets à bas champ d'évaporation vis-à-vis de la matrice de Ge. Le rayon de courbure des nanocolonnes est plus élevé que celui de la matrice. La figure 2.6 présente de manière schématique une nanocolonne en vue plane (vue du dessus) et la reconstruction de celle-ci après analyse en sonde atomique tomographique.

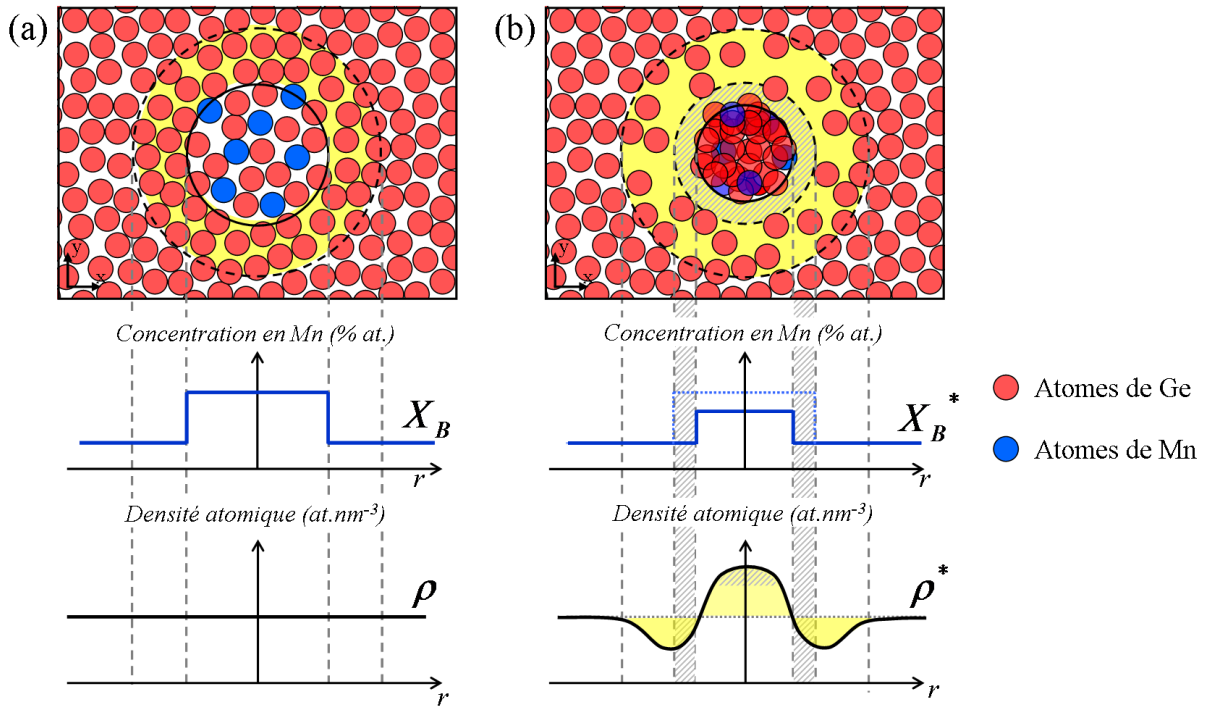


Figure 2.6 : Représentation schématique de l'effet de grandissement local sur une nanocolonne à bas champ d'évaporation, (a) avant analyse en sonde atomique et (b) après reconstruction, prenant en compte les effets de convergence et de recouvrement des trajectoires ioniques.

En considérant que la composition "réelle" de cette colonne en atomes de Mn est égale à X_B et que la densité atomique de la colonne ρ_c est la même que celle de la matrice ρ_M (figure 2.6.a) [Devilleers 2008], les effets de grandissement locaux ont pour conséquences :

- (a) L'effet de focalisation des trajectoires ioniques des atomes qui composent les nanocolonnes. Cette convergence provoque la compression des directions x et y (perpendiculairement à la direction d'analyse) sur la reconstruction, (correspondant à la zone hachurée sur figure 2.6.b). Ce phénomène a pour conséquence une augmentation de la densité atomique de la colonne mais n'influe pas sur sa composition en Mn.
- (b) Le recouvrement des trajectoires ioniques des atomes de la matrice proches des nanocolonnes. Les atomes de Ge de la matrice près de l'interface matrice-nanocolonnes (zones jaunes figure 2.6) s'introduisent artificiellement dans la colonne sur le détecteur. Ce phénomène conduit alors à :
 - une diminution de la densité atomique de la matrice dans la périphérie de la colonne.

- une augmentation de la densité atomique en Ge dans la colonne liée à l'augmentation artificielle du Ge et donc une diminution de la teneur apparente en Mn.

Pour conclure, ces deux phénomènes introduisent une augmentation de la densité atomique et, s'il y a recouvrement de trajectoires aux interfaces, une sous-estimation dans la mesure de la composition en Mn dans les colonnes. La densité apparente ρ_c^* et la concentration apparente X_B^* mesurées par la sonde atomique sont des mesures qui nécessitent une correction (détaillée dans le paragraphe III de ce chapitre).

I.5. Préparation des échantillons

L'analyse en sonde atomique nécessite que l'échantillon soit préparé sous la forme d'une pointe de rayon de courbure inférieur à 50nm (comme explicité dans la partie I.1). Quand l'échantillon se présente sous forme d'une couche mince déposée sur un substrat plan, la méthode utilisée pour préparer des pointes est la méthode du lift-out [Giannuzzi 1999 - Miller 2007]. Cette dernière est couramment utilisée pour réaliser des lames minces en microscopie électronique en transmission. Cette préparation s'effectue avec un microscope à balayage (MEB) équipé d'un faisceau d'ion focalisé Ga^+ (FIB). Elle consiste à découper par un bombardement ionique une lame mince, typiquement de dimension $20 \times 3 \mu\text{m}$. Cette lame est ensuite extraite à l'aide d'un micromanipulateur afin d'en placer des fragments au sommet d'une pointe dite support.

L'échantillon est tout d'abord recouvert par une couche protectrice pour limiter les effets d'irradiation aux ions Ga. Cette couche est soit déposée *ex-situ* par un métalliseur ou *in-situ* par un système d'injection de gaz (GIS) dans le MEB. Ensuite, deux tranchées sont creusées de part et d'autre du "bandeau" de protection par le faisceau d'ion Ga^+ (Figure 2.7.a et b). La lame mince est alors extraite en réalisant différentes coupes (Coupe 1, 2 et 3 sur la figure 2.7.b) et en la soudant au micromanipulateur (Figure 2.7.c).

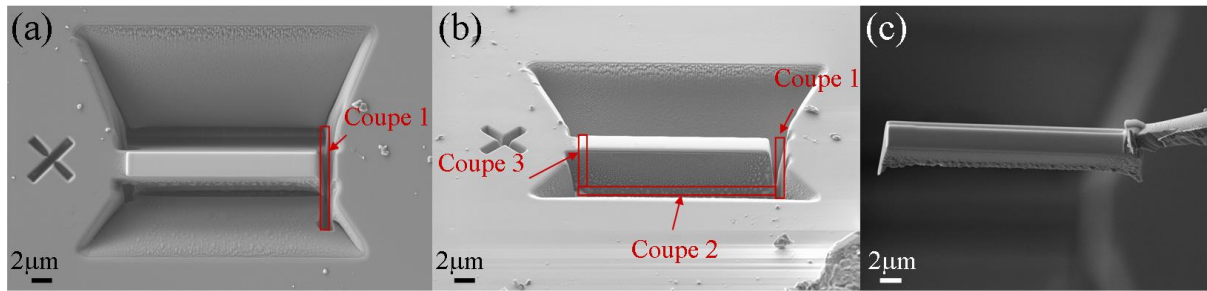


Figure 2.7 : Images en microscopie électronique à balayage de la méthode de lift-out.

Après avoir sectionné le sommet de la pointe support, l'extrémité de la lame est soudée à celle-ci (Figure 2.8.a). La lame est ensuite segmentée de façon à ne laisser qu'une partie de l'échantillon au sommet de la pointe (Figure 2.8.b et c).

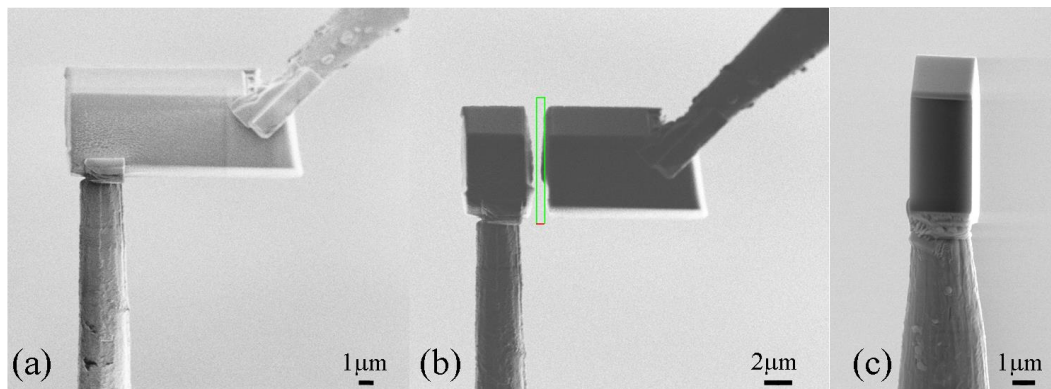


Figure 2.8 : Images en microscopie électronique à balayage du procédé d'élaboration d'un échantillon pour l'étude en sonde atomique à partir d'une lame mince.

Dans un second temps l'échantillon est usiné par bombardement ionique pour former une pointe [Larson 1999]. L'usinage est effectué grâce à un balayage annulaire successif du faisceau d'ions Ga^+ perpendiculairement à la pointe support, donnant ainsi à l'échantillon la forme d'une pointe comme illustré sur la figure 2.9. Durant les étapes successives, le courant d'usinage ainsi que le rayon sont de plus en plus faibles (figure 2.9.a, b, c et d). La dernière étape de l'usinage consiste à baisser la tension d'accélération des ions Ga^+ . Cette étape, appelée "cleaning", permet ainsi d'enlever toute la partie de la pointe fortement irradiée par les ions Ga^+ et de supprimer les couches protectrices (Figure 2.9.e, f). La pointe ainsi obtenue (Figure 2.9.g) a un rayon de courbure inférieur à 50nm, et est prête à être analysée en sonde atomique tomographique.

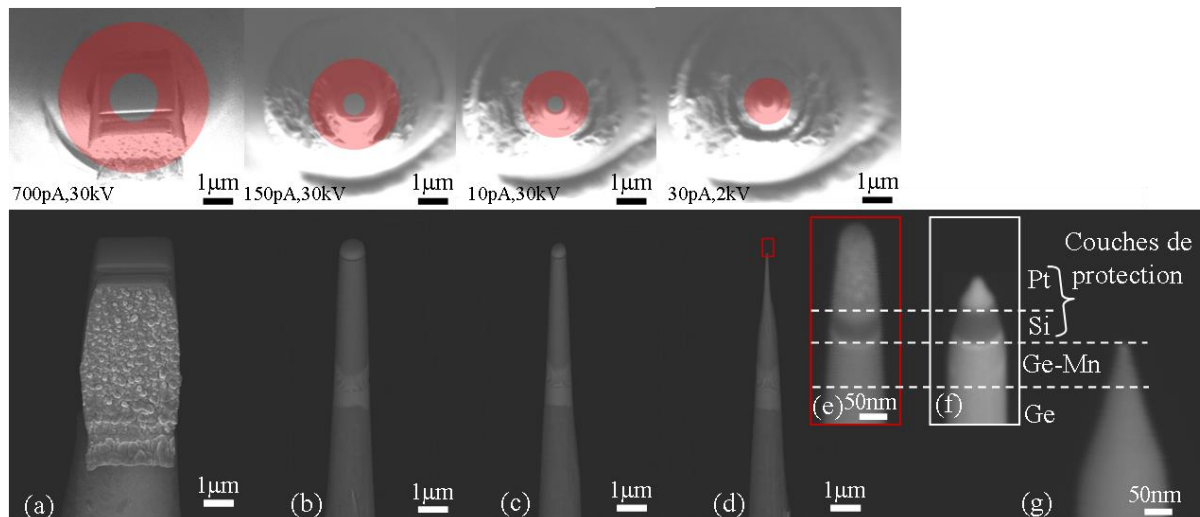


Figure 2.9 : Images en microscopie électronique à balayage (a, b, c, d) des différentes étapes de l'usinage annulaire de l'échantillon par bombardement ionique, de la pointe (e,f) pendant et (g) après le "cleaning".

II. Méthode de traitement de données : Informations morphologiques

Le caractère tridimensionnel de la tomographie atomique permet d'étudier la morphologie des objets présents dans le volume analysé et apporte des informations complémentaires aux autres techniques conventionnelles. Cette partie explicite les méthodes de traitement de données utilisées pour extraire les informations morphologiques d'un film mince contenant des nanocolonnes de Ge-Mn. Cette méthode sera par la suite appliquée sur tous les échantillons analysés dans ce travail. L'échantillon utilisé comme référence dans cette partie est un film mince de Ge-Mn d'une épaisseur de 80nm. La figure 2.10 représente des images en vue plane et transverse de microscopie électronique en transmission (Figure 2.10.a et b) et d'une partie de la reconstruction 3D obtenue après analyse en sonde atomique tomographique (Figure 2.10.c et d). Sur les deux séries d'images, on observe clairement la présence de nanocolonnes riches en Mn au sein de la matrice de Ge.

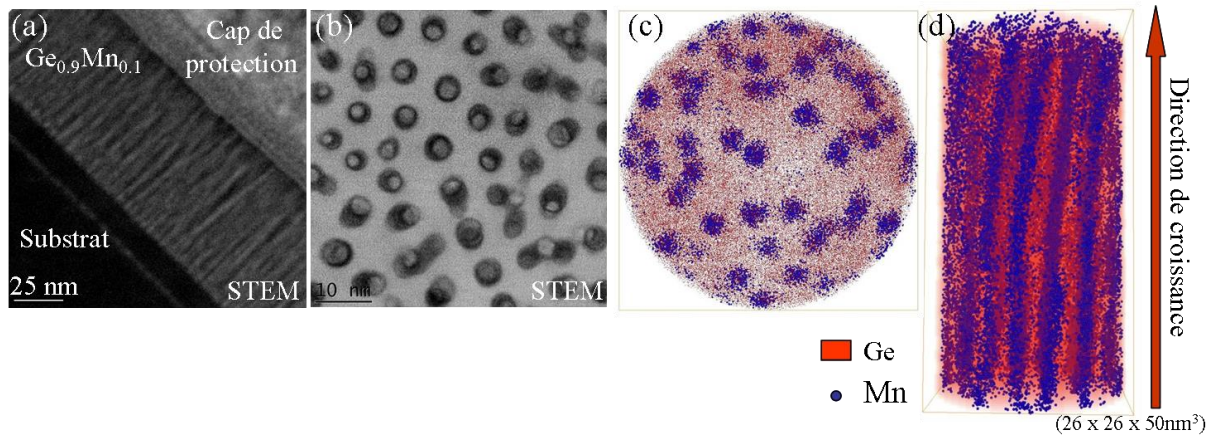


Figure 2.10 : Images de microscopie électronique en transmission (a) en vue transverse et (b) en vue plane. Reconstruction 3D obtenue après analyse en sonde atomique tomographique (c) en vue plane et (d) en vue transverse sur une couche mince de Ge-Mn.

II.1. Identification des nanocolonnes

Un algorithme d'identification de précipités, basé sur la mesure des distances interatomiques, est utilisé pour isoler chaque nanocolonne. Cet algorithme repose sur le fait que la distance entre deux atomes de soluté au sein d'un même précipité est plus courte que celle séparant deux atomes de soluté qui n'appartiennent pas au même précipité ou qui se trouve dans la matrice [Vaumousse 2003 - Miller 2004]. Ainsi, si deux atomes de soluté sont séparés par une distance inférieure à une distance seuil d_{max} alors ces atomes sont définis comme appartenant au même précipité.

Le paramètre d_{max} est estimé à partir de la distribution de distances aux $k^{\text{ième}}$ voisins et plus simplement dans notre cas aux premiers voisins. Les distributions de distances sont basées sur les mesures des plus courtes distances interatomiques au voisinage de chaque atome (aux $k^{\text{ième}}$ voisins) [Shariq 2007 - Philippe 2009]. Cette analyse peut concerner tous les atomes ou, comme dans notre cas, être limitée aux distances entre atomes de soluté.

La figure 2.11.a présente la distribution de distance des atomes de Mn aux premiers voisins au sein de l'échantillon. Les atomes de manganèse étant uniquement présents dans les nanocolonnes, on pourrait croire que le paramétrage est relativement simple. Cependant, la difficulté rencontrée ici est que localement la distance séparant deux colonnes peut être de l'ordre de la distance aux premiers voisins. Dans ce cas, le paramètre d_{max} est choisi égal à 0,6nm, ce qui englobe environ 90% des distances des atomes de Mn au premier voisin.

L'influence du paramétrage est représentée par la figure 2.11.b qui donne le nombre d'amas identifiés en fonction de la distance de seuil d_{max} pour des tailles de précipités

supérieures à 20 atomes. Par exemple pour $d_{max} = 0,4\text{nm}$, les amas identifiés sont très nombreux et principalement de petite taille, alors que pour $d_{max} = 0,8\text{nm}$ leur nombre est plus faible, mais leur taille beaucoup plus grande. En effet, si la distance de seuil est trop élevée ($d_{max} > 0,6\text{nm}$), alors plusieurs nanocolonnes vont être identifiées comme un seul amas contenant beaucoup d'atomes. Au contraire si la distance de seuil est trop faible ($d_{max} < 0,6\text{nm}$) une nanocolonne est fractionnée en plusieurs amas de petite taille.

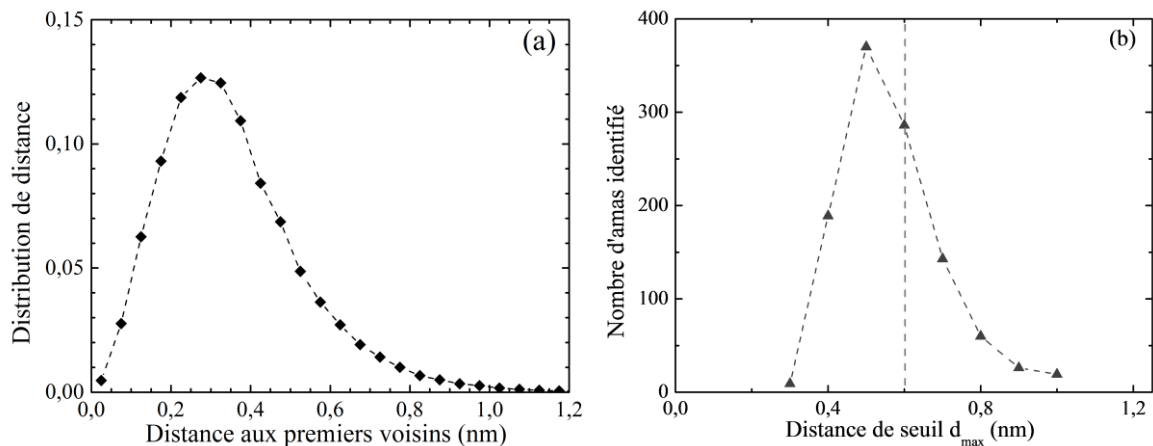


Figure 2.11 : (a) Distribution de distances aux premiers voisins des atomes de Mn, (b) Nombre d'amas identifiés en fonction de la distance de seuil d_{max} pour une taille d'amas supérieure à 20 atomes.

Après application de l'algorithme de la mesure de distance maximum d_{max} , représenté schématiquement sur la figure 2.12.a, seuls les atomes de soluté, ici de Mn (représentés en bleu sur la figure 2.12.a) ont été regroupés et identifiés comme amas. Néanmoins aucun atome de solvant, ici de Ge, (représenté en rouge sur la figure 2.12.a) n'a été associé à ces précipités.

La méthode dite "de l'enveloppe" est ensuite utilisée pour incorporer des atomes de solvant aux précipités déjà identifiés. Cette méthode consiste à superposer un maillage en 3D à la distribution des atomes, échantillonnant ainsi l'ensemble du volume en cubes élémentaires, comme le montre la figure 2.12.b. Lorsqu'un atome de précipité appartient à un cube élémentaire (cube représenté en vert sur la figure 2.12.b), tous les atomes de solvant qui se trouvent dans celui-ci vont être étiquetés comme appartenant à ce précipité. Lorsqu'un atome de matrice appartient à un cube élémentaire sans atome de précipité, il peut néanmoins appartenir à ce précipité s'il possède au moins 3 cubes élémentaires en 1^{er} voisins contenant des atomes de précipité. La méthode de l'enveloppe permet donc d'inclure les atomes de matrice qui se trouvent à l'intérieur ou sur la proche périphérie des atomes de soluté identifiés comme précipité.

Finalement les précipités identifiés sont numérotés (figure 2.12.c).

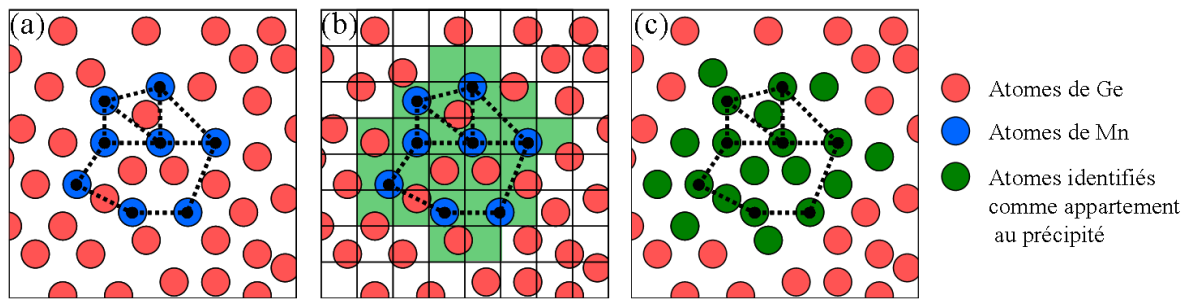


Figure 2.12 : Représentation schématique des différentes étapes de l'identification d'amas, (a) identification des atomes de soluté d'un même amas à partir de sphère de rayon d_{max} , (b) méthode de l'enveloppe associant les atomes de matrice aux amas de soluté déjà identifiés, (c) identification finale d'amas par étiquetage des atomes qui le composent par un numéro (représenté par les atomes verts).

L'identification d'amas sur un volume présentant des nanocolonnes riches en Mn est présentée sur la figure 2.13. Celle-ci montre la vue plane du volume avant l'identification d'amas, où des zones riches en Mn (atomes bleu) peuvent être observées. Le résultat de l'identification d'amas de ce volume est présenté sur la figure 2.13.b. Les nanocolonnes y sont identifiées individuellement. Néanmoins, il est fréquent qu'un jeu de paramètres ne permette pas d'identifier parfaitement toutes les nanocolonnes. Des séparations ou des regroupements de précipités doivent être alors effectués manuellement. Par exemple, la figure 2.13.b montre des nanocolonnes qui nécessitent d'être séparées ou regroupées.

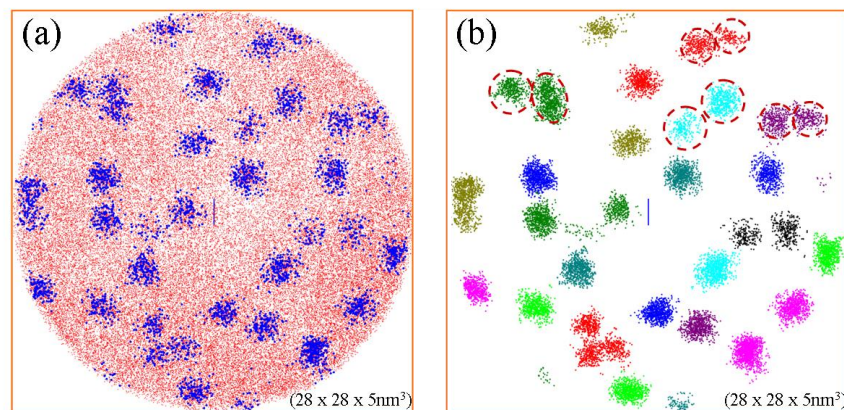


Figure 2.13 : Représentation en vue plane d'une couche mince de Ge-Mn, (a) les atomes de Mn sont représentés en bleu et ceux de Ge en rouge, (b) Identification des nanocolonnes en présence, les différentes couleurs représentent les différents amas identifiés, les cercles représentent les nanocolonnes qui doivent être regroupées ou séparées manuellement.

Le fait d'identifier des nanocolonnes individuellement est nécessaire pour pouvoir traiter de manière précise le volume analysé et constitue le point de départ pour obtenir les informations chimiques et morphologiques de ces nanocolonnes. En effet, le nombre d'atomes

de chaque amas permet de mesurer leur composition chimique, leur taille ou les distances les séparant les uns des autres.

II.2. Distribution de tailles et de rayons des nanocolonnes

La mesure du rayon des nanocolonnes n'est pas une opération évidente puisque celui-ci est biaisé par les effets de grandissement locaux présentés dans la partie I.4 de ce chapitre. Les différentes méthodes utilisées pour déterminer l'encadrement des dimensions du rayon "réel" des nanocolonnes observées en sonde atomique sont présentées schématiquement sur la figure 2.14.

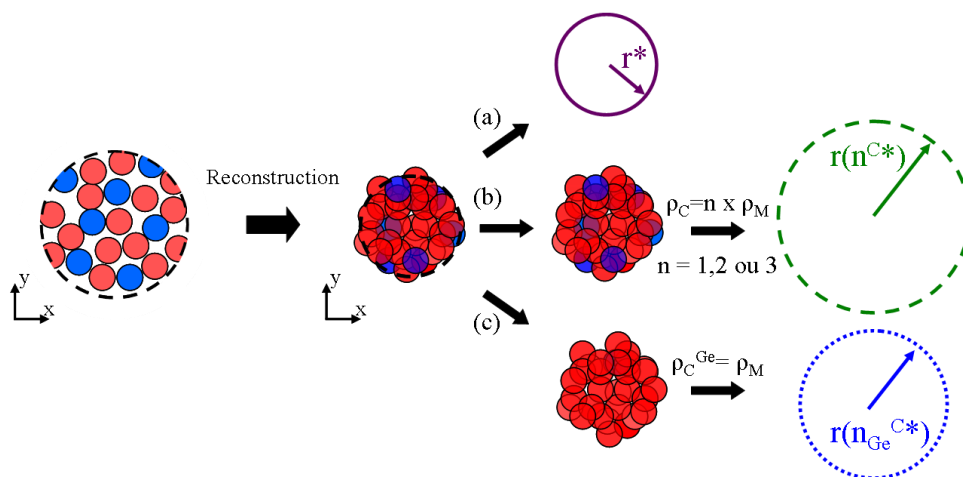


Figure 2.14 : Représentation schématique des différentes méthodes utilisées pour mesurer le rayon des nanocolonnes. (a) mesure apparente du rayon r^* correspondant à une valeur sous-estimée du rayon (b) calcul du rayon $r(n^{C*})$ correspondant à une valeur sur-estimée du rayon à partir du nombre d'atomes total dans la colonne (c) calcul du rayon $r(n_{Ge}^{C*})$ à partir du nombre d'atomes de Ge dans la colonne.

- (a) La première approche pour mesurer le rayon des nanocolonnes consiste à mesurer plusieurs valeurs du rayon apparent de la nanocolonne r^* directement sur la reconstruction à plusieurs hauteurs de la nanocolonne et ainsi de calculer la valeur moyenne du rayon. Les rayons sont mesurés au moyen du profil d'érosion qui sera explicité dans la partie III.2 de ce chapitre. Néanmoins cette méthode ne permet pas de prendre en compte la convergence des trajectoires ioniques, qui compresse les directions x et y et donc dans notre cas **la valeur du rayon r^* est une valeur sous-estimée du rayon.**

- (b) La deuxième méthode consiste à mesurer la hauteur h de la nanocolonne et le nombre d'atomes total (n^{C^*}) qui la compose en prenant en compte le rendement de détection Q . Ensuite, en considérant que les nanocolonnes sont cylindriques et de densité ρ_C , le rayon peut être déduit tel que :

$$r(n^{C^*}) = \sqrt{\frac{n^{C^*}}{\pi \cdot h \cdot \rho_C \cdot Q}} \quad (2.8)$$

Cette méthode ne prend pas en compte la surdensité introduite artificiellement dans la nanocolonne par recouvrement de trajectoires, **la valeur du rayon $r(n^{C^*})$ est donc une valeur sur-estimée du rayon** car le nombre d'atomes n^{C^*} est plus grand qu'en réalité. L'une des difficultés avec cette méthode est la connaissance de la densité atomique ρ_C des nanocolonnes, en raison de la méconnaissance de la nature de la phase. Néanmoins différentes estimations ont été proposées dans divers travaux sur les nanocolonnes dans des couches minces de Ge-Mn:

- La densité de la colonne est la même que celle de la matrice de Ge [Devillers 2008]
- La densité de la colonne est deux fois plus élevée que la matrice [Prestat 2013]

- (c) Une troisième approche comparable à la deuxième méthode consiste à calculer le rayon de la nanocolonne $r(n_{Ge}^{C^*})$ à partir de l'équation 2.8, mais en ne prenant en compte que les atomes de Ge qui constituent la nanocolonne $n_{Ge}^{C^*}$ et en considérant que la densité en germanium est la même dans l'ensemble de la couche mince [Prestat 2013]. Cette estimation donne une valeur intermédiaire entre les estimations de la première et la deuxième méthode.

Pour illustrer l'utilisation de ces différentes méthodes, la variation du rayon le long d'une nanocolonne de l'échantillon est étudiée en prenant une boîte d'échantillonnage de 5nm de hauteur (Figure 2.15). Les différentes méthodes utilisées donnent des courbes qui suivent la même évolution mais avec des valeurs de rayon moyen différentes.

La mesure des rayons avec la première approche (courbe violette) donne des mesures de rayon sous-estimées avec pour valeur moyenne $0,9 \pm 0,2$ nm.

La deuxième méthode (courbes vertes) a été appliquée en considérant plusieurs valeurs possible de ρ_c pour la densité de matrice. Pour une densité des colonnes identique à celle de la matrice, le rayon est de $1,2 \pm 0,2\text{nm}$. Il décroît à $0,9 \pm 0,2\text{nm}$ quand la colonne est supposée être deux fois plus dense que la matrice. Il est intéressant de noter, que si la densité atomique est considérée 3 fois supérieure à celle de la matrice, alors le rayon calculé est de $0,7 \pm 0,2\text{nm}$, ce qui est très inférieure au rayon mesuré r^* . Or comme énoncé précédemment, le rayon calculé par le nombre d'atomes est une valeur surestimée, elle doit donc être supérieure ou égale au rayon mesuré r^* . La densité atomique des nanocolonnes est donc inférieure à 3 fois celle de la matrice.

La troisième approche (courbe bleu) pour mesurer le rayon donne une valeur intermédiaire aux valeurs mesurées par la première et la deuxième méthode (lorsque $\rho_c = \rho_M$) avec un rayon moyen de $1,0 \pm 0,3\text{nm}$.

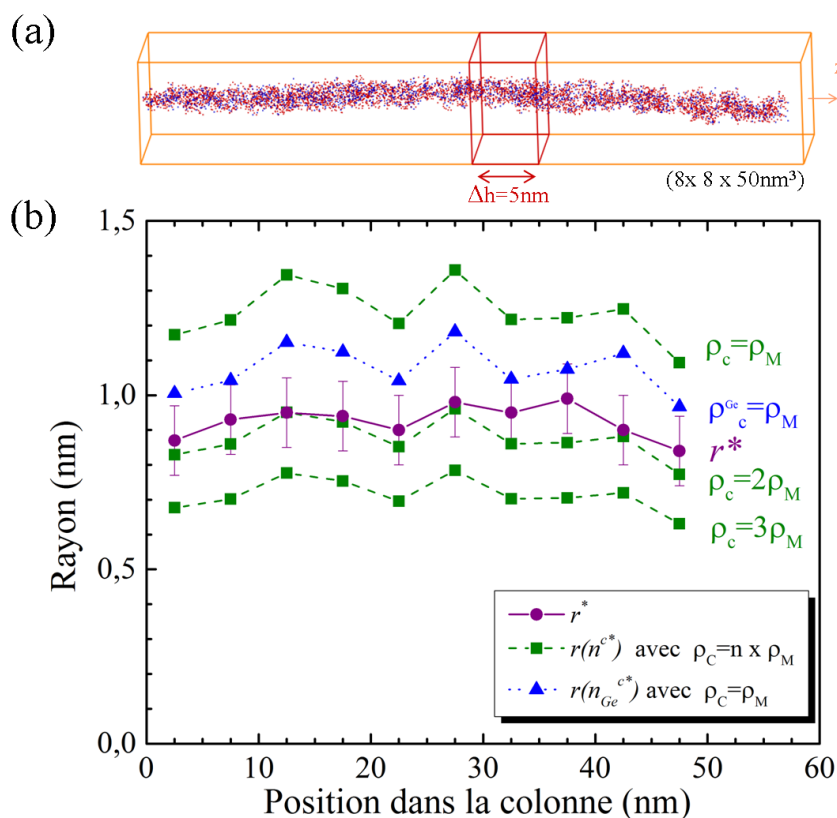


Figure 2.15 : (a) Images tridimensionnelles d'une nanocolonne (les atomes rouges et bleus représentent respectivement les atomes de Ge et Mn). (b) Variation du rayon de long d'une nanocolonne, le rayon étant mesuré par différentes méthodes. La courbe violette correspond au rayon r^* apparent (valeur sous-estimée). Les courbes vertes sont les rayons $r(n^{c*})$ calculé à partir du nombre d'atomes total dans la colonne pour différentes densités atomiques (valeur sur-estimée). La courbe bleue est le rayon $r(n_{Ge}^{c*})$ calculé à partir du nombre d'atomes de Ge dans la colonne.

Il est intéressant de noter que les rayons mesurés avec la première et la deuxième méthode suivant l'hypothèse que la densité de la colonne est deux fois plus dense sont quasiment du même ordre de grandeur. Or une surdensité de 2 correspond approximativement à la surdensité mesurée sur le volume reconstruit de manière brute. Suivant ces hypothèses, cela signifierait donc qu'aucun effet de grandissement local n'est présent. Néanmoins d'autres arguments en faveur d'une différence de champ d'évaporation entre la couche mince de Ge-Mn et le substrat de Ge indiquent que les nanocolonnes sont des précipités à bas champ. Donc l'encadrement choisi pour les valeurs sous-estimées et sur-estimées correspondent respectivement aux mesures réalisées par la première méthode et par la deuxième méthode avec l'hypothèse que la densité de la colonne est la même que la matrice. La distribution des rayons moyens sous-estimés et sur-estimés mesurée sur l'ensemble des colonnes contenues dans le volume est présentée sur la figure 2.16. Ces rayons seront utilisés par la suite pour donner une valeur de la composition des nanocolonnes en prenant en compte les effets de grandissement locaux.

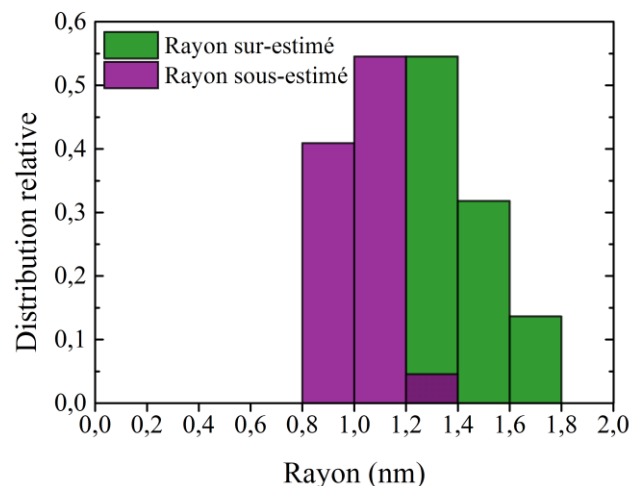


Figure 2.16 : Distribution des rayons moyens des nanocolonnes sur-estimés et sous-estimés.

II.3. Hauteur des nanocolonnes

La hauteur des nanocolonnes est un paramètre important qui peut être mesuré à partir des données de sonde atomique. La mesure de cette hauteur est réalisée à partir de l'identification de chaque nanocolonne. Elle correspond à la différence entre la position (selon z) de l'atome le plus haut et la position du plus bas appartenant à chaque nanocolonne. Si une

nanocolonne est continue sur toute l'épaisseur du film, sa hauteur normée sera égale à 1. La distribution des hauteurs de nanocolonnes est réalisée sur un volume d'une hauteur e . Cette distribution met en évidence la proportion de nanocolonnes continues et permet de calculer la hauteur moyenne (normée) \bar{h} des nanocolonnes discontinues avec l'expression :

$$\bar{h} = \frac{1}{e \cdot n} \sum_{i=1}^n h_i, \quad (2.9)$$

tel que h_i représente la hauteur de la nanocolonne i et n le nombre total de nanocolonnes. L'incertitude statistique sur la hauteur moyenne est donnée par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}. \quad (2.10)$$

La figure 2.17 représente la distribution des hauteurs des nanocolonnes mesurée sur un volume d'une hauteur de $e = 50\text{nm}$. La distribution des hauteurs montre qu'environ 40% des nanocolonnes sont continues. Les autres nanocolonnes discontinues ont une hauteur moyenne normée de $0,35 \pm 0,19$, ce qui correspond à environ un tiers de la hauteur du volume.

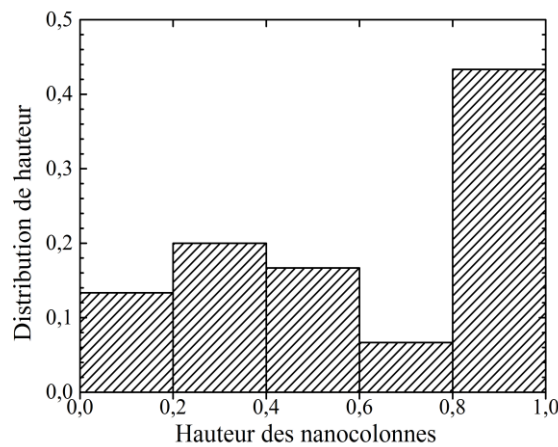


Figure 2.17 : Distribution de la hauteur normée des nanocolonnes.

La mesure de la hauteur des nanocolonnes sera notamment utile pour décrire l'évolution morphologique des nanocolonnes suivant les différentes conditions d'élaboration ou lors de traitements thermiques de la couche mince.

II.4. Densité volumique et surfacique de nanocolonnes

La méthode la plus simple pour calculer la densité de nanocolonnes par unité de volume est de mesurer le nombre total de colonnes identifiées dans un volume donné. Dans le cas de la couche mince de Ge-Mn, la densité volumique vaut $N_v = (7,8 \pm 0,8) \cdot 10^{14}$ nanocolonnes. cm^{-3} . Cependant cette approche est délicate puisque certaines nanocolonnes sont incomplètes, notamment sur le bord du volume analysé.

L'une des problématiques dans la détermination de la densité volumique de colonnes va être la manière de prendre en compte les différentes nanocolonnes. En effet, des discontinuités et des variations de rayon le long d'une nanocolonne, ainsi que des nanocolonnes de différentes morphologies ont été observées sur l'ensemble de l'échantillon et sont représentées schématiquement sur la figure 2.18. Parmi ces morphologies, certaines nanocolonnes sont déviées de l'axe z ou connectées entre elles (en forme de Y). Une nanocolonne en forme de Y pourrait être comptabilisée comme une nanocolonne et demie, tandis qu'un fragment de nanocolonne pourrait être comptabilisé comme une fraction de nanocolonne. Par exemple si une colonne présente une hauteur correspondant à la moitié de l'épaisseur de la couche alors celle-ci est comptabilisée comme 0,5 colonne.

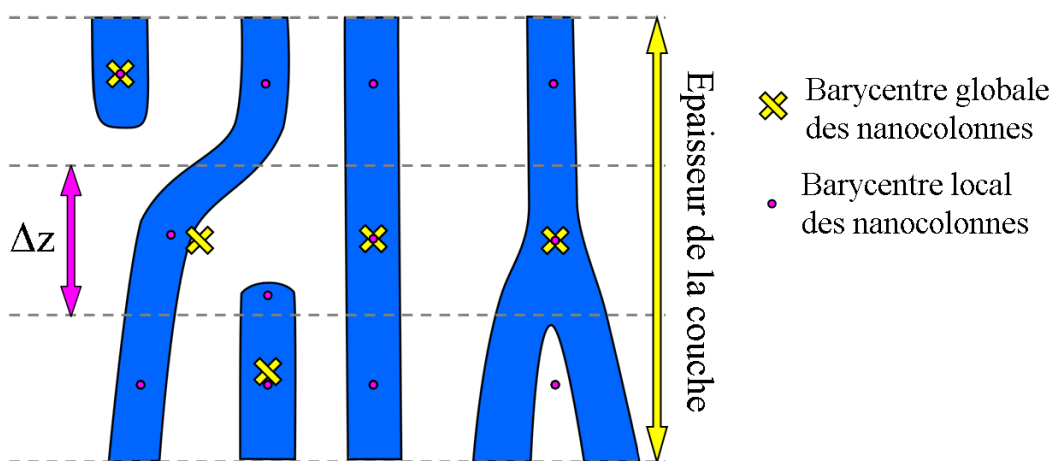


Figure 2.18 : Représentation schématique des différentes morphologies de nanocolonnes qui peuvent être observées sur l'épaisseur de la couche.

L'autre approche pour mesurer la densité de nanocolonnes consiste à échantillonner l'épaisseur de la couche en tranches de hauteur Δz telle que $\Delta z \ll \bar{h}$. Pour chaque classe

d'échantillonnage, le nombre de nanocolonnes est mesuré en vue plane (selon x et y). Ceci permet de calculer la densité surfacique de nanocolonnes N_s . La moyenne de toutes ces densités surfaciques permet ainsi de calculer la densité surfacique moyenne $\overline{N_s}$ de nanocolonnes sur l'épaisseur de la couche et son écart type. Des mesures réalisées sur dix tranches de 5nm d'épaisseur montrent que la densité surfacique moyenne est de $(3,09 \pm 0,18) \cdot 10^{10}$ nanocolonnes.cm⁻². Ce calcul en surface présente des avantages par rapport à une densité volumique de colonne. En effet, la densité surfacique de nanocolonnes pourra être directement comparable avec les valeurs obtenues sur des images de microscopie électronique en transmission. De plus, la densité surfacique de nanocolonnes N_s est reliée à la distance moyenne d_{moy} entre nanocolonnes dans le cas où les nanocolonnes seraient dispersées de manière ordonnée par la relation :

$$d_{moy} = \frac{1}{\sqrt{N_s}}. \quad (2.11)$$

La distance moyenne entre nanocolonnes dans ce cas est égale à $5,70 \pm 0,17$ nm. Il est également possible de calculer les distances entre nanocolonnes sur le volume reconstruit en mesurant les distances entre barycentres des amas identifiés. Comme il s'agit de nanocolonnes, seules les directions selon x et y vont être prises en compte dans le calcul de la distance d_{ij} entre les nanocolonnes i et j . Celle-ci est défini par

$$|d_{ij}| = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2}, \quad (2.12)$$

avec x_i, y_i (et x_j, y_j) respectivement les coordonnées des nanocolonnes i et j . Les coordonnées selon z n'étant pas prises en compte, il est nécessaire de réaliser ces mesures de distance sur des tranches de faible épaisseur, dans le but d'avoir l'information la plus locale possible. La figure 2.19 présente la distribution des distances entre les barycentres de toutes les nanocolonnes. Cette distribution montre la présence de deux pics à 5 et 8,5nm. Ces pics révèlent la présence de deux distances caractéristiques entre nanocolonnes. Le premier pic correspond aux distances moyennes entre des nanocolonnes première voisine. Le deuxième pic se rapporte en partie aux distances moyennes entre colonnes deuxième voisines, puisque pour des valeurs supérieures à 9nm, la diminution observée est due aux effets de bords. Les nanocolonnes se trouvant près du bord de l'échantillonnage présentent moins de nanocolonnes voisines, ce qui fausse le nombre de distance mesurées. Néanmoins, la présence du premier

pic permet de conclure que les nanocolonnes sont en moyenne distantes de 5nm avec un écart type de 1,9nm.

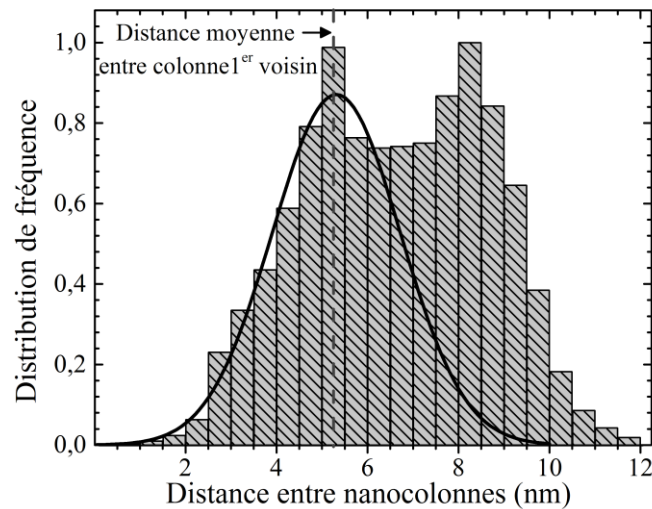


Figure 2.19 : Distribution de la distance entre les barycentres de toutes les nanocolonnes.

III. Méthode de traitement de données : Mesure des compositions globales

Les mesures de composition sont des informations clés que peut fournir la sonde atomique à partir de la cartographie chimique des atomes. La distribution des atomes permet de mesurer le nombre d'atomes n_i des différentes espèces i que contient l'ensemble ou une partie du volume reconstruit. A partir de cette mesure la composition X_i des éléments i dans la zone considérée peut être calculée telle que,

$$X_i = \frac{n_i}{N}, \quad (2.13)$$

avec n_i le nombre d'atomes de nature i dans la zone considérée et N le nombre total d'atomes que contient le volume. Les mesures de composition sont sujettes à des incertitudes statistiques ΔX_i provenant de l'échantillonnage du volume, celles-ci s'expriment comme :

$$\Delta X_i = 2 \cdot \sqrt{\frac{X_i \cdot (1 - X_i)}{N}}. \quad (2.14)$$

III.1. Composition globale de la couche mince

La composition globale de la couche est mesurée en sélectionnant comme volume d'échantillonnage toute la couche de Ge-Mn analysée. Ainsi, la couche mince est composée de $X_{\text{Mn}} = 6,01 \pm 0,04\%$ at. Ces mesures permettent de vérifier ou d'estimer la composition nominale de la couche mince élaborée.

Des profils de concentration mesurant la composition globale en Mn selon la direction d'analyse peuvent également être réalisés. Le profil de concentration de la figure 2.20.a permet d'observer la couche mince riche en Mn et le substrat de germanium, et de mettre en évidence que la composition en Mn reste constante sur l'épaisseur du film. Dans ce cas, le volume utilisé pour établir ce profil est un cylindre orienté perpendiculairement au substrat de Ge (figure 2.20.b) pour obtenir une transition abrupte entre la couche mince et le substrat (figure 2.20.a).

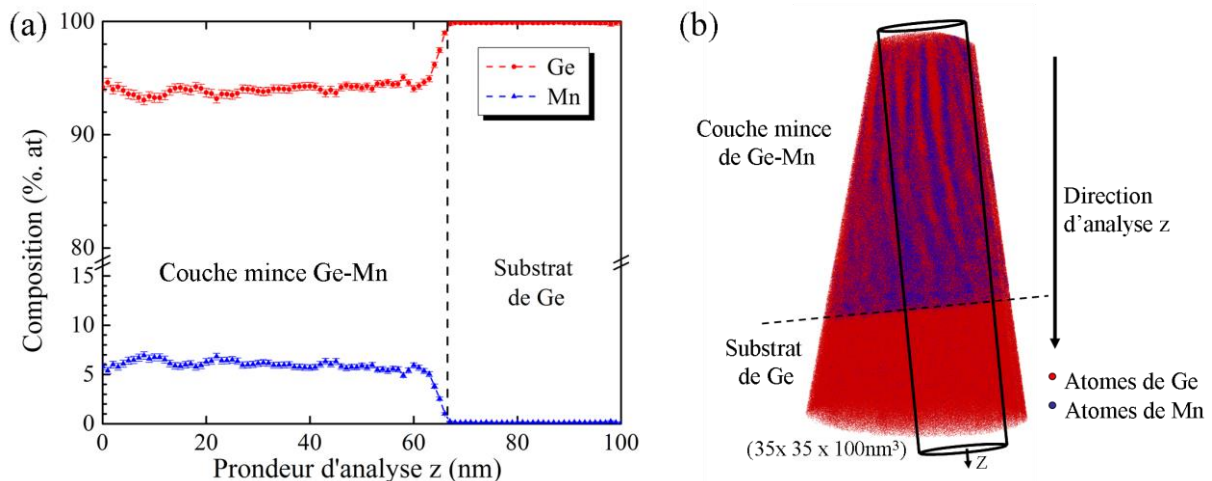


Figure 2.20 : (a) Profil de concentration réalisé sur l'ensemble de l'épaisseur d'une couche mince de Ge-Mn épitaxiée sur un substrat de Ge. (b) Le volume utilisé pour établir ce profil est un cylindre orienté perpendiculairement au substrat de Ge.

III.2. Composition de la matrice

La composition de la matrice peut être déterminée en sélectionnant un petit volume d'échantillonnage dans une zone dépourvue de nanocolonnes (comme dans la sélection de la figure 2.21.a). Pour augmenter la statistique et obtenir une mesure précise, la boîte d'échantillonnage dans la matrice doit être la plus grande possible. Une solution consiste à

retirer du volume global (Figure 2.21.a) les nanocolonnes déterminées par l'identification d'amas (Figure 2.21.b). Le volume ainsi obtenu est composé uniquement des atomes de la matrice comme observé sur la figure 2.21.c.

