



HAL
open science

Épitaxie de films minces métalliques : (i) relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe, (ii) épitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb pour l'électronique de spin

Pascal Turban

► **To cite this version:**

Pascal Turban. Épitaxie de films minces métalliques : (i) relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe, (ii) épitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb pour l'électronique de spin. Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2001. Français. NNT : 2001NAN10119 . tel-01746588

HAL Id: tel-01746588

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746588>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



U.F.R. Sciences et Techniques de la matière et des procédés
 Ecole Doctorale EMA
 Département de formation doctorale de Physique et Chimie de
 la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Pascal TURBAN**

Epitaxie de films minces métalliques :

- (i) Relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe
- (ii) Epitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb
pour l'électronique de spin

Soutenance publique devant la commission d'examen le lundi 18 juin 2001

Membres du Jury :

Président :	M. PIECUCH	Université H. Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	J. MASSIES	CRHEA-CNRS, Sophia-Antipolis
	J.P. NOZIERES	LLN, Grenoble
Examineurs :	M. SAUVAGE	LURE, Orsay
	P. MULLER	Université de Marseille
	S. ANDRIEU	LPM, Nancy

Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR7556
 Faculté des Sciences, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy

Remerciements

L'ensemble de ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux, dont je tiens à remercier le directeur P. Mangin pour son accueil chaleureux.

S. Andrieu a encadré et suivi mon travail, depuis mon stage de DEA, avec toujours autant de disponibilité, d'enthousiasme et de bonne humeur tout au long de ces trois années. Il m'a fait bénéficier de sa grande expérience et de ses compétences scientifiques et techniques en matière de croissance épitaxiale, d'étude des propriétés structurales et magnétiques des films minces métalliques, et de rayonnement synchrotron. Je tiens à lui témoigner ici ma reconnaissance pour tout ce qu'il m'a apporté ainsi que ma sincère et vive sympathie.

Je remercie J. Massies et J.P. Nozières de m'avoir fait l'honneur d'étudier ce mémoire et d'avoir accepté de l'évaluer, malgré des emplois du temps que je sais très chargés. M. Sauvage a également eu la gentillesse de bien vouloir se pencher sur ce travail malgré ses nombreuses obligations, je lui en suis très reconnaissant.

P. Müller, L. Lapena et R. Kern nous ont permis, en nous faisant partager leurs connaissances, de mieux comprendre les subtilités de la relaxation élastique des contraintes épitaxiales en cours de croissance, qu'ils en soient ici remerciés. Je remercie particulièrement P. Müller pour sa grande clarté scientifique lors de nos réunions de travail très enrichissantes, pendant la mise au point du modèle élastique de la relaxation. Je lui suis également reconnaissant d'avoir accepté de prendre part au jury.

Je remercie M. Piecuch pour me faire l'honneur de participer au jury et pour m'avoir fait bénéficier d'un regard extérieur avisé sur le manuscrit pendant la phase de rédaction, contribuant ainsi à améliorer la clarté de certains passages.

Nombreux sont ceux qui ont également contribué de près ou de loin à l'ensemble de ce travail. Je remercie en premier lieu l'équipe de microscopie champ proche du laboratoire, F. Dulot, J. Eugène et B. Kierren, pour les moments d'excitation scientifique vécus en salle blanche, lorsqu'apparaissent soudainement les rangées atomiques sur l'écran. Bien souvent, cette vision des surfaces dans l'espace direct a contribué à la progression rapide de notre étude. Je n'oublie pas ici l'ensemble des personnes au LURE qui nous ont aidés, avec le dévouement et la compétence que l'on sait, à mener à bien les expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Merci particulièrement à A. Traverse pour l'EXAFS et à C. Teodorescu, E. Foy et G. Krill pour le dichroïsme magnétique circulaire. Les superbes images de microscopie électronique à haute résolution réalisées par E. Snoeck sur les films de NiMnSb nous ont toujours orientés dans la bonne direction. Merci Etienne pour ton efficacité. Enfin, merci à S. Mangin pour son aide précieuse en matière de magnétométrie.

Sans la compétence technique d'un grand nombre de personnes au laboratoire, ce travail n'aurait pas pu être réalisé dans de si bonnes conditions. Je remercie donc chaleureusement M. Alnot, F. Mouginet, et J.G. Mussot, ainsi que les hommes du froid J. Latriche et L. Moreau. C. Senet m'a toujours sorti des pires ornières informatiques, avec la gentillesse et l'efficacité qu'on lui connaît. Merci pour tout Christian.

Enfin, je tiens ici à saluer tous les membres du laboratoire (je ne peux tous les nommer), du premier au sixième étage, pour leur bonne humeur quotidienne et la sympathie qu'ils ont bien voulu m'accorder tout au long de ces trois années.