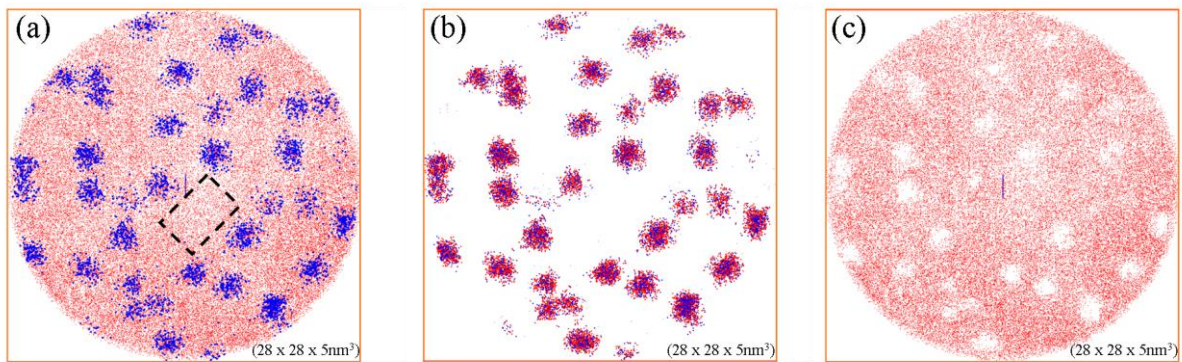


Figure 2.21 : Représentation en vue plane d'une couche mince de Ge-Mn. Les atomes de Mn sont représentés en bleus et ceux de Ge en rouge, (a) tous les atomes de la couche sont représentés (b) seuls les atomes identifiés comme appartenant aux précipités sont représentés, (c) seuls les atomes de la matrice sont représentés.

III.3. Composition moyenne des nanocolonnes

L'identification d'amas permet d'étiqueter chaque atome de Ge ou de Mn appartenant aux différentes nanocolonnes et donc de mesurer la composition moyenne des nanocolonnes en Mn. La figure 2.22 représente la distribution de la composition moyenne des nanocolonnes. La composition moyenne des nanocolonnes en Mn varie de 12 à 22% at. avec une valeur moyenne de l'ordre de 17% at.

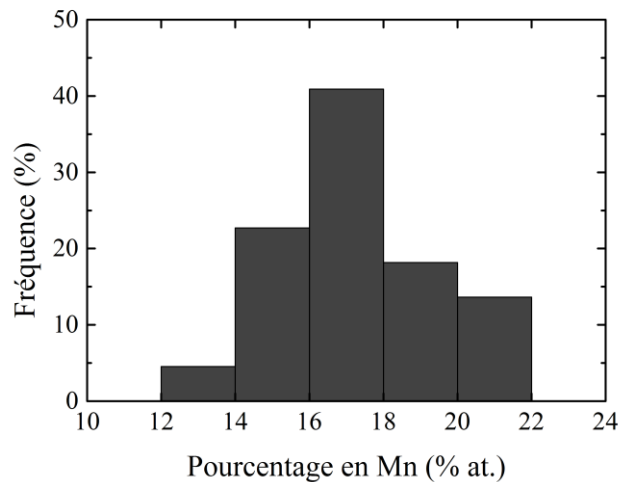


Figure 2.22 : Distribution de la composition moyenne en Mn des nanocolonnes.

Néanmoins ces mesures de composition en Mn sont des valeurs sous-estimées du fait des effets de grandissement locaux. Afin de prendre en compte l'effet du recouvrement des trajectoires ioniques, un modèle de correction [Blavette 2001 - Vurpillot 2001] a été utilisé pour estimer la concentration réelle des nanocolonnes à partir de la concentration mesurée. Il est important de signaler que ce modèle ne prend pas en compte la focalisation des trajectoires ioniques, puisque les effets de focalisation sont conservatifs : cela ne change pas le nombre d'atomes dans les nanocolonnes.

Ce modèle de correction initialement développé pour des précipités sphériques a été adapté dans ce travail pour des colonnes de Ge-Mn (Figure 2.23.a). On considère que pour une colonne de Ge-Mn contenant n_{Ge}^C atomes de Ge et n_{Mn}^C atomes de Mn, seul un pourcentage τ des atomes provenant d'une couronne d'épaisseur Δe autour de l'interface peut participer à l'enrichissement de la nanocolonne. La matrice étant pure en Ge, la couronne est composée uniquement de n_{Ge}^S atomes de Ge. La colonne contient donc après analyse en sonde atomique, n_{Mn}^C atomes de Mn et $n_{Ge}^C + \tau \cdot n_{Ge}^S$ atomes de Ge (Figure 2.23.b).

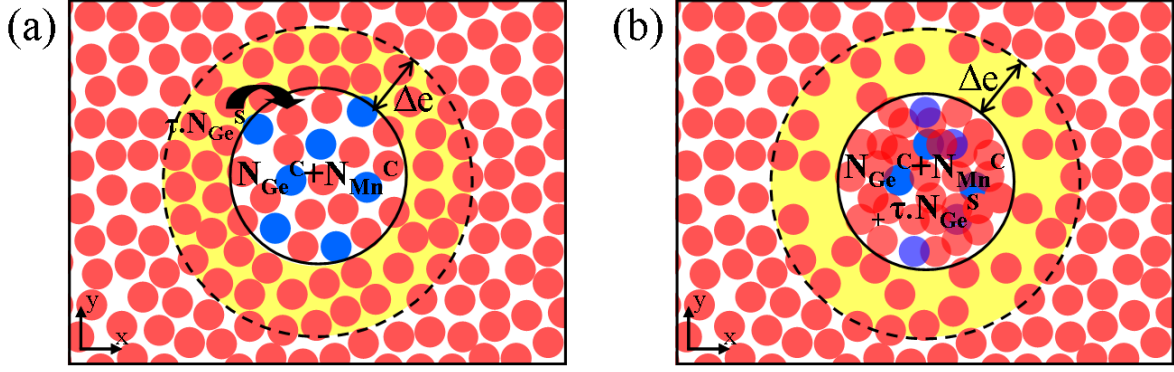


Figure 2.23 : Représentation schématique de l'effet de grandissement local sur une nanocolonne à bas champ d'évaporation, (a) avant analyse en sonde atomique (b) en prenant en compte l'effet de recouvrement de trajectoire ionique.

La concentration moyenne apparente en Mn d'une nanocolonne mesurée après analyse est donc :

$$X_{Mn}^* = \frac{n_{Mn}^C}{n_{Mn}^C + n_{Ge}^C + \tau \cdot n_{Ge}^S} \quad (2.15)$$

Si ρ_M et ρ_C sont respectivement la densité atomique de la matrice et la densité atomique de la nanocolonne, et X_{Ge} et X_{Mn} les concentrations réelles de Ge et de Mn dans la nanocolonne, le nombre total d'atomes de Ge et de Mn dans la colonne de volume V_C ainsi que le nombre total d'atomes Ge dans la couronne de volume V_S peuvent s'exprimer tels que :

$$\begin{cases} n_{Mn}^C = X_{Mn} \cdot V_C \cdot \rho_C, \\ n_{Ge}^C = X_{Ge} \cdot V_C \cdot \rho_C, \\ n_{Ge}^S = V_S \cdot \rho_M. \end{cases} \quad (2.16)$$

La concentration apparente de Mn de l'équation 2.15 devient donc :

$$X_{Mn}^* = \frac{X_{Mn}}{1 + \tau \cdot \left(\frac{V_S \cdot \rho_M}{V_C \cdot \rho_C} \right)} \quad (2.17)$$

En considérant que la nanocolonne est un cylindre de rayon r et hauteur h , le volume de la colonne (V_C), ainsi que le volume de la couronne (V_S) d'épaisseur Δe qui l'entoure, peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} V_C = \pi \cdot h \cdot r^2, \\ V_S = \pi \cdot h \cdot [(r + \Delta e)^2 - r^2]. \end{cases} \quad (2.18)$$

Finalement à partir des équations 2.17 et 2.18, la concentration moyenne apparente en Mn d'une nanocolonne X_{Mn}^* en fonction de la concentration réelle X_{Mn} s'écrit :

$$X_{Mn}^* = \frac{X_{Mn}}{1 + \frac{\tau \cdot \Delta e}{r} \cdot \left(2 + \frac{\Delta e}{r}\right) \cdot \left(\frac{\rho_M}{\rho_C}\right)}. \quad (2.19)$$

Des études réalisées dans le passé [Blavette 2001] ont montré que l'épaisseur de la couronne (Δe) pouvant être estimée entre 0,8 et 1nm et que la valeur de τ était proche de 30%.

L'équation 2.19 permet, en fixant Δe et τ , de tracer les courbes de concentration apparente en fonction du rayon des colonnes pour différentes valeurs de concentration "réelle" comme le montre la figure 2.24. Ces courbes permettent d'estimer la composition en Mn d'une nanocolonne en prenant en compte les effets de recouvrement de trajectoire à partir de la mesure de composition (qui est sous-estimée) et du rayon.

Par exemple selon ce modèle, lors de l'analyse d'une nanocolonne de concentration "réelle" en Mn de 40% et de rayon 1,5nm, (figure 2.24), la composition apparente mesurée sur la reconstruction sera de 26% en Mn. La différence entre la composition apparente et celle corrigée est d'autant plus grande que la nanocolonne présente un rayon petit. Dans notre cas, les rayons observés sont de l'ordre de 1 à 1,5nm. L'écart relatif entre la composition en Mn mesurée et celle réelle est donc de l'ordre de 35 - 40%.

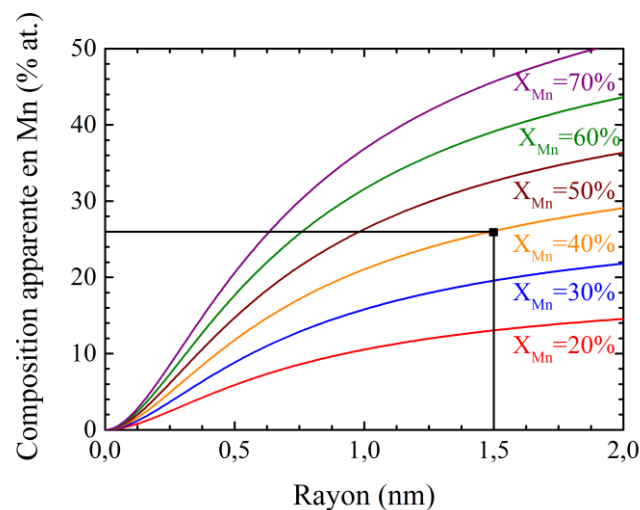


Figure 2.24 : Concentration apparente en Mn des nanocolonnes, prenant en compte les effets de recouvrement de trajectoires en fonction du rayon pour différentes valeurs de concentration "réelle".

Des mesures de composition (apparente) des nanocolonnes ont été réalisées à partir de la reconstruction 3D en fonction de leur rayon r . Ce rayon n'étant pas accessible directement

du fait de l'effet de grandissement local, un encadrement du rayon sur-estimé et sous-estimé a été calculé à partir des différentes méthodes présentées dans la partie II.2. Chaque mesure de composition de nanocolonne corrélée à la valeur du rayon estimée a été reportée sur la courbe de la figure 2.25. Les deux nuages de points correspondent aux valeurs de composition corrélées aux valeurs de rayon sur-estimées (points verts) et sous-estimées (points violets). Ceci permet ainsi de donner une valeur corrigée de composition moyenne en Mn dans les nanocolonnes. Pour connaître plus précisément la composition corrigée en Mn, l'équation 2.19 est utilisée pour les valeurs des deux rayons permettant de corriger les compositions apparentes mesurées en sonde atomique tomographique.

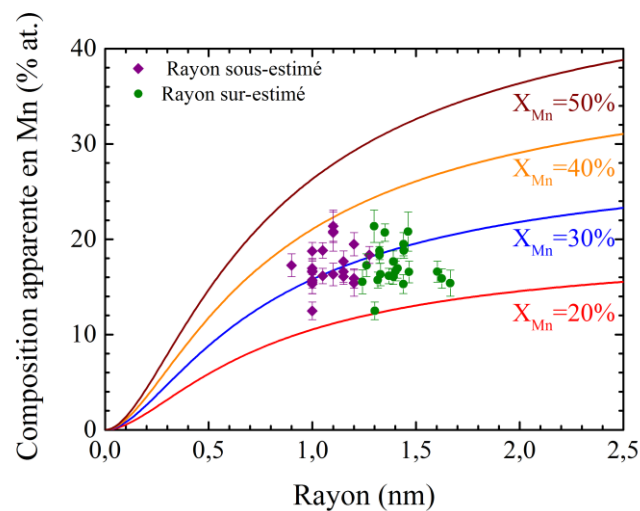


Figure 2.25 : Concentration apparente en Mn des nanocolonnes en fonction du rayon pour différentes valeurs de concentration "réelle". Les points violets et verts représentant les compositions apparentes mesurées dans les nanocolonnes respectivement avec des valeurs de rayons sous et sur-estimées.

La figure 2.26 montre la distribution de la composition moyenne en Mn des nanocolonnes avant et après correction. La composition moyenne des nanocolonnes en Mn corrigée varie de 22 à 36% at. suivant les nanocolonnes considérées, avec une valeur moyenne de l'ordre de 28% at. Ce graphique souligne l'importance de la correction dans la mesure de la composition.

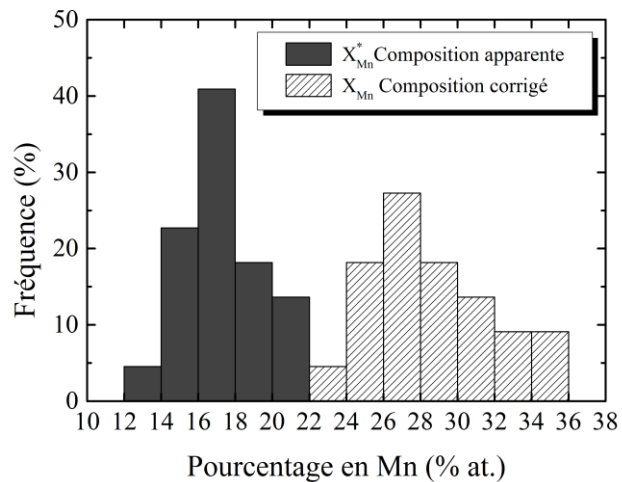


Figure 2.26 : Distribution de la composition moyenne en Mn des nanocolonnes avant et après correction.

IV. Méthode de traitement de données : Mesure des compositions locales

L'une des difficultés pour déterminer une composition locale provient de la forme des nanocolonnes. En effet, ce ne sont pas des cylindres parfaits avec un profil radial de densité abrupte comme illustré sur la figure 2.27.a, mais plutôt des cylindres présentant des morphologies particulières avec une interface diffuse sur le profil radial de densité (exemple figure 2.27.b). Ces cylindres peuvent également avoir une distribution de leurs diamètres le long des colonnes (exemple figure 2.27.c). Dans notre cas la forme géométrique des nanocolonnes est une association de variations de diamètre et de morphologie comme présenté sur la figure 2.27.d.

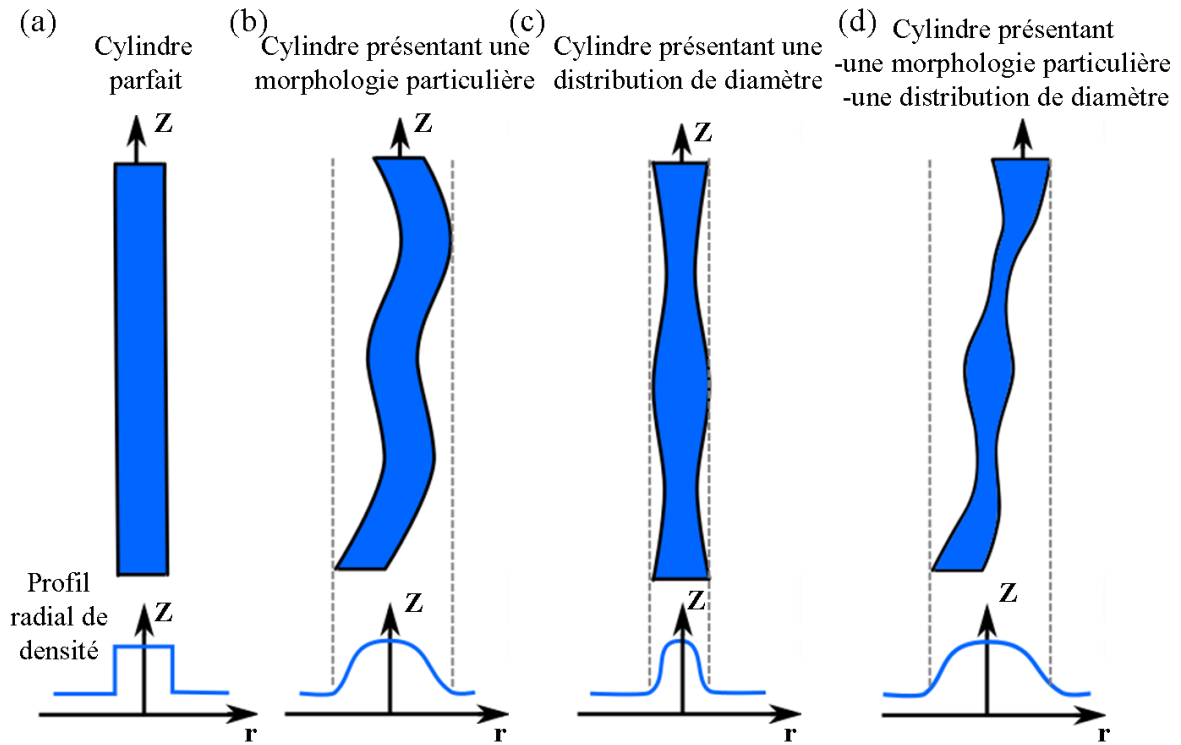


Figure 2.27 : Représentation schématique des différentes morphologies de nanocolonnes avec les profils radiaux de densité correspondant.

Pour sélectionner l’outil qui permet de donner une composition des nanocolonnes la plus juste, les différentes méthodes de mesure de concentration locale existantes vont être décrites et vont être appliquées à des nanocolonnes.

IV.1. Description des différents profils de concentration : cas général

Un profil de concentration représente la concentration des espèces en fonction de leurs positions dans un volume considéré. Ce volume est échantillonné en volumes élémentaires d’épaisseur Δe et translaté suivant une direction donnée de Δz . Dans cette étude, tous les profils sont réalisés avec $\Delta e = \Delta z$ pour que les volumes élémentaires ne se superposent pas. Dans chaque volume élémentaire le nombre d’atomes de chaque espèce est mesuré, ce qui permet de calculer l’évolution des concentrations en fonction de la profondeur. Le nombre d’atomes peut également être relié à la densité d’atomes dans chaque volume élémentaire par la relation :

$$\rho(V_k) = \frac{I}{Q} \cdot \frac{n(V_k)}{V_k}, \quad (2.20)$$

avec Q le rendement de détection de la sonde, V_k le volume d'échantillonnage numéro k et $n(V_k)$ le nombre d'atomes qu'il contient.

Le point d'origine du référentiel et la géométrie des volumes élémentaires peuvent être définis de différentes manières donnant lieu à différents types de profils de concentration. Il existe 3 sortes de profils comme illustré schématiquement sur la figure 2.28 :

- (a) Le profil linéaire (1D) est construit en fonction de la profondeur d'un volume prédéfini.
- (b) Le profil radial/cylindrique est construit en fonction de la distance au barycentre du précipité
- (c) Le profil d'érosion/proxigramme est construit en fonction de la distance à l'interface entre le précipité et la matrice

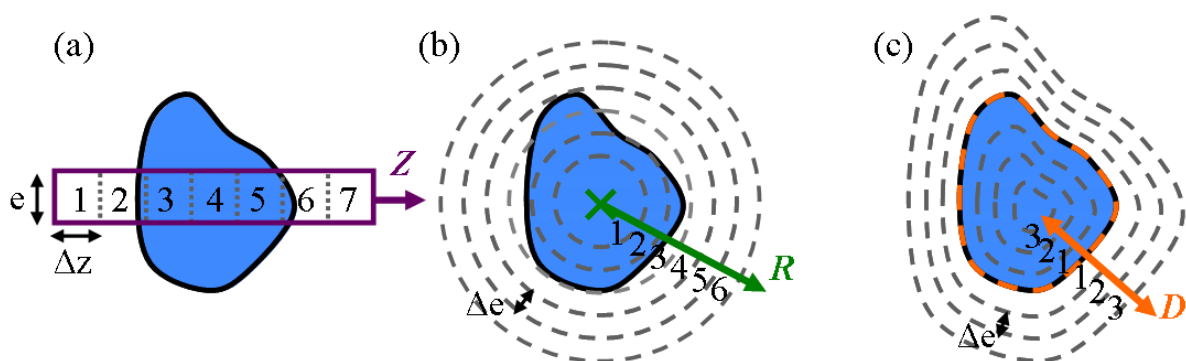


Figure 2.28 : Représentation schématique des différents types de profil de concentration, (a) le profil linéaire, (b) le profil radial, (c) Le profil d'érosion/proxigramme.

Après avoir décrit plus précisément ces différents profils, ceux-ci vont être appliqués à une colonne modèle pure en élément B dans une matrice pure en élément A et dont la densité est constante dans le volume. Cette colonne qui est donc modélisée présente une morphologie similaire à celle de la figure 2.27.b, avec un rayon constant de 2nm. La forme de cette colonne permet d'étudier l'effet de la morphologie sur les différents profils.

- Profil linéaire 1D

Le profil linéaire (1D) permet de mesurer une concentration (ou densité) locale le long d'un cylindre ou d'un parallélépipède rectangle représenté en violet sur la figure 2.28.a.

L'information que fournit ce type de profil est locale, par rapport à l'ensemble de l'objet observé. Dans le but d'avoir une information, la plus précise possible, sur l'interface (courbée dans le cas des colonnes), il est nécessaire que le volume d'échantillonnage ait une largeur e très inférieure au diamètre pour avoir une interface la plus abrupte possible (négligeant la forme arrondie de l'interface). Néanmoins, plus les boîtes d'échantillonnage sont petites, plus les fluctuations statistiques et l'incertitude sur la composition chimique sont grandes. Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre la taille de la boîte et le nombre d'atomes qui la constituent. La figure 2.29.a présente les concentrations en éléments A (en rouge) et B (en bleu) sur l'axe des ordonnées de gauche. Le nombre d'atomes par volume élémentaire est également représenté (en gris) sur l'axe des ordonnées de droite. Ce profil montre clairement que l'objet intercepté par le volume est pur en élément B sur une distance de 4nm, c'est-à-dire sur tout le diamètre de la colonne. Le nombre d'atomes dans chaque volume élémentaire fluctue statistiquement en raison du faible nombre d'atomes, mais reste constant le long du profil. De plus, d'après l'équation 2.20 le nombre d'atomes par volume élémentaire est directement relié à la densité locale par l'expression :

$$n(Z_k) = \rho(Z_k) \cdot Q \cdot x \cdot y \cdot \Delta e \text{ avec } Z_k = \frac{(2 \cdot k - 1) \cdot \Delta e}{2} \text{ et } k=1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.21)$$

avec Q le rendement de détection, Z_k la position du volume d'échantillonnage numéro k et $n(Z_k)$ le nombre d'atomes qu'il contient.

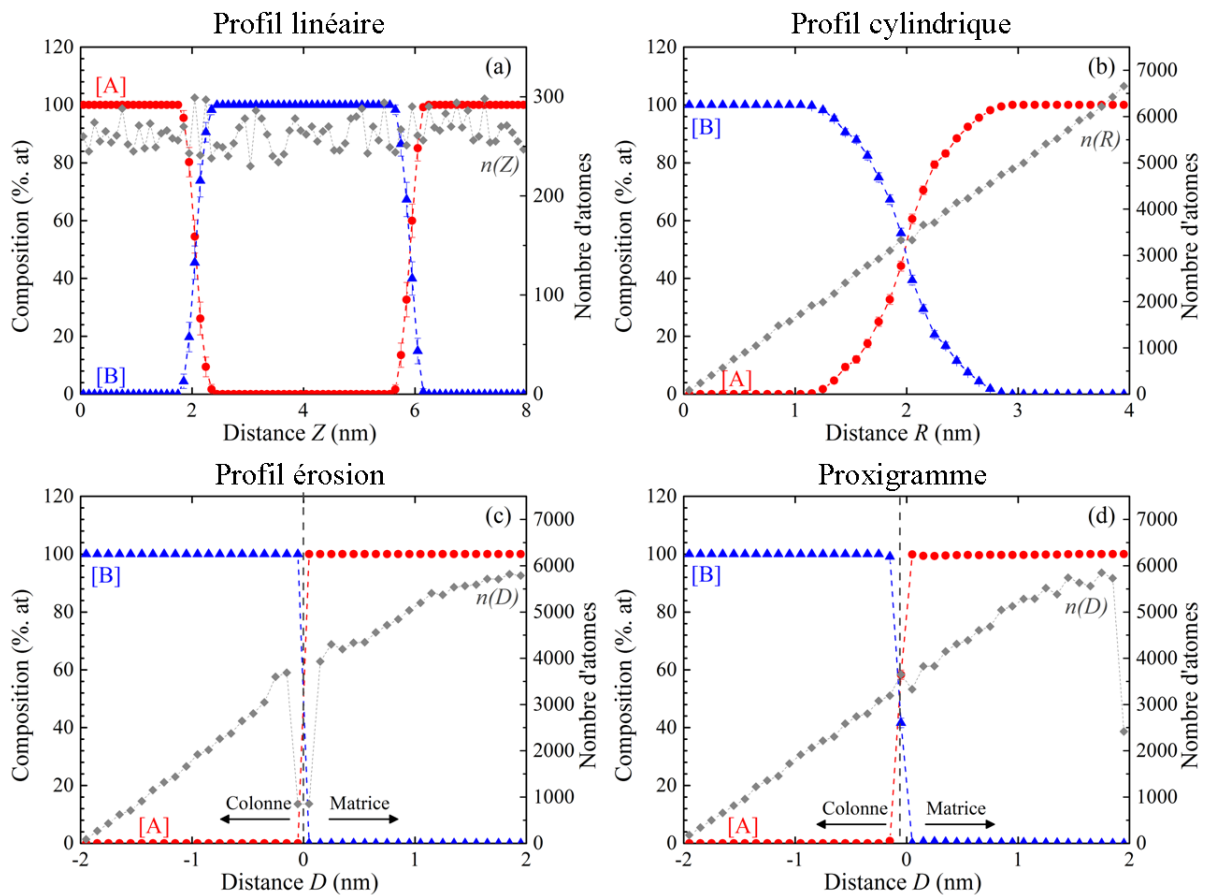


Figure 2.29 : Profils de concentration réalisés sur une colonne modèle de 2nm de rayon présentant une morphologie particulière avec une densité constante. (a) Profil linéaire, (b) Profil cylindrique (c) Profil d'érosion (d) Proxigramme.

- Profil radial / cylindrique

Contrairement au profil linéaire, le profil radial est un profil en volume et dont le point d'origine est le barycentre du précipité (calculé à partir de l'identification d'amas). La distance R entre ce barycentre et l'ensemble des atomes, est mesurée dans toutes les directions de l'espace lorsque le précipité est sphérique. Dans notre cas, comme les objets observés sont des nanocolonnes (symétrie cylindrique), la distance est mesurée uniquement en 2D (selon x et y). La hauteur étant constante: il s'agit donc d'un profil cylindrique. La distribution des distances R entre le barycentre de la colonne et les atomes est reportée par classe d'intervalle d'épaisseur Δe (figure 2.28.b).

La figure 2.29.b représente les concentrations en espèce A et B et le nombre d'atomes total se situant dans une couronne cylindrique de rayon compris entre $R - \frac{\Delta e}{2}$ et $R + \frac{\Delta e}{2}$ par rapport au barycentre. Sur le profil cylindrique, la transition colonne - matrice présente une

forme beaucoup plus diffuse que sur le profil linéaire, où la transition précipité/matrice était abrupte. En effet le profil radial a pour origine le cœur du précipité mais ne prend pas en compte les morphologies qu'il peut y avoir à l'interface. C'est pourquoi, si la colonne n'est pas parfaitement cylindrique, certains effets peuvent être observés à l'interface.

Pour un profil cylindrique, le nombre d'atomes par unité de volume évolue linéairement avec la distance (Figure 2.29.b). En effet pour une densité constante $\rho(R)$, le volume de chaque couronne d'épaisseur Δe varie linéairement comme le montre l'équation 2.22.

$$n(R) = 2 \cdot \pi \cdot H \cdot Q \cdot \rho(R) \cdot \Delta e \cdot (2R + \Delta e) \text{ avec } R = \frac{(2 \cdot k - 1) \cdot \Delta e}{2}, \quad (2.22)$$

avec Q le rendement de détection, R la position du volume d'échantillonnage et $n(R)$ le nombre d'atomes qu'il contient. La densité de chaque volume élémentaire peut ainsi être calculée à partir de la courbe représentant le nombre d'atomes par unité de volume et de l'équation 2.22.

- Profil d'érosion/proxigramme

Les profils d'érosion et les proxigrammes sont des profils en 3D, dont l'origine est l'interface entre le précipité et la matrice. Contrairement au profil linéaire ou radial, le volume élémentaire de ces profils ne suit pas une forme géométrique définie mais suit la géométrie de l'interface. Ceci permet de prendre en compte la morphologie tourmentée des précipités. Les figures 2.29.c et d. montrent respectivement un exemple de profil d'érosion et un proxigramme. Ces deux profils sont comparables dans les deux cas, en effet l'origine de l'axe des abscisses représente l'interface entre le précipité et la matrice. Les valeurs négatives représentent les distances entre les atomes de précipité et l'interface, tandis que les valeurs positives représentent les distances entre les atomes de matrice et l'interface. La distribution des distances D entre l'interface et les atomes est alors reportée par classe d'intervalle d'épaisseur Δe (figure 2.28.c). Il est alors possible de calculer une concentration en élément A et en élément B dans chaque couronne de manière similaire aux calculs réalisés lors de profils cylindrique.

Dans ces deux cas, les profils de concentration en élément A et B sont abrupts, puisque l'origine de ces profils est l'interface entre le précipité et la matrice. La distance maximale entre les atomes de précipité et la matrice représente la valeur du rayon du précipité

R_c . Comme précédemment, avec l'équation 2.22, la densité étant constante, le nombre d'atomes par unité de volume (en gris sur la figure 2.29.c et d.) représente une droite mais qui se trouve translatée sur l'axe des abscisses vers la gauche ($D = -R_c$) pour que l'interface correspond à $x=0$. Dans ce cas le rayon de la colonne étant constant, le nombre d'atomes par unité de volume s'écrit :

$$n(D) = 2 \cdot \pi \cdot H \cdot Q \cdot \rho(D) \cdot \Delta e \cdot (2(R + R_c) + \Delta e) \text{ avec } D = -R_c + \frac{(2 \cdot k - 1) \cdot \Delta e}{2}. \quad (2.23)$$

Cependant, le profil d'érosion et le proxigramme montrent une différence du nombre d'atomes par unité de volume sur les premières distances (positive et négative). En effet, le profil d'érosion (figure 2.29.c) présente une sous-densité puis une sur-densité au niveau de l'interface, qui est absente dans le proxigramme (figure 2.29.d). Cet écart provient de la définition de l'interface qui est différente dans le cas du profil d'érosion et du proxigramme, dont l'origine est donnée schématiquement sur la figure 2.30.

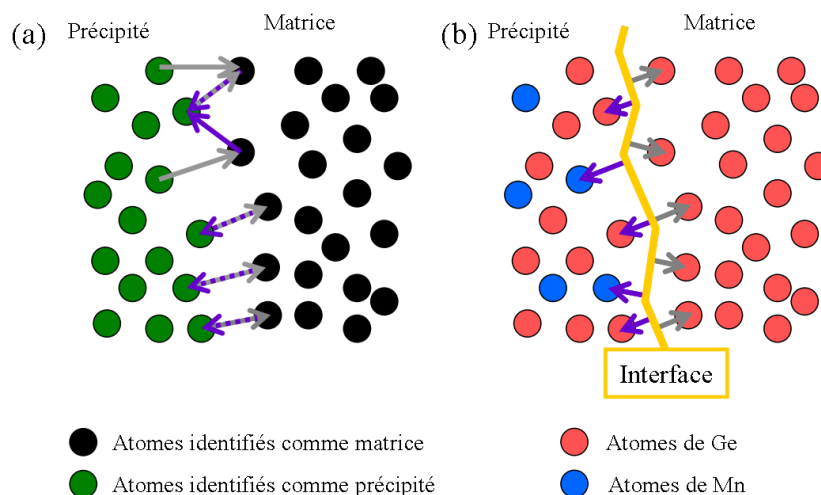


Figure 2.30 : Représentation schématique de la différence entre le profil d'érosion et le proxigramme.

Un profil d'érosion s'effectue après avoir identifié les différents amas en présence, c'est-à-dire à partir d'atomes étiquetés soit atomes de précipité (représentés en vert sur la figure 2.30.a), soit atomes de matrice (représentés en noir sur la figure 2.30.a). Pour chaque atome de précipité (ou de matrice respectivement), la distance avec l'atome de matrice (ou de précipité respectivement) le plus proche est mesurée et reportée par classe Δe dans un histogramme de distances vers les valeurs négatives (ou positive respectivement) [Vaumousse 2003]. Pour des atomes de précipité (ou de matrice respectivement), les distances avec l'interface sont définies comme les plus petites distances interatomiques entre ces atomes de

précipité et les atomes de matrice (ou de précipité respectivement). Le profil d'érosion suit donc les rugosités du précipité à l'échelle atomique. Lorsque la largeur des classes est inférieure ou de l'ordre de la distance interatomique aux premiers voisins, une sous-densité et une sur-densité peuvent alors être observées sur les courtes distances comme c'est le cas sur la figure 2.29.c.

Un proxigramme s'effectue à partir d'une iso-surface de concentration, qui représente une surface de même concentration entourant le précipité (représenté en jaune sur la figure 2.30.b). La distance la plus courte entre chaque atome et la normale des triangles qui compose l'iso-concentration est alors reportée dans le graphique des distributions de distance vers les valeurs négatives (ou positives) en direction du cœur du précipité (ou de la matrice respectivement) [Hellman 2002 - Yoon 2004]. Contrairement au profil d'érosion l'interface ainsi obtenue est extrêmement lisse à l'échelle atomique et aucune variation de densité n'est observée sur les plus courtes distances du proxigramme puisque les distances sont mesurées entre un point discret et une surface continue.

IV.2. Description des différents profils : cas des nanocolonnes réelles

Les différentes méthodes de mesure de concentration locale décrites précédemment ont été appliquées sur des nanocolonnes observées. Les différents profils obtenus sont regroupés sur la figure 2.31. Le profil linéaire de la figure 2.31.a montre que la composition en Mn dans la nanocolonne est de l'ordre de 24,5% de Mn. On observe également une densité atomique dans la colonne deux fois plus importante que la matrice.

Le profil cylindrique (Figure 2.31.b) présente une évolution de la composition en Ge et Mn beaucoup plus diffuse à l'interface, avec une composition à cœur de l'ordre de 22% de Mn. Cette différence provient simultanément de la morphologie et de la distribution du rayon au sein de la nanocolonne. La densité (pente de la courbe) n'étant pas constante, le nombre d'atomes ne suit pas une droite (comme précédemment figure 2.29.b) mais se présente sous forme de trois droites de pentes différentes. La pente au cœur de la nanocolonne est plus grande que celle de la matrice, ce qui traduit d'après l'équation 2.22 que la densité atomique de la colonne est plus grande que celle de la matrice.

Le profil d'érosion montre une transition de concentration en Mn abrupte avec une composition en Mn de l'ordre de 24% (similaire au profil linéaire). Néanmoins, comme observé dans le cas de profil d'érosion d'une nanocolonne modèle (figure 2.29.c), une importante sous-densité est observée sur les premières classes. De plus, la variation du rayon de la nanocolonne mène à une variation du nombre d'atomes non linéaire, en particulier au cœur de la nanocolonne, rendant la mesure de la densité locale très difficile.

De manière surprenante, le proxigramme ne présente pas une transition de concentration en Mn abrupte mais est similaire au profil cylindrique. Ceci résulte de la difficulté à réaliser une iso-surface le long d'une nanocolonne. En plus de présenter une rugosité à l'échelle atomique très grande, d'importantes variations de concentrations sont observées le long d'une nanocolonne.

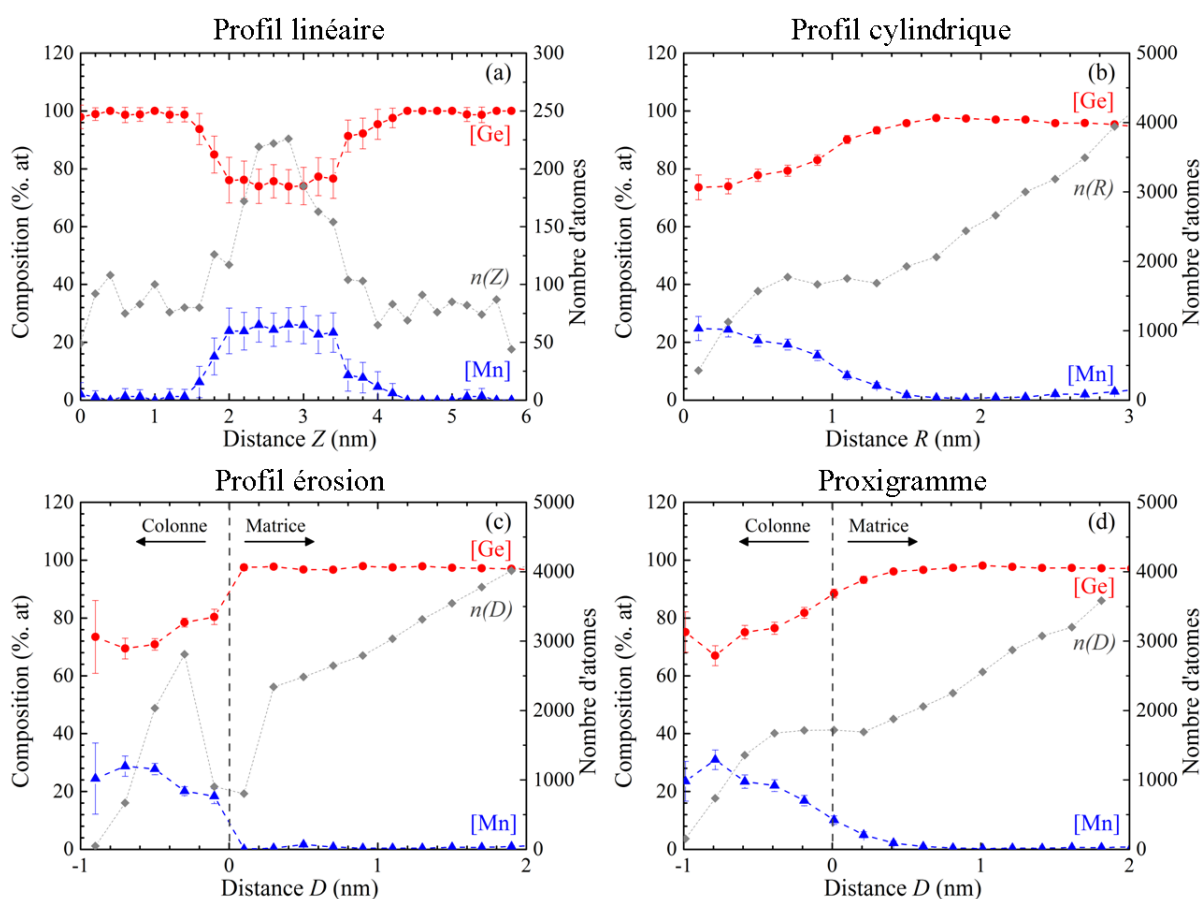


Figure 2.31 : Profils de concentration réalisés sur une nanocolonne analysée en sonde atomique. (a) Profil linéaire, (b) Profil cylindrique (c) Profil d'érosion (d) Proxigramme.

En conclusion, l'outil le plus pertinent pour mesurer la composition des nanocolonnes est le profil d'érosion lorsque l'on veut mesurer la composition apparente de la nanocolonne puisque ce profil permet d'obtenir une composition sur l'ensemble de la colonne (statistique importante). Néanmoins, cette composition apparente nécessite une correction pour prendre en compte les effets de grandissement locaux. De plus, cette correction requiert la connaissance de la densité atomique apparente de chaque volume d'échantillonnage qui est une information difficilement accessible dans ce cas. Nous avons donc préférés réaliser des profils linéaires puisque même s'ils donnent une information plus locale (faible statistique), ils permettent d'obtenir simultanément des informations sur la composition et sur la densité. Ces profils linéaires vont donc pouvoir être corrigés en densité pour prendre en compte les effets de grandissement locaux.

IV.3. Composition locale corrigée

Les profils de concentration linéaires ont donc été corrigés afin de tenir compte des effets de grandissement locaux et d'avoir une estimation plus quantitative de la concentration au cœur des nanocolonnes. La figure 2.32.a présente un profil de concentration réalisé perpendiculairement à l'axe d'une nanocolonne. Jusqu'à présent, sur les différents profils de concentration, seul le nombre d'atomes par volume élémentaire était représenté.

Or, le nombre d'atomes peut également être relié à la densité d'atomes dans chaque volume élémentaire par la relation 2.20 dans le cas général et par l'équation 2.21 pour le profil linéaire. Pour une facilité de lecture, la densité d'atomes sera exprimée comme une densité réduite $\rho_R(Z_k)$, sans unité d'après la relation 2.24.

$$\rho_R(Z_k) = \frac{\rho(Z_k)}{\rho_M}, \quad (2.24)$$

où $\rho(Z_k)$ désigne la densité dans le volume élémentaire k par unité de volume et ρ_M la densité de la matrice qui correspond à la densité théorique du germanium. La figure 2.32.b présente les densités réduites en Ge, Mn et totale associées au profil de concentration de la figure 2.32.a.

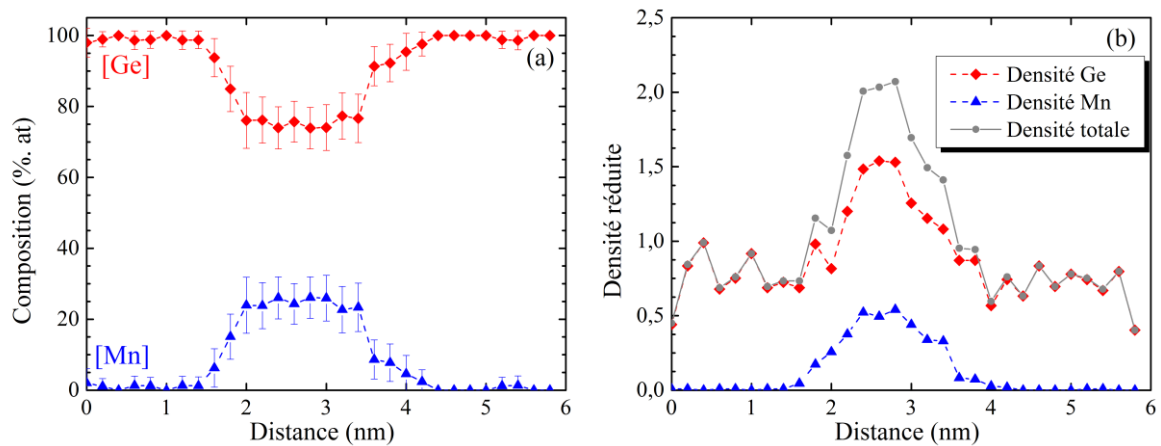


Figure 2.32 : (a) Profil de concentration "brut" et (b) profil de densité réalisés perpendiculairement à la nanocolonne.

Les corrections sont effectuées en supposant que la densité des nanocolonnes est celle de la matrice. La correction consiste à rétablir la densité pour chaque point du profil en retranchant les atomes de Ge responsables de la surdensité. Pour corriger la surdensité observée, des atomes de germanium de la nanocolonne sont donc enlevés et ajoutés à la matrice proche de la nanocolonne. La figure 2.33 présente le profil de concentration après correction du profil brut précédent (figure 2.32.a). Ce profil montre une composition à cœur qui atteint 50% de Mn.

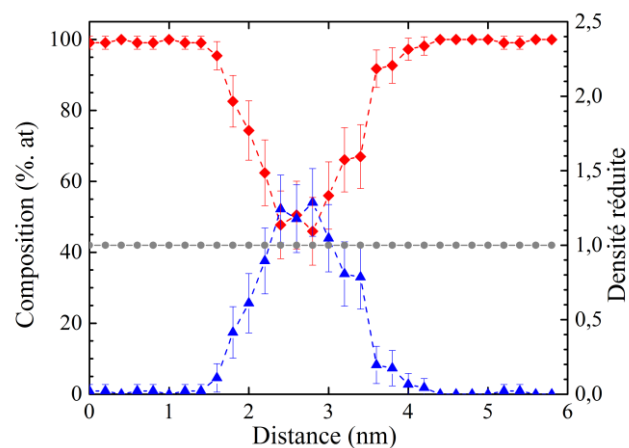


Figure 2.33 : Profil de concentration corrigé réalisé perpendiculairement à la nanocolonne.

V. Conclusion

L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes de formation des nanocolonnes, ainsi que leur influence sur les propriétés magnétiques. L'utilisation de la

sonde atomique permet d'apporter des informations complémentaires aux autres techniques conventionnelles. Le caractère 3D de la tomographie atomique permet d'étudier la distribution spatiale des atomes présents au sein du volume analysé. Ce chapitre a explicité les méthodes de traitement de données utilisées pour extraire les informations morphologiques et chimiques d'un échantillon de Ge-Mn présentant des nanocolonnes. Ces méthodes de traitement de données et de correction seront par la suite appliquées sur les échantillons analysés dans ce travail. Les tableaux 2.3 et 2.4 regroupent les informations respectivement morphologiques et chimiques obtenues sur l'échantillon de Ge-Mn par sonde atomique tomographique.

Tableau 2.3 : Données structurales obtenues en sonde atomique tomographique.

Echantillon	Rayon		Distance entre colonnes	Densité de nanocolonnes	
	Sous-estimé	Sur-estimé		Volumique ($\cdot 10^{-14}$)	Surfacique ($\cdot 10^{-10}$)
Ge-Mn	$1,08 \pm 0,09 \text{ nm}$	$1,40 \pm 0,11 \text{ nm}$	$5,70 \pm 0,17 \text{ nm}$	$7,75 \pm 0,8 \text{ cm}^{-3}$	$3,09 \pm 0,18 \text{ cm}^{-2}$

Tableau 2.4 : Données chimiques obtenues en sonde atomique tomographique.

Echantillon	Composition globale en Mn				Composition locale	
	Couche mince	Matrice	Nanocolonnes		Nanocolonnes à cœur	
			Brute	Corrigée	Brute	Corrigée
Ge-Mn	$6,01 \pm 0,04\% \text{ at.}$	$0,10 \pm 0,01\% \text{ at.}$	$\sim 17\% \text{ at.}$	$\sim 27\% \text{ at.}$	$\sim 24\% \text{ at.}$	$\sim 50\% \text{ at.}$

Contrairement aux images de microscopie électronique qui sont des projections en 2D, la sonde atomique tomographique permet l'accès à la cartographie chimique en 3D des atomes. Il est donc possible de caractériser la morphologie des objets mais également de mesurer leurs compositions chimiques. Cette technique sera utilisée pour caractériser précisément la nanostructure et notamment l'évolution de celle-ci lors d'un recuit thermique ou avec l'introduction d'un co-dopant. Le couplage des informations obtenues par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique va permettre une meilleure compréhension des mécanismes de formation des nanocolonnes et des propriétés magnétiques observées.

CHAPITRE 3 Caractérisation structurale et chimique de couches minces Ge-Mn

Une meilleure compréhension des mécanismes de formation des nanocolonnes et des propriétés magnétiques observées requiert une caractérisation de la nanostructure des couches de Ge-Mn la plus fine possible. Dans ce cadre, l'utilisation couplée de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique permet d'obtenir de nombreuses informations (structurales, morphologiques, chimiques...). La sonde atomique tomographique permet de cartographier en 3D la distribution des atomes au sein d'un matériau. C'est donc une technique de choix pour observer la distribution spatiale des nanocolonnes et leur morphologie ainsi que pour quantifier leurs compositions chimiques.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler le principe d'élaboration de couches minces par épitaxie par jets moléculaires, ainsi que les conditions d'élaboration utilisées. La couche mince étudiée dans ce travail est un film de Ge-Mn présentant des nanocolonnes riches en Mn dispersées dans une matrice de Ge. La caractérisation de cette couche permet une meilleure corrélation des propriétés magnétiques observées. La deuxième section de ce chapitre discute de la stabilité thermodynamique des couches minces de Ge-Mn, en décrivant l'évolution structurale et chimique de nanocolonnes auto-organisées lors d'un recuit thermique. Dans la troisième section de ce chapitre, nous étudions l'influence du co-dopage Sn sur la nanostructuration du Ge-Mn. L'introduction d'atomes de Sn permet de former une matrice semiconductrice de Ge-Sn, qui va contraindre les nanocolonnes riches en Mn.

I. Elaboration de couches minces par épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique d'élaboration hors équilibre couramment utilisée pour réaliser la croissance de nanostructures, et particulièrement à base de semiconducteurs. Après avoir brièvement rappelé la technique de croissance, nous allons détailler les conditions expérimentales utilisées par A. Barski et M. Jamet au laboratoire INAC/SP2M-CEA à Grenoble pour l'élaboration des échantillons analysés dans ce travail.

I.1. Principe de la croissance par épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires couramment appelée MBE (Molecular Beam Epitaxy) est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sous ultravide. Les flux moléculaires sont obtenus en chauffant par effet joule un creuset contenant le matériau à évaporer. Ensuite, un ou plusieurs jets moléculaires sont envoyés vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Cette technique permet de conserver l'ordre cristallin du substrat à travers toute la couche élaborée, à condition que les réseaux cristallins des deux couches soient les mêmes et que leurs paramètres de maille soient proches. Le processus de croissance fait intervenir de multiples interactions entre le jet moléculaire et le substrat qui sont représentées sur la figure 3.1.