Table des Matières :

<u>Introduction générale</u>	p.1
<u>Première partie : Relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe des métaux</u>	p.5
<u>I Introduction</u>	p.5
<u>II Techniques expérimentales</u>	p.8
<u>II-1 L'épitaxie par jets moléculaires</u>	p.8
a- Descriptif	
b- Préparation des échantillons	
<u>II-2 La diffraction d'électrons rapides ou RHEED</u>	p.10
a- Principe du RHEED	
b- Grandeurs caractéristiques	
c- Oscillations d'intensité RHEED	
d- Oscillations de largeur à mi-hauteur	
e- Mesure du paramètre de surface en RHEED	
<u>II-3 La microscopie champ proche</u>	p.16
a- Principe de fonctionnement du microscope	
b- Dispositif expérimental	
<u>III Oscillations de paramètre dans les systèmes métalliques</u>	p.18
<u>III-1 Etudes préliminaires, sélection des systèmes étudiés</u>	p.18
<u>III-2 Etude de la relaxation élastique : cas de l'hétéroépitaxie</u>	p.20
a- Mise en évidence et orientation de la relaxation	
b- Isotropie, anisotropie de la relaxation	
c- Commentaires sur la reproductibilité des expériences	
d- Discussions	
<u>III-3 Etude de la relaxation élastique : cas de l'homoépitaxie</u>	p.29
a- Systèmes sans reconstruction de surface	
b- Systèmes avec reconstruction de surface	
c- Isotropie, anisotropie de la relaxation	
d- Etude en température	
e- Conclusions	

<u>IV Etude d'un système modèle : homoépitaxie du vanadium</u>	p.37
<u>IV-1 Etude des reconstructions de surface du V(001)</u>	p.37
<u>IV-1-1 Introduction</u>	p.37
<u>IV-1-2 Observations expérimentales</u>	p.38
a- Etude par RHEED et spectroscopie Auger	
b- Etude dans l'espace direct	
<u>IV-1-3 Discussion des reconstructions de surface du V(001)</u>	p.44
a- Explication des diagrammes RHEED observés	
b- Origine de la reconstruction	
<u>IV-2 Reconstructions et relaxation élastique</u>	p.49
<u>IV-2-1 Oxygène, reconstructions et amplitude de la relaxation</u>	p.49
<u>IV-2-2 Reconstructions et anisotropie de la relaxation</u>	p.52
<u>IV-3 Conclusions</u>	p.56
<u>V Modélisation de la relaxation élastique</u>	p.57
<u>V-1 Le Modèle</u>	p.57
<u>V-1-1 Désaccord paramétrique effectif</u>	p.58
<u>V-1-2 Déformations à l'équilibre du système épitaxié</u>	p.61
a- Etude des déplacements atomiques et des déformations moyennes	
b- Discussion	
<u>V-1-3 Calcul de l'intensité diffractée</u>	p.66
a- Calcul de l'intensité diffractée par un réseau faiblement déformé	
b- Diffraction par l'ensemble du système	
c- Discussion	
d- Oscillations de largeur à mi-hauteur	
<u>V-1-4 Conclusions</u>	p.74
<u>V-2 Comparaison avec les données expérimentales</u>	p.75
<u>V-2-1 Largeur à mi-hauteur et densité de nucléation</u>	p.75
<u>V-2-2 Amplitude de la relaxation et densité de nucléation</u>	p.77
<u>V-2-3 Amplitude de la relaxation et désaccord paramétrique effectif</u>	p.79
<u>V-3 Conclusions</u>	p.79
<u>VI Conclusion générale de la première partie</u>	p.80
<u>Références bibliographiques de la première partie</u>	p.85

Seconde partie : Epitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb pour l'électronique de spin

p.91

I Introduction

p.91

I-1 Vannes de spin et jonctions tunnel magnétiques

p.91

a- Effet vanne de spin

b- Jonctions tunnel magnétiques

I-2 Alliages d'Heusler et demi-Heusler

p.95

I-3 L'alliage demi-Heusler NiMnSb

p.97

I-4 L'alliage NiMnSb en couches minces

p.99

I-5 Problématique

p.100

II Techniques expérimentales

p.101

II-1 Contrôle des flux en MBE

p.101

II-2 EXAFS et XMCD

p.102

a- EXAFS

b- XMCD

III Films minces épitaxiés de NiMnSb : Croissance, structure, magnétisme

p.110

III-1 Croissance de films minces de NiMnSb

p.110

III-1-1 Etudes préliminaires

p.110

a- Contrôle des flux

b- Couche tampon

c- Rôle du flux d'antimoine

d- Estimation de l'écart à la stoechiométrie

III-1-2 Etude de la croissance

p.115

a- Epitaxie et premiers stades de la croissance

b- Evolution en cours de croissance

c- Etude de la surface de NiMnSb

d- Conclusions

III-2 Structure des films minces de NiMnSb

p.126

III-2-1 Ordre à longue distance : HRTEM

p.126

III-2-2 Ordre à courte distance : EXAFS

p.130

a- Isotropie

b- Traitement en diffusion simple

c- Traitement en diffusion multiple

<u>III-3 Propriétés magnétiques</u>	p.135
<u>III-3-1 Propriétés magnétiques macroscopiques</u>	p.135
a- Magnétométrie	
b- Excitations magnétiques	
<u>III-3-2 Propriétés magnétiques microscopiques</u>	p.139
a- Couches nues de NiMnSb	
b- Couches de NiMnSb recouvertes de vanadium	
<u>III-4 Conclusions</u>	p.146
<u>IV Réalisation d'hétérostructures NiMnSb/isolant/NiMnSb</u>	p.146
<u>IV-1 Choix de la barrière isolante</u>	p.146
<u>IV-2 Croissance de MgO/NiMnSb</u>	p.148
<u>IV-3 Propriétés de l'interface MgO/NiMnSb</u>	p.152
a- Propriétés structurales	
b- Propriétés magnétiques	
<u>IV-4 Tricouches épitaxiées NiMnSb/MgO/NiMnSb</u>	p.155
<u>III-4-1 Croissance de la seconde électrode</u>	p.155
<u>III-4-2 Structure des tricouches NiMnSb/MgO/NiMnSb</u>	p.156
a- Réalisation de la 2 ^{ème} électrode à haute température	
b- Réalisation de la 2 ^{ème} électrode à température réduite	
<u>III-4-3 Propriétés magnétiques des tricouches NiMnSb/MgO/NiMnSb</u>	p.160
<u>IV-4 Conclusions</u>	p.161
<u>V Conclusion générale de la seconde partie</u>	p.161
<u>Références bibliographiques de la seconde partie</u>	p.165

Introduction générale :

Croissance épitaxiale des métaux.