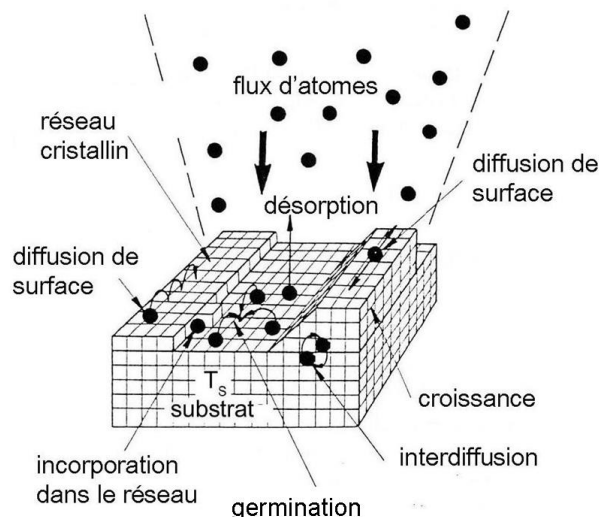


Figure 3.1 : Principaux processus physiques intervenant lors d'une croissance par épitaxie par jets moléculaires.

Le mécanisme à la base de la croissance de la couche est l'adsorption des atomes provenant du jet moléculaire. Lorsque le flux d'atomes arrive à la surface de la couche qui est épitaxiée, les atomes qui la constituent se comportent de manière différente en fonction de l'énergie qu'ils possèdent. Différents mécanismes peuvent intervenir tels que :

- La diffusion des atomes de surface
- La germination, qui se produit lorsque plusieurs atomes de surface se regroupent pour former un îlot.
- La désorption, qui est favorisée lorsque la température du substrat est très élevée.
- L'inter-diffusion, qui correspond à une diffusion en volume des atomes.

Ces mécanismes peuvent être contrôlés par l'intermédiaire de paramètres de croissance comme la température du substrat et/ou le flux d'atomes. Cette technique est donc particulièrement intéressante puisqu'elle permet de réaliser des couches d'une grande pureté chimique et d'une grande qualité cristalline. De plus, l'utilisation de faibles températures de croissance (T_g) limite les phénomènes de diffusion, donnant lieu à l'élaboration de couches thermodynamiquement hors-équilibre.

I.2. Conditions expérimentales d'élaboration

Dans ce travail, les échantillons étudiés sont des couches minces de Ge-Mn élaborées par MBE à basse pression ($3 \cdot 10^{-11}$ Torr) et à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) sur un substrat de Ge(001). Le substrat de germanium utilisé est un substrat commercial sur lequel l'oxyde natif présent est désorbé thermiquement. Pour obtenir une surface plane (sans rugosité), une couche tampon (Buffer) de Ge d'une dizaine de nanomètres est déposée. Ceci permet par la suite une meilleure épitaxie de la couche. La co-évaporation des sources de Ge et Mn mène ensuite à la croissance de la couche mince. Dans notre cas, la vitesse de croissance choisie est d'environ 0,02nm/s.

Le tableau 3.1 recense les échantillons étudiés. Les couches minces de 80nm d'épaisseur sont élaborées à 100°C sur un substrat de Ge(001). Les échantillons G1 et G2 présentent des compositions en Mn différentes. De plus, l'échantillon G2 a subi trois traitements thermiques différents sous atmosphère d'azote : 15min@ 200°C (échantillon G2-R1), 30min@ 200°C (échantillon G2-R2) et 60min@ 200°C (échantillon G2-R3). L'échantillon GS1 est, quant à lui, une couche mince Ge-Mn similaire à l'échantillon G1 mais co-dopée à l'étain (Sn).

Tableau 3.1 : Caractéristiques des échantillons G1 et G2 et des traitements thermiques appliqués.

Echantillon	Nature échantillon	Composition du film	Température de croissance	Traitement thermique
G1	GeMn/Ge	10% at. Mn	100°C	
G2-R0	GeMn/Ge	6% at. Mn	100°C	
G2-R1	GeMn/Ge	6% at. Mn	100°C	15min@200°C
G2-R2	GeMn/Ge	6% at. Mn	100°C	30min@200°C
G2-R3	GeMn/Ge	6% at. Mn	100°C	60min@200°C
GS1	GeMnSn/Ge	10% at. Mn 3,6% at. Sn	100°C	

II. Etude structurale et chimique de nanocolonnes auto-organisées

L'échantillon analysé est une couche mince de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ (échantillon G1) élaborée à une température de 100°C sur un substrat Ge(001).

II.1. Distributions en taille et morphologies des nanocolonnes

La figure 3.2 présente des images de microscopie électronique en transmission en vue transverse de la couche mince Ge-Mn (G1). Sur la figure 3.2.a, réalisée en mode balayage à faible angle STEM-HAADF, les différentes couches présentes sont clairement identifiées : le substrat de germanium, la couche tampon ou "buffer" de germanium et la couche de Ge-Mn. L'interface entre le substrat et le buffer de Ge est identifiée par une ligne de contraste clair correspondant à la surface initiale du substrat de germanium. Des images haute résolution ont été réalisées sur la couche mince (figure 3.2.b) et à l'interface entre le buffer de Ge et la couche de Ge-Mn (figure 3.2.c). La figure 3.2.b permet d'observer que les nanocolonnes sont orientées suivant la direction de croissance de la couche mince et que leur diamètre est de l'ordre de 3nm. La figure 3.2.c montre que l'interface entre la couche mince de Ge-Mn et le substrat de Ge ne présente pas de défaut structural et que les deux couches sont en parfaite épitaxie.

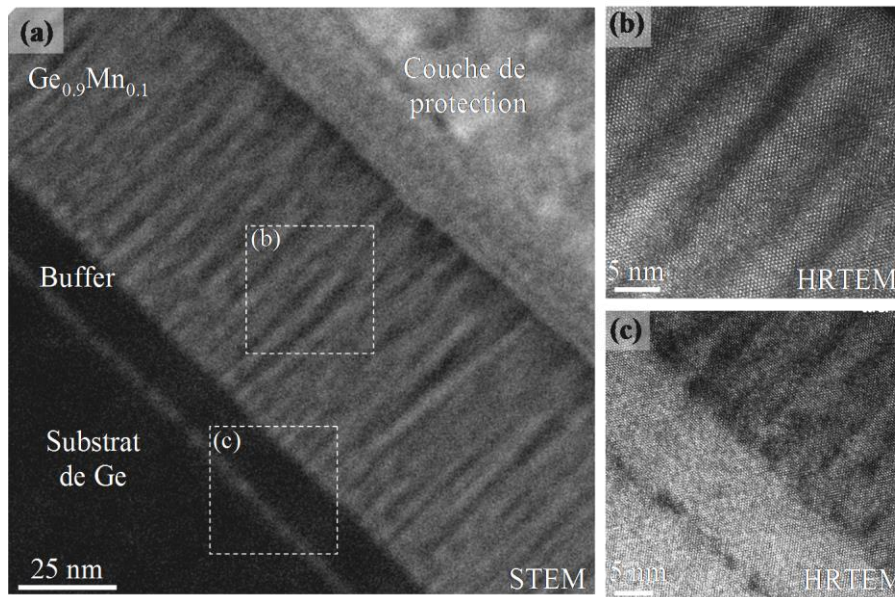


Figure 3.2 : Images de microscopie électronique en transmission en vue transverse (a) de l'ensemble de la couche en mode STEM-HAADF, (b) et (c) respectivement du film de Ge-Mn et de l'interface Ge-Mn/Buffer en mode haute résolution.

Cet échantillon a été analysé en sonde atomique tomographique. La reconstruction tridimensionnelle d'une partie du volume analysé est présentée sur la figure 3.3.a. Une ségrégation colonnaire des atomes de Mn au sein de la matrice de Ge est clairement observée. Ces nanocolonnes présentent un diamètre compris entre 1,5 et 3nm et sont distantes d'environ 3 à 8nm. La figure 3.3.b montre la distribution des atomes à l'interface entre la couche Ge-Mn et le buffer de Ge. Une coupe de 2nm d'épaisseur (figure 3.1.c) a été réalisée dans ce volume. Ces deux images confirment que l'interface entre le film mince et le buffer est parfaitement définie et plate. La figure 3.3.c montre également la présence de discontinuités le long des nanocolonnes. La distribution des hauteurs au sein de cet échantillon (figure 2.17) montre qu'environ 60% des nanocolonnes sont discontinues et que celles-ci présentent une hauteur moyenne égale à environ un tiers de la hauteur de la couche.

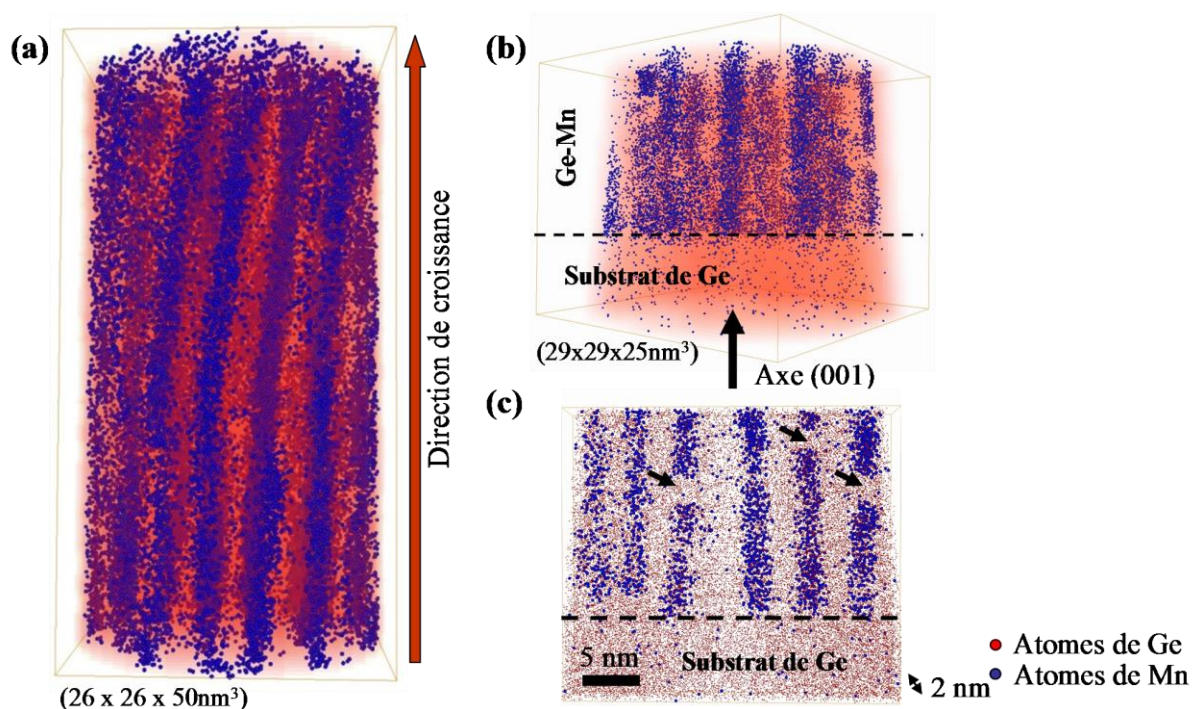


Figure 3.3 : Reconstructions tridimensionnelles (a) de la couche mince de Ge-Mn montrant la présence de nanocolonnes riches en Mn, (b) de l'interface Ge/Ge-Mn. (c) Coupe réalisée dans le volume à l'interface, où les flèches noires montrent la présence de discontinuités dans certaines nanocolonnes.

En plus de certaines nanocolonnes discontinues, certaines nanocolonnes présentent des morphologies particulières. La figure 3.4 montre deux vues planes de la nanostructure observée en sonde atomique tomographique (a) et en microscopie électronique à transmission (b). Sur les deux images, des nanocolonnes présentant différentes morphologies sont observées.

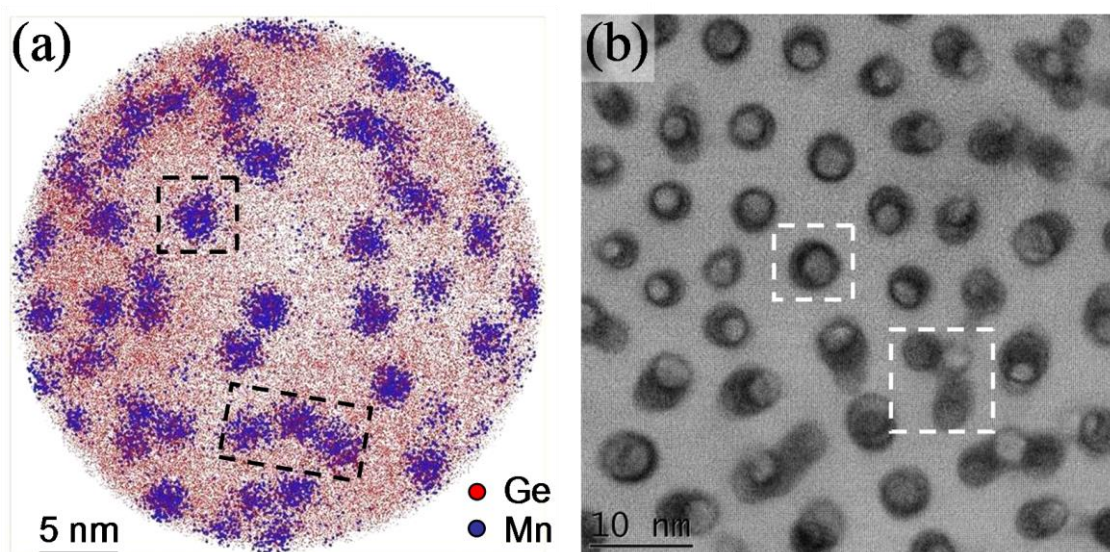


Figure 3.4 : Image en vue plane de la couche mince de Ge-Mn obtenue (a) en sonde atomique (sur une sélection d'épaisseur de 10 nm), (b) en microscopie électronique en transmission en mode STEM (image réalisée par P. Bayle-Guillemaud et E. Prestat).

La reconstruction tridimensionnelle révèle que certaines nanocolonnes présentées sur la figure 3.5.a sont continues et droites le long de l'axe de croissance de l'échantillon. D'autres nanocolonnes présentent des morphologies particulières. Par exemple les figures 3.5.b et c montrent respectivement la connexion de deux nanocolonnes (forme de Y renversé) ou la déviation d'une nanocolonne qui s'accompagne du début de croissance d'une nouvelle nanocolonne.

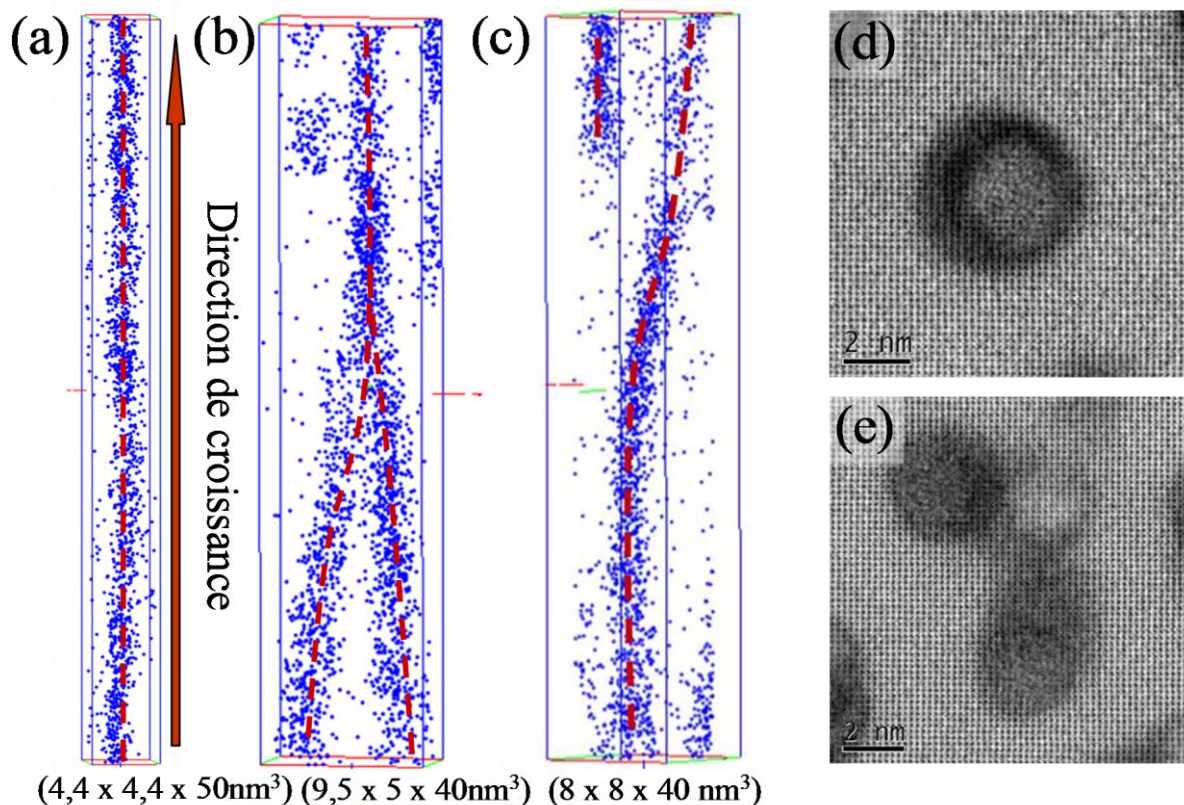


Figure 3.5 : Images tridimensionnelles de nanocolonnes riches en Mn (Seuls les atomes de Mn en bleus sont représentés) montrant (a) une nanocolonne continue, (b) la jonction entre deux nanocolonnes, (c) ou la déviation d'une nanocolonne. (d) (e) Zoom des sélections de la figure 3.4.b représentant la projection 2D d'une nanocolonne droite, d'une nanocolonne ayant une morphologie particulière (images réalisées par P. Bayle-Guillemaud et E. Prestat).

Contrairement au caractère tridimensionnel de la tomographie atomique, la microscopie électronique fournit la projection en 2D des objets présents dans l'échantillon. Néanmoins, les différentes morphologies observées en sonde atomique peuvent être identifiées sur les images de microscopie électronique à transmission. La figure 3.5.d représente la projection d'une nanocolonne parfaitement droite sur l'épaisseur de l'échantillon analysé, de géométrie similaire à la nanocolonne montrée en figure 3.5.a. L'image de microscopie de la figure 3.5.e présente deux disques très sombres entre lesquels on distingue

un contraste plus clair. Cette projection peut être associée à deux fragments de nanocolonnes dont la hauteur est légèrement inférieure à l'épaisseur de l'échantillon analysé (contraste très sombre) entre lesquels se trouvent un autre fragment de nanocolonne de hauteur beaucoup plus faible (contraste moins sombre). Tous ces fragments peuvent soit être connectés les uns aux autres donnant une nanocolonne ayant une forme de Y (inverse à celle de la figure 3.5.b), soit être interrompus et être associés à une morphologie similaire à celle observée sur la figure 3.5.c.

Même si la microscopie électronique permet de différencier les nanocolonnes droites et celles possédant une morphologie particulière, elle ne permet pas de déterminer les formes exactes. C'est une des forces majeures de la sonde atomique que d'avoir accès à la troisième dimension (profondeur) et donc à la morphologie des nanocolonnes.

II.2. Compositions chimiques

- **Composition chimique de la couche**

La composition globale de la couche de Ge-Mn analysée, mesurée sur toute son épaisseur, est de $X_{Mn}=6,01 \pm 0,04$ % at., ce qui s'avère être inférieure à la composition nominale attendue de 10% at. en Mn. Des profils de concentration en profondeur montrent que la concentration globale en Mn reste constante sur toute l'épaisseur du film (Figure 2.20 du chapitre2).

- **Composition de la matrice**

Les mesures de compositions chimiques de la matrice montrent que celle-ci ne contient quasiment pas d'atomes de Mn. En effet, la concentration en Mn est inférieure à la limite de détection de la sonde atomique tomographique. Cette observation est en bon accord avec la solubilité quasi-nulle des atomes de Mn dans la structure diamant du Ge à l'équilibre thermodynamique (Figure 1.8 du chapitre1). Les atomes de Mn sont exclusivement contenus dans les nanocolonnes. Cela signifie que durant la croissance et malgré la faible température de croissance, les atomes de Mn diffusent rapidement pour rejoindre et/ou former des germes riches en Mn. De plus, la quantité de Mn introduite est très grande par rapport à la limite de solubilité du Mn dans le Ge. Le système est donc sursaturé et la force motrice de germination

est très élevée. La matrice se trouve alors rapidement appauvrie des atomes de Mn la composant.

- **Composition moyenne des nanocolonnes**

La composition moyenne de nanocolonnes a été mesurée et corrigée selon le modèle explicité dans le chapitre 2. La figure 3.6 représente la composition en Mn dans les colonnes en fonction de leur rayon. La composition en Mn des nanocolonnes varie entre 25 et 35% avec une composition moyenne de 30% en Mn. L'expérience montre qu'il n'existe pas de corrélation directe entre la composition de Mn et le rayon des nanocolonnes. Cette observation suggère également que les corrections effectuées sont fiables, puisque les effets de grandissement introduisent une dépendance entre le rayon et la composition des précipités. De plus, ces mesures de composition corrigées (~ 30% at. en Mn) sont en bon accord avec des mesures réalisées précédemment par EELS-TEM (30% à 36% at. en Mn) [Jamet 2006 - Devillers 2007 - Prestat 2013].

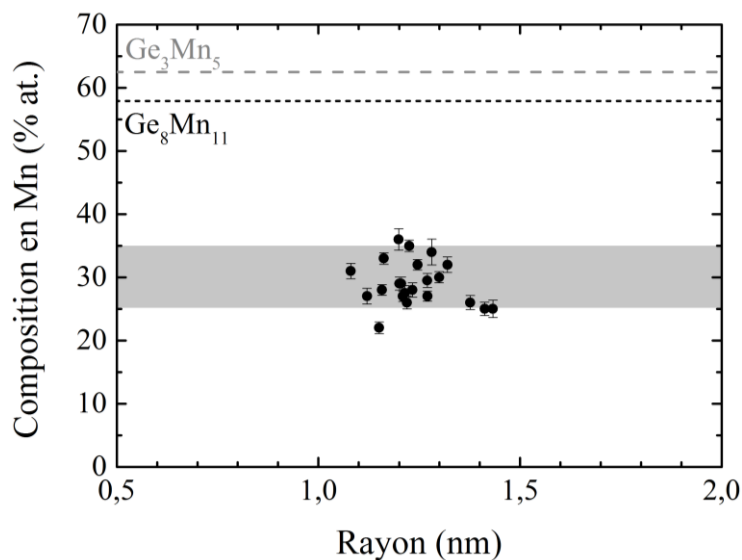


Figure 3.6 : Concentration en Mn globale et corrigée des nanocolonnes en fonction leur rayon.

Il est important de noter que comme le montre la figure 3.6, les compositions des nanocolonnes sont différentes de celles des phases thermodynamiquement stables ($\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ et Ge_3Mn_5). Il peut s'agir d'une phase métastable. Cela pose le problème des mécanismes de formation de ces nanocolonnes. La formation de nanocolonnes avec une composition en Mn plus faible que celle attendue dans la phase d'équilibre est par ailleurs possible dans le cas de systèmes fortement sursaturés [Schmelzer 2000 - Philippe 2011]. En effet, la théorie de la

germination non-classique qui est basée sur la minimisation de la barrière de germination (dépendante de la force motrice de germination et des énergies d'interface et élastique) prédit que certains précipités peuvent posséder une composition plus faible que la composition d'équilibre.

A partir de la composition nominale en Mn (C_0), de celle de la matrice (C_α) et de la phase riche en Mn (C_β), la fraction molaire des nanocolonnes f_m peut être calculée à partir de la relation de conservation de matière :

$$C_0 = f_m \cdot C_\beta + (1 - f_m) \cdot C_\alpha. \quad (3.1)$$

Dans notre cas, la matrice est pure en Ge, la composition en Mn dans la matrice (C_α) est nulle, de sorte que :

$$f_m = \frac{C_0}{C_\beta}. \quad (3.2)$$

En considérant une composition nominale C_0 de 6% at. en Mn et une composition de la phase riche en Mn (C_β) égale à la composition moyenne mesurée dans les nanocolonnes (~ 30% at.), la fraction molaire est donc d'environ 20%. Il est intéressant de comparer cette valeur avec le calcul de la fraction volumique effectué à partir des caractéristiques de la nanostructure. En effet, la fraction volumique de la phase riche en Mn peut s'écrire comme :

$$f_v = N_v \cdot \langle V \rangle, \quad (3.3)$$

avec N_v et $\langle V \rangle$ respectivement la densité et le volume moyen des nanocolonnes. Les nanocolonnes pouvant être assimilée à des cylindres, le volume moyen s'exprime :

$$\langle V \rangle = \pi \cdot \langle r^2 \rangle \cdot \langle H \rangle. \quad (3.4)$$

Comme explicité dans le chapitre précédent, le rayon des nanocolonnes n'étant pas une valeur directement mesurable, l'encadrement de sa valeur permet de calculer un ordre de grandeur pour la fraction volumique. Les résultats de ce calcul sont reportés dans le tableau 3.2. La fraction molaire calculée par l'équation 3.2 est de l'ordre de grandeur des fractions volumiques calculées par l'équation 3.3. Ceci tend à prouver que la correction des compositions des nanocolonnes est correcte et que le volume molaire des nanocolonnes est proche de celui du Ge.

Tableau 3.2 : Calcul de la fraction volumique des nanocolonnes.

Echantillon	Hauteur moyenne (nm)	Densité (cm^{-3})	Rayon moyen (nm)		Rayon ² moyen (nm^2)	f_v (%)
			Sous-estimé	Sur-estimé		
Ge _{0,90} Mn _{0,10}	53,0	$7,75 \cdot 10^{14}$	Sous-estimé	1,08	1,17	15,1
			Sur-estimé	1,40	1,98	25,5

- **Composition locale des nanocolonnes**

Des profils de concentration corrigés ont également été construits pour connaître la concentration en Mn au cœur des nanocolonnes. La figure 3.7 représente deux profils de concentration corrigés réalisés au sein d'une même colonne à différentes hauteurs. La composition en Mn à cœur varie de 50% at. (profil 1) à 35% at. (profil 2). Ces résultats, qui ne sont pas accessibles par des mesures EELS-TEM, montrent que des variations de composition chimique ont lieu le long d'une même colonne.

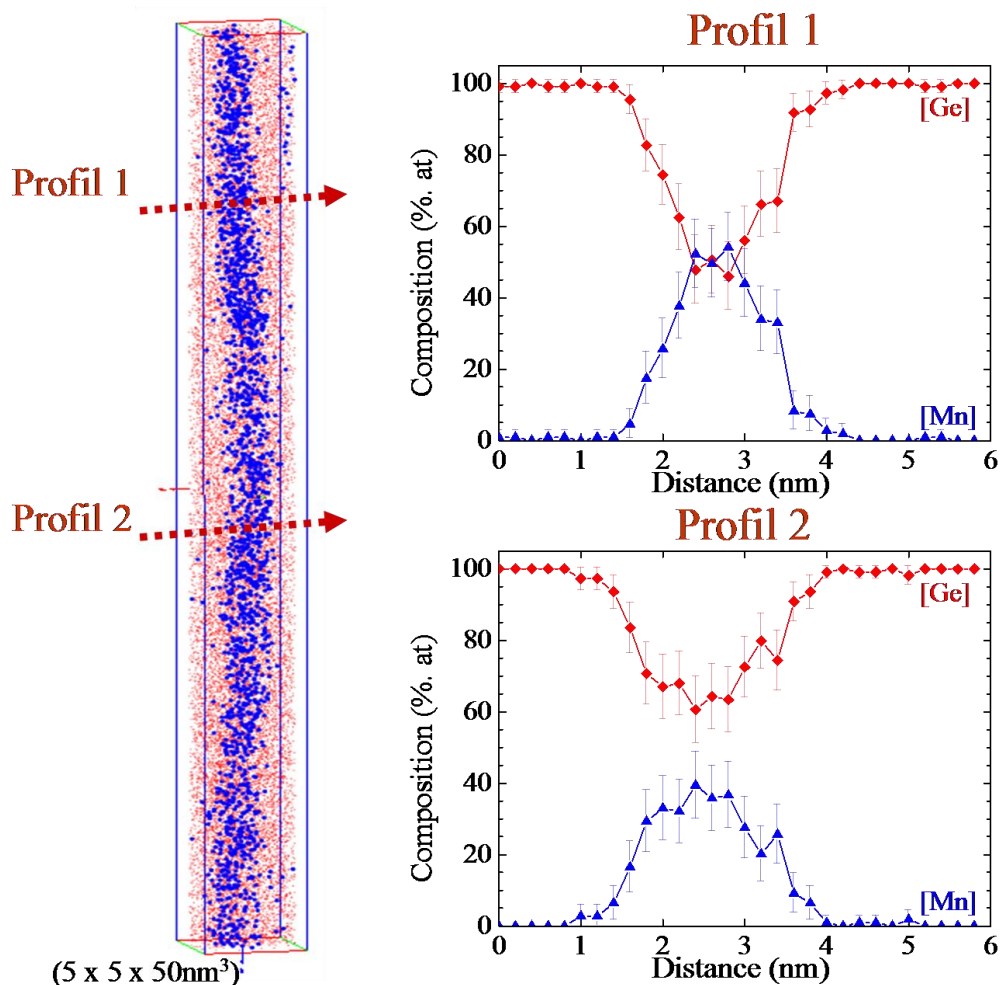


Figure 3.7 : Profils de concentration réalisés perpendiculairement à la nanocolonne et à différentes hauteurs d'une même nanocolonne.

Il est intéressant de noter que plus la hauteur des nanocolonnes est élevée, plus il existe des variations importantes de concentration en Mn entre son sommet et sa base. La concentration en Mn mesurée en haut de la nanocolonne est généralement plus élevée (ou égale) à celle mesurée en bas. Cet effet peut être la conséquence de l'effet surfactant du Mn durant la croissance de la couche mince [Zeng 2008]. Ces variations de composition au sein de la nanocolonne peuvent expliquer la distribution de la composition moyenne des nanocolonnes.

II.3. Corrélation aux propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques a été menée et a permis de mettre en évidence la présence de différentes phases magnétiques (cf. chapitre 1). Dans cette partie, nous nous proposons de corréler nanostructure et propriétés magnétiques, afin d'élucider l'origine des propriétés magnétiques.

- **Cycle d'aimantation**

Des mesures magnétiques ont été réalisées par SQUID au laboratoire INAC/SP2M-CEA de Grenoble. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon. La figure 3.8.a présente des cycles d'hystérésis $M=f(B)$ effectués pour différentes températures. Le cycle d'hystérésis montre un comportement ferromagnétique à une température de 5K avec un champ coercitif $B_c = 0,09T$ et une aimantation rémanente $M_R = 5,8kA.m^{-1}$. Les valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente diminuent rapidement avec la température, pour être nulles dès 100K. Le cycle d'hystérésis présente alors une forme de S. Pour une température de 300K, aucun hystérésis n'est observé, ce qui permet de conclure que la température de Curie de l'échantillon est inférieure à la température ambiante. Les mesures d'aimantation réalisées perpendiculairement au plan sont similaires à celles effectuées dans le plan. Elles sont comparables aux études réalisées précédemment [Devillers 2008 - Jain 2010]. Ces résultats mettent donc en évidence l'absence d'un axe d'anisotropie perpendiculaire à la surface, ce qui est surprenant compte-tenu de la forme cylindrique des colonnes.

La courbe d'aimantation à saturation effectuée sous un champ magnétique de 5T en fonction de la température est présentée sur la figure 3.8.b. Celle-ci permet de donner plus de

détails sur le comportement magnétique du film mince. De manière similaire à certaines courbes montrées dans la partie III.5 du chapitre 1, deux contributions magnétiques peuvent être observées :

- Une contribution paramagnétique à basse température ($T < 25\text{K}$)
- Une contribution ferromagnétique qui ne présente pas une température de Curie unique suggérant la présence d'une distribution des températures de Curie avec une valeur moyenne de 150K .

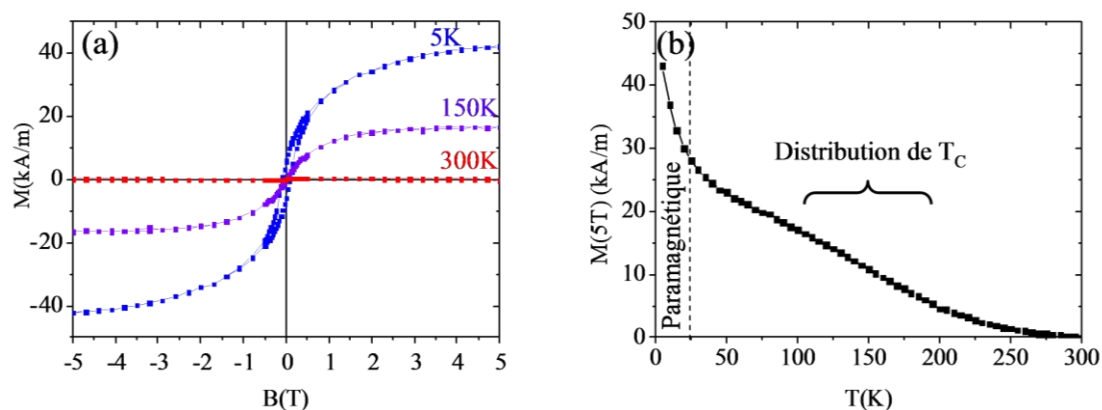


Figure 3.8 : Propriétés magnétiques d'un film mince $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ élaboré à 100°C , (a) Cycle d'hystérésis $M(B)$ à des températures de 5, 150 et 300K . (b) Courbe d'aimantation à saturation (à 5T) en fonction de la température. Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film.

Les propriétés magnétiques du film mince peuvent être attribuées à la présence des nanocolonnes riches en Mn. Dans des études précédentes, des mesures EELS ont permis d'émettre l'hypothèse que les atomes de Mn dilués dans la matrice de Ge ($< 1\%$ at.) donnaient un signal paramagnétique à basse température sur les courbes d'aimantation à saturation en fonction de la température. L'utilisation de la sonde atomique tomographique, et notamment sa capacité à reconstruire tridimensionnellement le volume analysé, nous permet de réviser cette hypothèse. En effet, la sonde atomique montre que la matrice est quasi-pure en Ge. Le signal paramagnétique ne provient donc pas des atomes de Mn dilués dans la matrice. En considérant les variations de composition en Mn des nanocolonnes, nous pouvons considérer que le signal paramagnétique à basse température peut provenir de fragments de nanocolonnes dans lesquels la concentration en Mn est inférieure ou/et d'une cristallographie différente, menant à un comportement paramagnétique des atomes de Mn.

La distribution des températures de Curie peut également être attribuée à des fluctuations de concentration au sein des nanocolonnes. En effet les nanocolonnes semblent

présenter différentes concentrations en fonction des régions considérées d'une nanocolonne à l'autre, mais également le long d'une même nanocolonne.

- **Courbes Zero-Field Cooled et Field-Cooled (ZFC/FC)**

Des études ZFC/FC ont également été réalisées pour fournir des informations magnétiques complémentaires. Ces courbes permettent de décrire le comportement magnétique des agrégats en fonction de la température. La courbe ZFC consiste à observer l'évolution de l'aimantation en champ faible ($B_{app}=0,015T$) en fonction de la température de l'échantillon, préalablement refroidi à basse température (5K) en champ nul (Zero-Field-Cooled). La courbe FC consiste à refroidir l'échantillon sous le même champ magnétique que précédemment (Field cooled).

Les courbes ZFC/FC présentées sur la figure 3.9 montrent les caractéristiques d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques. La courbe ZFC présente un pic étroit qui est maximum pour une température T_{max} d'environ 15K. La largeur de ce pic reflète une faible distribution en taille des agrégats magnétiques. Ceci suggère que le faible diamètre des nanocolonnes entraîne un comportement superparamagnétique de la phase ferromagnétique à environ 15K.

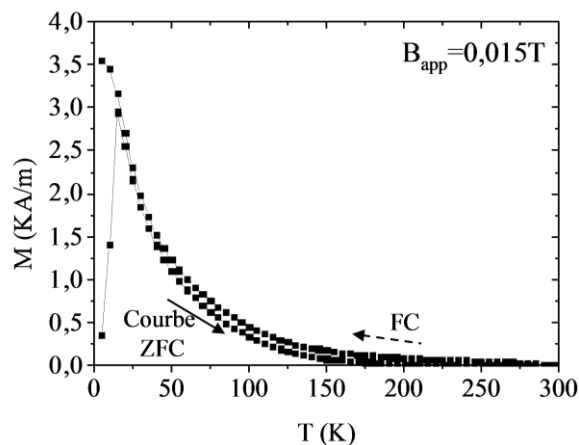


Figure 3.9 : Courbes ZFC/FC obtenue sur un film mince $Ge_{0,90}Mn_{0,10}$ élaboré à $100^{\circ}C$.

II.4. Conclusion

Le couplage de la microscopie électronique à transmission et de la sonde atomique tomographique permet d'obtenir des informations complémentaires sur l'auto-organisation des nanocolonnes riches en Mn dans la matrice de Ge. Grâce à cette étude, une nouvelle interprétation de l'origine des propriétés magnétiques est ainsi suggérée. La morphologie et la composition chimique locale des nanocolonnes ont été caractérisées et apportent de nouvelles informations. La présence de nanocolonnes (le long de l'axe de croissance) d'environ 2 à 3nm de diamètre, dispersées régulièrement dans une matrice de Ge, a été confirmée. Certaines nanocolonnes, continues ou interrompues et présentant différentes morphologies, ont également été mises en évidence. Ces observations montrent que les nanocolonnes peuvent germer à l'intérieur du film mince et non nécessairement à l'interface avec le buffer de Ge. Quantitativement, les nanocolonnes possèdent une composition chimique entre 25 et 35% at. en Mn avec une composition moyenne de 30%. De plus, les mesures de concentration locale réalisées en sonde atomique ont révélé des fluctuations chimiques d'une nanocolonne à l'autre, mais également le long d'une même nanocolonne (selon la direction de croissance). Contrairement à d'autres expériences possédant une résolution plus faible, la sonde atomique a permis de prouver que la matrice était quasi-pure en Ge (<0.05% at. de Mn). Ces observations apportent des informations importantes quant à l'interprétation de l'origine de différentes contributions magnétiques observées.

Les nanocolonnes présentent un comportement paramagnétique à 300K. Néanmoins à plus basse température, deux phases magnétiques ont été observées : une phase paramagnétique et une phase ferromagnétique. La phase paramagnétique peut être attribuée, grâce aux observations de la nanostructure en sonde atomique, aux fragments de nanocolonnes présentant une faible concentration en Mn. Quand à la phase ferromagnétique, elle présente une distribution de températures de Curie qui provient de la variation des concentrations en Mn dans les nanocolonnes. De plus, le diamètre et la faible anisotropie des nanocolonnes entraînent une relaxation superparamagnétique des domaines ferromagnétiques.

Une meilleure compréhension des mécanismes atomiques de l'auto-organisation des nanocolonnes durant la croissance est nécessaire d'un point de vue fondamental mais également pour l'élaboration de semiconducteurs magnétiques avec de meilleures propriétés.

III. Influence de traitements thermiques sur l'évolution structurale et chimique des nanocolonnes auto-organisées

Comme nous l'avons mis en évidence dans la partie précédente, la concentration en Mn dans les nanocolonnes est inférieure à la composition des phases thermodynamiquement stables prédites par le diagramme de phase. Les nanocolonnes de Ge-Mn se trouvent donc probablement dans un état métastable.

Pour atteindre l'équilibre thermodynamique, des recuits thermiques ont été réalisés pour observer la transition de cet état métastable vers l'état plus stable. Une étude a déjà été menée sur une couche de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ par microscopie électronique à transmission pendant un recuit in situ à différentes températures [Devilleers 2008]. La nanostructure colonnaire présente initialement (Figure 3.10.a) disparaît progressivement (Figure 3.10.b et c) jusqu'à l'apparition de précipités sphériques, identifiés comme étant la phase d'équilibre Ge_3Mn_5 (Figure 3.10.d).

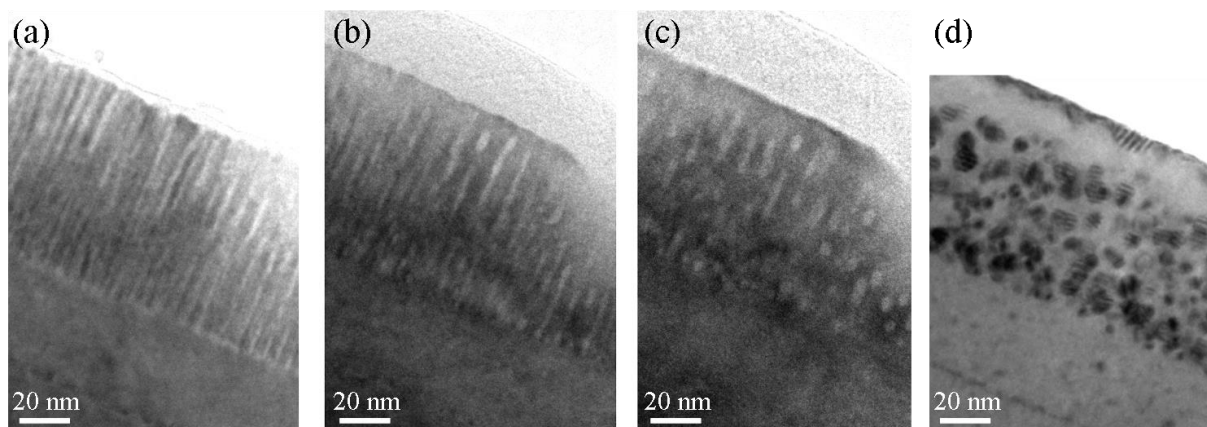


Figure 3.10 : Images en microscopie électronique en vue transverse pendant le recuit in-situ d'un échantillon de $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ pour des températures de recuit de (a) 20°C, (b) 250°C, (c) 300°C et (d) 450°C [Devilleers 2008].

Dans notre cas, les analyses sont effectuées sur une couche mince de $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ élaborée à 100°C (échantillon G2), recuite pendant différentes durées allant de 15 min à 60 min à une température constante de 200°C sous une atmosphère de N_2 afin de prévenir les phénomènes d'oxydation. Les objectifs de cette étude (comme illustré sur la figure 3.11) sont de caractériser et de comprendre la cinétique de décomposition (morphologique et chimique) de la phase colonnaire vers un état d'équilibre thermodynamique plus stable. L'état thermodynamiquement attendu étant celui des phases stables $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ ou Ge_3Mn_5 et de forme

sphérique (comme montré partie III du chapitre 1). Cette nanostructure permet ainsi de minimiser les rapports surface/volume et donc les énergies d'interface des précipités.

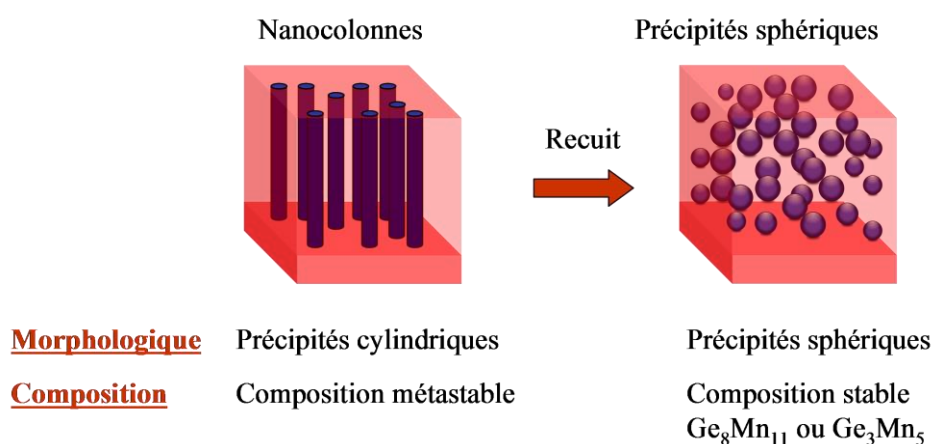


Figure 3.11 : Evolution schématique de la nanostructure colonnaire vers une structure thermodynamiquement plus stable.

III.1. Description de l'échantillon à l'état initial

Avant d'observer l'évolution de la nanostructure en fonction des différents recuits, les premières analyses se sont concentrées sur l'échantillon G2 dans son état initial, afin d'obtenir des données de référence. Cet échantillon (échantillon G2 non recuit) présente comme précédemment (échantillon G1) des nanocolonnes sur l'ensemble de la couche. Néanmoins, il est important de souligner que la morphologie et les tailles des nanocolonnes obtenues dans ces deux échantillons sont différentes comme résumé dans le tableau 3.3. En effet, bien que la hauteurs moyennes des nanocolonnes soient similaire, la densité de nanocolonnes de l'échantillon G2 est plus grande que pour G1, alors que le rayon des nanocolonnes est plus faible.

Tableau 3.3 : Données structurales obtenues en sonde atomique tomographique.

	Rayon (nm)		Hauteur normé	Distance entre nanocolonnes (nm)	Densité volumique de précipités ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)
	Sous-estimé (nm)	Sur-estimé (nm)			
G1	$1,08 \pm 0,09$	$1,40 \pm 0,11$	$0,66 \pm 0,31$	$5,70 \pm 0,17$	$7,7 \pm 2,0$
G2	$0,80 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,13$	$0,67 \pm 0,27$	$2,74 \pm 0,10$	$20,0 \pm 5,0$

Des différences chimiques entre les deux échantillons ont également été observées. Le tableau 3.4 regroupe les données chimiques mesurées dans les deux échantillons. Il est important de rappeler que la température d'élaboration est la même pour les deux échantillons. Bien que les compositions nominales des couches minces soient différentes 10% et 6%, les compositions globales en Mn mesurées en sonde atomique sont proches de 6,0 et 6,7% at. respectivement pour les échantillons G1 et G2. Dans les deux échantillons, la composition de la matrice est nulle (inférieure à la limite de détection).

Tableau 3.4 : Données chimiques obtenues en sonde atomique tomographique.

Echantillon	Composition globale en Mn		
	Couche mince Nominale	Couche mince Mesurée	Nanocolonnes
G1	10%	6,01 ± 0,04 %	~ 17% at.
G2	6%	6,74 ± 0,06 %	~ 27% at.

Les deux échantillons, bien qu'élaborés dans des conditions similaires (concentration en Mn semblable (6 ou 6,7% at.) et même température de croissance), présentent des tailles et des compositions de nanocolonnes différentes. Dans le cas de l'échantillon G2, les nanocolonnes ont une densité volumique plus grande et sont plus riches en Mn, tout en possédant un diamètre plus petit. Ces différences mettent en évidence l'influence des conditions de croissance sur l'auto-organisation des nanocolonnes.

III.2. Evolution morphologique des nanocolonnes avec le traitement thermique

La figure 3.12 représente les volumes reconstruits après analyse en sonde atomique pour l'échantillon G2 à l'état initial puis recuit 15min, 30min et 60min à 200°C respectivement. Les volumes représentés sont de taille équivalente pour plus de clarté. Les différents volumes sont traités en utilisant le même protocole de traitement de données (détaillé dans le chapitre 2).

Ces volumes mettent clairement en évidence une évolution de la nanostructure en fonction du temps de recuit. Les nanocolonnes riches en Mn présentes initialement se fragmentent progressivement jusqu'à former des précipités qui paraissent de forme sphérique.

Ces reconstructions sont cohérentes avec les clichés de microscopie électronique à transmission présentés figure 1.19 obtenus pour différentes températures de recuits.

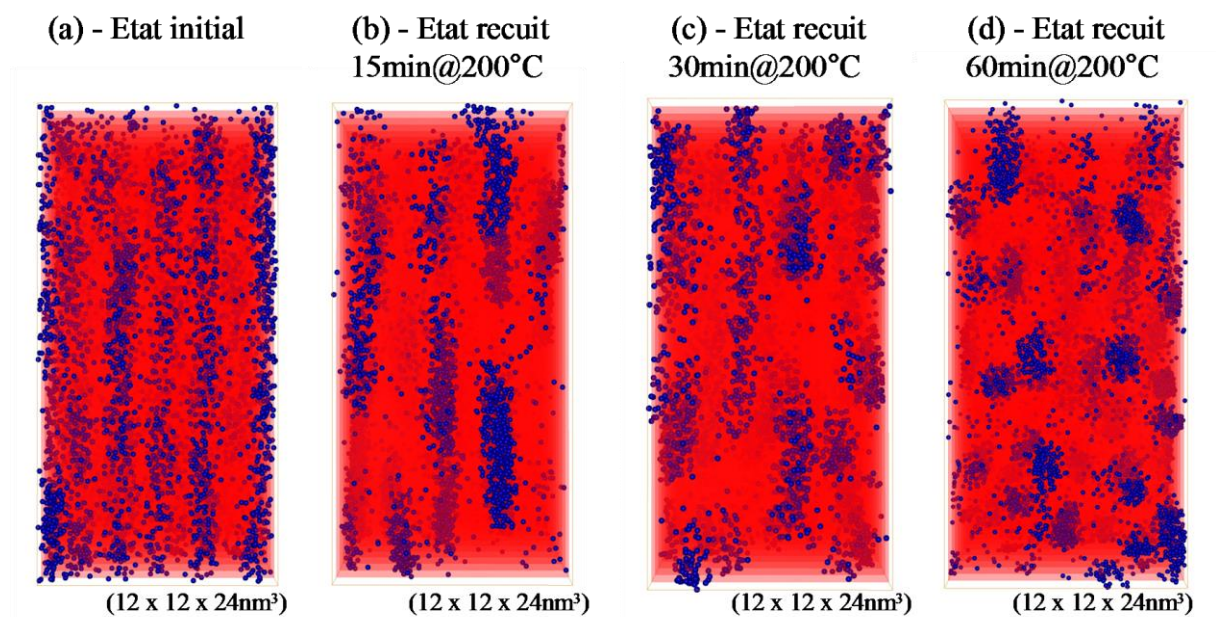


Figure 3.12 : Evolution de la nanostructure dans une couche mince de Ge-Mn, (a) à l'état initial, (b) recuit 15min@200°C, (c) recuit 30min@200°C et (d) recuit 60min@200°C (les atomes de Mn sont représentés en bleu et ceux de Ge en rouge).

- **Morphologie des précipités pour les différents recuits**

Des mesures de la taille ainsi que de la densité sont effectuées pour mieux caractériser et mieux comprendre l'évolution de la morphologie. La figure 3.13 présente l'évolution du rayon moyen des nanocolonnes en fonction du temps de recuit. La mesure du rayon n'étant pas accessible directement en raison des effets de grandissement locaux, seules des mesures du rayon moyen sous et sur-estimé sont représentées. Initialement, les valeurs des rayons sous et sur-estimés des nanocolonnes sont égales et valent 0,80nm. Lors des différents recuits, les deux valeurs du rayon moyen reste du même ordre de grandeur. Même si une légère augmentation est observée pour un temps de recuit de 15min, les valeurs du rayon moyen restent sensiblement constantes en fonction du temps de recuit.

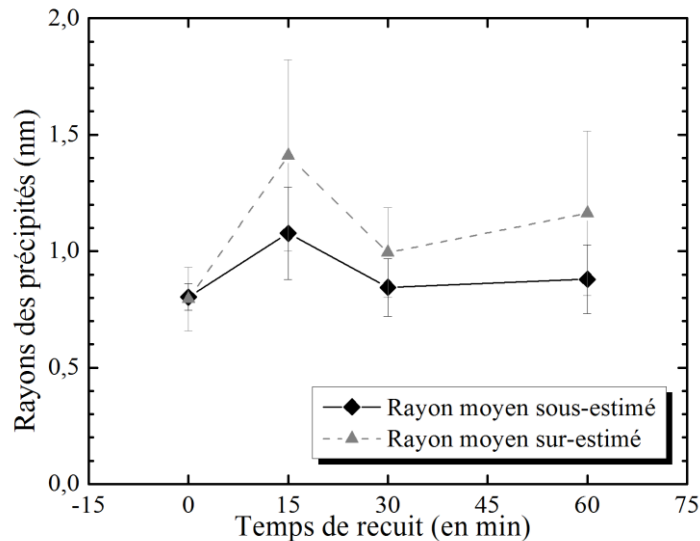


Figure 3.13 : Evolution des rayons moyens de précipité (valeur sous- et sur-estimé) en fonction du temps de recuit.

De manière similaire, la figure 3.14 montre l'évolution de la hauteur normée moyenne des nanocolumnes (définie dans la partie II.3 du chapitre 2) en fonction du temps de recuit. Le recuit induit une diminution importante de la hauteur des nanocolumnes. La hauteur normée moyenne des nanocolumnes est de $0,67 \pm 0,27$ dans l'état initial. Après 15min de recuit à 200°C , la hauteur moyenne devient égale à $0,17 \pm 0,12$, soit quatre fois plus faible que dans l'état initial. Ensuite, pour un temps de recuit de 30 et 60min, la hauteur moyenne continue à diminuer ($0,10 \pm 0,07$ et $0,07 \pm 0,04$), mais de façon plus modérée que pendant les 15 premières minutes du recuit.

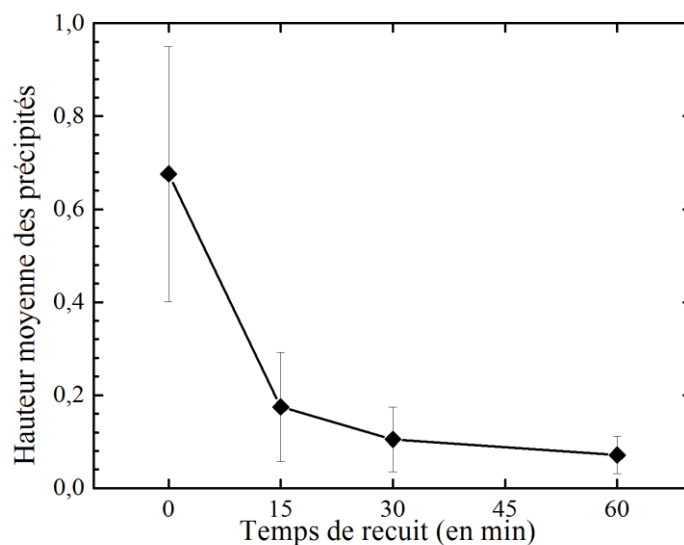


Figure 3.14 : Evolution de la hauteur moyenne des précipités en fonction du temps de recuit.

Le rayon et la hauteur des précipités sont des informations importantes. Néanmoins, pour mieux quantifier l'évolution de la morphologie des précipités cylindriques vers la forme sphérique, nous allons nous intéresser au rapport d'aspect des précipités η , qui correspond au rapport entre la hauteur du précipité et son diamètre. Quand un rapport d'aspect vaut $\eta = 1$, les précipités sont des sphères. Lorsque $\eta < 1$, les précipités sont des disques allongés et si $\eta \gg 1$ il s'agira alors de nanocolonnes.

La figure 3.15 présente la distribution en fréquence du rapport d'aspect des précipités à l'état initial (a), et pour les 3 recuits (b, c, d). La ligne verticale noire représente la valeur moyenne de la distribution. Comme nous l'avons montré précédemment (figure 3.14), la modification du rapport d'aspect résulte principalement de la variation de la hauteur des précipités, le rayon restant quasiment constant. Les différentes distributions de la figure 3.15 montrent que, durant les différents recuits, la distribution des rapports d'aspects devient de plus en plus étroite et la valeur moyenne diminue pour tendre vers $\eta = 1$. Pour l'état initial, la distribution est très étendue ($6 < \eta < 36$), mettant en évidence la présence de colonnes de différentes morphologies et plus ou moins fragmentées au sein du volume. Lors des deux premiers recuits (b et c), les distributions deviennent de plus en plus étroites (respectivement $\eta < 16$ et $\eta < 12$), montrant ainsi une diminution de la hauteur des nanocolonnes. Enfin pour le troisième recuit, les précipités ont un rapport d'aspect inférieur à 6, démontrant que les précipités ont une faible hauteur par rapport aux recuits précédents. De plus, pour ce dernier recuit, 70% des précipités ont un rapport d'aspect de l'ordre de 1, mettant en évidence la présence de nombreux précipités sphériques.

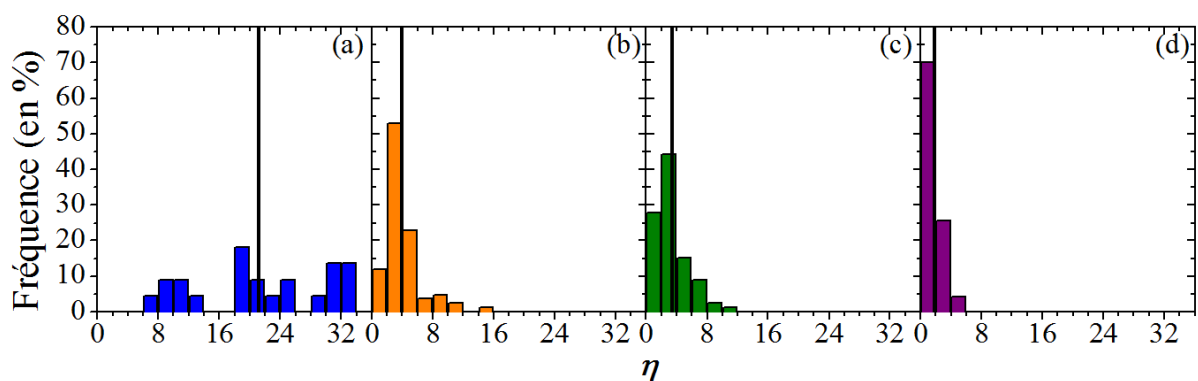


Figure 3.15 : Distribution du rapport d'aspect des précipités pour une couche mince de Ge-Mn, (a) sans recuit, (b) recuit 15min@200°C, (c) recuit 30min@200°C et (d) recuit 60min@200°C. La ligne correspond au rapport d'aspect moyen pour chaque distribution.

- **Densité de précipités pour les différents recuits**

La densité volumique de précipités a également été mesurée dans chaque échantillon recuit et est présentée sur la figure 3.16. La nanostructure initiale présente une densité de précipités $N_V = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Lors du premier recuit, la densité de précipité augmente fortement et atteint une valeur $N_V = (9,3 \pm 2,0) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ensuite, pendant le deuxième et le troisième recuit, la densité de précipités augmente de manière plus modérée pour prendre des valeurs $N_V = (10,8 \pm 1,4) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_V = (12,9 \pm 0,7) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectivement.

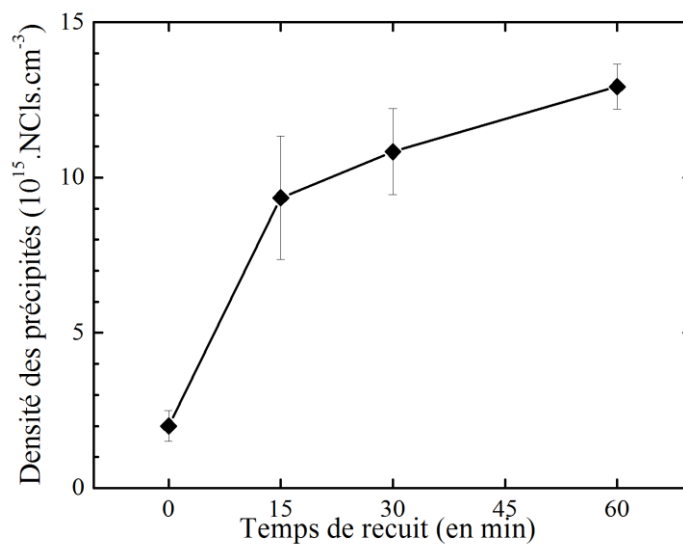


Figure 3.16 : Evolution de la densité de précipités en fonction du temps de recuit.

Les différents recuits provoquent ainsi simultanément une augmentation de la densité volumique mais également une diminution de la hauteur des précipités. Ces variations mettent en évidence la fragmentation des nanocolonnes selon leur hauteur. Par exemple pour le premier recuit, ces paramètres évoluent d'environ un facteur 4 par rapport à l'échantillon initial. Ainsi une assemblée de nanocolonnes se fragmente en 4 fois plus de nanocolonnes de même rayon mais de hauteurs différentes (4 fois plus faible). Cette tendance se poursuit pour les autres recuits mais dans une moindre mesure.

Pour mieux comprendre l'évolution morphologique des nanocolonnes en précipités sphériques pendant le recuit thermique, nous allons essayer de déterminer thermodynamiquement quelle est la morphologie (nanocolonnes ou précipités sphériques) la plus favorable énergétiquement.

• **Considérations thermodynamiques**

Dans le cas général, l'énergie libre G (en J) d'un système présentant des précipités de phase β peut s'écrire sous la forme :

$$G = V^\alpha \cdot G^\alpha + V^\beta \cdot G^\beta + S^\beta \cdot \gamma + G_{elas}, \quad (3.5)$$

où les termes G^α , G^β représentent l'énergie chimique de chacune des phases du système en $J.m^{-3}$ et V^α , V^β les volumes des phases α et β . Le troisième terme désigne l'énergie libre des interfaces dépendant de l'énergie libre d'interface γ (en $J.m^{-2}$) et S^β la surface des précipités de phase β . Le dernier terme est la contribution élastique (en J) qui, dans notre cas, est considérée comme négligeable.

Si la phase β est organisée sous la forme de n_p précipités de même volume V_p et de même surface S_p , l'équation 3.5 peut se réécrire sous la forme :

$$G = V^\alpha \cdot G^\alpha + n_p \cdot V_p \cdot G^\beta + n_p \cdot S_p \cdot \gamma. \quad (3.6)$$

La variation de l'énergie libre $\Delta G_{C \rightarrow S}$ associée à la transformation de précipités cylindriques C (colonnes) en précipités sphériques S , s'exprime comme :

$$\Delta G_{C \rightarrow S} = G_S - G_C, \quad (3.7)$$

G_S et G_C désignant l'énergie libre d'un système composé respectivement de sphères et de cylindres. D'après l'équation 3.6 et en supposant que l'énergie libre d'interface γ est isotrope, que les volumes et la structure des phases α et β sont identiques quelles que soient leurs morphologies, l'équation (3.7) devient :

$$\Delta G_{C \rightarrow S} = \gamma(n_S \cdot S_S - n_C \cdot S_C). \quad (3.8)$$

La variation de l'énergie libre pour transformer n_C cylindres en n_S sphères va donc uniquement dépendre de la différence entre la surface totale des sphères S_S et celle des cylindres S_C .

Nous allons donc étudier, à volume constant, quelle est la morphologie qui minimise le plus l'énergie libre, entre un cylindre ($n_C = 1$) en n_S sphères de rayon identique (schéma de principe sur la figure 3.17).

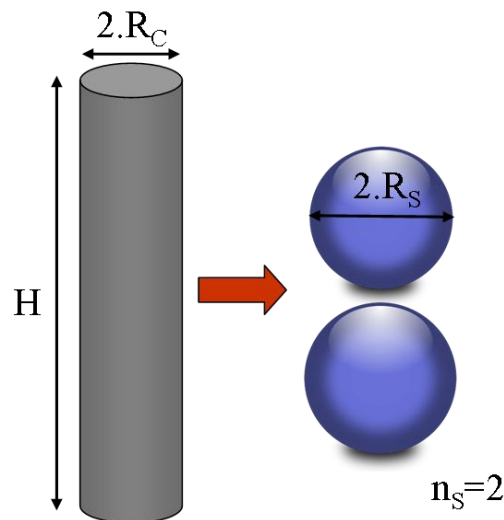


Figure 3.17 : Représentation schématique de la transformation d'un cylindre en $n_s = 2$ sphères.

En émettant l'hypothèse que le volume, la composition et la structure de la phase β reste identique quelle soit la morphologie, alors le volume du cylindre V_C et celui des sphères V_S sont liés par la relation :

$$V_C = n_s \cdot V_S \quad (3.9)$$

L'équation 3.8 peut donc s'exprimer en fonction de la différence du rapport surface sur volume pour les sphères et le cylindre :

$$\Delta G_{C \rightarrow S} = \gamma \cdot V_C \cdot \left(\frac{S_S}{V_S} - \frac{S_C}{V_C} \right) \quad (3.10)$$

Le signe de l'expression de l'énergie libre du système (pour transformer des précipités cylindriques en sphères), permet de connaître la morphologie qui minimise l'énergie du système. Lorsque la variation de l'énergie libre $\Delta G_{C \rightarrow S}$ est négative (respectivement positive), alors la présence de précipités sphériques (respectivement cylindriques) dans le système est favorisée.

Suivant l'hypothèse que le volume de la phase β est identique (équation 3.9), le rayon moyen des sphères peut s'écrire en fonction de la hauteur H , du rayon du cylindre R_C et du nombre de sphères formées n_s suivant l'équation :

$$R_S = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot R_C^2 \cdot H}{4 \cdot n_s}} \quad (3.11)$$

A partir de l'équation 3.11 et en considérant le rapport d'aspect pour un cylindre η tel que

$\eta = \frac{H}{2 \cdot R_C}$, le rapport surface sur volume pour un cylindre et pour des sphères s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{S_C}{V_C} = \frac{1}{R_C} \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot \eta}{\eta} \right), \\ \frac{S_S}{V_S} = \frac{3}{R_C} \cdot \sqrt[3]{\frac{2 \cdot n_S}{3 \cdot \eta}}. \end{cases} \quad (3.12)$$

La figure 3.18 représente l'évolution du rapport surface sur volume (normalisé par le rayon du cylindre) en fonction du rapport d'aspect du cylindre η , pour un cylindre (en gris) et des sphères (courbes colorées) pour plusieurs valeurs de n_S ($n_S = 1$ à 10). Lorsque les valeurs du rapport d'aspect d'une ou de plusieurs sphères sont inférieures à celle du cylindre (zone non hachuré), alors la morphologie en forme de sphère(s) minimise l'énergie du système. Par exemple, la courbe correspondant aux rapports surface/volume d'une sphère (courbe rouge avec $n_S = 1$) est toujours plus basse que la courbe associée au cylindre donc il est toujours énergétiquement plus favorable de former un précipité sphérique par rapport à un précipité de forme cylindrique. En effet la sphère est la forme géométrique qui minimise la surface d'un précipité pour un volume donné. En revanche, la transformation d'un cylindre en plusieurs sphères n'est favorable que si le rapport d'aspect du cylindre est suffisamment élevé. Par exemple, pour la transformation d'un cylindre en 5 sphères (courbe violette avec $n_S = 5$), la courbe associée aux sphères est plus basse que celle du cylindre (donc énergétiquement plus favorable) lorsque la valeur du rapport d'aspect du cylindre est supérieure à 10.

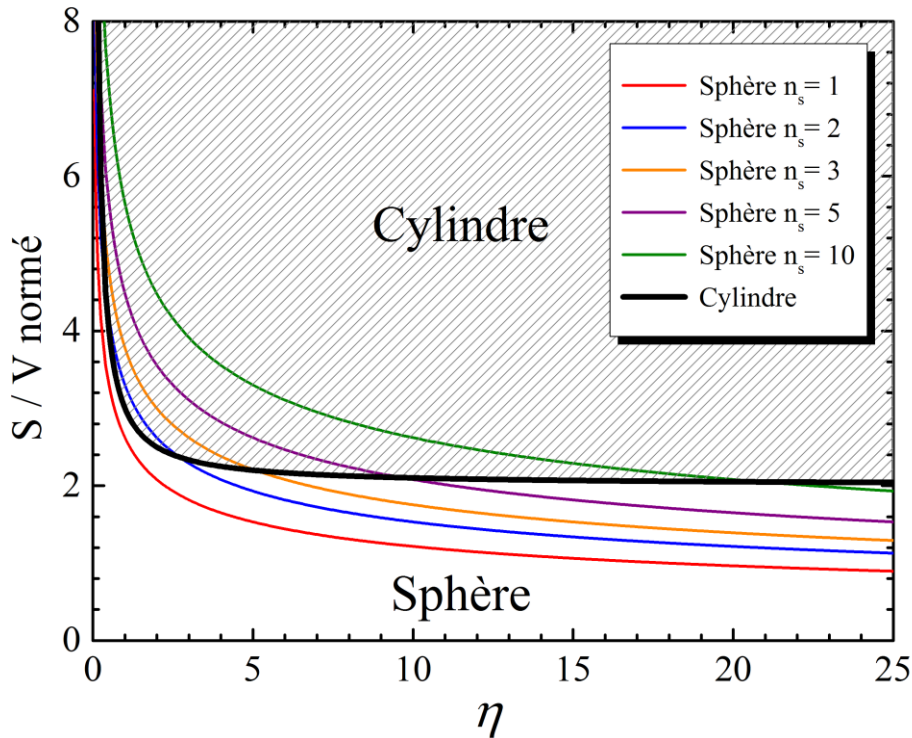


Figure 3.18 : Evolution du rapport surface sur volume pour un cylindre et des sphères (normalisé par le rayon du cylindre) en fonction du rapport d'aspect.

Plus le rapport d'aspect du cylindre initial est grand et plus la transformation en un nombre élevé de n_s sphères est énergétiquement favorable. On peut ainsi définir un nombre de sphères limite n_s^{lim} , à partir duquel pour un rapport d'aspect donné, la transformation en un maximum de n_s^{lim} sphères devient énergétiquement favorable. La valeur n_s^{lim} s'exprime à l'aide de l'égalité des équations 3.12 et donne ainsi :

$$n_s^{lim} = \frac{\eta}{18} \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot \eta}{\eta} \right)^3. \quad (3.13)$$

Par exemple, pour le rapport d'aspect $\eta = 10$, alors $n_s^{lim} = 5,15$. Pour $\eta = 10$, la transformation du cylindre en 5 sphères ou moins est énergétiquement favorable. La figure 3.19 représente l'évolution du nombre de sphères limite en fonction du rapport d'aspect du cylindre initiale (η). Lorsque le rapport d'aspect est supérieur à 1, le nombre de sphères limite augmente linéairement avec le rapport d'aspect. Ceci exprime le fait que plus la hauteur du cylindre est grande par rapport à son diamètre, plus la transformation en un grand nombre de sphères est énergétiquement favorable.

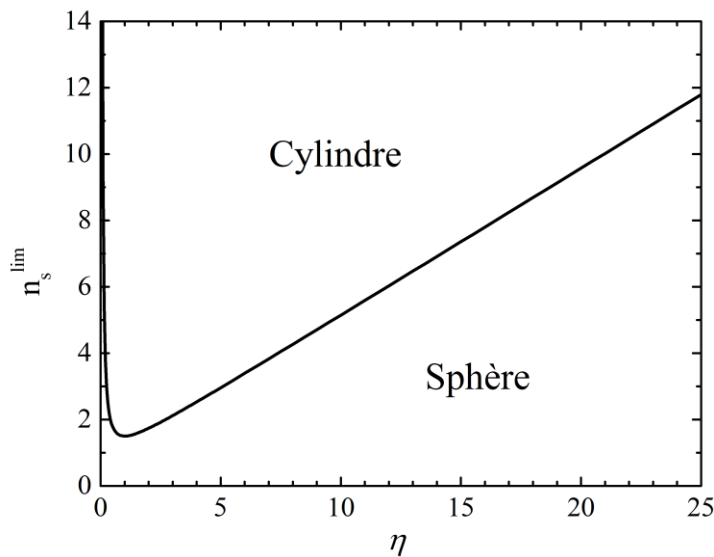


Figure 3.19 : Evolution du nombre de sphères limites n_s^{lim} formées en fonction du rapport d'aspect du cylindre initial.

III.3. Evolution de la composition chimique avec le traitement thermique

- **Composition globale de la couche mince**

La figure 3.20 présente l'évolution de la concentration globale en Mn en fonction du temps de recuit. La concentration en Mn reste quasiment constante avec une composition moyenne de 6,9% at. en Mn. Néanmoins, une légère augmentation est observée pendant le recuit de 60 min. L'enrichissement observé dans le dernier recuit peut être interprété comme une inhomogénéité de la distribution des précipités dans la couche. En effet, en sonde atomique, il est difficile d'analyser l'ensemble de la couche mince et notamment les premiers nanomètres de la couche mince (à cause de la préparation des échantillons). Ceci est notamment le cas dans les expériences réalisées sur l'échantillon recuit 60 min (G2-R3).

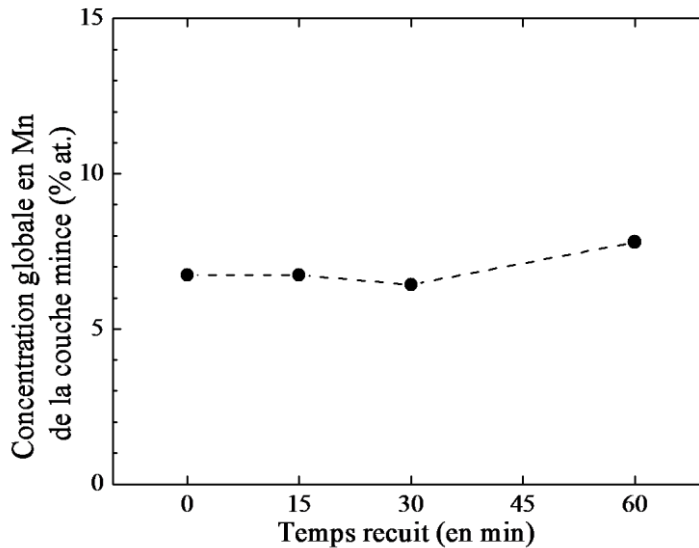


Figure 3.20 : Evolution de la composition globale en Mn de la couche mince G2 en fonction du temps de recuit.

- **Composition de la matrice**

De manière similaire à l'échantillon G1, les mesures de composition chimique de la matrice montrent que celle-ci ne contient pas d'atomes de Mn (avec une sensibilité inférieure à 0,05% at.) dans l'échantillon initial. Ceci est également observé dans les échantillons recuits.

- **Composition moyenne des précipités**

La composition moyenne des précipités a été mesurée dans les différents échantillons recuits. Pour pouvoir identifier quels sont les précipités qui présentent une composition plus ou moins élevée, nous avons représenté sur la figure 3.21 la composition brute moyenne (sans correction) en Mn pour les précipités identifiés en fonction de leurs rapports d'aspect η ($H/2R_C$) à l'état initial (a), et pour les 3 recuits successifs (b, c, d). Comme observé dans la partie précédente, plus l'état de recuit est avancé, plus le rapport d'aspect est petit. Ceci traduit la transformation des nanocolonnes en précipités sphériques.

- Pour l'état initial (figure 3.21.a), la composition brute des précipités varie de 21% à 36% at. en Mn, et présente une composition moyenne de $26,4 \pm 3,9\%$ at. en Mn. La composition est plus élevée pour les nanocolonnes dont le rapport d'aspect est élevé. En effet, comme montré dans la partie II.2 de ce chapitre, les nanocolonnes présentent

une composition locale en Mn plus élevée à leur sommet qu'à leur base. Cet écart est d'autant plus significatif pour les nanocolonnes dont la hauteur est grande. Les nanocolonnes dont le rapport d'aspect est grand ont donc une composition globale en Mn plus élevée que celles qui ont un plus faible rapport d'aspect.

- La composition en Mn des précipités pour les 2 premiers recuits (15min et 30min @200°C sur la figure 3.21.b et c) fluctue entre 15% et 40% avec une composition moyenne respectivement de $26,2 \pm 4,9$ et de $24,8 \pm 4,1$ % at. en Mn. Contrairement à l'échantillon initial, des variations importantes de concentration sont observées, particulièrement pour les précipités présentant un faible rapport d'aspect.
- Le troisième recuit de 60 min à 200°C (figure 3.21.d) montre une composition moyenne des précipités de $32,7 \pm 6,8$ % at. en Mn, qui est plus élevée que la composition des états précédents. La distribution met également en évidence une distribution beaucoup plus étalée avec des compositions qui varient de 15 à 47% at. en Mn et un rapport d'aspect petit ($\eta < 6$).

Au fur et à mesure des recuits, les concentrations des précipités sont de plus en plus dispersées pour ceux ayant un faible rapport d'aspect. Inversement, la majorité des précipités ayant un rapport d'aspect supérieur à 5 présentent une composition en Mn proche de la composition moyenne globale des précipités. La composition moyenne des précipités reste du même ordre de grandeur pour les deux premiers recuits et augmente pour le troisième recuit.

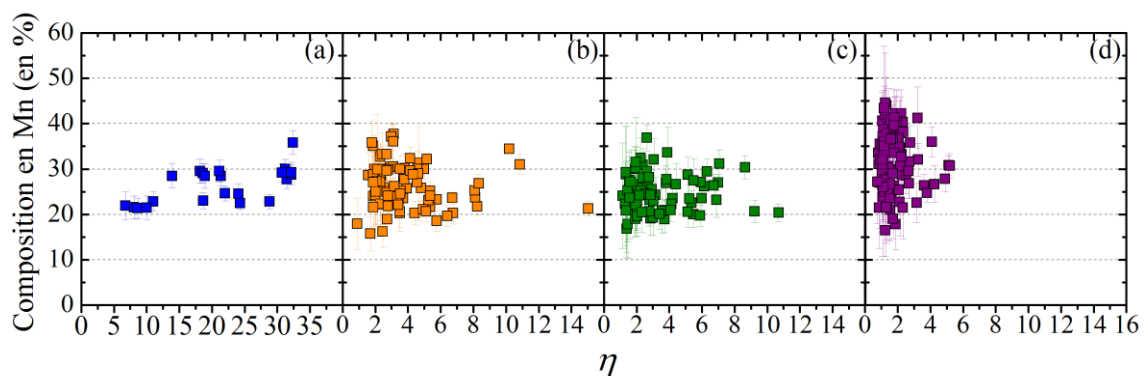


Figure 3.21 : Evolution de la composition moyenne (brute) en Mn en fonction du rapport d'aspect $H/2R_C$ des précipités pour les échantillons (a) sans recuit, (b) recuit 15min@200°C, (c) recuit 30min@200°C et (d) recuit 60min@200°C.

Néanmoins, avant d'interpréter l'origine possible de ce comportement pendant le recuit, il est important de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un artefact introduit par la sonde atomique.

- **Densité atomique réduite des précipités**

Nous avons mentionné dans le chapitre 2 que les effets de grandissement locaux peuvent modifier la composition apparente en Mn des précipités. Les compositions données précédemment ont été données brutes afin de ne pas introduire de biais selon la forme des précipités qui évolue durant le recuit. Avant de pouvoir éventuellement corriger les effets de grandissement locaux et d'interpréter l'évolution de la concentration des précipités, il est nécessaire de vérifier que les biais introduits par la sonde atomique ne diffèrent pas radicalement avec le changement de la nanostructure (morphologie, composition chimique, structure). En plus de biaiser la composition en Mn des précipités, les effets de grandissement locaux ont également pour conséquence de modifier la densité atomique apparente des précipités. Nous allons donc étudier l'évolution de la densité atomique des nanocolonnes afin de statuer sur l'origine de l'évolution de la concentration en Mn dans les nanocolonnes. En effet, connaissant le nombre d'atomes n^{C^*} qui constitue chacun des précipités de rayon apparent r^* , de hauteur h et en considérant que les précipités sont cylindriques, alors la densité globale réduite (ramenée à la densité de la matrice ρ_M) s'exprime telle que :

$$\rho^{C^*} = \frac{n^{C^*}}{\rho_M \cdot Q \cdot \pi \cdot (r^*)^2 \cdot h} \quad (3.14)$$

Il est important de noter qu'il s'agit d'une estimation puisque son expression nécessite l'utilisation d'un nombre d'atomes et du rayon apparent qui sont des mesures biaisées par les effets de grandissements locaux. Néanmoins, nous allons considérer que cette estimation est biaisée de manière similaire dans les différents échantillons recuits. La comparaison de cette valeur pour les différents recuits sera alors possible.

La figure 3.22 présente la distribution en fréquence de la densité atomique réduite des précipités estimée pour l'échantillon initial (a) ainsi que pour les différents échantillons recuits (b, c et d).

- Pour l'état initial, la distribution de la densité atomique des précipités varie de 0,6 à 2,4 par rapport à la densité de la matrice. La densité atomique moyenne est de $1,00 \pm 0,31$.
- Pour le premier recuit de 15min@200°C, la densité réduite des précipités n'évolue pas. Les précipités observés ont une densité atomique moyenne de $1,07 \pm 0,33$. Pour le deuxième recuit de 30min à la même température, la densité atomique moyenne augmente légèrement pour atteindre $1,41 \pm 0,35$. La dispersion des valeurs de densité est néanmoins similaire aux échantillons précédents.
- La distribution de la densité atomique du troisième recuit de 60 min est différente. Contrairement aux distributions précédentes, la densité réduite varie sur une large gamme avec des valeurs de densité plus élevées, s'étalant de 0,6 à 4,0 fois celle de la matrice. La valeur de densité moyenne des précipités est plus élevée que les échantillons précédents et vaut $1,77 \pm 0,70$.

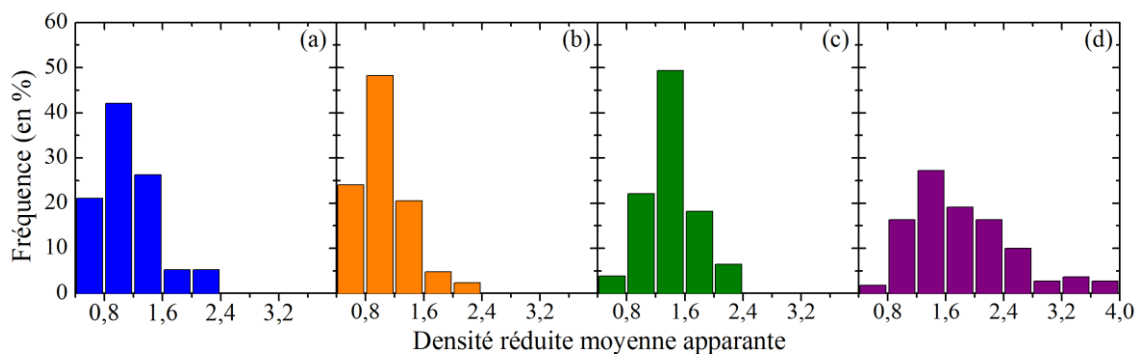


Figure 3.22 : Distribution de la densité réduite apparente dans les précipités pour les échantillons (a) sans recuit, (b) recuit 15min@200°C, (c) recuit 30min@200°C et (d) recuit 60min@200°C.

Nous avons par ailleurs vérifié qu'il n'existe aucune dépendance directe entre la densité réduite et la morphologie ou la composition chimique des précipités. Le problème majeur alors rencontré dans l'analyse des échantillons recuits est que l'augmentation de la densité réduite des précipités peut avoir différentes origines et interprétations. En effet, les évolutions morphologique (colonne en sphère), structurale et chimique (phase métastable à stable) peuvent modifier simultanément les artefacts, rendant difficile la compréhension et la correction des différents biais introduits.

Pour les deux premiers recuits, la dispersion des valeurs de densités atomiques des précipités est identique à celle l'échantillon initiale (Figure 3.22.a, b et c). Les phases en

présence sont ainsi identiques à celles de l'échantillon initial. L'évolution de la morphologie n'a que peu d'impact sur les effets introduits par la sonde atomique. Les effets de grandissement introduits dans la mesure de composition en Mn sont donc similaires dans ces trois échantillons, bien que cette valeur soit sous-estimée. Durant les deux premiers recuits, la composition moyenne en Mn des précipités varie peu, mais des fluctuations de composition sont observées pour des précipités montrant un faible rapport d'aspect.

Pour le recuit de 60 min (Figure 3.22.d), certains précipités présentent des densités atomiques beaucoup plus élevées (entre 2,8 et 4). Ces densités sont nettement supérieures à celles de la phase initialement présente et des phases thermodynamiquement stables du diagramme de phase. Certains précipités présentent des effets de grandissements locaux très différents traduisant donc une évolution chimique, morphologique ou cristallographique de ces précipités. Pour mieux comprendre ce changement de densité sur une partie de ces précipités, nous avons réalisé des profils de concentration à travers ceux-ci. Ces profils vont ainsi permettre d'avoir accès simultanément aux informations de la composition et de la densité atomique des nanocolonnes à des échelles plus locales.

- **Composition locale des précipités**

Dans un premier temps, des profils linéaires ont été réalisés sur des précipités de l'échantillon initial permettant d'établir un point de référence pour l'étude de l'échantillon recuit 60 min.

La figure 3.23 représente deux profils de concentration et de densité réduite réalisés perpendiculairement sur deux colonnes du même échantillon non recuit. Des variations de concentration et de densité réduite au cœur de l'objet sont observées. La composition moyenne en Mn varie de 20% at. (profil 1) à 22% at. (profil 2). La densité réduite maximum fluctue de 2,2 (profil 1) à 1,5 (profil 2).

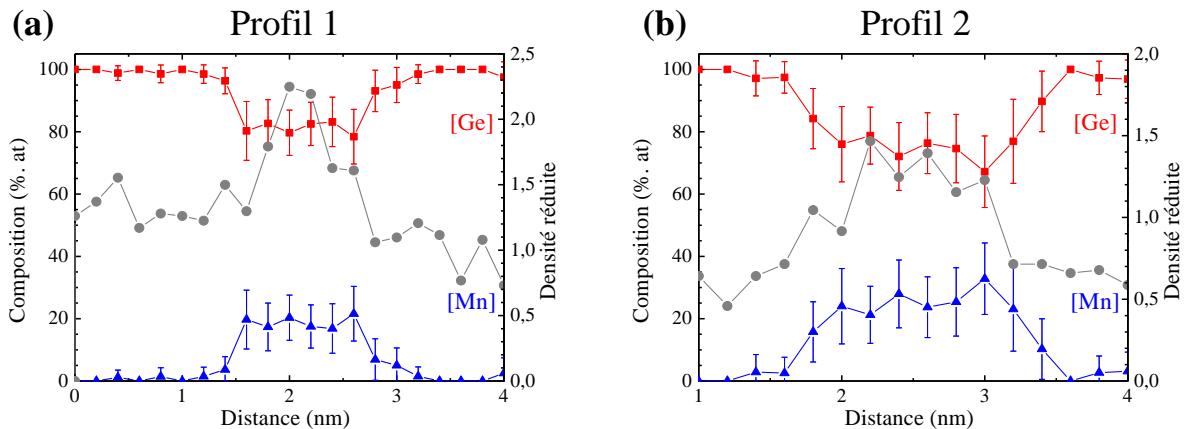


Figure 3.23 : Profils de concentration et de densité (en gris) réalisés perpendiculairement sur différents précipités dans l'échantillon sans recuit (G2-R0).

La figure 3.24 représente deux profils de concentration et de la densité réduite réalisés perpendiculairement au sein de deux colonnes du même échantillon recuit pendant 60 min (échantillon G2-R3). Ces deux profils montrent une composition moyenne en Mn de 40% at. (profil 1) et de 45% at. (profil 2). Les concentrations en Mn dans cet échantillon recuit sont donc plus élevées (40% at. en Mn) par rapport à celles observées dans l'échantillon non recuit. Les densités réduites maximales de ces deux profils sont différentes.

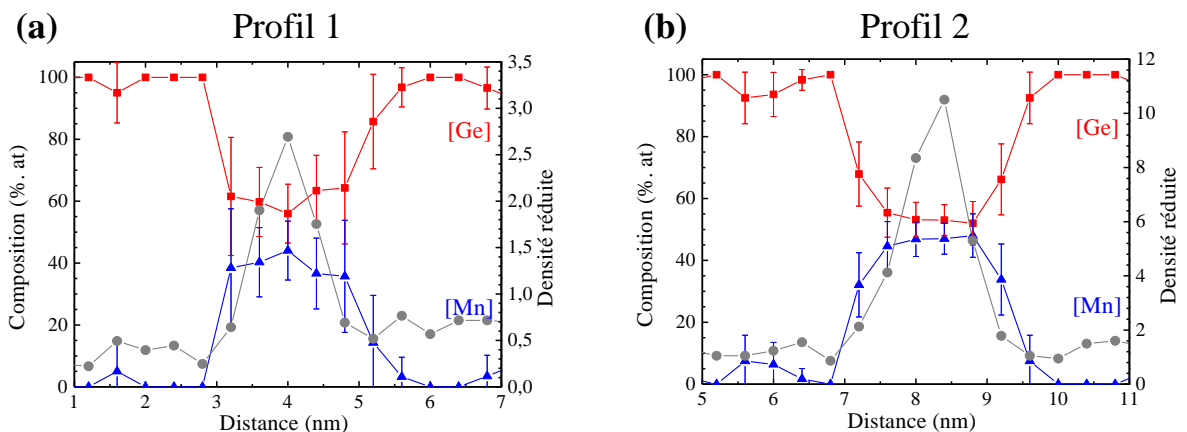


Figure 3.24 : Profils de concentration et de densité (en gris) réalisés perpendiculairement sur différents précipités dans l'échantillon recuit 60 min (G2-R3).

Pour le premier profil, la densité réduite maximale de 2,8 est similaire à celle des profils de l'échantillon non recuit. Ce profil met donc en évidence un enrichissement en Mn de certains précipités, mais qui semble former toujours la même phase (densité réduite similaire).

Pour le deuxième profil, bien que la composition est similaire au premier profil (40 ~ 45% at. de Mn), la densité atomique réduite est 4 fois plus grande dans le profil 2. Une telle variation peut s'expliquer par une différence importante entre le champ d'évaporation de la phase riche en Mn et celui de la matrice. En effet, le champ d'évaporation d'un atome va dépendre de son environnement, et plus précisément des énergies de liaison. Si certains précipités présentent une structure cristallographique différente avec une énergie de cohésion plus faible que la phase initiale, alors les énergies de liaison et le champ d'évaporation des atomes qui constituent cette phase seront plus faibles. L'observation d'une densité réduite très différente met ainsi en évidence le fait que l'échantillon recuit pendant 60 min présente deux phases différentes. L'une est semblable à celle observée lors des précédents recuits et l'autre phase présenterait une structure cristallographique et/ou une composition en Mn (corrigée) différente. Il reste néanmoins difficile à déterminer s'il s'agit ou non d'une phase thermodynamiquement stable ou pas. Il serait donc nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires (mesures magnétiques et/ou microscopie électronique à transmission) afin de déterminer la nature de cette nouvelle phase. Cependant la présence de deux phases distinctes montre bien que toutes les nanocolonnes ne se sont pas transformées en phase stable dans l'échantillon recuit pendant 60 min.

III.4. Conclusion

L'utilisation de la sonde atomique tomographique a permis de caractériser et de mieux comprendre la transition des nanocolonnes riches en Mn présentes dans des couche minces de Ge-Mn vers un état thermodynamiquement plus stable.

Les différentes informations morphologiques mettent clairement en évidence la fragmentation en hauteur des nanocolonnes au cours du recuit thermique. La fragmentation des nanocolonnes permet d'expliquer simultanément l'augmentation de la densité et la diminution de la hauteur des précipités. Il a également été montré thermodynamiquement que la transformation d'un cylindre en plusieurs sphères est énergétiquement favorable lorsque la hauteur de celui-ci est très grande par rapport à son rayon.

Lors des premiers recuits de 15 et 30 min, les nanocolonnes se fragmentent en de nombreux précipités présentant une hauteur de plus en plus petite (mais de rayon constant),

jusqu'à ce qu'une majorité des précipités soit quasiment sphérique. Bien que la composition moyenne en Mn dans ces précipités au cours des recuits reste constante et que la phase reste apparemment identique, les précipités présentant un faible rapport d'aspect montrent de larges variations de composition.

Pour le dernier recuit à 60 min, la morphologie (densité, hauteur...) des précipités n'évolue quasiment pas. Néanmoins nous pensons que la structure cristallographique et la composition chimique des précipités évoluent. En effet deux phases différentes ont été mises en évidence :

- La phase initialement présente, mais avec un enrichissement en Mn.
- Une deuxième phase de structure cristallographique différente et/ou une composition en Mn (corrigée) plus élevée par rapport à la phase précédemment décrite.

Durant le traitement thermique de couches minces de Ge-Mn, les nanocolonnes se décomposent en précipités sphériques thermodynamiquement stables Ge_3Mn_5 . La cinétique de décomposition se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les nanocolonnes se fragmentent selon leur hauteur jusqu'à former des précipités sphériques, ce qui permet de minimiser le rapport surface/volume. Dans un second temps, ces précipités sphériques s'enrichissent en Mn et changent probablement de structure cristallographique pour se transformer en la phase thermodynamiquement stable Ge_3Mn_5 .

IV. Influence du co-dopage de Sn sur la croissance de couches de Ge-Mn

Nous avons étudié des couches minces Ge-Mn co-dopées avec de l'étain (Sn). Le co-dopage permet de former une matrice de Ge-Sn dont le paramètre de maille est supérieur à celui du Ge. En effet la différence entre le paramètre de maille du Ge et du Sn est de l'ordre de 15%. Ainsi l'introduction de l'étain va permettre d'étudier l'incorporation du Mn dans une matrice contrainte en tension de Ge-Sn.

IV.1. Etat de l'art

Des études ont été menées sur le système binaire Ge-Sn et notamment sur la croissance de couches minces Ge-Sn contenant quelques pourcents de Sn. Les atomes de Sn présentant un rayon atomique plus grand que ceux de Ge, l'introduction de Sn dans Ge, permet de réaliser un matériau contraint en tension par rapport au Ge [Sau 2007 - Shimura 2011]. La présence de contraintes permet notamment d'améliorer la mobilité électronique dans Ge-Sn par rapport à Ge et en fait un matériau prometteur pour la conception de canaux de conduction dans les transistors [Gupta 2011 - Loo 2013]. Plus la concentration en Sn introduit dans Ge est grande, plus le système sera contraint et présentera des propriétés intéressantes. Néanmoins, comme le montre diagramme de phase du système Ge-Sn (présenté sur la figure 3.25), la solubilité des atomes de Sn dans la structure diamant de Ge à l'équilibre thermodynamique est faible (inférieure à 1% at.) [Olesinski 1984]. Si la concentration en Sn est plus grande que la limite de solubilité, alors des précipités de Sn, qui sont néfastes, se forment au sein du matériau.

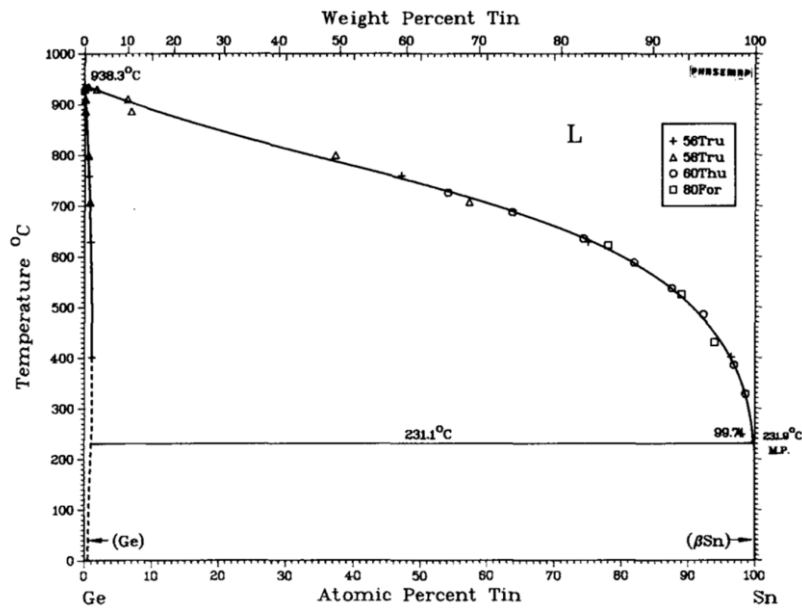


Figure 3.25 : Diagramme de phase du système binaire Ge-Sn. [Olesinski 1984].

Afin de supprimer la précipitation des atomes de Sn, une solution est l'élaboration par épitaxie par jets moléculaires à basse température. Il a ainsi été montré que l'on pouvait réaliser des couches de Ge-Sn homogènes (sans précipités) contenant plus de 7% at. de Sn [Bauer 2002 - Shimura 2011]. Ces couches de Ge-Sn, bien que contraintes en compression par le substrat de Ge (001), sont parfaitement cohérentes avec le substrat de Ge.

Ce travail fait suite à une étude réalisée à Grenoble [Prestat 2013], dont les principaux résultats sont résumés ci-après. La figure 3.26 montre des images de microscopie électronique à transmission à haute résolution de la couche mince $\text{Ge}_{0.90}\text{-Mn}_{0.10}$ co-dopée avec 3.6% at. de Sn et élaborée à 100°C . Ces micrographies mettent en évidence qu'en dépit des contraintes introduites par les atomes de Sn, des nanocolonnes riches en Mn sont présentes dans les couches minces Ge-Mn-Sn. De plus, l'interface entre le substrat et la couche mince semble parfaitement cohérente (figure 3.26.a).

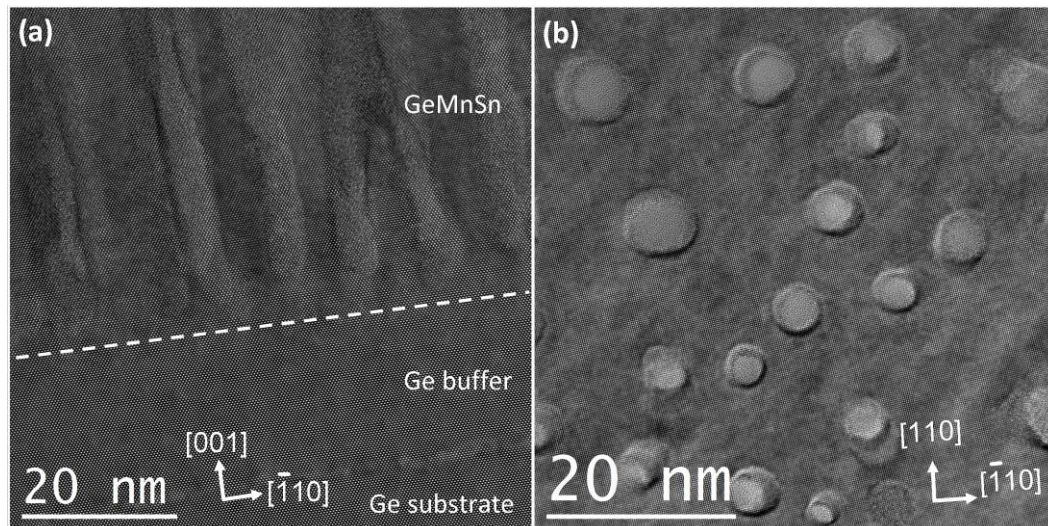


Figure 3.26 : Image en microscopie électronique haute résolution (a) en vue transverse et (b) en vue plane d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$ co-dopé avec 3.6% at. de Sn épitaxié sur Ge(001) [Prestat 2013(2)].

La figure 3.27 montre des images haute résolution en microscopie électronique à transmission d'une couche mince avec des compositions en Mn et Sn plus faibles que précédemment. En effet, cette couche Ge-Mn-Sn élaborée à 100°C contient 6% at. de Mn et 1,4% at. de Sn. Ces images mettent en évidence la présence de nanocolonnes dont la densité et le diamètre sont plus faibles que pour l'échantillon précédent. De plus, la micrographie en vue transverse (figure 3.27.a) montre que contrairement à l'échantillon précédent (figure 3.26.a), les nanocolonnes ne sont pas continues dans la partie inférieure de la couche mince. Ceci indique une perturbation de la germination des nanocolonnes, probablement due à la co-déposition des atomes de Sn.