*Metail : subst. masc. Les poètes disent quelquefois "métel" quand ils sont
contraints par la rime .*

Dictionnaire de Furetière (1690), article metail

L'épitaxie est une relation d'ordre cristallin entre un matériau support et un matériau déposé sur ce support, qui permet de réaliser des systèmes cristallographiquement instables dans les conditions normales de température et de pression. L'épitaxie par jets moléculaires, ou MBE en anglais, est une technique de dépôt sous ultra-vide particulièrement pointue, permettant de contrôler la croissance épitaxiale de films d'épaisseur nanométrique. Initialement développée pour la croissance des semi-conducteurs, l'épitaxie par jets moléculaires est également depuis une vingtaine d'années employée pour la croissance des métaux.

L'épitaxie des métaux offre d'abord aux physiciens du solide la possibilité d'étudier expérimentalement les liens existant entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques des matériaux. Ainsi, dans les quinze dernières années, une forte activité de recherche a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation magnétique de phases cristallines métastables de métaux de transition. Parallèlement, l'accent a donc rapidement été porté sur la maîtrise de la croissance épitaxiale de ces systèmes métalliques, et la compréhension de plus en plus pointue de ses mécanismes fondamentaux. L'étude de la croissance épitaxiale des métaux est alors devenue une véritable branche de recherche à part entière.

L'étude des propriétés de transport électronique dans les matériaux magnétiques, puis plus récemment dans des hétérostructures plus élaborées a ouvert la voie particulièrement florissante de l'électronique de spin. Ici, les films minces de matériaux métalliques souvent complexes sont employés avec des couches d'oxydes et de semi-conducteurs dans des dispositifs hybrides élaborés. Une fois encore, la maîtrise de la croissance épitaxiale de ces dispositifs paraît à moyen terme indispensable pour pouvoir travailler sur des systèmes modèles et mieux comprendre les mécanismes du transport électronique dépendant du spin.

Ce travail de thèse concernant l'épitaxie des métaux est représentatif de ce contexte scientifique actuel de la croissance épitaxiale de systèmes métalliques. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la relaxation élastique des contraintes épitaxiales pendant la croissance pseudomorphe des métaux. Ce phénomène intervenant à l'échelle atomique est, nous le verrons, directement connecté aux mécanismes fondamentaux de la croissance cristalline. La seconde partie s'inscrit dans le cadre de l'électronique de spin et porte sur la réalisation et la caractérisation de couches minces épitaxiées de NiMnSb par MBE. Ce matériau demi-métallique présente une polarisation en spin totale des électrons de conduction à basse température, et est donc un candidat idéal pour la réalisation de dispositifs magnétorésistifs. Dans cette optique, nous avons préparé puis étudié des hétérostructures épitaxiées à base de NiMnSb pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques.

Première Partie :

Relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe des métaux.

*La vertu élastique d'un arc bandé vient de la compression de l'air dans ses
pores, qui s'efforce d'en sortir.*

Dictionnaire de Furetière (1690), article élastique

I Introduction :

Lors des trente dernières années, des progrès considérables ont été réalisés dans la croissance de films minces de matériaux métalliques, d'oxydes et de semi-conducteurs. Ces systèmes à dimensionnalité réduite ont en effet suscité un intérêt croissant, tant sur le plan de la physique fondamentale que pour les multiples applications potentielles. Ces films minces sont souvent réalisés à l'état polycristallin, mais il est parfois nécessaire d'obtenir des films monocristallins, comme en microélectronique, par exemple. D'un point de vue fondamental, ces films épitaxiés sont des systèmes modèles pour l'étude des phénomènes physiques et chimiques liés à la présence de la surface, des interfaces, ou à l'épaisseur réduite de ces films. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy en anglais) est une technique remarquablement puissante pour réaliser de tels systèmes modèles, puisqu'elle permet la réalisation de films hétéroépitaxiés pour des températures de substrats proches de la température ambiante, éliminant ainsi a priori les problèmes d'interdiffusion. En conséquence, les mécanismes de la croissance épitaxiale ont été largement étudiés sur des films réalisés par MBE.

Deux régimes peuvent être distingués lors de la croissance épitaxiale d'un matériau A sur un substrat B. Lors d'une première étape au début de la croissance, le matériau A adopte le paramètre dans le plan de croissance du substrat B. Ce régime, appelé régime pseudomorphe, se caractérise par une accumulation d'énergie élastique dans le film lorsque l'épaisseur augmente. Lorsque cette énergie élastique accumulée devient supérieure à l'énergie nécessaire pour créer des dislocations (et que la cinétique le permet), le matériau A relaxe dans sa structure naturelle. Cette relaxation plastique marque dans la croissance le début du régime dit relaxé. Ces deux régimes successifs sont observés pour différents modes de croissance (couche par couche ou tridimensionnel) et peuvent également être observés pour la croissance polycristalline, à l'intérieur d'un grain monocristallin. Durant les deux dernières décennies, de nombreuses études ont porté sur les phénomènes intervenant lors de la relaxation plastique [1,2]. Le régime pseudomorphe fut étudié plus tardivement, dans l'intérêt de synthétiser dans ce domaine d'épaisseur des matériaux dans des phases cristallines exotiques (Co et Fe cfc, Mn et Ni cc par exemple).

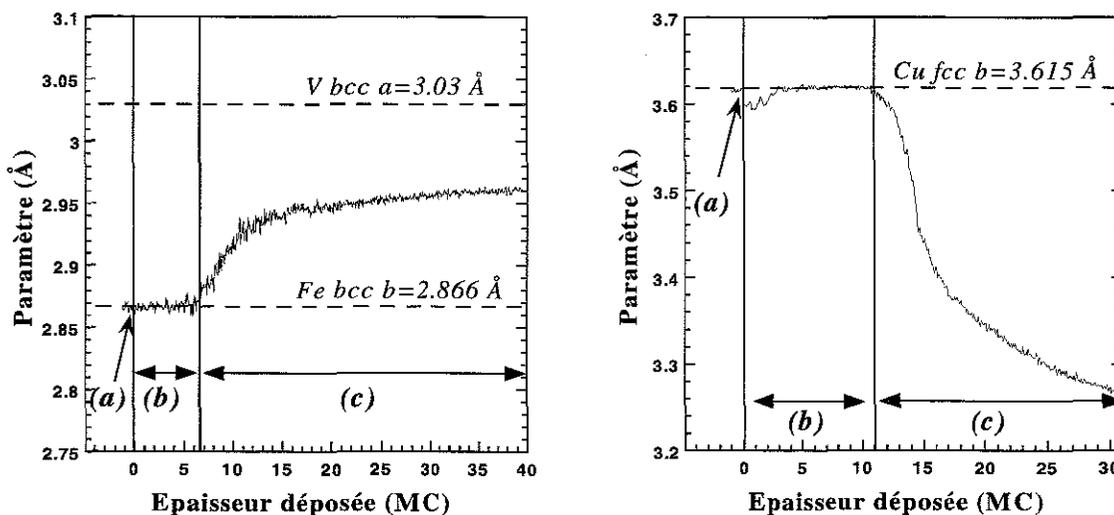


Figure 1.1 : Croissance de V/Fe(001) (à droite) et Fe/Cu(001) (à gauche) :
a) début du dépôt, (b) régime pseudomorphe et (c) régime relaxé.

Avant d'atteindre l'épaisseur critique, le paramètre dans le plan de croissance demeure constant au cours du dépôt, l'épitaxie étant cohérente. En revanche, la relaxation plastique se manifeste par une variation relativement soudaine du paramètre de surface. Ainsi, sur la figure 1.1, on peut observer les deux régimes distincts de la croissance épitaxiale de V/Fe(001) et Fe/Cu(001). On distingue clairement le régime pseudomorphe, l'épaisseur critique de relaxation (7 monocouches pour V/Fe, 11 monocouches pour Fe/Cu) , suivie du régime relaxé. On peut noter que pour ces exemples, le film n'est pas encore totalement relaxé pour des épaisseurs déposées supérieures à 30 plans atomiques.

Si pendant le régime pseudomorphe en hétéroépitaxie la création de dislocations n'est pas énergétiquement favorable, un autre mécanisme permet une relaxation des contraintes épitaxiales. Cette seconde forme de relaxation se manifeste localement à la surface, en bordure d'îlots. Les atomes en lisière des îlots contraints possèdent en effet un nombre limité de voisins et peuvent donc élastiquement et partiellement relaxer, conduisant à une déformation de l'îlot. Cette relaxation élastique peut être mise en évidence dans le cas d'une croissance couche par couche. En effet, pendant une croissance bidimensionnelle pseudomorphe, le film croît par nucléation et croissance d'îlots monoatomiques contraints. En cours de croissance, la densité de bords d'îlots présente donc dans ce cas une évolution périodique, avec pour période le temps nécessaire à la complétion d'un plan atomique. La relaxation élastique suit alors également un comportement périodique. Elle est maximale lorsque la densité de bords d'îlot est maximale, c'est-à-dire autour d'un taux de recouvrement demi-entier. En revanche, la relaxation est nulle pour des recouvrements entiers, le film redevenant totalement contraint par le substrat (figure 1.2).