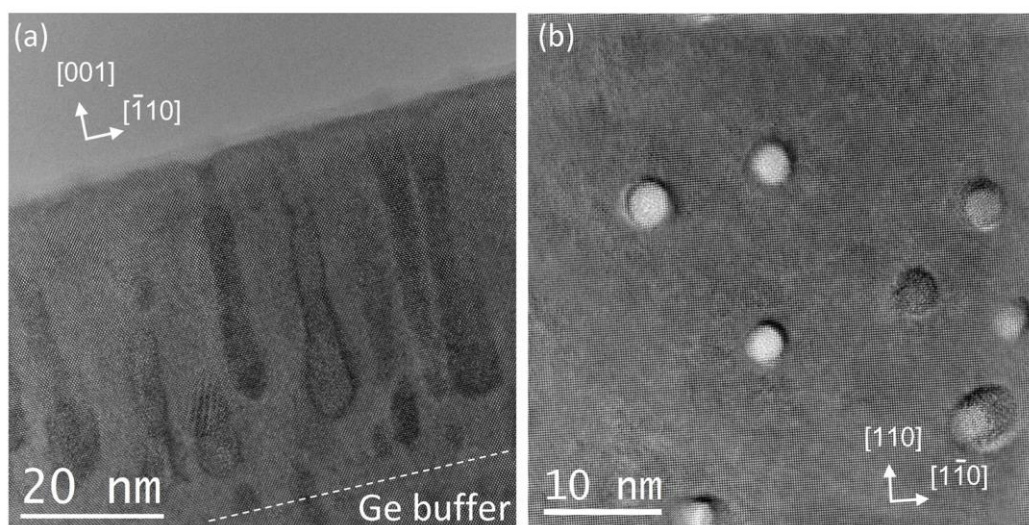


Figure 3.27 : Image en microscopie électronique haute résolution (a) en vue transverse et (b) en vue plane d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ co-dopé avec 1,4% at. de Sn épitaxié sur Ge(001) [Prestat 2013].

Une étude sur la composition chimique a également été réalisée par STEM-EELS en vue plane sur cet échantillon contenant 6% at. de Mn et 1,4% at. de Sn [Prestat 2013]. Les cartographies des éléments Mn, Sn et (Mn+Sn) sont représentées sur la figure 3.28. Les cartographies de Mn (figure 3.28.a) mettent en évidence la présence de nanocolonnes riches en Mn dans une matrice où aucun atome de Mn n'est détecté (<1% at. en Mn dans la matrice). Ces observations sont similaires à ce que l'on peut observer dans des couches minces de Ge-Mn. Les cartographies de Sn (figure 3.28.b) montrent que des atomes de Sn sont présents dans la matrice et semblent former une solution solide Ge-Sn. De plus, aucun atome de Sn n'est détecté à l'intérieur des nanocolonnes. Néanmoins, l'interface entre la matrice de Ge-Sn et les nanocolonnes semble être enrichie en Sn, comme le montre la superposition de la cartographie des éléments de Mn et de Sn (figure 3.28.c), ainsi que le profil des éléments de Mn et Sn réalisé à travers une nanocolonne (en insertion de la figure 3.28.c).

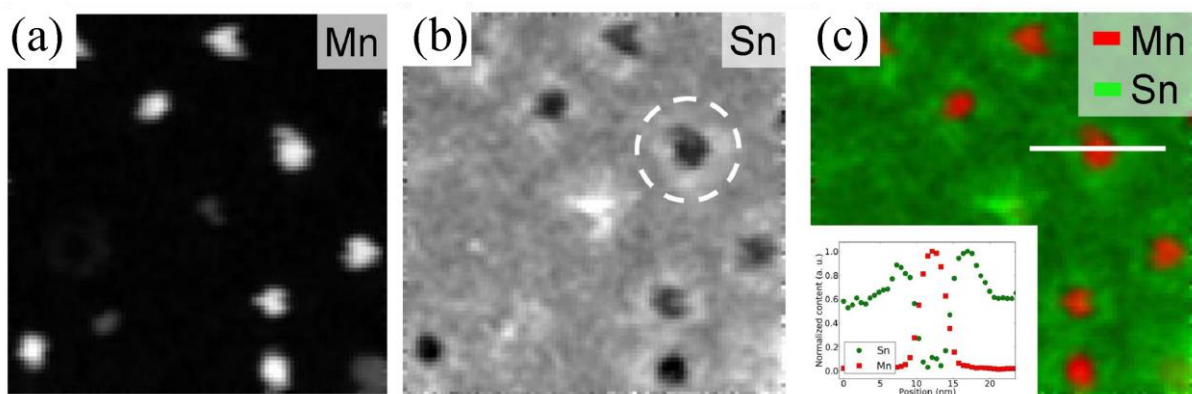


Figure 3.28 : Cartographies chimiques obtenues par STEM-EELS en vue plane pour les éléments (a) de Mn, (b) Sn et (c) Mn (rouge) + Sn (Vert), d'un échantillon de $\text{Ge}_{0.94}\text{-Mn}_{0.06}$ co-dopé avec 1,4% at. de Sn épitaxié sur Ge(001). L'image insérée dans la figure c représente un profil pour les éléments de Mn et Sn réalisé à travers une nanocolonne dont la position est marquée par la ligne blanche sur la figure [Prestat 2013].

Le co-dopage Sn permet d'avoir un moment magnétique par atome de Mn supérieur à celui de Ge-Mn. Ce phénomène est attribué aux interfaces riches en Sn, qui entrainerait une modification de la structure électronique des atomes de Mn constituant la nanocolonne [Prestat 2013].

IV.2. Structure et composition de la couche mince Ge-Mn co-dopée Sn

Pour bien comprendre l'influence du co-dopage, nous avons caractérisé par sonde atomique tomographique l'échantillon GS1 contenant 10% at. de Mn et 3,6% at. de Sn. Il est intéressant de noter que les clichés de microscopie électronique à transmission de la figure 3.26 ont été réalisés sur le même échantillon GS1. L'objectif principal de ce travail est de comparer les couches minces Ge-Mn co-dopées Sn (GS1) à celles non co-dopées (G1) élaborées dans des conditions similaires (température de croissance, composition nominale en Mn).

La figure 3.29 présente les reconstructions 3D des volumes analysés des couches Ge-Mn et Ge-Mn co-dopées avec 3,6% at. de Sn. Les deux nanostructures montrent dans les deux cas la présence de nanocolonnes riches en Mn dispersées dans la matrice. Les distributions des rayons moyens des nanocolonnes sous et sur-estimés pour les deux couches minces sont présentées sur la figure 3.30.

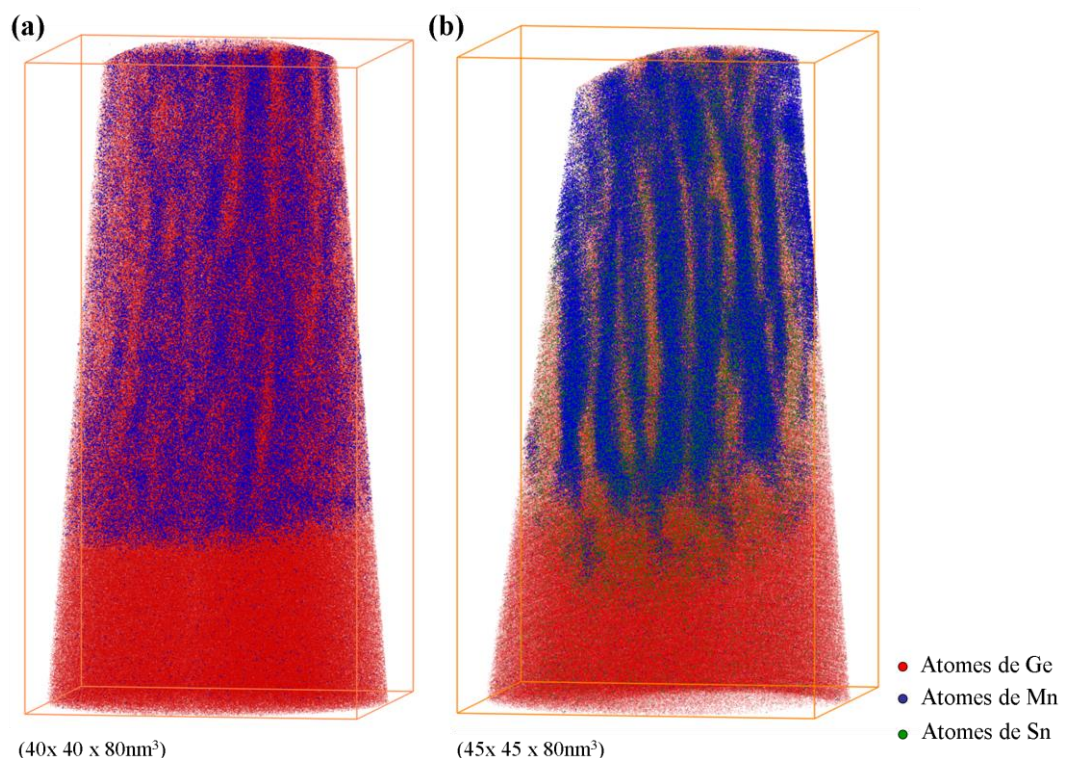


Figure 3.29 : Reconstructions tridimensionnelles de couche mince de Ge-Mn et de Ge-Mn-Sn montrant la présence de nanocolonnes riche en Mn.

Dans la couche mince Ge-Mn, le rayon varie de 0,8 à 1,8nm. L'introduction de dopants entraîne une augmentation du rayon des nanocolonnes ainsi qu'un élargissement de la distribution en taille du rayon des nanocolonnes (Figure 3.30). La densité volumique de nanocolonnes est par ailleurs plus faible dans le film co-dopé Sn.

Ces changements peuvent être provoqués par la présence de Sn bien sûr mais aussi par l'augmentation de la température du substrat durant la croissance provenant de la source de Sn (cellule à effusion).

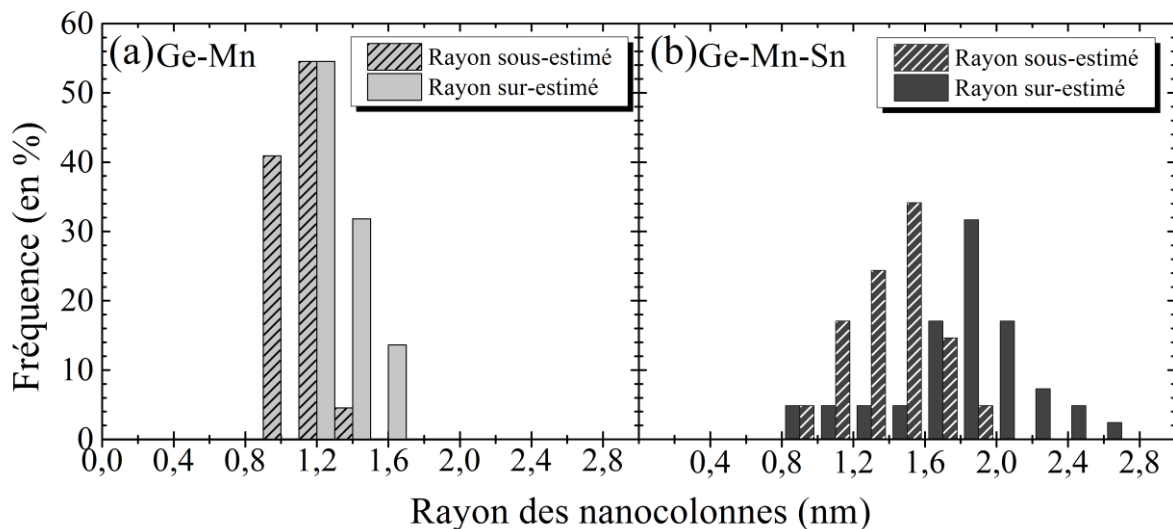


Figure 3.30 : Distribution du rayon moyen des nanocolonnes sur-estimé et sous-estimé pour les échantillons (a) Ge-Mn et (b) Ge-Mn co-dopé Sn.

Une autre différence entre ces nanostructures se trouve à l'interface entre la couche mince et le substrat (buffer) de Ge (Figure 3.31). Dans les couches minces Ge-Mn, l'interface est parfaitement plane et marque le début de la croissance des nanocolonnes (Figure 3.3.b et c). Dans les couches Ge-Mn co-dopées Sn (figure 3.31.a), l'interface est également plane, mais quelques nanomètres sont nécessaires avant le début de la croissance des nanocolonnes. Pour pouvoir définir les différentes zones présentes proches de l'interface avec le substrat, une coupe (2,5nm d'épaisseur) est réalisée (figure 3.31.b). Ces figures permettent d'observer les différentes zones se trouvant proches de l'interface avec le substrat. En effet, sur la figure 3.31.b, on observe clairement la présence de 3 zones au dessus du substrat :

- Une fine couche de Ge-Sn à l'interface avec le substrat de Ge.
- De petits précipités riches en Mn dans une matrice de Ge-Sn, proche de l'interface avec le substrat.
- Des nanocolonnes riches en Mn dans une matrice de Ge-Sn.

Nous verrons par la suite que ces zones possèdent des concentrations en Mn différentes. Ces fluctuations de concentration permettront d'expliquer en partie la nanostructure durant les premiers nanomètres de la couche mince.

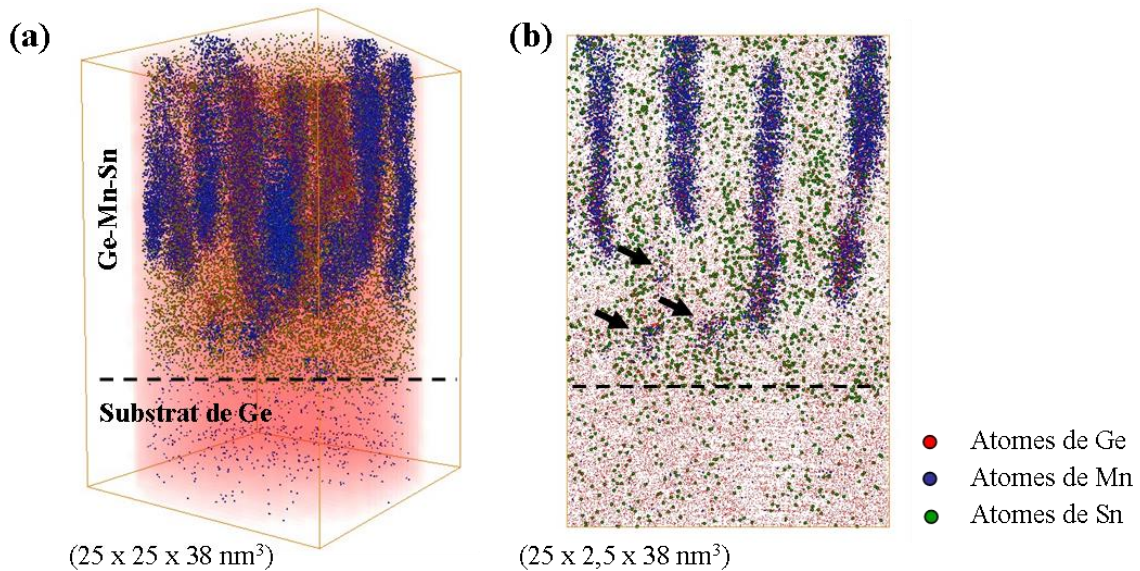


Figure 3.31 : Reconnstructions tridimensionnelles (a) de l'interface buffer de Ge et la couche mince de Ge-Mn. (b) d'une coupe réalisée dans le volume, les flèches noires montre la présence de petits précipités proches de l'interface.

Il est important de noter que les images de microscopie réalisées sur cet échantillon (Figure 3.26) ne montrent aucune de ces zones à l'interface. Mais une nanostructure similaire est observée dans l'échantillon présentant une plus faible concentration en Mn et Sn (Figure 3.27.a).

La figure 3.32 représente les distributions des hauteurs des nanocolonnes de l'échantillon Ge-Mn (figure 3.32 a) et Ge-Mn-Sn (figure 3.32 b).

Dans la couche mince Ge-Mn (figure 3.32 a), environ 50% des nanocolonnes ont une hauteur normée plus élevée que 0,8. La moitié des nanocolonnes sont donc quasiment continues sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche, tandis que les autres nanocolonnes (discontinues) de cet échantillon sont fragmentées en moyenne 3 fois dans l'épaisseur du film.

Dans le cas de la couche mince Ge-Mn-Sn, la distribution représente la hauteur des précipités ramenée à toute l'épaisseur de la couche, y compris la zone dépeuplée. Contrairement à Ge-Mn, les nanocolonnes ne débutent pas à l'interface mais quelques nanomètres au-dessus.

La distribution des hauteurs des précipités peut ainsi être partagée en trois différents domaines correspondant aux trois différentes zones décrites ci-dessus.

- La classe représentant une hauteur normée supérieure à 0,9 est vide. En effet la présence de la couche de Ge-Sn et de petits précipités à l'interface diffère le début de croissance des nanocolonnes.
- Les précipités de faible hauteur (inférieure à 0,2) correspondent aux petits précipités qui se trouvent près de l'interface avec le substrat.
- Les nanocolonnes sont présentes uniquement pour des hauteurs comprises entre 0,2 et 0,7. Dans notre cas, il est ainsi nécessaire de comparer uniquement la distribution des nanocolonnes, les valeurs des hauteurs sont donc échelonnées de 0 à 1 (axes abscisse au-dessus du graphique 3.32.b).

Finalement, en excluant les problèmes à l'interface, les nanocolonnes présentes dans la couche mince co-dopée sont moins fragmentées sur l'épaisseur du film que dans la couche mince de Ge-Mn. L'introduction d'atomes de Sn rend plus difficile la germination de nanocolonnes mais une fois que les nanocolonnes atteignent une hauteur critique (environ 20% de l'épaisseur du film), la formation de nanocolonnes quasi-continues (non fragmentées) semble alors favorisée.

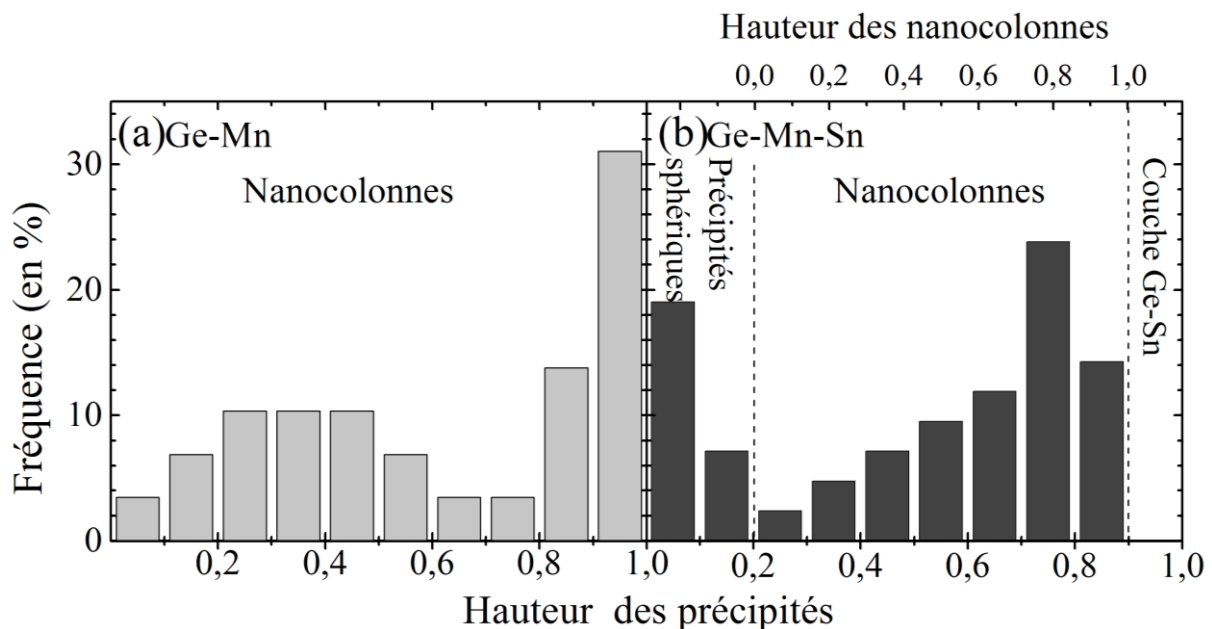


Figure 3.32 : Distribution de la hauteur (normée) des nanocolonnes pour les échantillons (a) Ge-Mn et (b) Ge-Mn co-dopé Sn.

De manière similaire à Ge-Mn (Figure 3.5), différentes morphologies ont été observées au sein de la couche mince Ge-Mn-Sn. Des morphologies particulières (Figure 3.33.a) sont présentes en plus grande proportion.

Certaines nanocolonnes présentent des variations de rayon le long de la même nanocolonne. La figure 3.33.c représente ainsi l'évolution des rayons sous- et sur-estimés d'une même nanocolonne en fonction de la profondeur de l'analyse (classe d'échantillonnage en profondeur de 5nm). Sur la première dizaine de nanomètres (partie inférieure), le rayon des nanocolonnes est plus grand (~ 2,5nm) que sur le reste de leur hauteur où le rayon (~ 1,7nm) est quasiment constant. Ainsi, contrairement aux couches minces non co-dopées les germes sont en forme de "gouttelettes" durant les premiers stades.

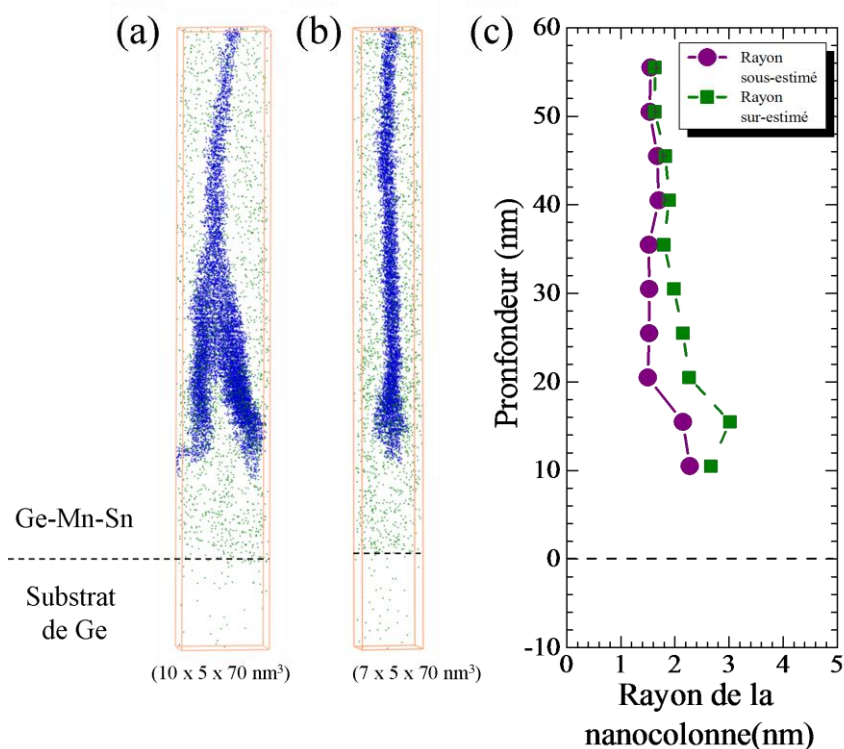


Figure 3.33 : Images tridimensionnelles de nanocolonnes riches en Mn (Seuls les atomes de Mn en bleu et de Sn en vert sont représentés) montrant, (a) la jonction entre deux nanocolonnes et (b) une nanocolonne continue. (c) Evolution du rayon sous- et sur-estimé à différentes hauteurs de la colonne (b).

IV.3. Etude des compositions chimiques

• Composition globale de la couche mince

Dans les deux cas, la composition nominale des couches minces attendue est de 10% at. en Mn, ce qui permet en principe leur comparaison directe. Toutefois, les compositions globales mesurées en Mn des couches minces de Ge-Mn et Ge-Mn-Sn, mesurées sur toute leur épaisseur, sont très différentes : respectivement $X_{\text{Mn}} = 6,01 \pm 0,04$ % at. et $X_{\text{Mn}} = 15,24 \pm 0,11$ % at. Ceci s'avère respectivement être inférieur et largement supérieur à la composition nominale visée lors du dépôt (10% at. en Mn). De plus, les profils de concentration obtenus en profondeur (Figure 3.34) sont différents :

- Dans Ge-Mn, la concentration en Mn reste constante sur toute l'épaisseur du film (Figure 3.34.a)
- Dans la couche Ge-Mn-Sn, le profil de concentration figure 3.34.b montre que la concentration de Mn est successivement : nulle sur 3nm, égale à ~ 20 % at. les 6nm suivant, et finalement environ 20% at. sur le reste de l'épaisseur du film. Ces variations de concentration correspondent aux 3 zones décrites précédemment à l'interface entre la couche et le substrat de Ge.

La composition globale en Sn de la couche co-dopée (figure 3.34.b), mesurée sur toute son épaisseur, est de $X_{\text{Sn}} = 3,48 \pm 0,06$ % at. Ceci est en bon accord avec la composition nominale attendue de 3,5% at.

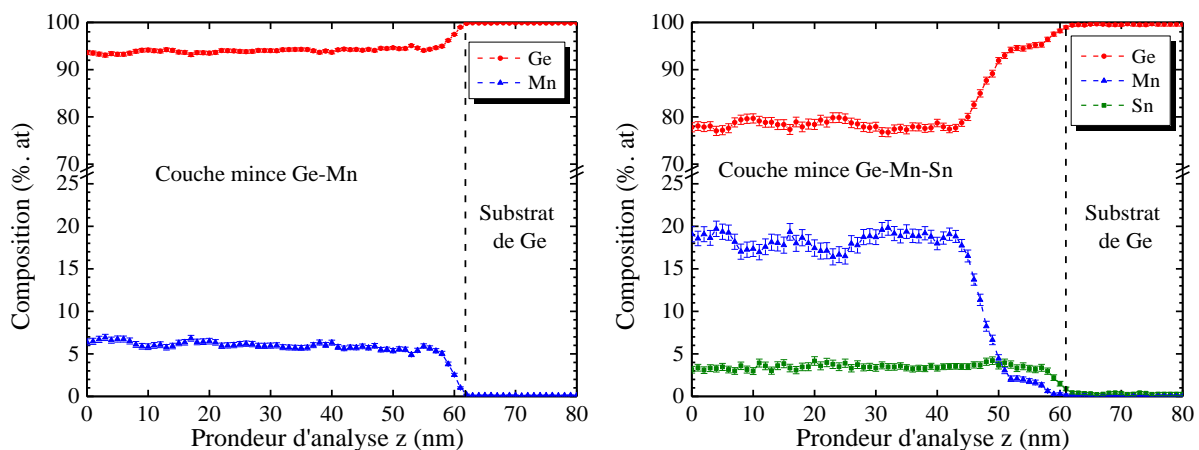


Figure 3.34 : Profil de concentration réalisé sur l'ensemble de l'épaisseur des couches minces (a) de Ge-Mn et (b) d'une couche mince de Ge-Mn-Sn, épitaxiées sur un substrat de Ge.

Les premiers nanomètres après le substrat présentent une concentration plus faible en Mn (~ 2% at.). Cette plus faible concentration semble induire la croissance de petits précipités au lieu des nanocolonnes attendues. Les nanocolonnes ne se forment pas sur le substrat mais dans la zone plus riche en Mn (20% at.). Si l'on écarte l'hypothèse d'un problème lors du dépôt, cette plus faible concentration en Mn sur le substrat pourrait être due à un effet surfactant en Mn pendant le dépôt des premières couches atomiques comme déjà observé dans le système Ge-Mn [Zeng 2008 - Devillers 2008 - Wang 2010]. Cet effet se traduit durant l'élaboration par la diffusion du Mn vers la surface, menant à une accumulation des atomes de Mn puis à la formation de germes après les premiers nanomètres. L'introduction d'atomes de Sn conduit à des contraintes plus grandes à l'interface Ge-Mn-Sn/Ge au sein des premières couches. Ceci pourrait accentuer l'effet surfactant dans les films minces dopés à l'étain mais pour une raison non encore identifiée.

Même si une comparaison qualitative des deux types de films est encore possible, l'écart des compositions en Mn des couches mesurées en sonde atomique rend difficile les comparaisons quantitatives des paramètres structuraux comme le rayon, la densité ou la composition des nanocolonnes. En effet, nous avons montré que l'augmentation de la concentration en Mn mène également à une augmentation du diamètre des nanocolonnes et à une diminution de leur densité surfacique (cf. chapitre 1 partie III.3). Il nous est donc impossible de trancher si la variation de ces paramètres est causée par l'introduction d'atomes de Sn ou par la plus grande concentration en Mn, celle-ci ne respectant pas la concentration visée lors du dépôt.

- **Composition de la matrice**

Des mesures de composition chimique de la matrice montrent qu'il s'agit d'une solution solide de Ge-Sn avec une composition en Sn de $X_{\text{Sn}} = 5,5 \pm 0,1$ % at. ne contenant quasiment aucun atome de Mn. La distribution des atomes de Sn dans la matrice paraît homogène dans l'ensemble du film. Cette valeur est cependant au-dessus de la valeur de la solubilité de l'étain dans le système binaire Ge-Sn qui est inférieure à 1% at. de Sn [Olesinski 1984]. Néanmoins, dans ce cas il s'agit d'un alliage ternaire, la limite de solubilité est différente et les conditions ne semblent pas réunies pour que les atomes de Sn aient le temps de demixer durant la croissance.

- **Composition moyenne des nanocolonnes**

Les mesures de composition en sonde atomique tomographique montrent que les nanocolonnes ne contiennent pas d'atome de Sn, ce qui permet d'expliquer l'enrichissement en Sn de la matrice par rapport à la composition globale du film. Les nanocolonnes sont donc composées d'atomes de Ge et Mn comme dans les films Ge-Mn. La figure 3.35 présente la composition moyenne en Mn (brute) des nanocolonnes en fonction de la hauteur des nanocolonnes dans des couches minces de Ge-Mn-Sn. Les compositions mesurées sont très étalées et varient de 16 à 48% at. de Mn. Il est intéressant de noter que les nanocolonnes de petite hauteur (< 0,2 sur la figure 3.35) ont une composition plus faible (~ 20% at. de Mn) que celles dont la hauteur est plus importante (~ 35% at. de Mn). Ces nanocolonnes de faible hauteur correspondent aux petites nanocolonnes proches de l'interface, appauvries en Mn (Figure 3.b).

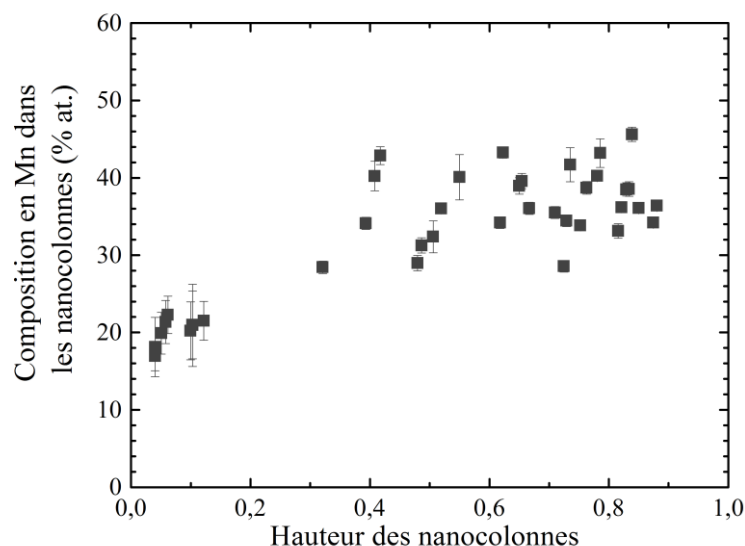


Figure 3.35 : Concentration en Mn des nanocolonnes en fonction de leur hauteur dans la couche mince Ge-Mn-Sn.

- **Composition locale des nanocolonnes**

Des profils de concentration ont également été réalisés perpendiculairement à la nanocolonne pour déterminer la concentration en Mn au cœur des nanocolonnes ainsi que la distribution des atomes de Sn proches des nanocolonnes. En effet, il a été montré par STEM-EELS dans des échantillons similaires (Figure 3.28), un enrichissement en Sn à l'interface des nanocolonnes. Les figures 3.36.b et c représentent des profils de concentration réalisés au sein

d'une même colonne à différentes hauteurs (figure 3.36.a). On observe clairement que la nanocolonne ne contient pas d'atomes de Sn. La concentration en Sn dans la matrice est constante, aux fluctuations statistiques près. Ces deux profils montrent également que la composition en Mn à cœur en haut de la nanocolonne (~ 43% at. de Mn profil 2) semble légèrement plus élevée qu'en bas de la nanocolonne (~ 40% at. de Mn profil 1).

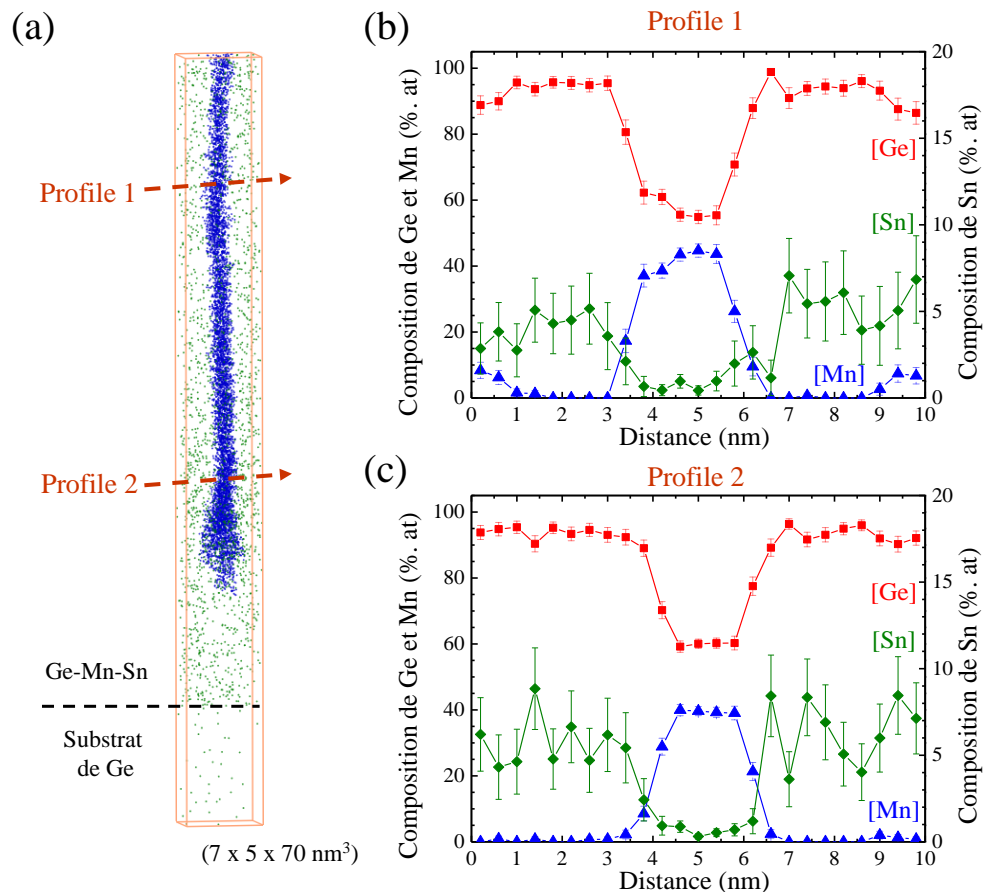


Figure 3.36 : (a) Image tridimensionnelle de nanocolonnes riches en Mn (Seuls les atomes de Mn en bleu et de Sn en vert sont représentés). (b) (c) Profils de concentration réalisés perpendiculairement à la nanocolonne et à différente hauteur d'une même nanocolonne.

La figure 3.37 représente l'évolution de la composition moyenne en Mn en fonction de la profondeur (classe d'échantillonnage en profondeur de 5nm). La concentration moyenne en Mn passe de 25% à 40% at. de Mn sur les 20 premiers nanomètres de la nanocolonne.

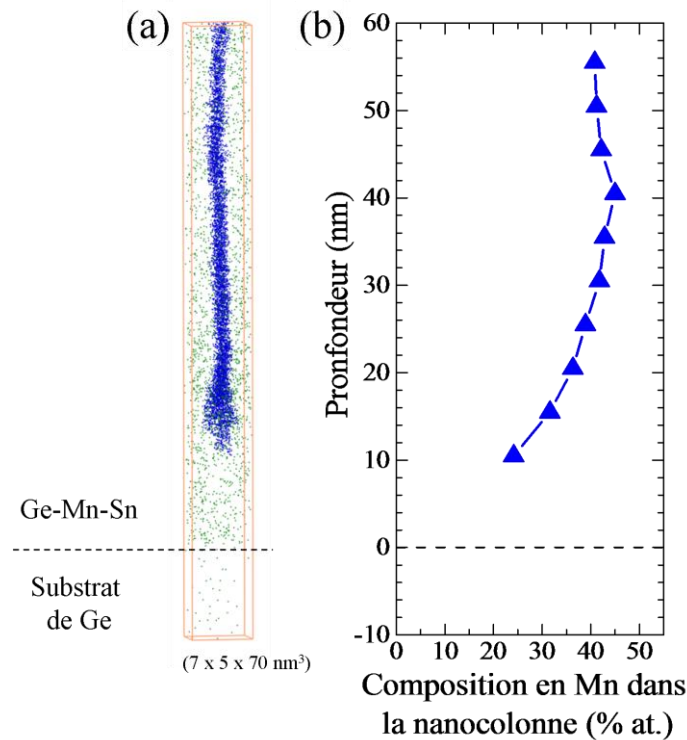


Figure 3.37 : (a) Image tridimensionnelle de nanocolonnes riches en Mn (Seuls les atomes de Mn en bleu et de Sn en verts sont représentés). (b) Variation de concentration moyenne réalisée respectivement à différentes hauteurs et le long d'une même nanocolonne.

IV.4. Influence de l'étain sur les propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence du co-dopage à l'étain sur les propriétés magnétiques. Nous allons ainsi interpréter et comparer les propriétés magnétiques des couches minces de Ge-Mn et Ge-Mn-Sn, en les corrélant avec les nanostructures observées dans les deux échantillons.

Des mesures magnétiques ont été réalisées par SQUID dans le cadre de la thèse de E. Prestat [Prestat 2013] au laboratoire INAC/SP2M-CEA de Grenoble. Le champ magnétique a été appliqué dans le plan de l'échantillon. La figure 3.38.a présente des cycles d'hystérésis $M = f(B)$ effectués à différentes températures pour les échantillons Ge-Mn et Ge-Mn-Sn. Les signaux magnétiques ont été normalisés avec la masse de l'échantillon et sont exprimés en emu.g^{-1} , dans le but de comparer ces deux échantillons. Dans les deux cas, les cycles d'hystérésis montrent un comportement ferromagnétique à une température de 100K et une aimantation rémanente et une coercivité très faible. On observe également sur ces cycles, que l'introduction des atomes de Sn mène à un signal magnétique plus élevé. Néanmoins, il est

difficile de conclure quant à la variation du moment magnétique par atome de Mn dans les deux échantillons. En effet, la concentration en Mn dans l'échantillon co-dopé est beaucoup plus grande que dans l'échantillon Ge-Mn. Les courbes d'aimantation à saturation effectuées sous un champ magnétique de 5T en fonction de la température sont présentées sur la figure 3.38.b. Comme précédemment, l'aimantation est plus élevée pour l'échantillon co-dopé. Dans les deux cas, les contributions paramagnétiques et ferromagnétiques sont présentes.

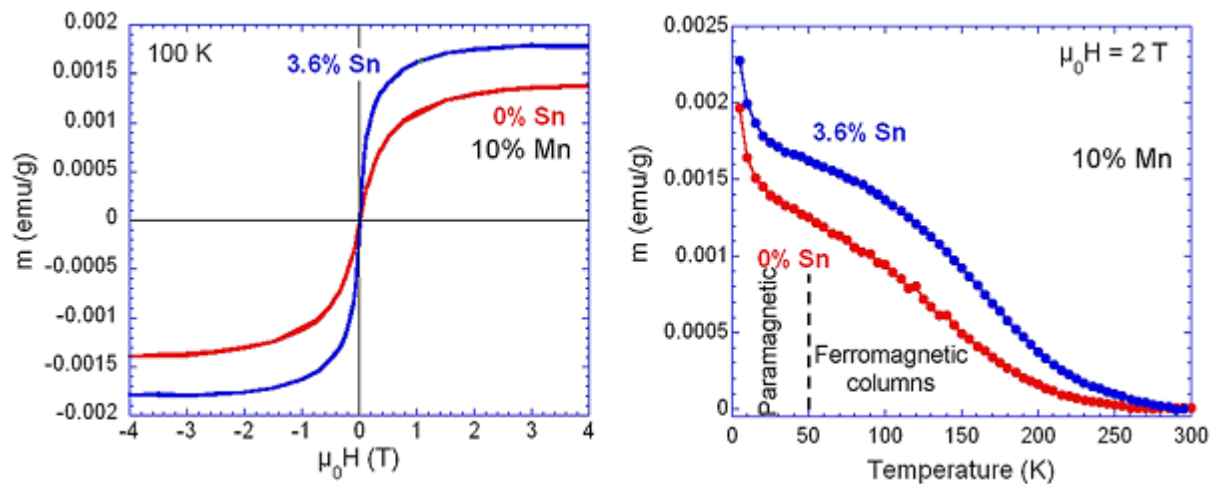


Figure 3.38 : Propriétés magnétiques de films minces $\text{Ge}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$. (a) Cycle d'hystérésis $M(H)$ à 100K. (b) Courbe d'aimantation à saturation (à 5T) en fonction de la température. Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film [Prestat 2013].

Les courbes ZFC/FC présentées sur la figure 3.39 montrent dans les deux cas les caractéristiques d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques. La courbe ZFC correspondant à l'échantillon co-dopé présente un pic plus large et un maximum qui est décalé vers les plus hautes températures. La température maximale étant dépendante du volume des agrégats magnétiques, ce décalage est cohérent avec une augmentation du volume des nanocolonnes et un élargissement de leur distribution en taille pour les échantillons Ge-Mn-Sn. Ces observations sont en bon accord avec les mesures réalisées expérimentalement sur les deux échantillons. De plus, contrairement aux échantillons sans co-dopant, les courbes ZFC/FC de l'échantillon co-dopé présentent un changement de concavité à 50 K environ. Ceci peut être dû à la présence d'interactions magnétique entre les colonnes.

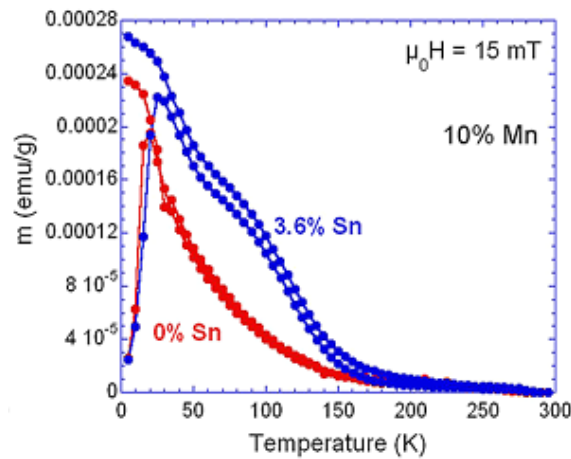


Figure 3.39 : Propriétés magnétiques de films minces $\text{Ge}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}$ [Prestat 2013].

IV.5. Conclusion

La sonde atomique tomographique a permis de caractériser l'influence du co-dopage à Sn sur la nanostructure des couches de Ge-Mn. L'introduction d'atomes de Sn mène à la présence d'une matrice de Ge-Sn, qui contraint (en tension) la matrice par rapport au Ge pur. Malgré la présence de contraintes, des nanocolonnes riches en Mn (dépourvues de Sn) se forment dans la matrice. Néanmoins, les nanocolonnes ne se forment pas directement sur le substrat. La présence de Sn rend plus difficile la germination de ces nanocolonnes. Durant la croissance, une fine couche de Ge-Sn est d'abord formée. Des précipités riches en Mn sont ensuite présents. Il s'agit de précipités de faible hauteur et peu concentrés en Mn ($\sim 20\%$ at. de Mn). Puis des nanocolonnes quasi-continues plus riches en Mn se forment avec une concentration d'environ 40% at. en Mn.

Ces différentes zones montrent des concentrations et des nanostructures différentes. Ces différences peuvent s'expliquer par un effet surfactant du Mn durant la croissance. Dans un premier temps, la diffusion des atomes de Mn à la surface induit la formation d'une fine couche de Ge-Sn. Ensuite, la quantité d'atomes de Mn à la surface augmente et permet, la germination de petits précipités (peu concentrés en Mn), puis de nanocolonnes (riches en Mn).

V. Conclusion du chapitre

La première section de ce chapitre rapporte l'étude de couches minces de Ge-Mn qui présentent des nanocolonnes riches en Mn dispersées dans une matrice pure en Ge. Nous avons caractérisé expérimentalement les propriétés structurales et chimiques de cette nanostructure par microscopie électronique en transmission et par sonde atomique tomographique. Comme le résume le schéma de principe présenté sur la figure 3.40, nos résultats montrent la présence de nanocolonnes d'environ 2 à 3nm de diamètre dispersées régulièrement dans une matrice de Ge pure. L'étude de la morphologie des nanocolonnes a permis de mettre en évidence deux configurations en présence. Les nanocolonnes sont soit continues sur l'épaisseur totale de la couche, soit interrompues (avec une interruption ou un démarrage au cœur de la couche). Par ailleurs, elles présentent des morphologies variées : colonne droite, courbée, forme de Y et ce quelle que soit la hauteur de la nanocolonne. Quantitativement, les nanocolonnes possèdent une composition moyenne de 30% en Mn, des fluctuations de composition chimique ont cependant été mesurées d'une nanocolonne à l'autre mais également le long d'une même nanocolonne. En effet, un enrichissement en Mn peut être observé le long de la nanocolonne (selon la direction de croissance), particulièrement sur les nanocolonnes les plus hautes.

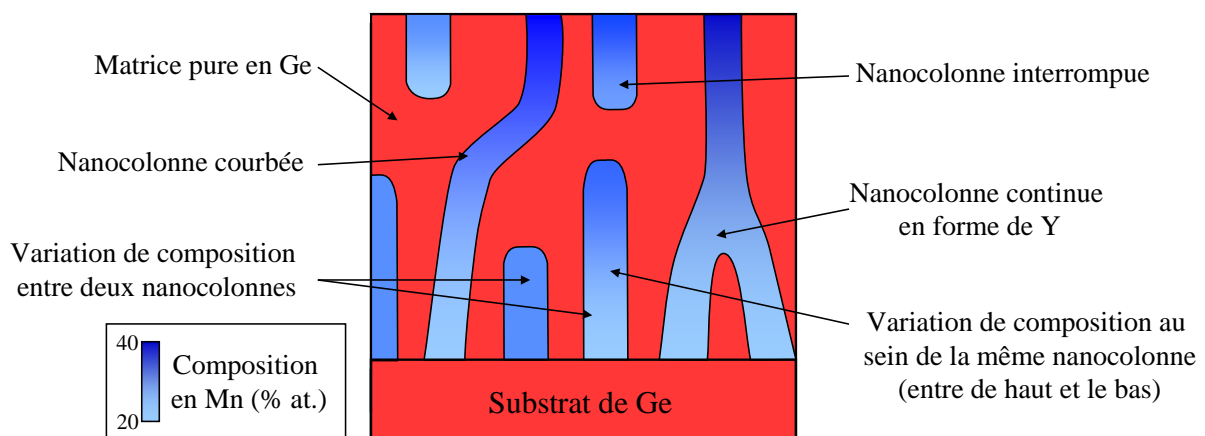


Figure 3.40 : Représentation schématique de la nanostructuration présente dans une couche mince de Ge-Mn.

La deuxième section de ce chapitre discute de la stabilité thermodynamique des nanocolonnes riches en Mn. Lors d'un recuit thermique, la cinétique de décomposition peut se diviser en deux étapes, comme schématisé sur la Figure 3.41. Dans un premier temps (phase de segmentation), les nanocolonnes se fragmentent selon la direction de croissance jusqu'à

former des précipités sphériques, mais en conservant leur composition moyenne initiale (Figure 3.41.b). Cette évolution de morphologie permet de minimiser le rapport surface/volume et d'obtenir des précipités de géométrie énergétiquement plus favorable. Dans un second temps (phase d'enrichissement), ces précipités sphériques s'enrichissent en Mn et changent de structure cristallographique pour pouvoir tendre vers la phase thermodynamiquement stable (Ge_3Mn_5) (Figure 3.41.c). Il est cependant à noter que ces deux étapes ne sont pas clairement distinctes mais que le passage de l'étape 1 à l'étape 2 intervient de façon "continue" selon l'état de fragmentation des colonnes.

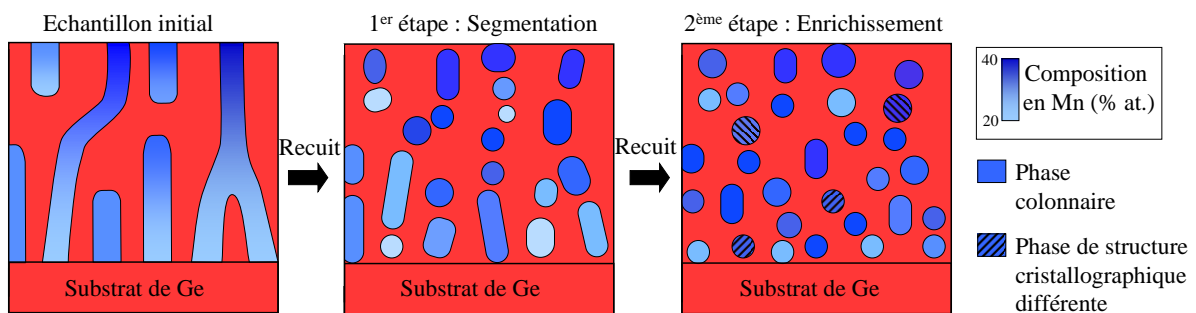


Figure 3.41 : Evolution schématique de la cinétique de décomposition des nanocolonnes lors d'un recuit thermique.

Dans la troisième section de ce chapitre, nous avons étudié l'influence du co-dopage à l'étain (Sn) sur la nanostructuration de couches minces de Ge-Mn. L'introduction d'atomes de Sn permet de former une matrice semiconductrice de Ge-Sn contrainte en tension par rapport au substrat de Ge et à la couche mince Ge-Mn précédemment étudiée (figure 3.40). Une représentation schématique de la structure est donnée en figure 3.42. L'accommodation des contraintes à l'interface (couche de Ge-Mn-Sn / substrat de Ge) rend plus difficile la germination des atomes de Mn sur les premiers nanomètres de la couche mince (présence d'une couche de Ge-Sn et de petits précipités riches en Mn). Ces observations peuvent être interprétées par la présence d'un effet surfactant des atomes de Mn durant le dépôt. Puis, des nanocolonnes de Ge-Mn (~ 40 % at. de Mn) sont présentes sur le reste de l'épaisseur du film dans une matrice de Ge-Sn. Les nanocolonnes se forment à partir d'un germe en forme de "gouttelette" et présentent un diamètre plus grand et une densité plus faible que les échantillons de Ge-Mn dans des conditions similaires.

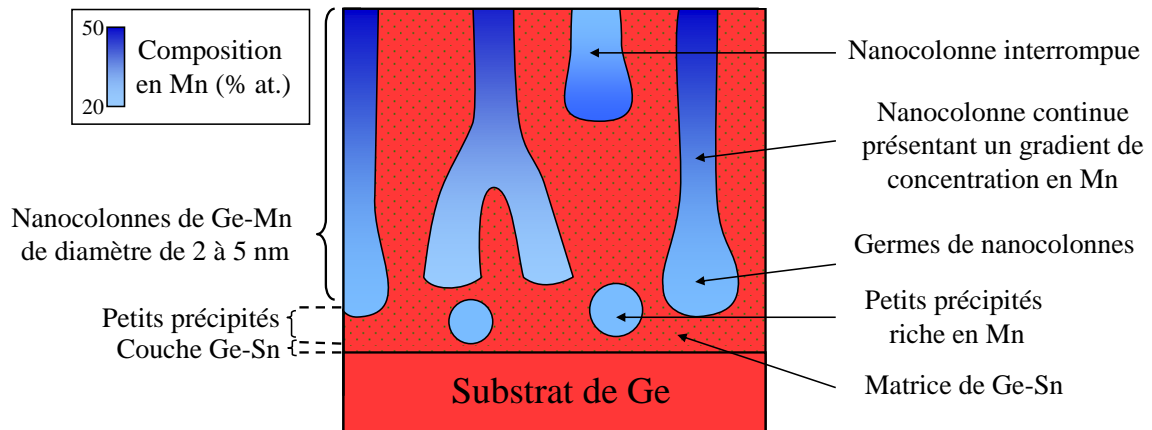


Figure 3.42 : Représentation schématique de la nanostructuration présente dans une couche mince de Ge-Mn-Sn.

Cependant, pour comprendre dans son intégralité les mécanismes de formation des nanocolonnes, il est nécessaire de pouvoir reproduire les mécanismes physiques intervenant lors de l'élaboration de films minces menant à une telle nanostructure. La dernière partie de notre travail consiste donc à modéliser la croissance de couches minces par simulation Monte Carlo cinétique.

CHAPITRE 4 Simulations Monte-Carlo cinétique de la formation et de la croissance des nanocolonnes

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents l'origine de l'auto-organisation de la nanostructure en nanocolonnes observée dans les films minces de Ge-Mn élaborés par épitaxie par jets moléculaires (MBE) n'est pas clairement comprise. La présence et l'influence des interactions élastiques entre les nanocolonnes et la matrice doivent être clarifiées [Tardif 2010 - Prestat 2013]. De plus, l'influence de la température de croissance [Devillers 2007 - Wang 2010] et de la concentration de Mn [Devillers 2007] sur les caractéristiques structurales (taille et densité des nanocolonnes) n'est pas pleinement connue et comprise.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé quelques généralités sur la croissance cristalline de films minces, la croissance épitaxiale d'une couche d'un alliage modèle $A_{1-x}B_x$ déposé sur un substrat pur en A sera étudiée en utilisant la méthode de Monte Carlo cinétique sur réseau rigide. L'influence de la température de croissance et de la composition chimique sur la formation de nanocolonnes riches en atomes B (taille et densité) sera présentée. Les nanostructures simulées seront comparées aux nanocolonnes riches en Mn observées dans les films minces de Ge-Mn par microscopie électronique à transmission et par sonde atomique tomographique. Une attention particulière a également été portée sur les différents régimes de la séparation de phase (germination de régions d'atomes B) durant les premiers stades de croissance, afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de formation de la nanostructure finale.

I. Généralités sur la croissance cristalline de films minces

La croissance épitaxiale de films minces se réalise en déposant de manière contrôlée des atomes sur un substrat. Le réseau cristallin du film déposé doit posséder un certain nombre d'éléments de symétrie communs par rapport à celui du substrat pour que les deux films s'orientent l'un par rapport à l'autre. La croissance est alors dite "par épitaxie", pour laquelle on distingue :

- La croissance par homoépitaxie : la couche déposée et le substrat sont de même nature chimique. La structure cristalline du substrat est donc conservée sur toute l'épaisseur de la couche.
- La croissance par hétéroépitaxie : les atomes déposés et le substrat sont de nature chimique et/ou de cristallographie différentes. La différence des paramètres de maille entre le substrat et le film déposé peut alors induire des contraintes qui se traduisent par des déformations, la création de défauts ou encore l'interdiffusion des atomes à l'interface.

I.1. Modes de croissance et thermodynamique

Lors de l'élaboration d'une couche cristalline, plusieurs modes de croissance sont observés, chacun présentant une organisation des atomes déposés différente. Les différents modes de croissance possibles résultent de la compétition entre les énergies de surface et d'interface. Les trois principaux modes de croissance épitaxiale sont :

- le mode Frank - Van Der Merwe
- le mode Volmer – Weber
- le mode Stranski – Krastanov

La figure 4.1 représente ces différents modes en fonction du taux de couverture θ . Ce paramètre correspond à la fraction de monocouche déposée, c'est-à-dire le rapport du nombre de sites occupés sur le nombre total de sites en surface.

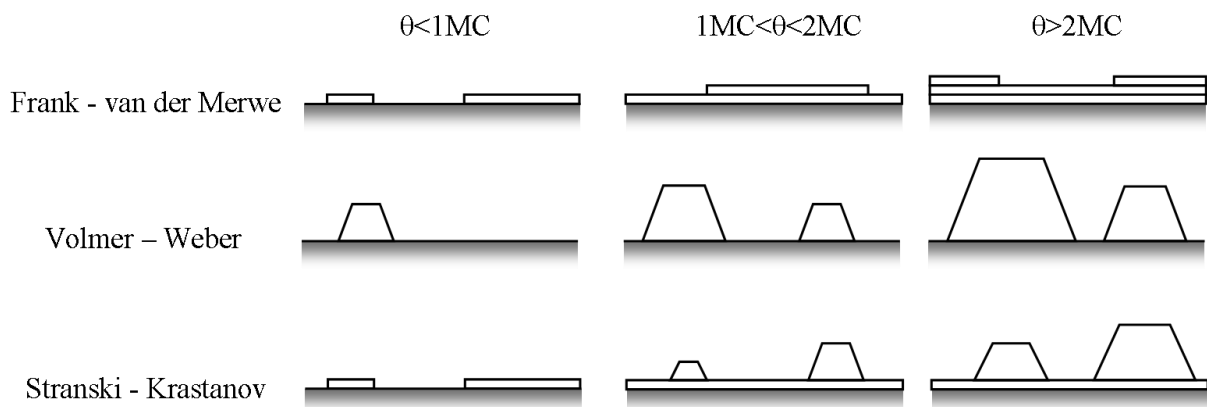


Figure 4.1 : Représentation schématique pour différents modes de croissance.

Le mode Frank - Van Der Merwe est une croissance bidimensionnelle (2D), aussi appelée croissance couche par couche [Frank 1949]. La croissance de la $(n+1)^{\text{ième}}$ couche ne commence que lorsque la $n^{\text{ième}}$ couche est complète. L'énergie d'interface substrat/film est inférieure aux énergies de surface, le mouillage complet de la couche permettant de minimiser l'énergie de surface. Néanmoins une légère rugosité de surface est généralement observée. En effet, la croissance de la $(n+1)^{\text{ième}}$ couche débute avant que la $n^{\text{ième}}$ soit complète. C'est généralement ce mode qui se produit lors d'une croissance par homoépitaxie.

Le mode Volmer - Weber est une croissance tridimensionnelle 3D en ilots [Volmer 1926]. Contrairement au mode Frank - van der Merwe, l'énergie d'interface substrat/film est supérieure aux énergies de surface. La couche déposée forme alors des ilots pour minimiser son énergie d'interface substrat/film.

Le mode Stranski - Krastanov est une croissance mixte couche par couche/ilots [Krastanov 1938]. La croissance des premières couches s'effectue selon le mode Frank - van der Merwe puis, après une épaisseur critique, la croissance se déroule selon le mode Volmer – Weber.

Il est important de noter qu'il s'agit ici de la croissance de films dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Cependant la croissance est fortement influencée par les processus cinétiques. La nanostructuration du film déposé n'est pas nécessairement l'état thermodynamiquement le plus stable mais cinétiquement le plus favorable. Par conséquent, si la thermodynamique contrôle le mode de croissance, les caractéristiques physiques de taille et de densité d'ilots sont principalement déterminées par la cinétique.

I.2. Processus élémentaires de croissance épitaxiale

La compréhension complète de la croissance de film implique des aspects thermodynamique et cinétique. La description de la cinétique de la croissance passe par l'étude des processus élémentaires intervenant pendant la formation de la couche mince. Ces processus élémentaires permettent de décrire la germination et la cinétique de croissance. La figure 4.2 présente les différents processus physiques pouvant se dérouler lors de la croissance épitaxiale d'un film mince.

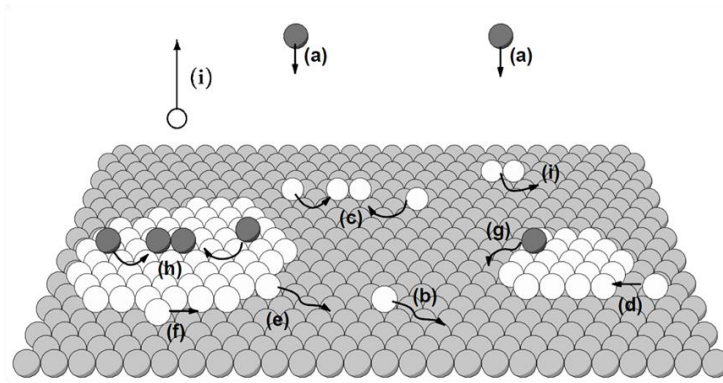


Figure 4.2 : Schéma des différents processus élémentaires se produisant lors de la croissance épitaxiale [Ratsch 2003].

(a) Dépôt d'atomes

Les atomes sont adsorbés sur un substrat parfaitement plan. Le dépôt est défini par le flux d'atomes R généralement exprimé en monocouche par seconde ($\text{MC}\cdot\text{s}^{-1}$). Lorsque l'atome est déposé sur la surface, il s'agit d'un "adatome".

(b) Diffusion d'atomes déposés sur le substrat

Un adatome peut diffuser librement sur la surface avec un coefficient de diffusion surfacique D défini par :

$$D = \frac{a_0 \cdot \nu_0}{4} \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

où E_d est l'énergie d'activation de la diffusion surfacique, ν_0 la fréquence d'attaque et a_0 le paramètre de maille en surface. L'énergie d'activation de la diffusion dépend de la nature mais également de l'environnement de l'atome migrant. Le libre parcours moyen d'un adatome sur la surface pendant un temps t est défini comme proportionnel à $\sqrt{4Dt}$ pour une température donnée.

(c) Rencontre de deux atomes sur le substrat

Lorsqu'un adatome diffuse, il a une probabilité de rencontrer un autre adatome et de former ainsi un dimère, trimère... et progressivement de former de nouveaux îlots. Cette probabilité de rencontre entre adatoms est plus grande au début de croissance de la couche car le nombre d'îlots formés reste faible.

(d) Rattachement d'un atome à un îlot déjà existant

Quand le nombre d'îlots sur la surface devient plus grand, la probabilité qu'un adatome rencontre un îlot devient plus importante. Si n_j désigne la densité d'îlots contenant j atomes, et n_l la densité d'adatoms en surface (at.m^{-2}), la probabilité qu'un adatome rencontre un îlot contenant j atomes (devenant donc de taille $j+1$ après la rencontre) dans un intervalle de temps dt est :

$$P_{j \rightarrow j+1} = \sigma_j \cdot D \cdot n_l \cdot n_j \cdot dt . \quad (4.2)$$

Cette probabilité dépend de la densité n_l , du coefficient de diffusion surfacique D des adatoms mais également de la densité n_j et du taux de capture σ_j d'un îlot de j atomes. Dans ce travail, nous allons désigner par îlots stables, les îlots de taille sur-critique qui possèdent un nombre d'atomes supérieur au nombre d'atomes du germe critique i^* . Un îlot qui contient plus de i^* atomes ne pourra donc plus se dissoudre mais pourra croître (dans un intervalle autour de i^*). La figure 4.3 montre le potentiel théorique associé à la diffusion près d'un îlot. La position d'un atome en bord inférieur d'îlot est une position énergétiquement favorable, puisque cet atome est lié à certains atomes de l'îlot existant.

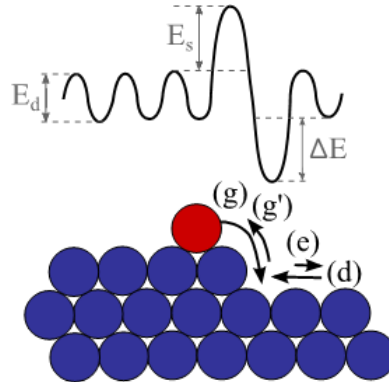


Figure 4.3 : Représentation schématique du potentiel théorique vu par un adatome au bord d'un îlot d'après [Schwoebel 1966]. Les mouvements (d) et (e) représentent respectivement l'attachement et le détachement d'un atome à un îlot déjà existant. Les mouvements (g) et (g') représentant le saut d'un atome respectivement sur la couche inférieure et supérieure.

(e) Détachement d'un atome de l'îlot

Lorsque le nombre d'atomes présents dans ces îlots est inférieur (ou égal) au nombre d'atomes i^* du germe critique, ces îlots peuvent se dissoudre par détachement d'atomes. La probabilité pour qu'un atome d'un îlot de $j+1$ atomes se détache pour former un îlot de j atomes dans un intervalle de temps dt est :

$$P_{j+1 \rightarrow j} = \gamma_{j+1} \cdot n_{j+1} \cdot dt, \quad (4.3)$$

où γ_{j+1} et n_{j+1} sont respectivement le taux de détachement d'un atome et la densité surfacique d'îlot de $j+1$ atomes. L'énergie d'activation de détachement d'un atome de l'îlot est égale à la somme de l'énergie d'activation de la diffusion d'un adatome (E_d) et de l'énergie de liaison entre cet atome (en bord d'îlot) et ces voisins (ΔE) (Figure 4.3).

(f) Diffusion d'atomes le long d'une marche/îlot

Ce processus dans la plupart des cas est favorisé par rapport au détachement d'un atome de l'îlot. En effet, un atome en bord d'îlot ou d'une marche se trouve dans un minimum d'énergie (Figure 4.3), puisque celui-ci possède un plus grand nombre de liaisons atomiques qu'un adatome seul en surface. Ce processus permet de modifier la morphologie d'un îlot déjà existant.

(g) Saut d'un atome sur la couche inférieure

Si un adatome est déposé au sommet d'un îlot, il peut descendre de celui-ci par un saut depuis la couche supérieure vers la couche inférieure. Pour effectuer ce saut, un adatome de la couche supérieure doit transiter par une position énergiquement défavorable où son nombre de voisins est plus faible que dans son état initial ou final (Figure 4.3). Cette position défavorable se traduit par l'ajout d'une barrière supplémentaire dite barrière d'Ehrlich-Schwoebel (E_s) [Ehrlich 1966 - Schwobel 1966] à l'énergie d'activation de la diffusion d'un adatome (E_d).

(h) Formation d'un dimère au sommet d'un îlot

Suivant les conditions d'élaboration et le mode de croissance, deux adatoms au sommet d'un îlot peuvent se rencontrer et former un dimère.

(i) Désorption d'un adatome

Un adatome peut également se désorber de la surface. Le temps de vie d'un adatome est défini par le temps moyen entre la déposition et sa désorption de la surface.

I.3. Théorie atomistique de la germination et croissance d'un film

La croissance d'un film mince, et notamment la germination et la croissance d'îlots, ont été largement étudiées dans la cas de l'homoépitaxie [Venables 1984 - Amar 1996] et plus

rarement dans le cas de dépôt d'un alliage binaire [Einax 2007 - Dieterich 2008]. Dans le cadre de ce travail, il est important de décrire les différents stades de germination et de croissance qui interviennent dans les premières étapes de formation du film pour mieux comprendre leur influence sur la nanostructure finale.

L'évolution de la germination et de la croissance dans les premiers stades de la formation d'un film peut être décrite par un système d'équations différentielles. Ce modèle, basé sur une approximation de champ moyen, permet de traiter de manière statistique l'évolution en temps de la densité d'adatoms (n_1) ou de la densité d'ilots de taille j (n_j). Ce système d'équations différentielles est basé sur des équations de fréquence (ou de taux) connues sous le nom de "rate equation (RE)". Toutes ces équations sont définies par le taux net (U_j) à laquelle un agrégat composé de j atomes devient de taille $j+1$. Ce taux est défini comme la différence entre le taux de rattachement d'un adatome à un ilot de taille j et le taux de détachement d'un atome d'un ilot de $j+1$ atomes. Il s'écrit donc :

$$U_j = \sigma_j \cdot D \cdot n_1 \cdot n_j - \gamma_{j+1} \cdot n_{j+1}. \quad (4.4)$$

Si l'ilot a dépassé la taille critique i^* , alors l'ilot ne peut pas se dissocier et $\gamma_j = 0$.

En négligeant la désorption des adatoms, l'évolution de la densité d'adatoms n_1 sur la surface s'écrit comme la différence entre les événements de dépôt d'atomes (où R désigne le flux d'atomes en at.s^{-1}) et d'attachements d'un adatome (à un autre adatome ou à un ilot de taille $j \geq 2$).

$$\frac{dn_1}{dt} = R - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j. \quad (4.5)$$

Quant à l'évolution de la densité d'ilots de j atomes n_j , elle dépend du taux de capture d'un agrégat de $j-1$ atomes pour former un ilot de j atomes, duquel est déduit le taux de capture d'un agrégat composé de j atomes qui devient de taille $j+1$.

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j \text{ pour } j \geq 2. \quad (4.6)$$

Les équations 4.4 et 4.6 désignent respectivement l'évolution de la densité d'adatoms n_1 et d'ilots n_j . En considérant la densité totale d'ilots stables N ($\gamma_j = 0$ lorsque $j > i^*$),

l'évolution de la densité totale d'îlots stables N et le taux de capture moyen pondéré pour les îlots stables $\bar{\sigma}$ sont définis par :

$$\frac{dN}{dt} = U_{i^*} = \sigma_{i^*} \cdot D \cdot n_1 \cdot n_{i^*} , \quad (4.7)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{j=i^*+1}^{\infty} \sigma_j \cdot n_j . \quad (4.8)$$

Pour les îlots de taille inférieure ou égale à la taille critique, on peut reprendre l'équation de Walton [Walton 1962]

$$n_j \approx (n_1)^j \cdot \exp\left(\frac{E_j}{k_B T}\right) \text{ avec } 2 \leq j \leq i^* , \quad (4.9)$$

qui traduit la dépendance de la densité d'îlot de taille j (n_j) en fonction de la densité d'adatoms (n_1) et de l'énergie nécessaire E_j pour dissocier un agrégat en adatoms.

Toutes ces équations sont résumées sur la figure 4.4 qui montre la compétition entre les évènements de germination et de croissance d'îlots stables.

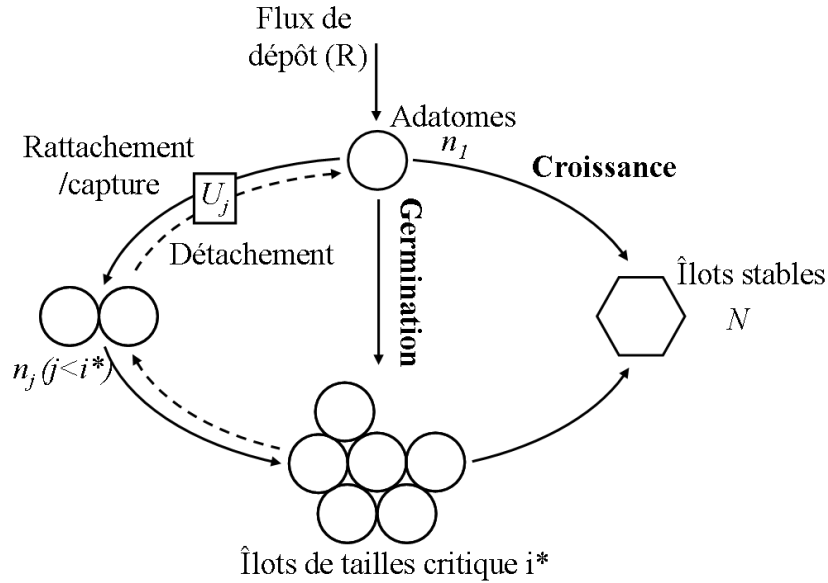


Figure 4.4 : Schéma de la théorie atomistique de germination et de croissance d'îlots stables [Ratsch 2003].

En considérant les équations 4.8 et 4.9, on peut réécrire le système d'équation 4.5 et 4.7 tel que :

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = R - \sigma_{i^*} \cdot D \cdot n_1 \cdot n_{i^*} - \bar{\sigma} \cdot D \cdot n_1 \cdot N , \\ \frac{dN}{dt} = \sigma_{i^*} \cdot D \cdot n_1^{i^*+1} \cdot \exp\left(\frac{E_{i^*}}{k_B T}\right) . \end{cases} \quad (4.10)$$

Il est intéressant de noter que la variation de la densité d'adatoms au cours du temps dépend des processus de germination et de croissance. Ces deux processus sont en compétition et la proportion de l'un par rapport à l'autre varie au cours du temps.

Ce système d'équations permet d'apporter une solution numérique à l'évolution de la densité d'îlots stables en fonction des paramètres $R, D, \sigma_j, \bar{\sigma}$. Une résolution de ces équations est possible dans le cas de la croissance d'un film sur un substrat à basse température de croissance, évitant ainsi le mécanisme de ré-évaporation.

L'évolution de la densité adatoms et d'îlots stables en fonction du taux de couverture θ est directement reliée au temps. La figure 4.5 représente la dépendance de la densité d'adatoms et d'îlots stables en fonction du taux de couverture θ pour un rapport diffusion /flux de dépôt (D/R) donné dans le cas d'un système pur. On peut distinguer 4 régimes distincts comme observés sur la figure 4.5 et décrit par Family, Amar *et al.* [Family 1995 - Amar 1996].

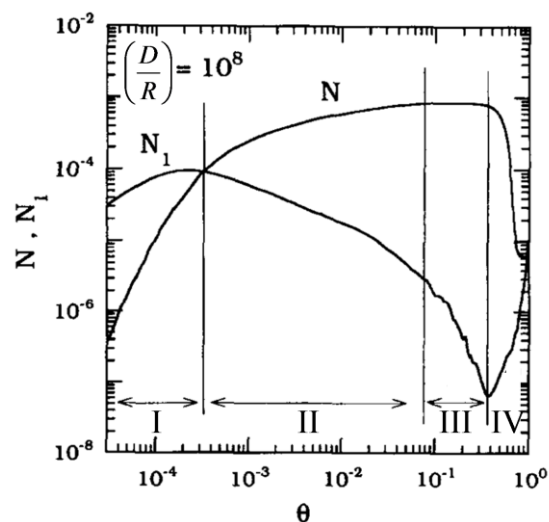


Figure 4.5 : Evolution de la densité d'îlots stables N et d'adatoms N_1 en fonction du taux de couverture θ dans le cas d'un système pur [Amar 1996].

- **(I) Régime de germination à faible taux de couverture**

Durant les premiers stades de dépôt, aucun îlot stable n'est présent sur la surface, donc les adatoms présents proviennent exclusivement des atomes déposés. Le système d'équations 4.10 se traduit donc tel que :

$$\begin{cases} \frac{dn_l}{dt} = R \Leftrightarrow n_l = R \cdot t \propto \theta , \\ \frac{dN}{dt} = \sigma_{i^*} \cdot D \cdot n_l^{i^*+1} \cdot \exp\left(\frac{E_{i^*}}{k_B T}\right) \Leftrightarrow N \propto \left(\frac{D}{R}\right) \cdot \theta^{i^*+2} . \end{cases} \quad (4.11)$$

Durant ce régime, la densité d'adatoms varie linéairement en fonction du taux de couverture. Lorsque ces adatoms se rencontrent ils ont ainsi la possibilité de former un dimère, trimère... et finalement un îlot stable. Par conséquent, la densité d'îlots stables, qui était nulle initialement, augmente très rapidement en raison de la germination de nouveaux îlots stables. Néanmoins dans ce régime, la densité d'adatoms est plus grande que la densité d'îlots stables. La probabilité de germination d'un nouvel îlot est donc beaucoup plus grande que la probabilité de croissance d'un îlot existant qui est pratiquement nulle dans ces conditions. La fin de ce régime est caractérisée par l'égalité de la densité d'adatoms et d'îlots stables.

- **(II) Régime à taux de couverture intermédiaire**

Lorsque le taux de couverture augmente, la densité d'îlots stables devient plus élevée que la densité d'adatoms. En considérant que tous les îlots sont stables et que la densité d'adatoms est à l'équilibre, le système d'équation 4.10 se réécrit :

$$\begin{cases} \frac{dn_l}{dt} = R - \bar{\sigma} \cdot D \cdot n_l \cdot N = 0 \Leftrightarrow n_l = \frac{R}{\bar{\sigma} \cdot D \cdot N} , \\ \frac{dN}{dt} = \frac{\sigma_{i^*}}{\bar{\sigma}^{i^*+1}} \cdot \frac{R^{i^*+1}}{D^{i^*}} \cdot N^{i^*+1} \cdot \exp\left(\frac{E_{i^*}}{k_B T}\right) \Leftrightarrow N \propto \theta^{\chi} \cdot \left(\frac{R}{D}\right)^{\chi} , \quad \text{avec } \chi = \frac{i^*}{i^*+2} . \end{cases} \quad (4.12)$$

Au début de ce second régime, la densité d'adatoms est maximale, puis d'après les équations 4.12 cette densité diminue lentement en raison de l'augmentation progressive de la densité d'îlots stables en fonction du taux de couverture. Dans ce régime, la probabilité de croissance d'îlots existants est beaucoup plus forte que la probabilité de germination.

- **(III) Régime d'agglomération**

Durant ce régime, la densité d'îlots stables, ainsi que leur taille, deviennent suffisamment importantes pour que les adatoms soient déposés près d'un îlot déjà existant ou au sommet de celui-ci. La densité d'îlots stables reste pratiquement constante alors que la densité d'adatoms diminue drastiquement.

- **(IV) Régime de coagulation et de percolation**

Durant cette dernière phase, les îlots stables commencent à se rejoindre et à percoler, c'est-à-dire à former un réseau unique où tous les îlots sont reliés les uns aux autres. La densité d'adatoms qui était pratiquement nulle au début de régime, augmente en raison de la germination de la deuxième monocouche du film.

Il est important de noter qu'avant d'avoir un film parfaitement continu, c'est-à-dire lorsque la première couche est parfaitement remplie, plusieurs étapes ont été observées après l'étape de la coagulation [Pashley 1964 - Pashley 1965]. La figure 4.6 représente les différents stades de croissance d'un film d'or déposé sur un substrat de MoS₂ à une température de 400°C [Pashley 1964]. Les clichés de micrographie présentés sur les figures 4.6.a et b montrent les étapes de germination, croissance et coagulation des îlots et expliquent les différents régimes ci-dessus. La figure 4.6.c représente une micrographie où les îlots commencent à former un réseau connecté et dans lequel des zones vides forment des canaux autour de ces îlots. Ces canaux qui sont dépeuplés vont peu à peu se remplir avec le dépôt et devenir des trous (figure 4.6.d). Enfin ces trous vont à leur tour se remplir pour former une couche continue.

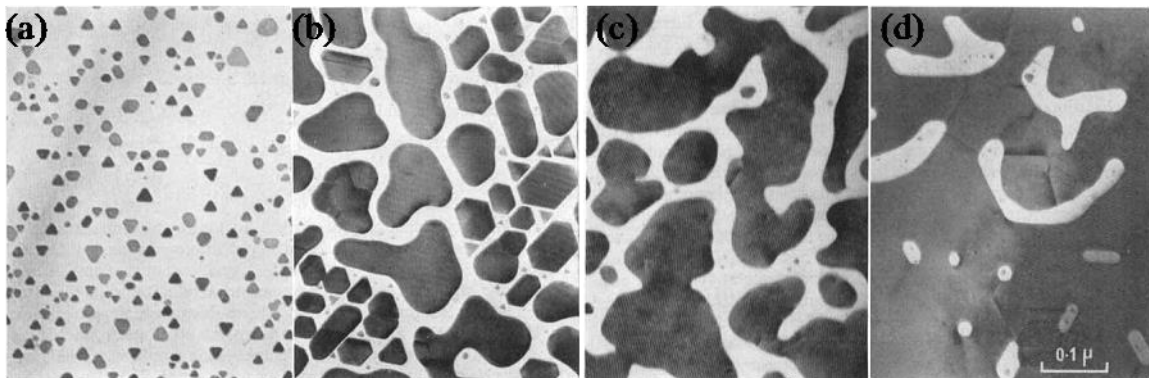


Figure 4.6 : Séquence de micrographies illustrant les différents stades de croissance d'un film d'or déposé sur du MoS₂ à 400°C [Pashley 1964].

II. Modèle de simulation de la croissance épitaxiale

L'objectif de ce travail est d'étudier et de répondre aux interrogations encore présentes sur les mécanismes de formation des nanocolonnes auto-organisées. L'hypothèse la plus répandue pour les alliages concentrés est celle d'un mécanisme de décomposition spinodale

en deux dimensions (2D) durant la croissance couche par couche des films. Celle-ci a été avancée par Fukushima *et al.* [Fukushima 2006] pour expliquer la présence de précipités allongés. Dans cette étude, nous allons modéliser les mécanismes fondamentaux intervenant lors de la croissance épitaxiale d'un alliage binaire avec la présence de deux espèces chimiques immiscibles.

Des efforts ont été consacrés pour développer des simulations numériques de la cinétique de formation de nanostructures auto-organisées. Parmi les différentes approches utilisées, le Monte Carlo est une des méthodes numériques les plus efficaces pour simuler la croissance épitaxiale. En effet, la simulation Monte Carlo permet de reproduire de manière stochastique les mécanismes physiques comme la germination ou la croissance à l'échelle atomique [Maksym 1988 - Clarke 1991 - Levi 1997]. La séparation de phase d'un système de deux éléments sans contrainte durant le processus de croissance a déjà été étudiée par Monte Carlo cinétique sur un réseau à deux dimensions [Zheng 2010], ou en 3D par mode de croissance couche par couche [Fukushima 2006 - He 2006] ou par la méthode solide - solide [Otomo 2007].

Dans notre étude, pour pouvoir suivre l'évolution de la microstructure durant la croissance épitaxiale d'un alliage binaire (A-B), nous allons modéliser les événements de dépôt et de diffusion qui peuvent se produire en $(2+1)$ -dimensions (2 dimensions fixes dans le plan et une dimension perpendiculaire qui se forme au fur et à mesure du dépôt) sur un réseau rigide cubique par Monte Carlo cinétique. Le film modélisé est élaboré en déposant des atomes de type A ou de type B selon une concentration prédéfinie sur un substrat plan. Le substrat est défini suivant les directions x et y alors que l'axe z se réfère à la direction de croissance. Le film est composé d'un réseau cubique simple de dimension $N_x \times N_y$ sites, soit dans notre cas 4900 sites (70 x 70), chaque site étant distant de a_0 (paramètre de maille). Le réseau présente des conditions aux limites périodiques dans le plan et libres en z . Les atomes déposés diffusent ensuite sur la surface selon différents événements de migration, l'objectif étant de reproduire les processus élémentaires de la croissance épitaxiale présentés dans la partie I.2 de ce chapitre.

La simulation se compose de deux types d'événements fondamentaux : les événements de dépôt d'atomes sur la surface du substrat et les événements de diffusion des atomes en

surface. Il est important de noter que ces simulations sont effectuées pour modéliser la croissance de film mince à basse température : seule la diffusion de surface est donc autorisée, la diffusion de volume étant considérée comme négligeable.

II.1. Processus de déposition

Les événements de dépôt sont modélisés en ajoutant un atome de type A ou B sur la surface (en respectant la concentration définie), en considérant qu'il n'existe aucune lacune à l'intérieur du film et que la désorption des atomes déposés est négligée. Durant le dépôt, tous les sites de surface sont autorisés. Les coordonnées de l'atome déposé (x,y) sont choisies aléatoirement et la hauteur (z) de la colonne atomique choisie est augmentée d'une unité quand l'atome déposé est ajouté. La fréquence pour les événements de dépôt W^{dep} est proportionnelle au nombre d'atomes atteignant la surface par unité de temps. Il s'exprime en fonction du flux d'atomes, c'est-à-dire du nombre de monocouche (MC) par seconde en fonction du nombre de site sur le substrat. Il est défini par la relation suivante :

$$W^{dep} = \phi \cdot Nx.Ny , \quad (4.13)$$

où ϕ est le flux d'atomes incidents (en $MC.s^{-1}$) et $Nx.Ny$ le nombre de sites sur le substrat. Les atomes déposés ont ensuite la possibilité de diffuser sur la surface.

II.2. Processus de diffusion des atomes de surface

La diffusion des atomes de surface résulte de sauts de l'atome migrant sur l'un de ses sites premiers voisins vacants. Dans notre cas, s'agissant d'un réseau cubique simple, la diffusion d'atomes de surface est autorisée sur les 4 sites premiers voisins vacants dans le plan et sur un site de cote inférieure dans la direction z (aux bords d'une marche). L'échange d'un atome directement avec le site de cote inférieure mais de même coordonnées (x,y) dans le plan n'est pas autorisé.

La diffusion des atomes de surface provient de sauts thermiquement activés dépendant de la température du substrat et de l'environnement local de l'atome qui migre d'une configuration initiale i vers une configuration finale f . Cela permet ainsi de reproduire la

majorité des processus de la croissance épitaxiale. Un saut est donc défini par une fréquence de saut notée W^{diff} et qui s'exprime par la relation suivante :

$$W^{diff} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{i \rightarrow f}}{k_B T}\right), \quad (4.14)$$

où ν_0 est la fréquence d'attaque (10^{13} s^{-1}), k_B la constante de Boltzmann, T la température de croissance (en K) et $\Delta E_{i \rightarrow f}$ est l'énergie d'activation pour la diffusion. Cette barrière d'énergie représente l'énergie nécessaire à fournir pour qu'un atome de surface migre sur un des sites voisins (Figure 4.7). $\Delta E_{i \rightarrow f}$ dépend de la nature de l'atome migrant (A ou B) et de son environnement en positions initiale et finale et peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = E_0^m + \frac{E_f^m - E_i^m}{2}. \quad (4.15)$$

avec E_0^m ($m = A, B$) la barrière d'énergie (>0) pour la diffusion de surface d'un atome isolé. E_i et E_f sont les énergies de configuration (<0) de l'atome migrant avant et après la diffusion (Figure 4.7).

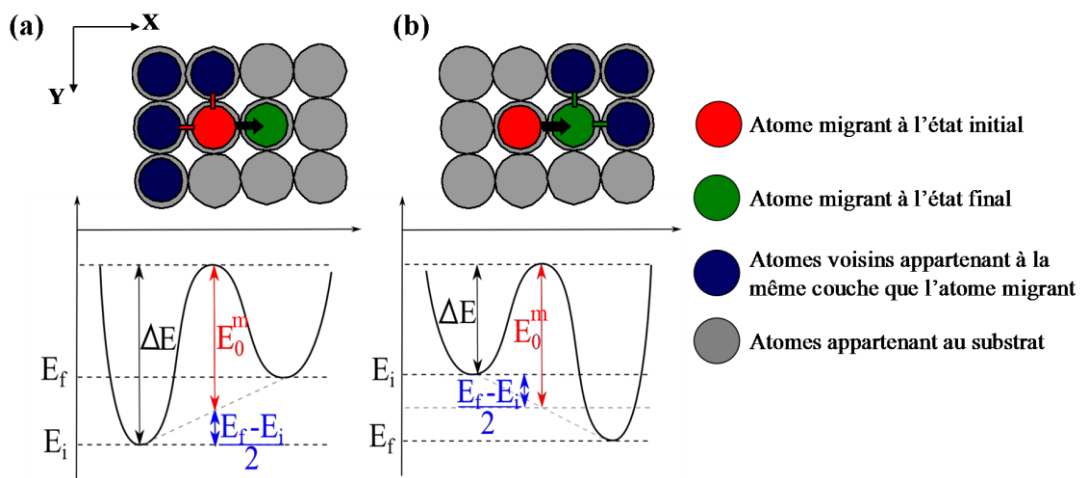


Figure 4.7 : Schéma représentant la dépendance de la barrière d'énergie d'activation avec l'environnement de l'atome migrant. (a) la configuration initiale est énergétiquement plus favorable que la configuration finale, (b) la configuration finale est énergétiquement plus favorable que la configuration initiale.

La figure 4.7.a représente un évènement de diffusion, où la configuration initiale est énergétiquement plus favorable que la configuration finale ($E_f - E_i > 0$) et pour lequel la barrière à franchir est supérieure à E_0^m . L'énergie de migration E_0^m correspond à la barrière à franchir pour un atome isolé à la surface, mais également à l'énergie de migration d'un atome pour lequel l'environnement ne change pas ($E_f = E_i$). La figure 4.7.b correspond à un évènement dont la configuration finale est énergétiquement plus favorable que la

configuration initiale ($E_f - E_i < 0$) et pour lequel la barrière d'énergie à franchir est inférieure à E_0^m .

Le modèle de cohésion utilisé pour calculer les énergies de liaison est décrit par les interactions de paires sur le réseau rigide. L'énergie de configuration d'un atome migrant m est donc donnée par :

$$E_m = \sum_{n=A,B} l_{mn} \cdot \varepsilon_{mn}, \quad (4.16)$$

où ε_{mn} (avec $m, n = A, B$) est l'énergie d'interaction de paire entre l'atome m et l'atome n premier voisin, et l_{mn} le nombre de liaisons entre l'atome migrant et ses premiers voisins, tel que $\sum l_{mn} \in \{1, \dots, 4\}$. En effet, le site perpendiculaire n'étant jamais vide, l_{mn} est au moins égal à un (cas d'un adatome isolé sur la surface). De plus, il faut au moins un site vacant parmi les 1^{er} voisins pour faire diffuser l'atome migrant, par conséquent le nombre de liaisons maximum correspond à $l_{mn} = 4$ (configuration à 3 voisins dans le plan et 1 voisin perpendiculairement à la surface).

Par ailleurs, certains auteurs ont considérés une barrière supplémentaire de type Ehrlich–Schwoebel [Elsholz 2003 - Zheng 2010]. Ce type de barrière est généralement introduite lors de la diffusion d'un atome qui descend ou monte sur une marche atomique (processus (g) dans la partie I.2 de ce chapitre) [Ehrlich 1966 - Schwoebel 1966]. Dans notre modèle, cette barrière supplémentaire a été négligée.

Le nombre d'évènements de diffusion dépend de la nature et du nombre de liaisons en configuration initiale et en configuration finale. Les atomes migrants possèdent deux combinaisons d'évènements possibles ($D = 2$), selon qu'ils sont de nature A ou B. Le nombre de combinaisons pour un environnement (initial ou final) est plus compliqué à calculer, mais peut être déterminé au moyen d'un calcul de combinaison avec répétition. Pour pouvoir diffuser, les atomes doivent être entourés au maximum de 4 sites occupés (3 planaires et 1 perpendiculaire). Afin de prendre en compte toutes les possibilités, il faut considérer le fait que les 4 sites peuvent être des atomes A, B ou des sites vides. Le nombre de combinaisons avec répétitions de $k = 4$ objets pris parmi $n = 3$ objets est égale à :

$$C = \frac{(n+k-1)!}{k!(n-1)!} = \frac{6!}{4!2!} = 15. \quad (4.17)$$

Le site perpendiculaire n'étant jamais vide, la combinaison avec 4 sites vides n'est jamais présente : il y a donc 14 environnements possibles à l'état initial ou final pour un atome migrant ($C-1 = 14$).

Le nombre d'évènements de diffusion possibles est donc la multiplication de toutes ces combinaisons, soit $D \times (C-1)^2$, ce qui correspond à un total de 392 évènements de diffusion, auxquels s'ajoute l'évènement de dépôt.

II.3. Paramètres du système modélisé

Même si l'ambition de ce travail n'est pas de simuler un système réel, les valeurs des énergies de migration pour les atomes A et B ont été choisies pour être réalistes. Dans notre modèle, les nanostructures simulées vont être comparées à celles observées expérimentalement dans le système Ge-Mn. C'est pourquoi les énergies de migration des atomes de Ge sur un substrat de Ge sont prises comme référence [Chey 1996 - Bratland 2003]. Les valeurs choisies pour les atomes A et B sont $E_0^A = E_0^B = 0,65$ eV.

Le flux d'atomes ϕ est choisi comme étant constant dans toutes les simulations. Expérimentalement, le film se forme dans une structure cristallographique diamant selon la direction (001) avec une vitesse de dépôt de l'ordre de $0,2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ [Devillers 2007], ce qui correspond donc à un flux d'atomes de $0,14 \text{ MC} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans les semiconducteurs, l'énergie d'interaction de paires est de l'ordre de $-0,3$ eV [Clarke 1991 - Elsholz 2003 - Mixa 2009]. Dans notre cas, les valeurs utilisées sont $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -0,3$ eV et $\varepsilon_{AB} = -0,025$ eV. Des énergies d'interaction de paires similaires ont été utilisées par Zheng *et al.* [Zheng 2010] qui ont étudié en 2D la formation de nanocolonnes durant la croissance d'un film binaire A-B. Avec ces paramètres, l'énergie d'ordre du système est donc $\omega = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} = 0,275$ eV. Ces énergies ont été choisies pour construire un diagramme de phase A-B où la solubilité des atomes B est nulle dans la phase riche en atomes A et réciproquement pour des températures comprises entre 350 K et 475 K (températures beaucoup plus faibles que la température critique).

III. Généralités sur la méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo permet de modéliser les mécanismes physiques se produisant dans les matériaux à l'échelle atomique. Il existe deux types principaux d'algorithmes Monte Carlo : l'algorithme classique de Metropolis [Metropolis 1953] et l'algorithme à temps de résidence [Young 1966 - Bortz 1975], qui sont détaillés ci après.

III.1. Algorithme Monte Carlo Metropolis

L'algorithme Monte Carlo est une méthode stochastique basée sur le principe des chaînes de Markov. Pour un système de configuration initiale C_i , cette méthode génère une suite de configurations $C_i, C_{i+1}, C_{i+2}...$ (Chaîne de Markov) permettant de faire converger le système vers son état d'équilibre. Une configuration C_{i+1} va dépendre uniquement de la configuration initiale C_i sans prendre en compte l'historique du système (c'est-à-dire les configurations $C_{i-1}, C_{i-2},...$). La probabilité de transition $P_{i \rightarrow i+1}$ pour passer d'une configuration C_i à C_{i+1} va dépendre de la fréquence de transition $W_{i \rightarrow i+1}$.

Dans l'algorithme de type Metropolis, un pas Monte Carlo correspond à la séquence suivante :

- (a) Tirage aléatoire d'une transition de configuration initiale C_i vers une configuration possible C_{i+1} .
- (b) Calcul de la variation d'énergie associée à cette transition permettant de déterminer la probabilité de transition $P_{i \rightarrow i+1} = \frac{W_{i \rightarrow i+1}}{\sum W_{i \rightarrow i+1}}$, (avec $\sum W_{i \rightarrow i+1}$ la somme des fréquences de toutes les transitions possibles), telle que $P_{i \rightarrow i+1} \leq 1$.
- (c) Tirage d'un nombre pseudo-aléatoire $r \in]0, 1[$
- (d) Si la probabilité $P_{i \rightarrow i+1}$ de transition est supérieure au nombre aléatoire r , alors la transition est exécutée, sinon elle est rejetée.
- (e) Retour à l'étape (a)

Cet algorithme mène à la description de l'évolution d'un système jusqu'à un état d'équilibre. Néanmoins lorsque les probabilités de transition mises en jeux sont faibles, cet algorithme est très lent puisque la plupart des transitions sont rejetées.

III.2. Algorithme à temps de résidence

L'algorithme à temps de résidence, contrairement à l'algorithme de Metropolis, permet d'effectuer une transition à chaque pas Monte Carlo et réduit donc le temps de calcul [Bortz 1975]. A partir d'une configuration initiale, il existe T transitions possibles pour la faire évoluer. Chacune de ces T transitions peut être effectuée à partir de N_i sites (population N_i) du système avec une fréquence de transition W_i . La fréquence totale de cette transition est alors $R_i = W_i \cdot N_i$.

Les étapes de cet algorithme lors d'un pas Monte Carlo, sont les suivantes :

- (a) Mise à jour de la liste des populations pour chacune des transitions possibles.
- (b) Calcul des probabilités de toutes les transitions tel que pour une transition i ,

$$P_i = \frac{W_i \cdot N_i}{\sum_{j=1}^T W_j \cdot N_j}.$$

- (c) Tirage d'un nombre pseudo-aléatoire $\xi \in]0, 1[$ pour choisir la transition a à réaliser.
- (d) Tirage d'un nombre pseudo-aléatoire $\psi \in [1, N_a]$ pour choisir le site parmi les N_a sites où se produit la transition a tirée précédemment.
- (e) Réalisation de la transition a sur le site choisi précédemment
- (f) Incrémentation du temps t tel que $t = t + \Delta t$ avec $\Delta t = \frac{1}{\sum_{j=1}^T W_j \cdot N_j}$

- (g) Retour à l'étape (a)

Cet algorithme est plus efficace que l'algorithme Metropolis puisque à chaque pas Monte Carlo un évènement est exécuté et il permet de donner l'évolution du système en fonction du temps physique. Il s'agira ainsi de Monte Carlo cinétique. Généralement, la

modélisation de la croissance de films minces en Monte Carlo est basée sur cet algorithme [Young 1966 - Levi 1997 - Lucas 2010].

Dans notre cas, l'algorithme génère à chaque pas une liste de tous les évènements de dépôt et de diffusion possibles et attribue à chaque évènement i une fréquence W_i et une population N_i . Ensuite, une séquence permet de choisir aléatoirement un évènement et le site sur lequel il se produit, en lui attribuant une durée pour chaque pas Monte Carlo. La figure 4.8 présente l'algorithme complet utilisé.

L'utilisation de cet algorithme, ainsi que l'expression de l'énergie d'activation, permet de prendre en compte les différentes configurations possibles et de reproduire les processus élémentaires de la croissance épitaxiale.

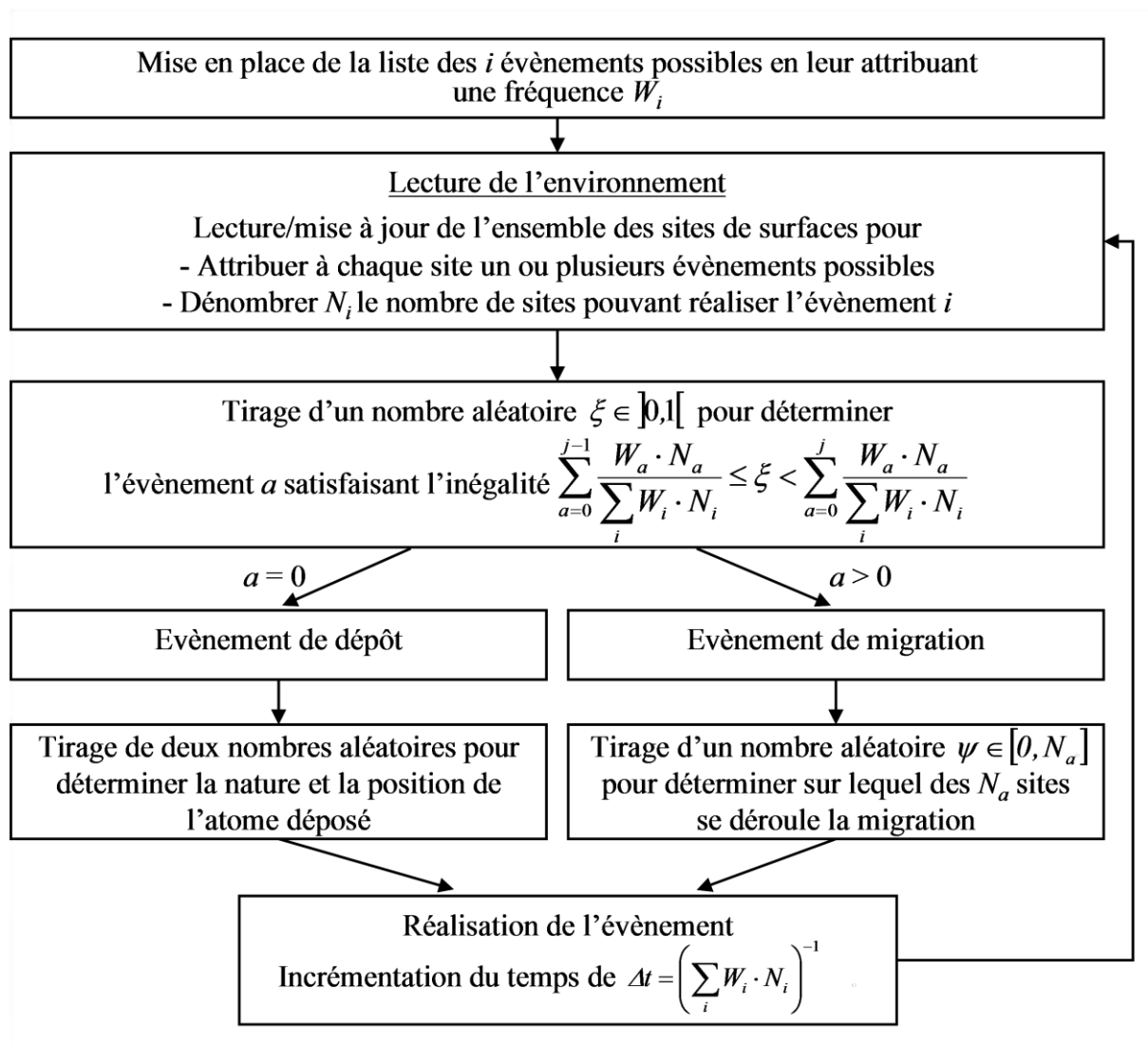


Figure 4.8 : Principe de l'algorithme fonctionnel pour la modélisation de la croissance épitaxiale d'un système A-B par simulation Monte Carlo cinétique

IV. Influence des conditions d'élaboration sur la taille et la morphologie des nanocolonnes

La morphologie des nanocolonnes de Ge-Mn est fortement dépendante des conditions d'élaboration (cf. chapitre1), telles que la température de croissance ou la concentration en soluté, qui sont autant de paramètres à étudier afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la croissance.