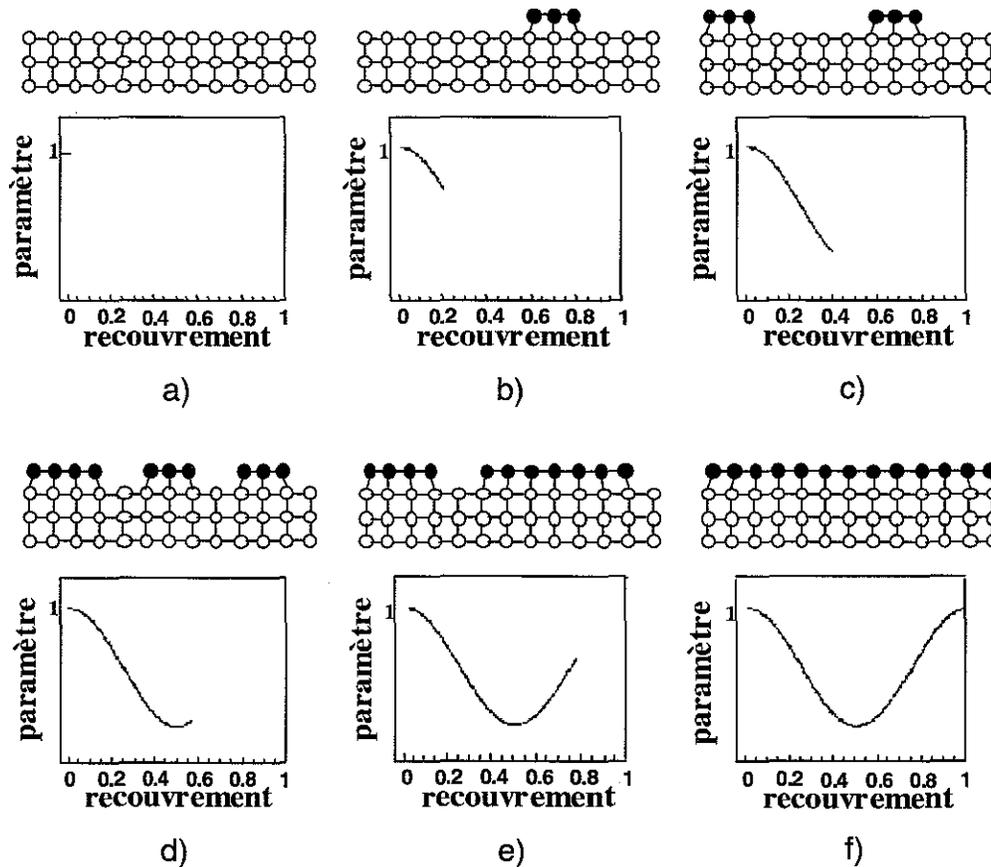


Figure 1.2 : Relaxation élastique et évolution du paramètre de surface.

Ce phénomène oscillatoire disparaît lorsque l'on atteint la relaxation plastique ou lorsque la croissance n'est plus bidimensionnelle. La première mise en évidence de ces oscillations du paramètre dans le plan de croissance est due à Massies et Grandjean [3] dans le cas de composés III/V fortement contraints. En mesurant par diffraction d'électrons rapides l'évolution du paramètre de surface lors de la croissance fortement désaccordée de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sur $\text{GaAs}(001)$, ils ont pour la première fois observé des oscillations caractéristiques dans le régime pseudomorphe (figure 1.3). Des observations similaires ont également été rapportées pour la croissance homoépitaxiale d'un composé II/VI, $\text{CdTe}(001)$ par Hartmann *et al.* [4].

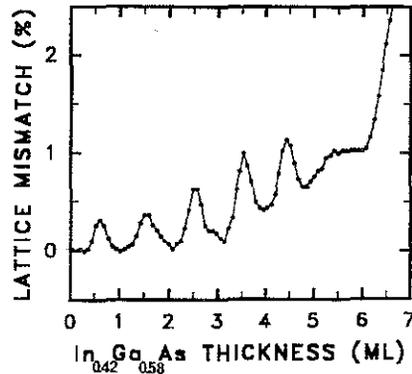


Figure 1.3 : Oscillation du paramètre dans le plan de croissance de $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ (d'après [3])

Ce phénomène n'existe pas exclusivement dans la croissance des semi-conducteurs puisque parallèlement, des oscillations de paramètre dans le plan de croissance ont également été observées pour quelques systèmes métalliques hétéroépitaxiés, comme $\text{Co}/\text{Cu}(001)$ [5], $\text{FeNi}/\text{Cu}(001)$ [6] ou $\text{Fe}/\text{V}(001)$ [7], et pour un système homoépitaxié, $\text{Cu}/\text{Cu}(001)$. Notons que dans ce dernier cas les effets de relaxation observés sont extrêmement faibles, à la limite de détection de la technique de mesure.

Sur le plan théorique, la première explication qualitative du phénomène basée sur la relaxation élastique en bord d'îlots a été avancée par Massies et Grandjean [3], puis reprise par les différents auteurs. Par la suite, Kern et Müller [8] ont proposé une approche quantitative de la relaxation, basée sur la théorie élastique. Leur calcul consiste à déterminer les états de contrainte et de déformation à la fois dans les îlots et le substrat au cours de la croissance. Les effets de taille, liés au "surface stress", sont au préalable pris en compte pour calculer le paramètre naturel des îlots, définissant ainsi un désaccord paramétrique effectif entre les îlots nanométriques et le substrat. Si cette correction s'avère être relativement faible pour des systèmes hétéroépitaxiés, ces effets de taille sont fondamentaux pour justifier l'existence de relaxation en homoépitaxie, où le désaccord paramétrique est nul. Ainsi, Kern et Müller ont pu justifier théoriquement l'existence du phénomène, tant en hétéroépitaxie qu'en homoépitaxie.