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la température de croissance et de la composition chimique sur la formation de nanocolonnes pures en atomes B (taille et densité). Les nanostructures obtenues par simulation seront comparées aux nanocolonnes riches en Mn observées dans le système Ge-Mn par microscopie électronique à transmission et par sonde atomique tomographique (Partie II du Chapitre3).

IV.1. Influence de la température de croissance

Pour étudier l'évolution de la nanostructure en fonction de la température de croissance, différentes simulations ont été menées pour des températures de croissance variant de 350K à 475K qui correspondent aux températures utilisées expérimentalement pour le système Ge-Mn. La concentration est fixée à 10%at. en atomes B. En raison des limites de solubilité nulles (similaires au système Ge-Mn), les atomes A et B déposés pendant la simulation diffusent à la surface et ont tendance à former des îlots purs en atomes B au sein d'une matrice d'atomes A.

- **Evolution morphologique des nanocolonnes**

La figure 4.9 présente des images de la nanostructure observée en vue plane et transverse, pour des températures de croissance variant de 350K à 450K. Les nanostructures montrent la présence de nanocolonnes formées perpendiculairement au substrat. Ces résultats mettent en évidence la nanostructure auto-organisée. Les vues planes des différentes nanostructures simulées sont similaires à l'auto-organisation observée expérimentalement en microscopie électronique à transmission ou en sonde atomique tomographique. Nos simulations reproduisent donc l'auto-organisation des nanocolonnes durant la croissance. Il

est important de rappeler que notre modèle ne prend pas en compte les interactions élastiques qui peuvent être présentes entre les nanocolonnes et la matrice. En conséquence, la présence d'interactions élastiques ne semble pas nécessaire à l'auto-organisation d'une telle nanostructure. Une comparaison plus complète entre les nanostructures expérimentales et simulées sera discutée ultérieurement.

Deux types de nanocolonnes sont observés : des nanocolonnes interrompues ou continues sur l'épaisseur du film (vue transversale figure 4.9). Ces colonnes peuvent également présenter un aspect ondulé/courbé ou peuvent être complètement droites. La proportion des différents types et des différentes morphologies varie avec la température de croissance. A faible température de croissance ($T = 350\text{K}$), la majorité des colonnes sont interrompues et ondulées. A haute température de croissance ($T = 450\text{K}$), la plupart des nanocolonnes sont continues et droites. Entre ces deux températures de croissance ($T = 400\text{K}$) les nanocolonnes sont dans un état intermédiaire, c'est-à-dire que la majorité des nanocolonnes sont continues et légèrement ondulées. Par ailleurs, c'est principalement dans cette gamme de température que des jonctions de nanocolonnes (nanocolonnes en forme de Y) sont observées.

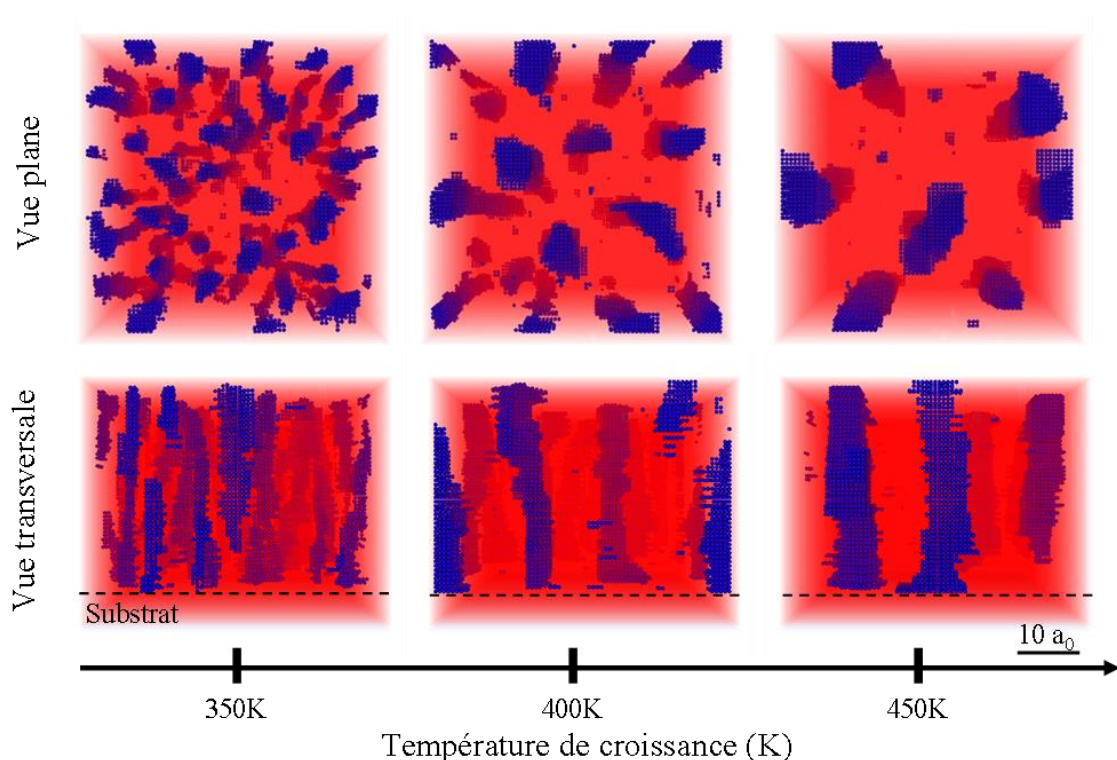


Figure 4.9 : Vues transversales et planes des nanostructures simulées pour différentes températures de croissance avec 10% at. d'atomes B. (les atomes B sont représentés en points bleus).

- **Evolution du diamètre des nanocolonnes**

La figure 4.10 présente l'évolution du diamètre moyen des nanocolonnes pour des températures de croissance variant de 350 K à 475 K. L'augmentation de la température de croissance induit une augmentation du diamètre moyen des nanocolonnes. Ce comportement attendu s'explique par l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes de surface avec la température. Ce point sera discuté ultérieurement pour justifier l'évolution de la densité surfacique de nanocolonnes.

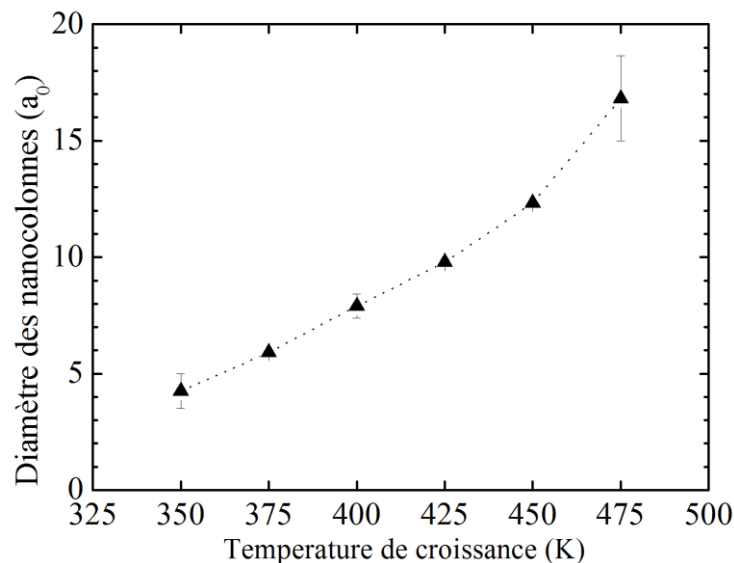


Figure 4.10 : Evolution du diamètre moyen des nanocolonnes (exprimé en fonction du paramètre de maille a_0) en fonction de la température de croissance.

- **Evolution de la densité surfacique de nanocolonnes**

La figure 4.11 présente l'évolution de la densité surfacique de nanocolonnes (N_s) en fonction de la température de croissance. Les résultats des simulations montrent que la densité de nanocolonnes décroît avec la température. Cette décroissance peut être ajustée par une loi exponentielle en fonction de l'inverse de la température (ligne en pointillés sur la figure 4.11). Ce comportement est similaire à celui qui a été prédit théoriquement et a également été observé durant la croissance homoépitaxiale de sub-monocouche [Venables 1984]. Dans notre cas, comme le flux de dépôt est constant, c'est la température de croissance qui pilote la compétition entre les événements de diffusion et de déposition et qui contrôle la longueur de diffusion des atomes de surface.

On peut noter que la densité surfacique peut également être exprimée en fonction de la distance moyenne entre les nanocolonnes par l'expression :

$$N_s = \frac{I}{d_{moy}^2}. \quad (4.18)$$

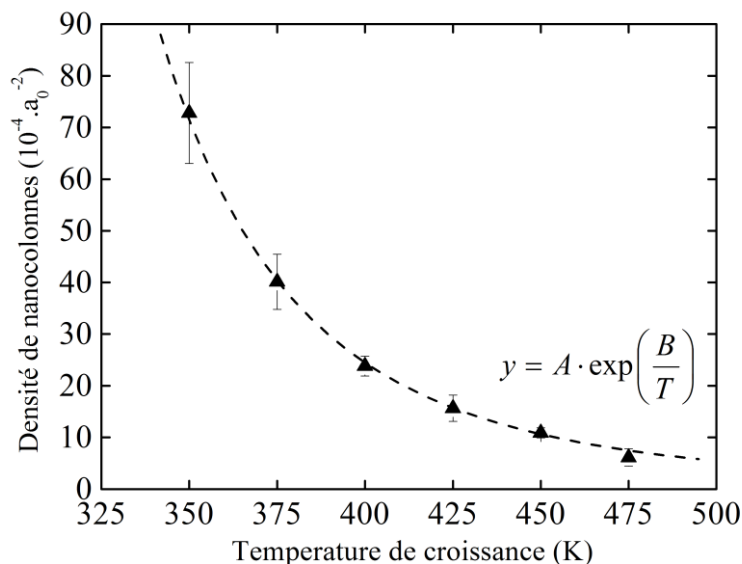


Figure 4.11 : Evolution de la densité surfacique de nanocolonnes (a_0 représentant le paramètre de maille) en fonction de la température de croissance. La ligne en pointillés correspond à une loi exponentielle en fonction de l'inverse de la température.

La densité surfacique et le diamètre des nanocolonnes sont contrôlés par la longueur de diffusion des atomes de surface qui, elle-même, dépend du coefficient de diffusion des atomes et de la fréquence de dépôt d'adatoms arrivant à la surface. En effet, la densité surfacique de nanocolonnes diminue (et leur diamètre augmente) lorsque la mobilité atomique augmente et/ou lorsque le temps entre chaque événement de dépôt augmente, ce qui permet aux atomes de surface de diffuser durant un temps plus long entre deux événements de dépôt. L'augmentation de la température de croissance augmente donc la probabilité que les atomes B atteignent un îlot d'atomes B déjà formé (augmentation du diamètre des nanocolonnes), diminuant ainsi la fréquence de formation de nouveaux îlots d'atomes B.

L'influence de la température de croissance sur les nanostructures obtenues par simulation Monte Carlo met en évidence un processus thermiquement activé en bon accord avec les expériences [Devillers 2007 - Jain 2010] ou d'autres simulations similaires [He 2006 - Zheng 2010]. Cependant il est important de rappeler que seule la diffusion de surface est prise en compte dans notre modèle. Celui-ci est donc valable uniquement pour des faibles

températures de croissance, lorsque la diffusion en volume reste négligeable comparée à la diffusion de surface.

IV.2. Influence de la composition du film

Pour étudier l'influence de la composition sur la morphologie des nanocolonnes, la croissance de films pour différentes concentrations en atomes de soluté (de 2% at. à 12% at. d'atomes B) a été modélisée. La partie précédente a montré que la température de croissance est un paramètre important qui permet de piloter la compétition entre les événements de diffusion et de dépôt. C'est pourquoi deux températures de croissance (400K et 450K) sont considérées pour l'étude de la composition.

- **Evolution morphologique des nanocolonnes**

Les nanostructures obtenues par simulation pour différentes concentrations de soluté et pour deux températures de croissance (400K et 450K) sont présentées sur la figure 4.12. A faible concentration de soluté (2% at. de B), quelle que soit la température de croissance, les nanocolonnes sont fragmentées sur l'épaisseur du film. Lorsque la concentration augmente, la longueur des nanocolonnes augmente jusqu'à ce que leur hauteur atteigne l'épaisseur du film.

A haute température de croissance ($T = 450\text{K}$), l'augmentation de la concentration en soluté mène à une nanostructure où les nanocolonnes sont complètement droites suivant l'axe de croissance et sont parfaitement distinctes les unes des autres. En revanche, à basse température de croissance ($T = 400\text{K}$), la plupart des nanocolonnes sont interrompues et courbées quelle que soit la concentration en atomes B. Des morphologies similaires, dépendant de la concentration en soluté, ont été observées par microscopie électronique en transmission [Devillers 2007 - Wang 2010].

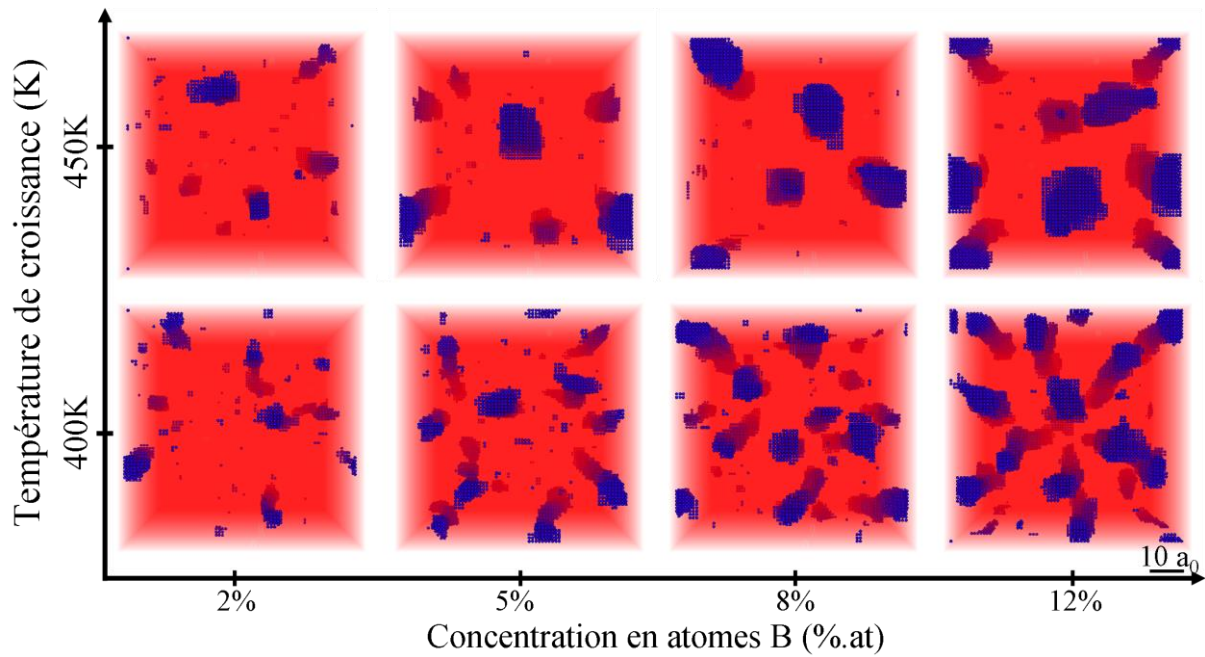


Figure 4.12 : Vues planes des nanostructures simulées pour différentes concentrations de soluté et pour des températures de croissance de 400K et 450K (les atomes B sont représentés en point bleu).

- **Evolution du diamètre des nanocolonnes**

Le diamètre moyen des nanocolonnes obtenues pour différentes concentrations en atomes B à 400K et 450K est présenté sur la figure 4.13, et est comparé aux données expérimentales obtenues par microscopie électronique à transmission [Devillers 2008]. Le diamètre moyen des nanocolonnes augmente quasiment linéairement avec la concentration en soluté, excepté lorsque la concentration est inférieure à 5% at. en atomes B à la plus basse température étudié ($T = 400\text{K}$). Ces évolutions du diamètre obtenues par simulation se superposent parfaitement aux données expérimentales à haute et basse température de croissance (symbole ouverts sur la figure 4.13). Néanmoins, l'augmentation du diamètre des nanocolonnes est plus importante pour des températures de croissance plus élevées.

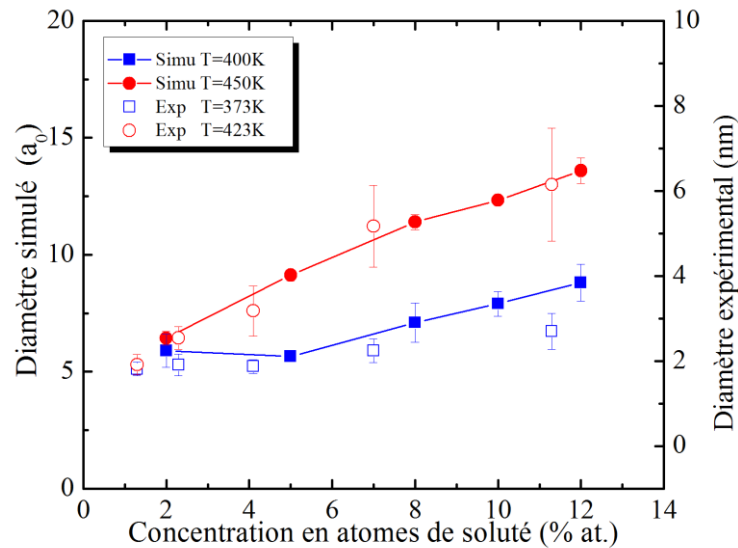


Figure 4.13 : Evolution du diamètre moyen des nanocolonnes (exprimé en fonction du paramètre de maille a_0) en fonction de la concentration en atomes B pour des températures de croissance de 400K (symbole carré bleu) et 450K (symbole rond rouge) obtenue par simulation Monte Carlo et par microscopie électronique [Devillers 2008] (symboles ouverts).

La distribution des diamètres est présentée sur la figure 4.14 en fonction de la concentration en atomes B pour deux températures. La distribution en taille des nanocolonnes semble plus étroite à basse température qu'à haute température de croissance. L'augmentation de la concentration en atomes B entraîne simultanément une augmentation du diamètre et une dispersion en taille. Cette augmentation est plus importante pour de hautes températures de croissance ($T = 450\text{K}$). Cette fois encore, l'évolution de la distribution en taille des nanocolonnes est en bon accord avec les résultats expérimentaux [Devillers 2008] (partie III.4 du chapitre1).

L'augmentation du diamètre s'explique thermodynamiquement par l'augmentation de la force motrice avec la concentration d'atomes de soluté pour une température donnée. L'influence de la concentration en B est plus importante à haute température à cause de la plus grande diffusivité des atomes.

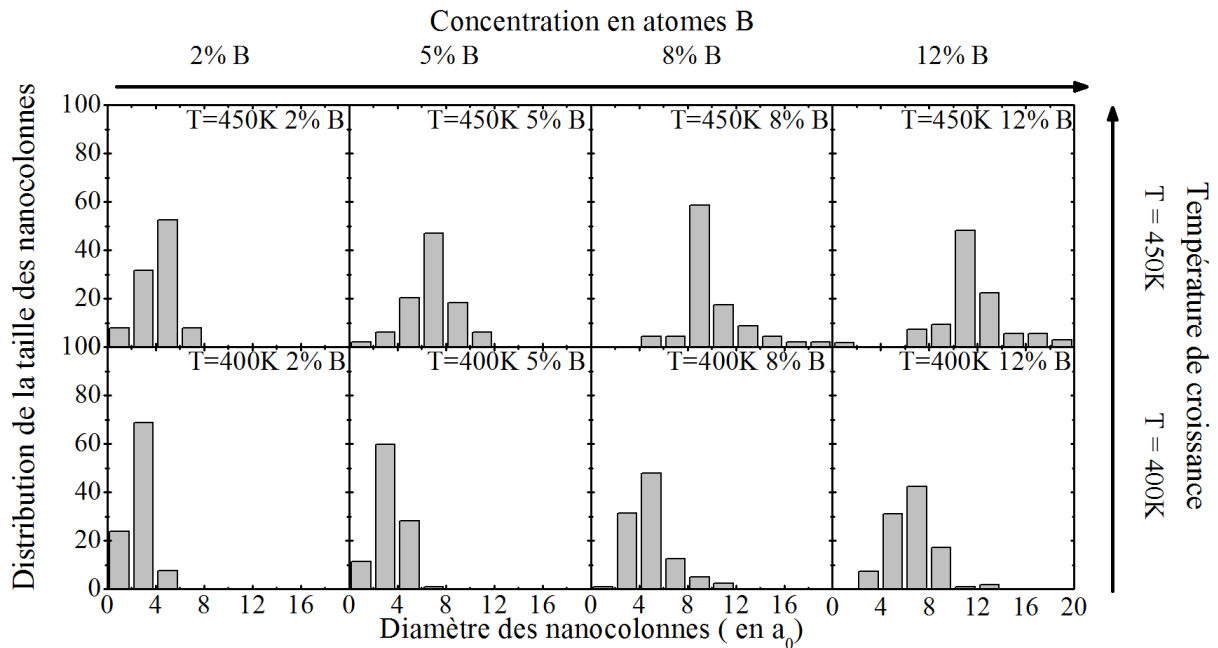


Figure 4.14 : Distribution du diamètre des nanocolonnes pour différentes concentrations en soluté pour des températures de croissance de 400K et 450K.

- **Evolution de la densité surfacique de nanocolonnes**

La figure 4.15 présente l'évolution de la densité de nanocolonnes en fonction de la concentration en atomes B obtenue pour des températures de croissance de 400 K et 450 K. Il est important de noter que les données obtenues en simulation reproduisent celles mesurées par MET obtenues à haute et basse température de croissance (symboles ouverts sur la figure 4.15) [Devillers 2008]. Deux comportements distincts sont observés selon la température de croissance, à la fois pour les résultats simulés et pour les résultats expérimentaux.

A haute température de croissance ($T = 450\text{K}$), les simulations mettent en évidence que la densité de nanocolonnes reste constante avec la composition en atomes B. Expérimentalement, la densité de nanocolonnes reste du même ordre de grandeur avec la composition en Mn, même si une légère diminution peut être observée. Il est important de souligner la difficulté à mesurer la densité pour de très faibles concentrations en B en raison des difficultés de comptabilisation des nanocolonnes possédant de très faibles dimensions (aussi bien latérale que longitudinale). Cela peut en partie expliquer la différence entre les résultats simulés et expérimentaux, notamment à de très faibles concentrations en atomes B.

A basse température de croissance ($T = 400\text{K}$), à la fois dans les simulations et dans les expériences, la densité de nanocolonnes augmente brutalement jusqu'à 5% at. de soluté puis atteint un plateau où la densité reste constante lorsque la concentration est supérieure à

5% at. de soluté. Ce changement de comportement avec la concentration de soluté à déjà été observé expérimentalement et a été attribué à un changement dans l'incorporation des atomes de solutés [Devillers 2007], bien que reste aujourd'hui encore une question ouverte. Pour mieux comprendre la présence de ce plateau dans ces conditions de concentration et de température, nous avons focalisé notre étude de simulation sur les premiers stades de croissance d'un film binaire.

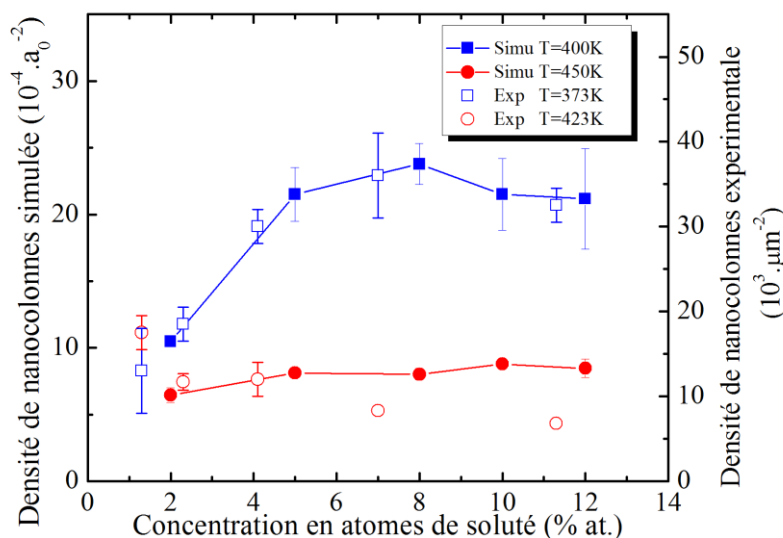


Figure 4.15 : Evolution de la densité surfacique de nanocolonnes (exprimée en fonction du paramètre de maille a_0) en fonction concentration en atomes B pour des températures de croissance de 400K (symbole carré bleu) et 450K (symbole rond rouge), obtenue par simulation Monte Carlo et par microscopie électronique [Devillers 2008] (symboles ouverts).

V. Etude des premiers stades de la croissance d'un alliage binaire

Dans nos simulations, la croissance suit le mode Frank - Van Der Merwe (couche par couche décrit partie I.1). Dans ce mode de croissance, les atomes déposés s'organisent d'abord en îlots avant de former la première couche. La germination et la croissance d'îlots ont été largement décrites dans la littérature pour le cas de la croissance en homoépitaxie (Partie I.3 de ce chapitre). Cependant il existe très peu d'études sur la croissance de film binaire [Einax 2007 - Dieterich 2008]. Dans notre cas, nous allons utiliser la simulation pour étudier l'évolution de la densité d'îlots en fonction du taux de couverture, ainsi que l'influence de la composition sur la nanostructuration. Dans ces simulations, le substrat utilisé comprend 222×222 sites (environ 10 fois plus que les simulations précédentes afin d'améliorer la statistique).

V.1. Description des différents régimes de croissance d'une monocouche

La figure 4.16 présente en vue plane les premiers stades de croissance d'un film contenant 10% at. d'atomes B obtenus par simulation Monte Carlo cinétique à $T = 400\text{K}$ pour différents taux de couverture θ (exprimés en monocouche) variant de 0,1MC à 1,2MC, dans un film contenant 10% at. d'atomes B à $T = 400\text{K}$, en vue plane. Comme rappelé précédemment, le taux de couverture correspond à la fraction de monocouche déposée par unité de temps, c'est-à-dire au rapport du nombre de sites occupés sur le nombre total de sites en surface. Sur ces images, les étapes de germination, croissance et coagulation des ilots sont similaires à celles observées dans l'homoépitaxie et décrites dans la partie I.3 de ce chapitre.

La figure 4.16 met en évidence que pour de faibles taux de couverture, de petits ilots d'atomes A et B sont présents sur la surface. Les formes de ces ilots sont régulières et peuvent être considérées comme des disques. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de couverture (pour $\theta < 0,5\text{MC}$), le nombre et la taille des ilots augmentent. Il est important de remarquer que le nombre et la taille des ilots d'atomes B sont beaucoup plus faibles que ceux des ilots d'atomes A. Ceci est dû au fait que seuls 10% d'atomes B sont déposés sur le substrat. Pour des taux de couverture plus élevés (pour $\theta = 0,5$ et $0,8\text{MC}$), les ilots d'atomes A commencent à se rejoindre puis percolent, formant ainsi un réseau interconnecté d'atomes A. Au contraire, la majorité des ilots d'atomes B restent distants les uns des autres et peuvent encore être considérés comme circulaires. Lorsque une monocouche est déposée ($\theta = 1,0\text{MC}$), la première couche d'atomes n'est pas complète et la deuxième couche présente quelques ilots. La présence de cette légère rugosité de surface provient simultanément du caractère aléatoire du dépôt et de la longueur de diffusion des adatoms (résultant de la compétition entre les événements de diffusion et de dépôt). Il faut donc déposer plus d'une monocouche pour que la première couche soit complètement remplie (dans notre cas environ 1,2MC).

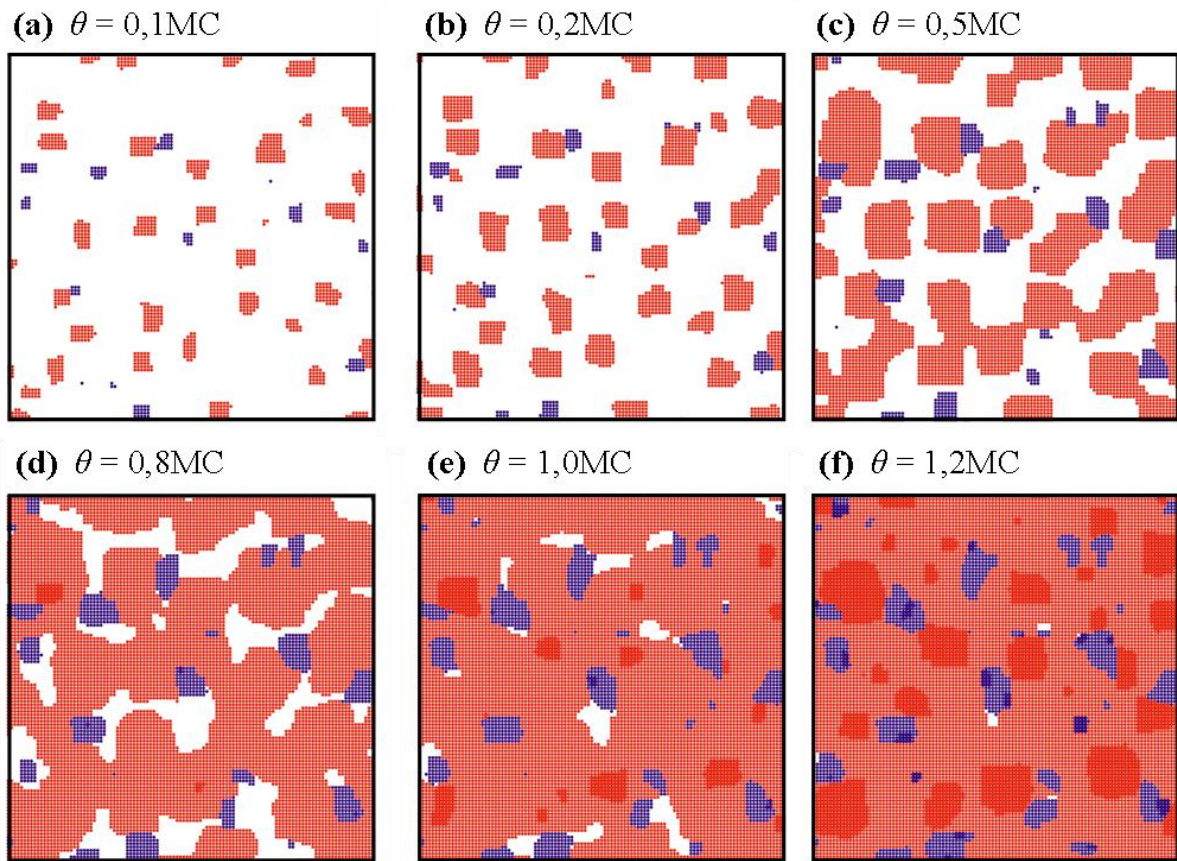


Figure 4.16 : Vues planes des nanostructures simulées pour différents taux de couverture pour un alliage binaire $A_{0,90}B_{0,10}$ à $T = 400K$ (les atomes A et B sont respectivement représentés en points rouges et bleus et de couleur plus foncée pour la deuxième couche).

La figure 4.17 présente l'évolution du diamètre moyen des îlots d'atomes A et B en fonction du taux de couverture θ , mesuré à partir des nanostructures obtenues. Le diamètre moyen des îlots d'atomes A n'est mesurée que pour un taux de couverture inférieur à 0,2MC, qui correspond au taux à partir duquel le regroupement des îlots d'atomes A est observé (figure 4.16 $\theta = 0,5$ et 0,8MC).

Pour un faible taux de couverture (pour $\theta < 0,5$), l'augmentation du diamètre moyen des îlots d'atomes A et B suit la même tendance. Cette augmentation résulte majoritairement de la croissance des îlots A et B durant la croissance de la première couche. Néanmoins, la taille moyenne des îlots d'atomes A est supérieure à celle des îlots d'atomes B et l'écart entre les deux diamètres moyens devient de plus en plus important avec le taux de couverture. Cette différence s'explique par la composition du film ($X_A = 90\%$). Le diamètre des îlots d'atomes A évolue donc plus rapidement que celui des îlots d'atomes B puisqu'il est plus facile pour un atome de A de rejoindre un îlot d'atomes A.

Dans notre cas, la couche modélisée est un alliage binaire, nous allons donc nous intéresser particulièrement aux îlots d'atomes de soluté qui formeront couche après couche des nanocolonnes. Pour un taux de couverture inférieur à 0,8MC (pour $\theta < 0,8MC$), le diamètre moyen des îlots d'atomes B continue d'augmenter en suivant la même tendance que précédemment.

Lorsque le taux de couverture est supérieur à 0,8MC, le diamètre moyen devient constant. La nanostructure de la figure 4.16 (pour $\theta = 0,8MC$) montre clairement que la première couche n'est pas complète. Une augmentation du diamètre moyen semblable à celle précédemment observée est donc attendue. Pour comprendre la raison pour laquelle le diamètre moyen devient constant, nous nous sommes intéressés à la distribution en taille des îlots B pour différents taux de couverture.

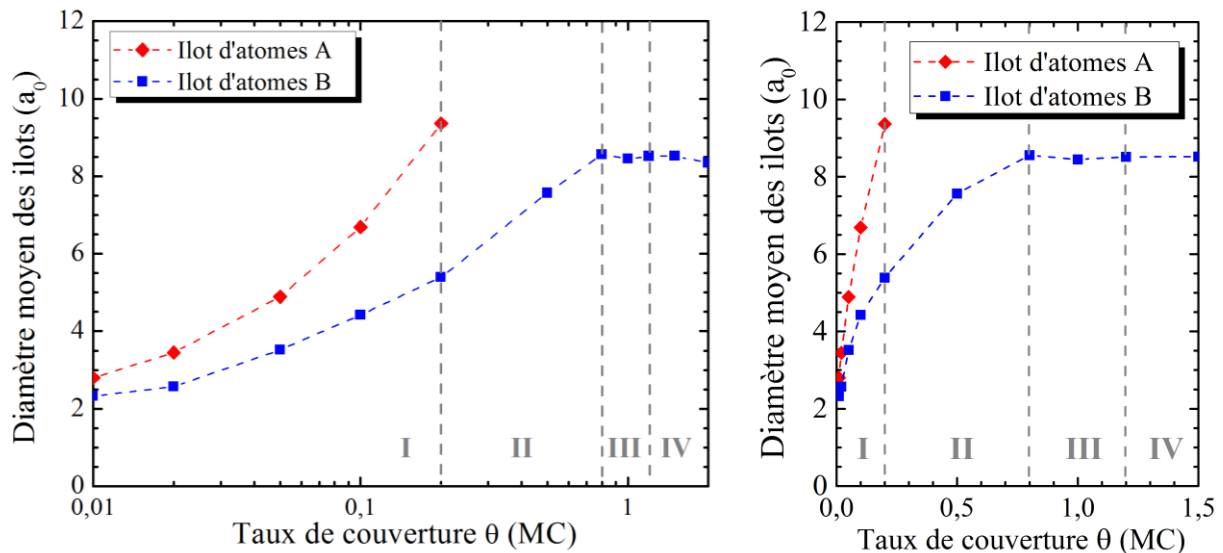


Figure 4.17 : Diamètre moyen des îlots d'atomes A et B en fonction du taux de couverture pour un alliage binaire $A_{0,90}B_{0,10}$ à $T = 400K$, en échelle logarithme à gauche et linéaire à droite.

La figure 4.18 présente la distribution de diamètre des îlots d'atomes B pour différents taux de couverture θ . La ligne noire représente le diamètre moyen de la distribution (dont l'évolution est représentée sur la figure 4.17). Cette figure met en évidence que la densité d'îlots (somme de toutes les classes de l'histogramme) augmente en fonction du taux de couverture. Cette figure montre également que la largeur de la distribution en diamètre des îlots augmente avec le taux de couverture. Le diamètre des îlots varie entre 2 et $8a_0$ pour 0,1MC et est compris entre 2 et $16a_0$ pour 1,0MC.

Pour un taux de couverture inférieur à 0,8MC (figure 4.18 pour $\theta < 0,8MC$), l'augmentation du diamètre moyen observée précédemment s'accompagne d'une augmentation du nombre total d'ilots et de la largeur de la distribution en taille des ilots d'atomes B. Ces augmentations résultent simultanément de la germination de nouveaux ilots et de la croissance des ilots déjà existants. Cependant l'augmentation du diamètre moyen montre la prépondérance du phénomène de croissance des ilots (ilots de grande taille), par rapport à la germination de nouveaux ilots (ilots de petite taille).

Pour un taux de couverture supérieur à 0,8MC (figure 4.18 pour $\theta > 0,8MC$), aux phénomènes précédents d'augmentation de la taille et du nombre total d'ilots d'atomes B, s'ajoute la présence de nombreux ilots de taille inférieures à $4a_0$ (classe hachurée de l'histogramme sur la figure 4.18). Après 0,8MC, la proportion de nouveaux ilots devient plus élevée. Le diamètre moyen reste constant puisque le phénomène de croissance des ilots permettant l'augmentation du diamètre moyen est compensé par le phénomène de germination de nouveaux ilots de petites tailles (diminuant le diamètre moyens des ilots). La formation de ces ilots après 0,8MC sera discutée par la suite.

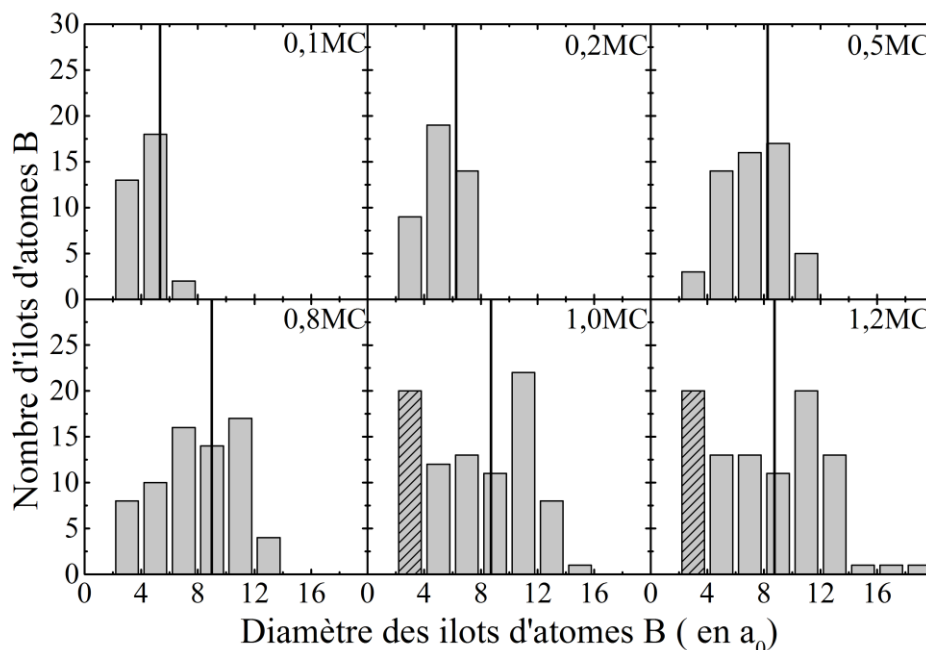


Figure 4.18 : Distribution de la taille des ilots d'atomes B pour différents taux de couverture pour un alliage binaire $A_{0,90}B_{0,10}$ à $T = 400K$. La ligne correspond au diamètre moyen pour chaque distribution et les classes hachurées mettent en évidence la présence de nombreux petits ilots lorsque $\theta > 0,8MC$.

La figure 4.19 représente l'évolution du nombre d'ilots d'atomes A et B en fonction du taux de couverture θ . L'évolution générale de la densité d'ilots d'atomes A est comparable

à celle observée dans la croissance de films en homoépitaxie [Amar 1994]. Le film est majoritairement composé d'atomes A ($X_A = 90\%$) ce qui explique la similitude observée. Néanmoins, l'évolution de la densité d'îlots d'atomes B est différente de celle des îlots d'atomes A. L'évolution peut être divisée en quatre régimes distincts (figure 4.19).

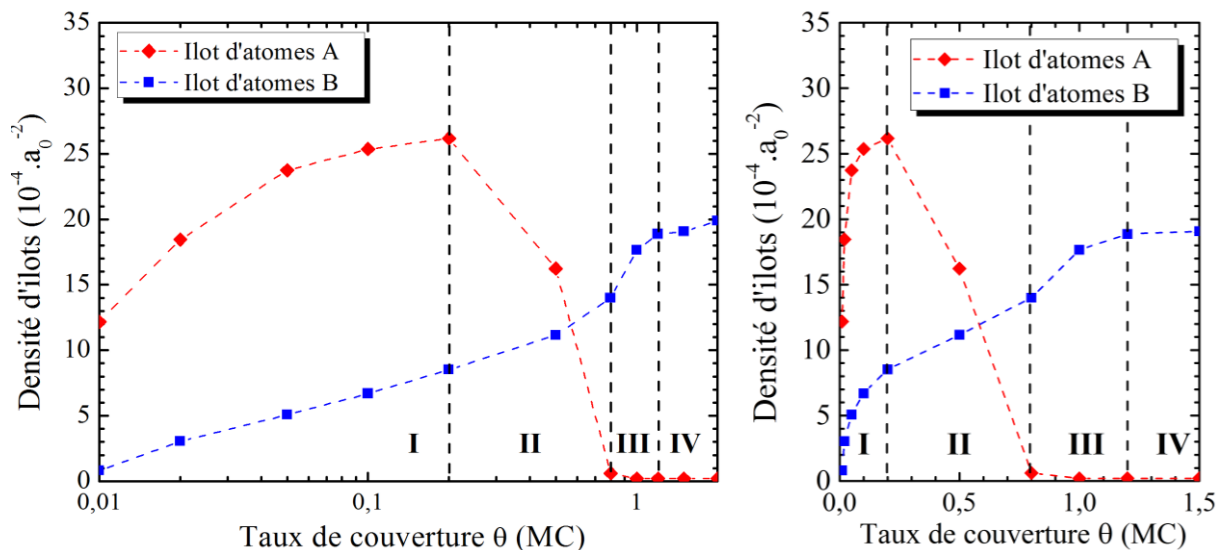


Figure 4.19 : Densité d'îlot d'atomes A et B en fonction du taux de couverture pour un alliage binaire $A_{0,90}B_{0,10}$ à $T = 400K$, en échelle logarithme à gauche et linéaire à droite.

- **Régime I ($\theta < 0,2MC$)**

Les îlots d'atomes A et B sont isolés sur la surface (Figure 4.16 avec $\theta = 0,1$ et $0,2MC$). La taille et la densité des îlots augmentent avec le taux de couverture (Figures 4.17 et 4.19). Durant les premiers stades de croissance du film, les adatoms A et B sont nombreux sur la surface, la probabilité que deux adatoms se rencontrent est donc élevée. Ces rencontres mènent à la formation de dimères, trimères... et progressivement à la formation de nouveaux îlots. Lorsque la densité d'îlots augmente, la probabilité que les adatoms soient capturés par un îlot déjà existant devient de plus en plus grande au détriment de la probabilité de formation d'un nouvel îlot. A la fin de ce premier régime de croissance, la densité d'îlots d'atomes A a atteint son maximum et aucun nouvel îlot de A ne se forme dans la première monocouche.

- **Régime II ($0,2MC < \theta < 0,8MC$)**

A partir de $\theta = 0,2MC$, la densité des îlots d'atomes A décroît alors que la densité des îlots d'atomes B continue à augmenter (Figure 4.19). L'augmentation du taux de couverture

provoque une diminution importante de la densité d'îlots d'atomes A. Cette diminution s'explique par la coagulation des îlots d'atomes A (Figure 4.16 avec $\theta = 0,5$ et $0,8MC$). En effet, les adatoms de A viennent se greffer aux îlots déjà existants jusqu'à ce que les îlots se regroupent. Parallèlement, la densité et la taille des îlots d'atomes B continuent d'augmenter avec le taux de couverture. En effet, seuls 10% des atomes déposés sont de nature B. Les atomes de B forment des îlots qui sont distants les uns des autres et qui ne peuvent pas se regrouper. La densité d'îlots d'atomes B augmente donc suivant la même pente que précédemment puisque de nouveaux îlots d'atomes B sont formés à la surface et que certains îlots déjà formés capturent de nouveaux atomes B.

A la fin de ce régime, la coagulation d'îlots d'atomes A mène à la percolation et à la formation d'un seul réseau d'atomes A interconnecté. Dans la littérature, le seuil de percolation (taux de remplissage à partir duquel tout les sites sont reliés entre eux) pour un réseau cubique vaut 0,6 [Ziff 1992 - Feng 2008], ce qui est en bon accord avec nos simulations (entre 0,5 et 0,8MC).

- **Régime III ($0,8MC < \theta < 1,2MC$)**

Même si les atomes A forment un réseau interconnecté, la première couche n'est pas encore complète (Figure 4.16 avec $\theta = 0,8MC$). Les sites disponibles de la première monocouche constituent des zones vides dans ce réseau interconnecté, qui forment alors des canaux puis des trous. Pour un taux de couverture supérieur à 0,8 (Figure 4.16 avec $\theta = 1,0MC$), les sites les plus probables pour le dépôt d'un nouvel adatome sont ceux de la deuxième monocouche.

Si l'atome déposé est un atome A (schéma de principe figure 4.20.a), il diffuse sur la surface jusqu'à ce qu'il forme ou agrandisse un îlot sur la deuxième couche (cas(1) figure 4.20.a). Il peut aussi descendre sur un des sites vides de la première couche (cas(2) figure 4.20.a). La plupart des bordures de marche étant constituées d'atomes A, lorsque un atome A descend dans un espace vide il diffuse le long de la marche et étend le réseau interconnecté.

Si l'atome déposé est de type B (schéma de principe figure 4.20.b), il diffuse sur la surface jusqu'à ce qu'il rejoigne un îlot d'atomes B présent sur la première couche (cas(1) figure 4.20.b) ou qu'il descende dans une zone vide (cas(2) figure 4.20.b). Dans ce dernier cas (2), les mécanismes de diffusion sont un peu plus compliqués en raison de la solubilité nulle des atomes B dans la phase d'atomes A (bordure de marche). En effet les canaux ou les trous

dans lesquelles les adatoms B "tombent" constituent des espaces confinés. Si les atomes B dans les zones vides n'ont pas la possibilité de rejoindre un autre adatome de B ou un îlot B existant (cas(3) figure 4.20.b), l'adatome B constitue un nouveau site pour former un nouvel îlot B.

Durant ce régime, la densité d'îlots B augmente fortement avec le taux de couverture (Figure 4.19). Les distributions de diamètre des îlots de B montrent la formation de nombreux îlots de petite taille durant cette période (Figure 4.18 avec $\theta = 1,0$ et $1,2MC$). Ces observations sont la conséquence du confinement des adatoms B dans les espaces vides de la première couche. Ce régime se termine lorsque la densité d'îlots d'atomes B reste constante (pour environ $1,2MC$).

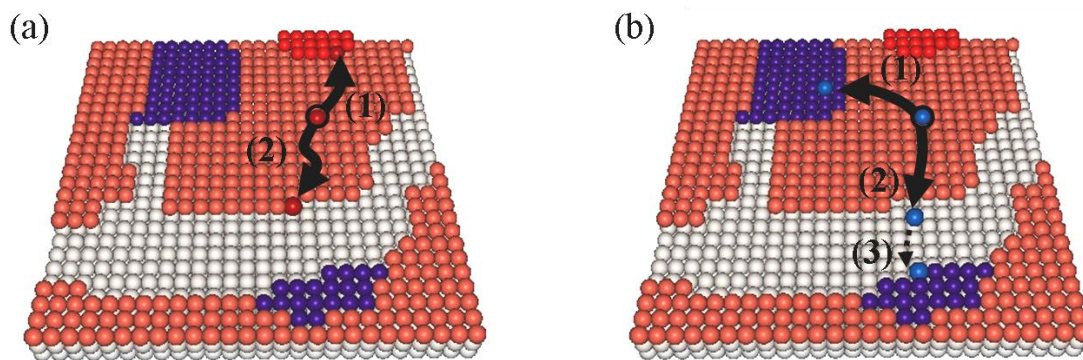


Figure 4.20 : Schéma de principe des différentes possibilités de diffusion lors de la déposition (a) d'un atome A (en rouge) et (b) d'un atome B (en bleu), lorsque le taux de couverture est de $0,8MC$.

- **Régime IV ($\theta > 1,2MC$)**

Au début de ce dernier régime, la première monocouche est quasiment complète et quelques îlots sont déjà présents sur la deuxième couche (Figure 4.16 avec $\theta = 1,2MC$). Aucun atome de la première monocouche n'aura la possibilité de migrer puisque seule la diffusion de surface est autorisée dans ce modèle. La différence principale qui existe entre la croissance de la première et de la seconde monocouche réside dans le fait que la première couche est déposée sur un substrat pur en A, alors que lors de la croissance de la deuxième couche, des îlots d'atomes B sont formés sur la couche inférieure. La présence de ces îlots d'atomes B constitue des sites énergétiquement favorables pour les adatoms B. Les atomes B déposés diffusent donc jusqu'à atteindre un îlot d'atomes B préexistant sur la couche inférieure. Cela contribue à la croissance verticale de l'îlot (présent dans la couche précédente) et ensuite à la croissance de nanocolonnes d'atomes B.

A cette étape, la densité d'îlots c'est-à-dire de germes de nanocolonnes, correspond à la densité des nanocolonnes mesurée sur l'ensemble du film. Ceci met en évidence le fait que les premiers stades de croissance des îlots d'atomes B contrôlent l'évolution des couches suivantes et la nanostructure finale du film mince et ce, sans avoir besoin de contraintes élastiques.

V.2. Influence de la composition

L'objectif initial de l'étude des premiers stades de croissance est la compréhension de l'évolution de la densité de nanocolonnes en fonction de la concentration. Il s'agit notamment d'élucider l'origine de la présence d'un plateau (densité constante) pour des concentrations supérieures à 5% at. Mn de la figure 4.15. Nous avons donc étudié l'influence de la composition sur la formation des îlots d'atomes B (taille et densité) pendant les premiers stades de croissance d'un film binaire.

- **Influence de la composition sur les premiers stades de croissance**

La figure 4.21 présente en vue plane les nanostructures obtenues pour un film contenant 2%, 5% et 12% at. d'atomes et pour différents taux de couverture θ (exprimer en monocouche de 0,1MC à 1,2MC). Ces images montrent que les étapes de germination, croissance et coagulation des îlots semblent similaires pour les différentes concentrations en soluté. Les îlots d'atomes A suivent la même évolution quelles que soient les concentrations en soluté considérées. Les îlots d'atomes de soluté ont en revanche une taille et une densité différentes suivant la concentration d'atomes B introduits. Plus la concentration en soluté est élevée, plus la taille et la densité des îlots d'atomes B sont grandes.

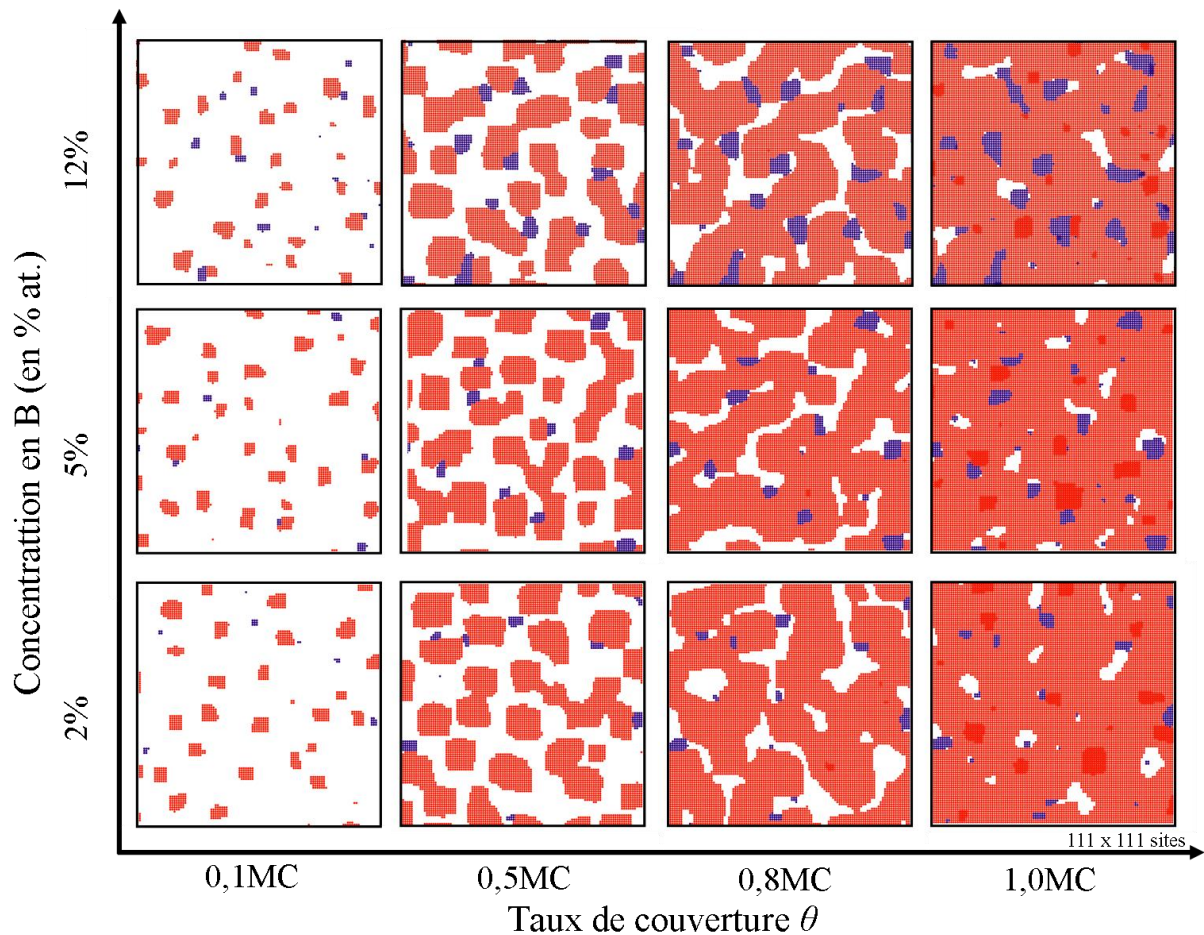


Figure 4.21 : Vues planes des nanostructures simulée d'un alliage binaire contenant 2%, 5% et 12% at. d'atomes B à différents taux de couverture ($T = 400\text{K}$).

La figure 4.22 présente l'évolution du diamètre moyen des îlots d'atomes B en fonction du taux de couverture θ pour différentes compositions (de 2 à 12% at. de B).

Pour un taux de couverture inférieur à 0,8MC, le diamètre moyen des îlots de B augmente quelle que soit la composition du film. L'augmentation du diamètre est d'autant plus importante que la concentration en atomes B est élevée. En effet, lorsque la concentration en soluté augmente, il devient de plus en plus probable pour les adatoms B de rencontrer un îlot d'atomes B et donc de faire croître les îlots d'atomes B déjà existant.

Lorsque le taux de couverture est supérieur à 0,8MC, deux comportements sont observés suivant la composition chimique du film. Pour une composition inférieure à 10% at. de B, le diamètre moyen diminue (durant le régime III) et devient constant (régime IV), alors que pour une composition supérieure à 10% at. d'atomes B, le diamètre moyen est constant. Comme décrit précédemment, ce changement d'évolution lorsque le taux de couverture atteint 0,8MC (régime III), résulte de la compétition entre le phénomène de germination de nouveaux îlots et de croissance des îlots déjà existants. Pour comprendre la contribution des deux

phénomènes, nous avons étudié la distribution en taille des îlots B pour différents taux de couverture et différentes compositions de film.

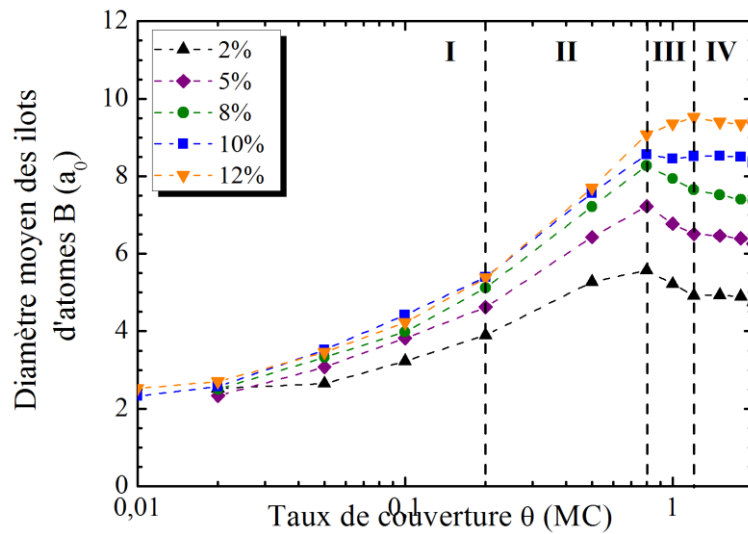


Figure 4.22 : Diamètre moyen des îlots d'atomes B en fonction du taux de couverture pour un alliage binaire contenant de 2% à 12% at. d'atomes B ($T = 400\text{K}$).

La figure 4.23 présente la distribution en taille pour les îlots d'atomes B pour différents taux de couverture contenant de 2% à 12% at. d'atomes B. Ces distributions mettent en évidence la même évolution que précédemment (figure 4.18) quelque soit la concentration en atomes B. Néanmoins, la taille et le nombre des îlots d'atomes B augmentent lorsque la concentration en atome B est plus élevée, et ce, de manière comparable à l'évolution des nanocolonnes avec la concentration.

Pour un taux de couverture supérieur à 0,8MC ($\theta = 1,0\text{MC}$ sur la figure 4.23), de nombreux îlots de tailles inférieures à $4a_0$ sont observés (classe hachurée de l'histogramme sur la figure 4.23). De plus, leur nombre reste du même ordre de grandeur quelle que soit la concentration en soluté. Néanmoins, la proportion de ces petits îlots par rapport au nombre total d'îlots est différente en fonction des concentrations en atomes B. En augmentant la concentration en soluté, la proportion d'îlots de taille inférieure à $4a_0$, ramené au nombre total d'îlot B, devient de plus en plus faible par rapport au nombre total d'îlots de B. La prépondérance de germination de nouveaux îlots par rapport au phénomène de croissance d'îlots déjà existants est donc plus importante pour de faibles concentrations en B.

Le diamètre moyen des îlots de B dépend donc de la concentration en B de film (figure 4.22). Lors du régime III, le diamètre moyen diminue pour de faibles concentrations en soluté

puisque le phénomène de germination de nouveaux ilots de petite taille est prépondérant par rapport à la croissance des ilots. En augmentant la concentration en soluté, le phénomène de germination est de moins en moins prépondérant par rapport à la croissance d'ilots, jusqu'à ce que ces deux phénomènes se compensent et donc que le diamètre moyen d'ilots reste constant. Cette dépendance en fonction de la concentration sera discutée par la suite.

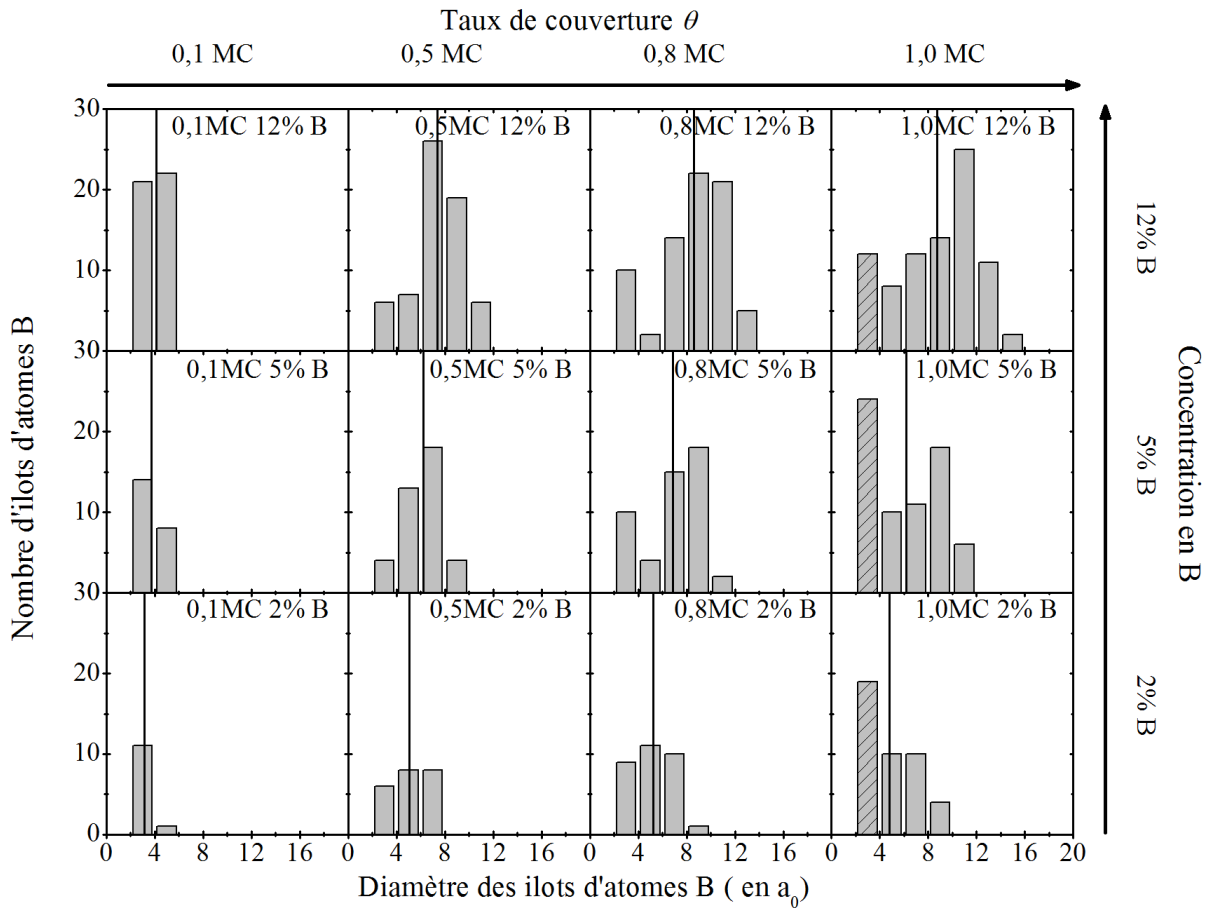


Figure 4.23 : Distribution de la taille des ilots d'atomes B pour un alliage binaire content de 2% à 10% at. d'atomes B pour différents taux de couverture ($T = 400K$). La ligne correspond au diamètre moyen pour chaque distribution et les classes hachurées mettent en évidence la présence de nombreux petits ilots lorsque $\theta > 0,8MC$.

La figure 4.24 présente la variation de la densité d'ilots d'atomes B en fonction du taux de couverture pour différentes compositions (de 2 à 15% at. de B). La courbe montre que quelle que soit la composition du film, les différents régimes décrits précédemment sont présents pour les mêmes valeurs de taux de couverture.

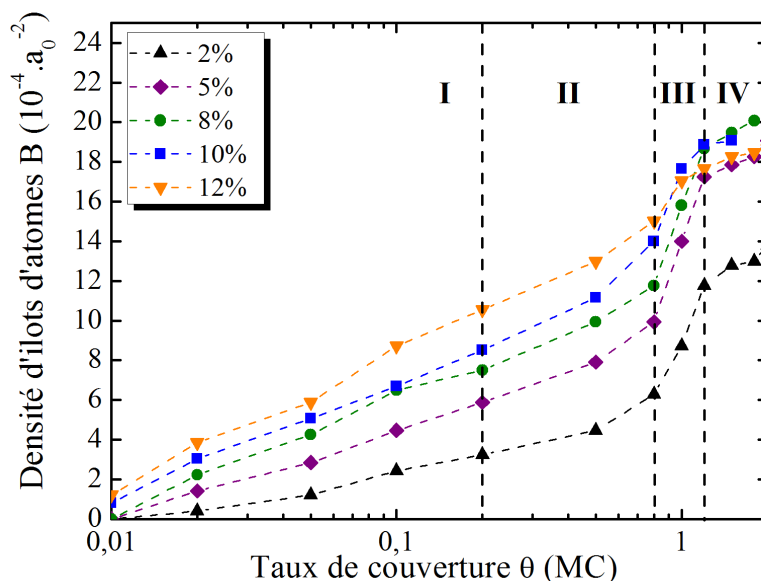


Figure 4.24 : Densité d'îlots d'atomes B en fonction du taux de couverture pour un alliage binaire contenant de 2% à 12% at. d'atomes B ($T = 400\text{K}$).

Durant le régime I et II, lorsque la concentration en atomes B augmente, la pente de la densité d'îlots d'atomes B en fonction du taux de couverture croît. En effet, quand la concentration en soluté augmente, il devient de plus en plus probable pour les adatoms B de rencontrer un autre atome B et de former un dimère, un trimère et finalement un îlot stable.

Pendant le régime III, la densité d'îlots d'atomes B augmente fortement avec le taux de couverture. Pour les concentrations étudiées les plus élevées, cette augmentation est moins prononcée. Cette différence de comportement peut s'expliquer avec l'effet de confinement des atomes B dans les zones vides du réseau interconnecté d'atomes A (explicité précédemment). Au début de ce régime, plus la composition en soluté est élevée, plus le nombre d'îlots d'atomes B est important. Dans ce cas, la probabilité qu'un adatome B confiné rejoigne un îlot d'atomes B est donc plus élevée que la probabilité de former un nouvel îlot.

L'augmentation de la densité d'îlots B observée dans le régime III dépend donc de la concentration à la fin de ce régime, cela conduit à une densité d'îlots de B qui atteint une valeur quasi-constante pour les concentrations supérieures à 5% at. en atomes B. Cette valeur semble représenter une densité limite d'îlots d'atomes B. A partir de cette valeur, le grand nombre d'îlots par unité de surface (faible distance entre îlots) fait qu'un atome B déposé rejoint plus facilement un îlot B déjà formé (longueur de diffusion supérieure à la distance entre îlots). Cette limite étant dépendante de la longueur de diffusion d'atomes, différentes températures de croissance peuvent mener à différentes densités limites d'îlots d'atomes B.

Néanmoins, à cette température de croissance et lorsque la concentration est inférieure à 5%, le nombre d'atomes de soluté déposés et leur mobilité sont insuffisants pour atteindre la densité limite.

Lors du régime IV, les densités d'îlots d'atomes B pour des concentrations de 5 à 12% at. de B atteignent la même valeur d'environ $20 \cdot 10^{-4} \cdot a_0^{-2}$ alors que pour une concentration de 2% at. de B, la densité n'atteint qu'une valeur de $13 \cdot 10^{-4} \cdot a_0^{-2}$. Ces valeurs de densité atteintes lorsque le taux de couverture $\theta > 1,2MC$ sont en bon accord avec les densités de nanocolonnes obtenues pour différentes concentrations en atomes de soluté de la figure 4.15 à $T = 400K$.

- **Evolution densité surfacique de nanocolonnes**

A partir de cette étude, le plateau observé sur la figure 4.15 peut désormais être expliqué. Ce phénomène s'explique par la croissance des îlots de A et le confinement des atomes B durant la croissance de la première couche. L'effet de confinement dû à la présence d'un réseau interconnecté d'atomes A mène à une augmentation brutale de la densité d'îlots d'atomes B qui est dépendante de la concentration en atomes B dans le film. Pour les concentrations les plus élevées en atomes de soluté, la densité d'îlots d'atomes B est grande et atteint une valeur unique (Figure 4.24). Les adatoms déposés ont alors une longueur de diffusion supérieure à la distance entre îlots et rejoignent un îlot existant plutôt que de former un nouvel îlot. La densité d'îlots devient alors constante pour une concentration supérieure à 5% at. de soluté.

L'augmentation de la température de croissance augmente la longueur de diffusion des adatoms et donc diminue la valeur de la densité limite d'îlots d'atomes B. En homoépitaxie, la densité maximum dépend du rapport entre le flux de dépôt et le coefficient de diffusion en surface [Irisawa 1990 - Villain 1992]. Une dépendance similaire est probable dans ce cas, même si les mécanismes mis en jeu ici sont plus complexes dus à l'alliage binaire et à la dépendance avec la concentration en soluté.

VI. Morphologie des nanocolonnes

Les résultats des simulations sont comparés aux résultats obtenus en sonde atomique tomographique sur la couche mince de Ge-Mn présentant des nanocolonnes riches en Mn dans une matrice pure en Ge (étudiée dans la partie II du chapitre 3). Dans les deux cas comme le montre la figure 4.25, les nanocolonnes s'auto-organisent et présentent des morphologies semblables. La densité de nanocolonnes expérimentale est cependant plus élevée que celle obtenue lors de simulations. Cet écart peut s'expliquer par les différentes compositions des nanocolonnes obtenues expérimentalement et en simulation. En effet la concentration mesurée expérimentalement dans les nanocolonnes est de l'ordre de 30% at. en Mn, alors que les nanocolonnes modélisées sont pures en atomes B. Pour une même concentration en soluté, la fraction surfacique est alors plus élevée expérimentalement que dans les simulations ($f \sim X/X_\beta$), menant à une densité de colonnes plus élevée ($N_s = 4f/(\pi d^2)$).

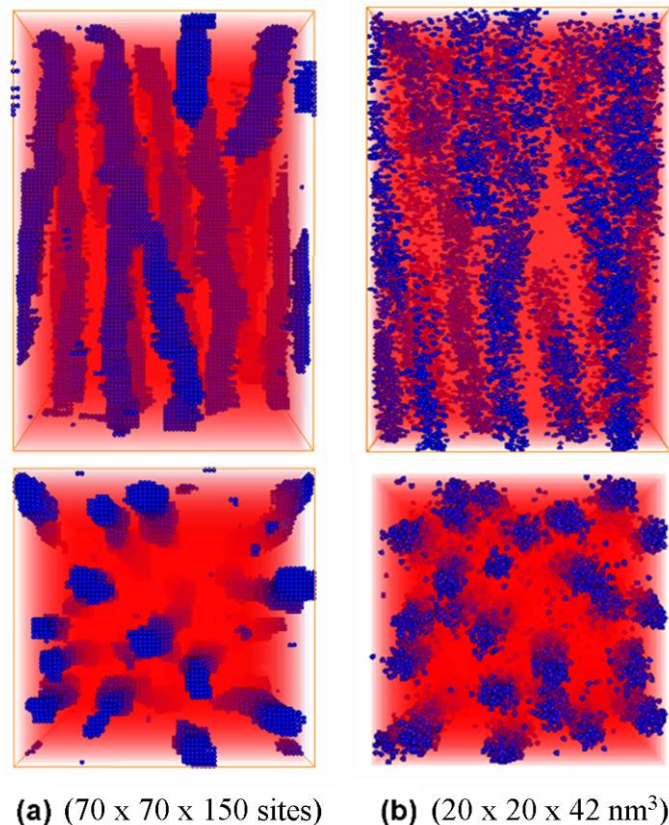


Figure 4.25 : Comparaison des cartographies atomiques obtenues (a) par simulation Monte Carlo cinétique et (b) par sonde atomique tomographique. (a) Alliage binaire générique $A_{0,90}B_{0,10}$ simulé par Monte Carlo cinétique à $T = 400K$. (a) Reconstruction tridimensionnelle de la distribution des atomes de Ge et Mn d'une couche mince $Ge_{0,90}Mn_{0,10}$ obtenue en sonde atomique tomographique.

Les simulations reproduisent les morphologies observées expérimentalement, alors qu'aucune énergie élastique due au désaccord paramétrique entre les nanocolonnes et la matrice n'est prise en compte dans nos simulations. Cependant, les interfaces des nanocolonnes simulées paraissent moins lisses que celles observées expérimentalement. Cette observation peut être une conséquence de l'absence d'énergie élastique dans notre modèle et d'une énergie interfaciale différente de la réalité. Néanmoins l'influence de l'énergie élastique semble négligeable sur la nanostructure. En effet, des considérations thermodynamiques et de diffusion de surface suffisent pour reproduire fidèlement l'auto-organisation de nanocolonnes. La distance d_{moy} entre les nanocolonnes semble être contrôlée par la mobilité des atomes (le coefficient de diffusion D) et par le flux de dépôt des adatoms tel que :

$$d_{moy} \sim \sqrt{D_B \cdot \tau_B}, \quad (4.19)$$

avec D le coefficient de diffusion des adatoms B et τ_B le temps caractéristique entre deux événements de dépôt d'atomes B.

Durant la croissance couche par couche, certaines nanocolonnes s'interrompent ou de nouvelles nanocolonnes se forment. Les différentes morphologies de nanocolonnes peuvent s'expliquer par la présence du réseau interconnecté d'atomes A et par la présence de zones vides durant la croissance de chaque monocouche.

- Un nouveau site de germination peut apparaître dans une des zones vides appartenant à la deuxième couche ou à une couche supérieure, menant à la formation d'une nouvelle nanocolonne.
- Une nanocolonne peut se courber ou s'interrompre lorsqu'un îlot d'atomes B présent sur la couche inférieure est soit partiellement soit complètement recouvert lors de l'extension du réseau d'atomes A.
- Durant la croissance, des nanocolonnes interconnectées ou se séparant peuvent apparaître lorsque deux nanocolonnes courbées se rencontrent ou quand un îlot d'atomes B de la couche inférieure est séparé en deux parties par le réseau d'atomes A.

VII. Conclusion

En conclusion, nous avons étudié la formation de nanocolonnes durant la croissance épitaxiale d'un système générique A-B par simulation Monte Carlo cinétique, puis comparé aux résultats expérimentaux obtenus sur Ge-Mn. Nos résultats indiquent que, même si les interactions élastiques interviennent dans la nanostructure, elles n'ont pas une influence prépondérante sur les caractéristiques des nanocolonnes (taille, densité ou morphologie). Nos résultats permettent d'expliquer l'évolution de la densité des nanocolonnes qui converge vers une densité limite indépendante de la concentration en B. Ce phénomène s'explique par la croissance des îlots de A et le confinement des atomes B durant la croissance de la première couche. Les hypothèses considérées dans nos simulations sont suffisantes pour présenter un bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus en microscopie électronique à transmission et en sonde atomique tomographique sur le système Ge-Mn. Finalement, nos résultats suggèrent que la thermodynamique et la diffusion de surface sont les mécanismes prépondérants qui contrôlent l'auto-organisation des nanocolonnes riches en Mn dans la matrice de Ge.

CONCLUSION

Les couches minces Ge-Mn sont des matériaux prometteurs pour la réalisation de nouveaux dispositifs pour l'électronique de spin à température ambiante. Cependant, les propriétés magnétiques de ces systèmes sont fortement dépendantes des caractéristiques des nanostructures développées durant la croissance, et donc des conditions d'élaboration. L'optimisation des propriétés magnétiques et électroniques de ces matériaux passe par une compréhension fine des mécanismes de la croissance et de la formation des nanostructures. C'est ce que nous avons entrepris de faire.

En 2006, il a été montré que ces objets, ainsi que leur auto-organisation, peuvent induire un comportement ferromagnétique à température ambiante. Cependant l'origine de ce comportement magnétique et sa reproductibilité reste sujet à controverse. L'originalité de ce travail se trouve d'une part dans l'utilisation couplée de la tomographie atomique et de la microscopie électronique à transmission qui a permis d'obtenir une caractérisation approfondie des échantillons et d'autre part dans la simulation numérique (Monte Carlo cinétique) de la croissance des couches minces Ge-Mn et de la formation des nanocolonnes riches en Mn.

Dans une première partie, les reconstructions 3D des nanostructures produites par la sonde atomique tomographique démontrent que les nanocolonnes sont soit continues sur l'épaisseur totale de la couche, soit interrompues (avec une interruption ou un début de croissance au cœur de la couche). Les nanocolonnes présentent des morphologies variées : colonne droite, courbée, forme de Y. La concentration en Mn moyenne des nanocolonnes a été estimée à 30% at., ce qui est inférieure aux compositions des phases thermodynamiquement stables telles que $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ et Ge_3Mn_5 (~ 60% at.). Des variations de composition chimique ont été mises en évidence d'une nanocolonne à l'autre mais également le long d'une même nanocolonne. Contrairement aux précédentes études, nous montrons que tous les atomes de Mn sont concentrés dans les nanocolonnes et que la matrice est quasi pure en Ge (teneur en Mn inférieure à la limite de détection <0,05% at.).

Ces informations permettent ainsi d'apporter de nouveaux éléments quant à l'interprétation des différentes contributions magnétiques observées. En effet, la présence de fragments de nanocolonnes (peu enrichis en Mn) et la variation des concentrations en Mn dans les nanocolonnes permettent d'expliquer respectivement la contribution paramagnétique et la distribution de températures de Curie associée au comportement ferromagnétique.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à la stabilité thermodynamique des nanocolonnes en procédant à des traitements thermiques après croissance. Cette étude nous a permis d'observer en 3D la fragmentation des nanocolonnes et de conclure que la cinétique de décomposition peut se diviser en deux étapes. Premièrement, la *phase de fragmentation*, durant laquelle les nanocolonnes se fragmentent selon la direction de croissance et prennent une forme sphérique tout en conservant la composition moyenne initiale. Cette évolution de morphologie permet de diminuer le rapport surface/volume de l'objet et donc de minimiser l'énergie d'interface. Dans un second temps, une *phase d'enrichissement* est observée, durant laquelle les précipités sphériques s'enrichissent en Mn. Les mesures de densité atomique en sonde atomique tomographique révèlent une augmentation du champ d'évaporation, traduisant une augmentation de la cohésion ou du moins un changement de nature de la phase riche en Mn. Ceci suggère un changement de structure cristallographique. Ces travaux suggèrent une transition des précipités métastables morcelés vers une phase thermodynamiquement plus stable.

Nous avons également étudié l'influence du co-dopage à l'étain (Sn) sur la nanostructure d'une couche mince de Ge-Mn. L'ajout d'atomes de Sn permet la formation d'une matrice semiconductrice de Ge-Sn contrainte en tension par rapport à Ge ou à la couche mince Ge-Mn précédemment étudiée. Les nanocolonnes formées dans ce cas ne contiennent pas d'étain. Une zone appauvrie en Mn s'étendant sur quelques nanomètres au-dessus du substrat est mise en évidence. Corrélativement, les nanocolonnes ne germent pas directement sur le substrat comme dans les films binaires Ge-Mn. Celles-ci sont observées quelques nanomètres au-dessus de l'interface après la zone appauvrie en Mn. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cela. i/ La présence de cette zone appauvrie en Mn peut rendre plus difficile la germination des nanocolonnes. ii/ La présence de Sn dans la matrice (Ge-Sn) pourrait augmenter l'écart paramétrique, et donc l'énergie élastique, rendant ainsi plus difficile la germination des nanocolonnes sur les premiers nanomètres de la couche.

L'appauvrissement en Mn pendant les premiers nm de dépôt dans ces films dopés à l'étain demeure un peu énigmatique. Si l'on exclue un problème lors du dépôt, un effet surfactant des atomes de Mn induit par la présence d'atomes de Sn pourrait conduire à la présence de cette zone appauvrie en Mn à l'interface substrat-film. Les nanocolonnes de Ge-Mn se forment alors à une certaine distance de l'interface, une fois la concentration en Mn suffisamment élevée pour permettre la germination puis la croissance des colonnes. Celles-ci sont plus continues et ont un diamètre plus grand que dans le cas d'une couche non co-dopée en Sn. Néanmoins, il est difficile de conclure car les échantillons comparés dans ce travail montrent une composition en Mn très différentes (20% au lieu de 10%).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié la formation de nanocolonnes durant la croissance épitaxiale d'un système générique A-B par simulation Monte Carlo cinétique. Nous avons ainsi reproduit les processus élémentaires de la croissance épitaxiale en considérant des événements de dépôt d'atomes et de diffusion de ces atomes en surface, la diffusion en volume étant considérée comme négligeable. Les hypothèses considérées dans notre modèle apparaissent suffisantes pour expliquer la formation auto-organisée de nanocolonnes pures en atomes B dans une matrice d'atomes A. Les nanostructures obtenues, et notamment les morphologies des nanocolonnes, sont similaires à celles obtenues expérimentalement sur le système Ge-Mn. Ceci suggère donc que la thermodynamique et la diffusion de surface sont les paramètres prépondérants dans le mécanisme de croissance et d'auto-organisation des nanocolonnes.

L'influence de la température de croissance et de la composition chimique sur la formation de nanocolonnes d'atomes B (taille et densité) ont également permis d'établir que même si les interactions élastiques interviennent dans la formation de la nanostructure, elles n'ont pas une influence déterminante sur les caractéristiques des nanocolonnes (organisation, morphologie). Nos résultats montrent la convergence de la densité des nanocolonnes vers une densité limite indépendante de la concentration en B (pour une température donnée) comme cela a été observé expérimentalement.

Pour mieux comprendre l'auto-organisation de la nanostructure, nous avons étudié les premiers stades de la séparation de phase (germination d'ilots d'atomes B) durant la

croissance des couches. Il a ainsi été mis en évidence l'existence d'un confinement des atomes B dans des zones vides du réseau interconnecté d'atomes A durant la croissance de chaque monocouche. Ce phénomène permet d'expliquer d'une part, la présence d'une densité limite (indépendant de la concentration en soluté), et d'autre part, les différentes morphologies observées.

En perspective à ce travail, il serait intéressant de mieux comprendre l'origine des propriétés magnétiques des échantillons Ge-Mn. Une étude complémentaire de l'évolution des propriétés magnétiques induite pendant le traitement thermique, aux différentes étapes de la décomposition des nanocolonnes (segmentations, enrichissement) pourrait notamment apporter des informations quant à la réponse magnétique des objets en présence.

Il serait également intéressant de pouvoir modéliser le traitement thermique de couches minces présentant des nanocolonnes par Monte Carlo cinétique. Ces modélisations permettraient de pouvoir étudier la décomposition des nanocolonnes, et notamment l'influence de la nanostructure initiale (taille des colonnes, épaisseur du film...) sur les étapes de la décomposition.

D'un point de vue instrumental, cette étude a poussé la tomographie atomique à ses limites actuelles, ce qui a permis de poser les bases d'une nouvelle réflexion quant à la prise en compte des artefacts inhérents à la technique. Cette réflexion ouvre une nouvelle voie de recherche pour la compréhension et la correction des biais introduits lors de l'utilisation de la sonde atomique tomographique.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ahlers 2006] S. Ahlers, D. Bougeard, N. Sircar, G. Abstreiter, A. Trampert, M. Opel, R. Gross, *Phys. Rev. B*, **74**, 2006, 214411.
- [Alvarado 1992] S.F. Alvarado, P. Renaud, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1992, 1387.
- [Amar 1994] J.G. Amar, F. Family, P.-M. Lam, *Phys. Rev. B*, **50**, 1994, 8781.
- [Amar 1996] J.G. Amar, F. Family, *Thin Solid Films*, **272**, 1996, 208.
- [Arras 2010] E. Arras, I. Slipukhina, M. Torrent, D. Caliste, T. Deutsch, P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2010, 231904.
- [Ayoub 2007] J.-P. Ayoub, L. Favre, I. Berbezier, A. Ronda, L. Morresi, N. Pinto, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 2007, 141920.
- [Baibich 1988] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1988, 2472.
- [Bauer 2002] M. Bauer, J. Taraci, J. Tolle, A.V.G. Chizmeshya, S. Zollner, D.J. Smith, J. Menendez, C. Hu, J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2002, 2992.
- [Biegger 2007] E. Biegger, L. Staheli, M. Fonin, U. Rudiger, Y.S. Dedkov, *J. Appl. Phys.*, **101**, 2007, 103912.
- [Bihler 2006] C. Bihler, C. Jaeger, T. Vallaitis, M. Gjukic, M.S. Brandt, E. Pippel, J. Woltersdorf, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 2006, 112506.
- [Blavette 2001] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, *Ultramicroscopy*, **89**, 2001, 145.
- [Blavette 2014] D. Blavette, F. Vurpillot, B. Deconihout, *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.*, 2014.
- [Bonanni 2008] A. Bonanni, A. Navarro-Quezada, T. Li, M. Wegscheider, Z. Matěj, V. Holý, R.T. Lechner, G. Bauer, M. Rovezzi, F. D'Acapito, M. Kiecana, M. Sawicki, T. Dietl, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 2008, 135502.
- [Bortz 1975] A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz, *J. Comput. Phys.*, **17**, 1975, 10.

- [Bougéard 2006] D. Bougéard, S. Ahlers, A. Trampert, N. Sircar, G. Abstreiter, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 2006, 237202.
- [Bougéard 2009] D. Bougéard, N. Sircar, S. Ahlers, V. Lang, G. Abstreiter, A. Trampert, J.M. LeBeau, S. Stemmer, D.W. Saxey, A. Cerezo, *Nano Lett.*, **9**, 2009, 3743.
- [Bratland 2003] K.A. Bratland, Y.L. Foo, J.A.N.T. Soares, T. Spila, P. Desjardins, J.E. Greene, *Phys. Rev. B*, **67**, 2003, 125322.
- [Chey 1996] S.J. Chey, J.E. Van Nostrand, D.G. Cahill, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1996, 3995.
- [Cho 2002] S. Cho, S. Choi, S.C. Hong, Y. Kim, J.B. Ketterson, B.-J. Kim, Y.C. Kim, J.-H. Jung, *Phys. Rev. B*, **66**, 2002, 033303.
- [Cho 2004] Y.M. Cho, S.S. Yu, Y.E. Ihm, D. Kim, H. Kim, J.S. Baek, C.S. Kim, B.T. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, **282**, 2004, 385.
- [Clarke 1991] S. Clarke, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky, *Surf. Sci.*, **255**, 1991, 91.
- [Continenza 2006] A. Continenza, G. Profeta, S. Picozzi, *Phys. Rev. B*, **73**, 2006, 035212.
- [Datta 1990] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1990, 665.
- [De Padova 2008] P. De Padova, J.-P. Ayoub, I. Berbezier, P. Perfetti, C. Quaresima, A.M. Testa, D. Fiorani, B. Olivieri, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, M.C. Richter, O. Heckmann, K. Hricovini, *Phys. Rev. B*, **77**, 2008, 045203.
- [Devillers 2007] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, J. Cibert, *Phys. Rev. B*, **76**, 2007, 205306.
- [Devillers 2008] T. Devillers, Etude des propriétés physiques des phases de Ge(1-x)Mn(x) ferromagnétiques pour l'électronique de spin, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [Dieterich 2008] W. Dieterich, M. Einax, P. Maass, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **161**, 2008, 151.
- [Dietl 2006] T. Dietl, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, **35**, 2006, 293.
- [Ehrlich 1966] G. Ehrlich, F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1966, 1039.

- [Einax 2007] M. Einax, S. Ziehm, W. Dieterich, P. Maass, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 2007, 016106.
- [Elsholz 2003] F. Elsholz, M. Meixner, E. Schöll, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, **202**, 2003, 249.
- [Family 1995] F. Family, J.G. Amar, *Mater. Sci. Eng. B*, **30**, 1995, 149.
- [Feng 2008] X. Feng, Y. Deng, H.W.J. Blöte, *Phys. Rev. E*, **78**, 2008, 031136.
- [Fert 1976] A. Fert, I.A. Campbell, *J. Phys. F Met. Phys.*, **6**, 1976, 849.
- [Fiederling 1999] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature*, **402**, 1999, 787.
- [Forsyth 1990] J.B. Forsyth, P.J. Brown, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 1990, 2713.
- [Frank 1949] F. Frank, J. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, **198**, 1949, 205.
- [Fukushima 2006] T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys. PART 2-Lett. EXPRESS Lett.*, **45**, 2006, 1416.
- [Furdyna 1988] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1988, r29.
- [Gault 2006] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 2006, 043705.
- [Gault 2012] B. Gault, M. Moody, J. Cairney, S. Ringer, *Atom Probe Microscopy*; Springer, 2012; Vol. 160.
- [Giannuzzi 1999] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, *Micron*, **30**, 1999, 197.
- [Gupta 2011] S. Gupta, R. Chen, B. Magyari-Kope, H. Lin, B. Yang, A. Nainani, Y. Nishi, J.S. Harris, K.C. Saraswat, *In Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*; **2011**; pp. 16.6.1–16.6.4.
- [Hammar 1999] P.R. Hammar, B.R. Bennett, M.J. Yang, M. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1999, 203.
- [He 2006] J.H. He, C.A. Carosella, G.K. Hubler, S.B. Qadri, J.A. Sprague, *Phys. Rev. B*, **73**, 2006, 235406.
- [Hellman 2002] O.C. Hellman, D.N. Seidman, *Mater. Sci. Eng. A*, **327**, 2002, 24.

- [Hobbs 2003] D. Hobbs, J. Hafner, D. Spišák, *Phys. Rev. B*, **68**, 2003, 014407.
- [Huang 2007] B. Huang, L. Zhao, D.J. Monsma, I. Appelbaum, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 2007, 052501.
- [Irisawa 1990] T. Irisawa, Y. Arima, T. Kuroda, *J. Cryst. Growth*, **99**, 1990, 491.
- [Jaeger 2006] C. Jaeger, C. Bihler, T. Vallaitis, S.T.B. Goennenwein, M. Opel, R. Gross, M.S. Brandt, *Phys. Rev. B*, **74**, 2006, 045330.
- [Jaffres 2002] H. Jaffres, A. Fert, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2002, 8111.
- [Jain 2010] A. Jain, M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, C. Porret, P. Bayle-Guillemaud, S. Gambarelli, V. Maurel, G. Desfonds, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 2010, 202502.
- [Jain 2011] A. Jain, M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, I.-S. Yu, C. Porret, P. Bayle-Guillemaud, V. Favre-Nicolin, S. Gambarelli, V. Maurel, G. Desfonds, J.F. Jacquot, S. Tardif, *J. Appl. Phys.*, **109**, 2011, 013911.
- [Jamet 2006] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, *Nat Mater*, **5**, 2006, 653.
- [Julliere 1975] M. Julliere, *Phys. Lett. A*, **54**, 1975, 225.
- [Krastanov 1938] L. Krastanov, I. Stranski, *Zs Krist Bd*, **99**, 1938, 444.
- [Kuroda 2007] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl, *Nat. Mater.*, **6**, 2007, 440.
- [Larson 1999] D.J. Larson, D.T. Foord, A.K. Petford-Long, H. Liew, M.G. Blamire, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *Ultramicroscopy*, **79**, 1999, 287.
- [Lawson 1994] A.C. Lawson, A.C. Larson, M.C. Aronson, S. Johnson, Z. Fisk, P.C. Canfield, J.D. Thompson, R.B.V. Dreele, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1994, 7049.
- [Levi 1997] A.C. Levi, M. Kotrla, *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 1997, 299.
- [Li 2007] A.P. Li, C. Zeng, K. van Benthem, M.F. Chisholm, J. Shen, S.V.S. Nageswara Rao, S.K. Dixit, L.C. Feldman, A.G. Petukhov, M. Foygel, H.H. Weitering, *Phys. Rev. B*, **75**, 2007, 201201.

- [Loo 2013] R. Loo, B. Vincent, F. Gencarelli, C. Merckling, A. Kumar, G. Eneman, L. Witters, W. Vandervorst, M. Caymax, M. Heyns, A. Thean, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, 2013, n35.
- [Lucas 2010] S. Lucas, P. Moskovkin, *Thin Solid Films*, **518**, 2010, 5355.
- [Maksym 1988] P.A. Maksym, *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 1988, 594.
- [Metropolis 1953] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, 1087.
- [Miller 2004] M. k. Miller, E. a. Kenik, *Microsc. Microanal.*, **10**, 2004, 336.
- [Miller 2007] M.K. Miller, K.F. Russell, *Ultramicroscopy*, **107**, 2007, 761.
- [Mixa 2009] M. Mixa, V. Holý, G. Springholz, G. Bauer, *Phys. Rev. B*, **80**, 2009, 045325.
- [Morresi 2006] L. Morresi, J.P. Ayoub, N. Pinto, M. Ficcadenti, R. Murri, A. Ronda, I. Berbezier, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9**, 2006, 836.
- [Mott 1936] N.F. Mott, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.*, **153**, 1936, 699.
- [Müller 2003] E.W. Müller, J.A. Panitz, S.B. McLane, *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 2003, 83.
- [Munekata 1989] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1989, 1849.
- [Myagkov 2012] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, L.E. Bykova, G.V. Bondarenko, G.N. Bondarenko, G.S. Patrin, D.A. Velikanov, *JETP Lett.*, **96**, 2012, 40.
- [Ogale 2010] S.B. Ogale, *Adv. Mater.*, **22**, 2010, 3125.
- [Ohno 1998] H. Ohno, *Science*, **281**, 1998, 951.
- [Ohno 1999] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature*, **402**, 1999, 790.
- [Olesinski 1984] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **5**, 1984, 265.
- [Otomo 2007] J. Otomo, R. Kurokawa, H. Takahashi, H. Nagamoto, *Vacuum*, **81**, 2007, 1003.

- [Park 2001] Y.D. Park, A. Wilson, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2001, 2739.
- [Park 2002] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, S.C. Erwin, C.S. Hellberg, J.M. Sullivan, J.E. Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B.T. Jonker, *Science*, **295**, 2002, 651.
- [Pashley 1964] D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs, T.J. Law, *Philos. Mag.*, **10**, 1964, 127.
- [Pashley 1965] D.W. Pashley, *Adv. Phys.*, **14**, 1965, 327.
- [Philippe 2009] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocar-Mirédin, G. Da Costa, D. Blavette, *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 1304.
- [Philippe 2011] T. Philippe, D. Blavette, *Philos. Mag.*, **91**, 2011, 4606.
- [Prestat 2013] E. Prestat, A. Barski, E. Bellet-Amalric, J.-F. Jacquot, R. Morel, D. Tainoff, A. Jain, C. Porret, P. Bayle-Guillemaud, M. Jamet, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 2013, 012403.
- [Prestat 2013(2)] E. Prestat, Quantitative TEM and STEM Study of Pt-Nanoparticles Coarsening and Ge(Mn)-based Ferromagnetic Nanostructures, Université de Grenoble, 2013.
- [Rashba 2000] E.I. Rashba, *Phys. Rev. B*, **62**, 2000, r16267.
- [Ratsch 2003] C. Ratsch, J.A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **21**, 2003, s96.
- [Sato 2005] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H. Dederichs, *Jpn J Appl Phys*, **44**, 2005, 1948.
- [Sau 2007] J.D. Sau, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **75**, 2007, 045208.
- [Schmelzer 2000] J.W.P. Schmelzer, J. Schmelzer, I.S. Gutzow, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2000, 3820.
- [Schwoebel 1966] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1966, 3682.
- [Shariq 2007] A. Shariq, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, R.B. Schwarz, *Ultramicroscopy*, **107**, 2007, 773.

- [Shimura 2011] Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, A. Sakai, S. Zaima, *Solid-State Electron.*, **60**, 2011, 84.
- [Shull 1953] C.G. Shull, M.K. Wilkinson, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 1953, 100.
- [Spiesser 2011] A. Spiesser, V.L. Thanh, S. Bertaina, L.A. Michez, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 2011, 121904.
- [Stroppa 2003] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **68**, 2003, 155203.
- [Sugahara 2005] S. Sugahara, K.L. Lee, S. Yada, M. Tanaka, *Jpn J Appl Phys*, **44**, 2005, 11426.
- [Tardif 2010] S. Tardif, V. Favre-Nicolin, F. Lançon, E. Arras, M. Jamet, A. Barski, C. Porret, P. Bayle-Guillemaud, P. Pochet, T. Devillers, M. Rovezzi, *Phys. Rev. B*, **82**, 2010, 104101.
- [Tay 2006] M. Tay, Y. Wu, G.C. Han, T.C. Chong, Y.K. Zheng, S.J. Wang, Y. Chen, X. Pan, *J. Appl. Phys.*, **100**, 2006, 063910.
- [Vaumousse 2003] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, *Ultramicroscopy*, **95**, 2003, 215.
- [Venables 1984] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 1984, 399.
- [Villain 1992] J. Villain, A. Pimpinelli, L. Tang, D. Wolf, *J. Phys. I*, **2**, 1992, 2107.
- [Volmer 1926] M. Volmer, A. Weber, *Z Phys Chem*, **119**, 1926, 227.
- [Vurpillot 2000] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2000, 3127.
- [Vurpillot 2001] F. Vurpillot, Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique, Université de Rouen, 2001.
- [Walton 1962] D. Walton, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962, 2182.
- [Wang 2008] Y. Wang, J. Zou, Z. Zhao, X. Han, X. Zhou, K.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 2008, 101913.
- [Wang 2010] Y. Wang, F. Xiu, Y. Wang, X. Kou, A.P. Jacob, K.L. Wang, J. Zou, *J. Alloys Compd.*, **508**, 2010, 273.
- [Wang 2011] Y. Wang, F. Xiu, Y. Wang, J. Zou, W. Beyermann, Y. Zhou, K. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 2011, 134.

- [Wang 2011(2)] Y. Wang, Z. Liao, H. Xu, F. Xiu, X. Kou, Y. Wang, K.L. Wang, J. Drennan, J. Zou, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 2011, 624.
- [Weng 2005] H. Weng, J. Dong, *Phys. Rev. B*, **71**, 2005, 035201.
- [Wolf 2001] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science*, **294**, 2001, 1488.
- [Xiu 2010] F. Xiu, Y. Wang, K. Wong, Y. Zhou, X. Kou, J. Zou, K.L. Wang, *Nanotechnology*, **21**, 2010, 255602.
- [Yamada 1986] N. Yamada, K. Maeda, Y. Usami, T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1986, 3721.
- [Yamada 1987] N. Yamada, S. Funahashi, F. Izumi, M. Ikegame, T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 1987, 4107.
- [Yamada 1990] N. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 1990, 273.
- [Yoon 2004] K.E. Yoon, R.D. Noebe, O.C. Hellman, D.N. Seidman, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 2004, 594.
- [Young 1966] W.M. Young, E.W. Elcock, *Proc. Phys. Soc.*, 89, 1966, 735.
- [Yu 2010] I.-S. Yu, M. Jamet, T. Devillers, A. Barski, P. Bayle-Guillemaud, C. Beigné, J. Rothman, V. Baltz, J. Cibert, *Phys. Rev. B*, **82**, 2010, 035308.
- [Zheng 2010] S. Zheng, W. Zhu, Y.F. Gao, G.M. Stocks, Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2010, 071913.
- [Ziff 1992] R.M. Ziff, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1992, 2670.