Le phénomène de relaxation élastique semble être particulièrement intéressant sur le plan fondamental puisque directement lié aux mécanismes de la croissance épitaxiale. Si les quelques exemples d'oscillations du paramètre dans le plan reportés dans la littérature ont permis de confirmer l'origine du phénomène, la nature diverse de ces systèmes (semi-conducteurs II/VI ou III/V, métaux, systèmes homo- ou hétéroépitaxiés) ne permet pas d'effectuer une comparaison directe entre observations afin de déterminer quels sont les paramètres physiques fondamentaux influant sur la relaxation. Afin de pouvoir analyser systématiquement l'influence de ces différents paramètres de la croissance cristalline sur les

oscillations du paramètre dans le plan, nous avons choisi d'étudier le plus grand nombre de systèmes métalliques potentiellement réalisables au laboratoire, tant en hétéroépitaxie qu'en homoépitaxie. L'accumulation de données expérimentales cohérentes entre elles permettra de déterminer quels sont les paramètres physiques pertinents à considérer, et quelles sont les informations sur la croissance que l'on peut espérer déduire de l'observation des oscillations du paramètre dans le plan.

Cette première partie comportera quatre sections. La première est consacrée à la mise en évidence et à l'observation des oscillations du paramètre dans le plan de croissance pour un grand nombre de systèmes métalliques. Nous nous attacherons ensuite à l'étude détaillée d'un système modèle particulièrement riche en informations sur le phénomène, à savoir la croissance homoépitaxiale du vanadium selon la face (001). Ensuite, la troisième partie sera consacrée à la modélisation des oscillations du paramètre et à la confrontation de notre modèle à l'expérience pour en tester la validité.

II Techniques expérimentales :

Avant d'exposer les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail, nous allons décrire les principales techniques expérimentales que nous avons utilisées. Dans un premier temps, nous nous attarderons sur la préparation des échantillons. Puis, notre étude reposant principalement sur la technique de diffraction d'électrons rapides, nous détaillerons cette technique expérimentale particulièrement puissante. Enfin, nous évoquerons plus succinctement le principe de la microscopie par effet tunnel, technique complémentaire donnant des informations dans l'espace direct.

II-1 L'épitaxie par jets moléculaires :

a- Descriptif :

Nous nous bornerons ici à la description succincte des principaux éléments du bâti d'épitaxie. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter aux mémoires de thèse de H. Fischer ou P. Frécharde [9,10].

Les échantillons sont préparés par épitaxie par jets moléculaires dans un bâti MBE RIBER. Celui-ci comporte 4 chambres distinctes. La première, la chambre d'introduction, est équipée d'une porte à ouverture rapide et n'a d'autres fonctions que de servir à l'entrée et la sortie des échantillons. La chambre d'analyse est équipée de deux techniques d'analyse chimique des surfaces, la spectroscopie Auger et la photoémission. On utilise le même détecteur d'électrons et le même analyseur en énergie pour les deux techniques. La tête X comporte deux anodes, une en magnésium, une en aluminium. La chambre d'analyse comporte en outre un canon à ions utilisable pour faire de la profilométrie Auger ou du bombardement ionique en défocalisant le faisceau d'ions. La vanne de fuite permettant d'alimenter en gaz le canon à ions peut également servir à l'introduction d'oxygène dans la chambre. La chambre de métallisation est équipée de 5

cellules de Knudsen, dont une cellule "load-lock" permettant de changer de matériau rapidement sans casser le vide dans l'enceinte. On évapore ainsi des métaux comme le fer, le nickel, le manganèse, le cuivre. Pour les métaux les plus réfractaires (niobium, vanadium, cobalt), on procède à l'évaporation par bombardement électronique dans l'un des deux canons. Les dépôts sont étudiés en temps réels par diffraction d'électrons rapides ou RHEED, technique que nous détaillerons par la suite. Un quartz amovible peut être placé en position échantillon pour calibrer les flux d'évaporation. La dernière chambre est destinée à accueillir le microscope à effet tunnel et sera évoquée par la suite.

Les différentes chambres sont équipées de pompes ioniques de tailles variables suivant le volume à pomper et de sublimateurs de titane. Le vide limite dans la chambre de métallisation est en dessous de 10^{-11} hPa lorsque les panneaux cryogéniques sont remplis d'azote liquide.

b- Préparation des échantillons :

Nous travaillons majoritairement suivant la direction de croissance (001) de phases cubiques de métaux de transition. Pour cela, il est possible d'utiliser des monocristaux, mais ceux-ci présentent les gros désavantages d'être souvent très onéreux et difficile à préparer sous vide, la surface présentant fréquemment une contamination résiduelle par ségrégation d'impuretés depuis le volume lors des recuits. Il est possible d'éviter simultanément ces deux problèmes en utilisant des substrats monocristallins d'oxydes. On épitaxie alors le métal désiré sur le substrat en prenant garde à déposer des épaisseurs suffisamment grandes pour obtenir des couches continues. Nous avons adopté cette deuxième méthode, et notre choix s'est porté sur des substrats de MgO(001), permettant de réaliser simplement des couches tampons d'un grand nombre de métaux de transition orientées suivant la face (001).

Avant l'entrée sous vide des substrats, ceux-ci sont dégraissés par trois bains successifs de trichloréthylène, d'acétone puis d'alcool dans une cuve à ultra-sons. Sous vide, on procède au dégazage des substrats à haute température dans la chambre d'analyse. En procédant de la sorte on diminue fortement la concentration de carbone à la surface du MgO (figure 1.4).

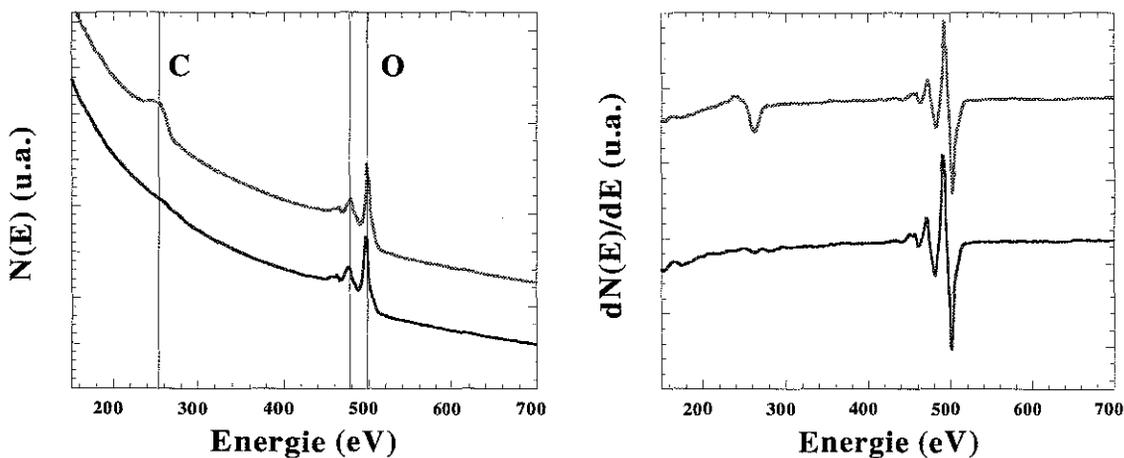


Figure 1.4 : Spectres Auger d'un substrat de MgO(001) avant (en haut) et après (en bas) dégazage, en mode comptage (à gauche) et mode dérivée (à droite).

On procède ensuite à la croissance d'une couche tampon épaisse que l'on recuit jusqu'à obtenir un bon état de surface caractérisé par un diagramme de diffraction RHEED présentant des raies fines et courtes, un fond diffus faible et des lignes de Kikuchi. Ainsi, les couches tampons de Fe(001), V(001), Nb(001), Ni(001) et Cu(001) sont recuites respectivement à 820K, 1120K, 1220K et 870K. L'épaisseur de ces couches varie entre 500 et 2000Å, suivant le mouillage entre le matériau et le substrat. La propreté chimique des diverses surfaces tampons est analysée par spectroscopie Auger ou photoémission. Si il est possible d'obtenir des couches tampons de cuivre et nickel exemptes de contamination, les surfaces de vanadium et niobium présentent fréquemment des traces d'oxygène, et celles de fer des traces de carbone. Ces contaminations peuvent conduire à l'apparition de reconstructions de surface (C(2*2) pour la surface Fe(001), (5*1) pour V(001) et (3*1) pour Nb(001), par exemple).

II-2 La diffraction d'électrons rapides ou RHEED :

La diffraction par réflexion d'électrons rapides (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction en anglais) permet d'obtenir des informations variées, aussi bien sur les paramètres et la symétrie du réseau cristallin, que sur la relation d'épitaxie entre dépôt et substrat. L'analyse en cours de dépôt de l'évolution du diagramme de diffraction permet en outre de déterminer le mode de croissance et l'évolution du paramètre cristallin de surface. Rappelons ici brièvement les principaux aspects du RHEED.

a- Principe du RHEED :

Le principe du RHEED est remarquablement simple : un faisceau d'électrons monocinétiques est envoyé sur le substrat en incidence très rasante (typiquement avec un angle d'incidence de 0 à 2°). Le faisceau diffracté forme simplement le diagramme de diffraction sur un écran fluorescent (figure 1.5).

La source et le détecteur d'électrons pouvant être placés à plusieurs dizaines de centimètres de l'échantillon, ceux-ci ne risquent pas d'être détériorés lors de l'évaporation. Ainsi, il est possible en RHEED d'effectuer des mesures dynamiques en cours de dépôt, contrairement au LEED (Low Energy Electron Diffraction).

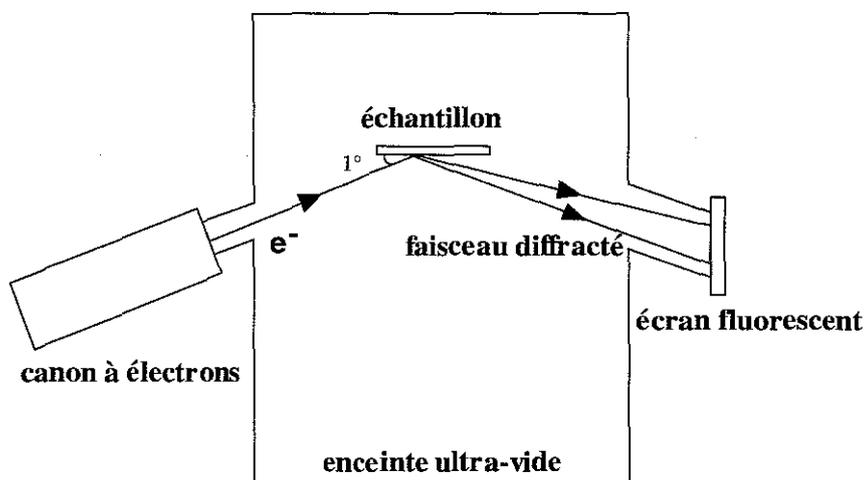


Figure 1.5 : Géométrie standard d'un montage RHEED.

Déterminons l'allure du diagramme de diffraction observé sur l'écran fluorescent dans le cas d'une surface plane monocristalline. Il y a diffusion élastique du faisceau d'électrons incident de vecteur d'onde \mathbf{k} lorsque le vecteur d'onde diffracté \mathbf{k}' vérifie les conditions,

$$\|\mathbf{k}\| = \|\mathbf{k}'\| \text{ et } \mathbf{k}-\mathbf{k}'=\mathbf{G}$$

où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque. Il est donc nécessaire de déterminer le réseau réciproque de notre cristal. Pour une énergie des électrons incidents de 30 keV (comme c'est le cas sur notre appareillage), le libre parcours moyen des électrons dans la matière est inférieur à 100 Å. Ainsi, pour un angle d'incidence de 1° typique des conditions habituelles d'expérience, la profondeur de pénétration de ces électrons sous la surface de l'échantillon est de l'ordre de 2 Å. Le RHEED est donc particulièrement sensible à la surface de l'échantillon. On a donc un mécanisme de diffraction sur un réseau cristallin bidimensionnel. Dans ce cas de figure, en utilisant la théorie cinématique, le réseau réciproque (\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^*) d'un réseau de vecteurs de base (\mathbf{a} , \mathbf{b}) s'obtient facilement à partir des relations :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 2\pi \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0 .$$

Dans le cas simple d'un réseau cristallin carré de paramètre a , le réseau réciproque est donc constitué d'un ensemble de droites normales à la surface de l'échantillon, et passant par les nœuds d'un réseau carré de paramètre $2\pi/a$. Comme pour la diffraction des rayons X, on obtient les vecteurs de diffraction grâce à la construction d'Ewald, c'est-à-dire en cherchant l'intersection du réseau réciproque avec la sphère de rayon k . Dans le cas idéal, on attend donc un diagramme de points. En pratique, le faisceau d'électrons incidents n'est pas strictement monocinétique, ni parfaitement focalisé. La sphère d'Ewald possède donc une certaine épaisseur Δk . En outre, la surface n'est pas parfaitement plane puisqu'elle est constituée de terrasses monoatomiques. Le réseau de droites constituant le réseau réciproque est donc plutôt un réseau de bâtonnets avec une certaine épaisseur et une hauteur finie. L'intersection de ces bâtonnets avec la sphère d'Ewald épaisse donne donc un diagramme de raies sur l'écran fluorescent comme le montre la figure 1.6.

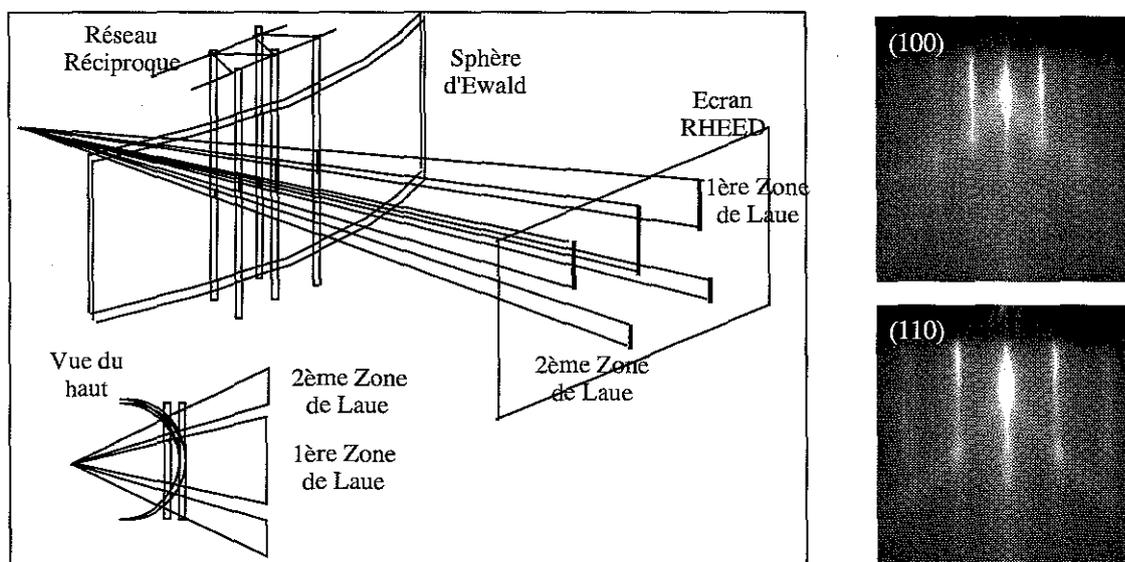


Figure 1.6 : construction d'Ewald et exemples de clichés RHEED : azimuts (100) et (110) d'une surface de Ni(001).

En faisant tourner l'échantillon autour de la normale à sa surface, on retrouve des conditions de diffraction dès lors que le faisceau d'électrons incidents est colinéaire à une famille de rangées atomiques. L'écart entre les raies de diffraction sur le diagramme RHEED est alors inversement proportionnel à la distance interatomique dans la famille de rangée. L'analyse des clichés RHEED correspondant à ces différents azimuts cristallographiques permet de reconstruire le réseau direct de la surface de l'échantillon comme schématisé sur la figure 1.7.

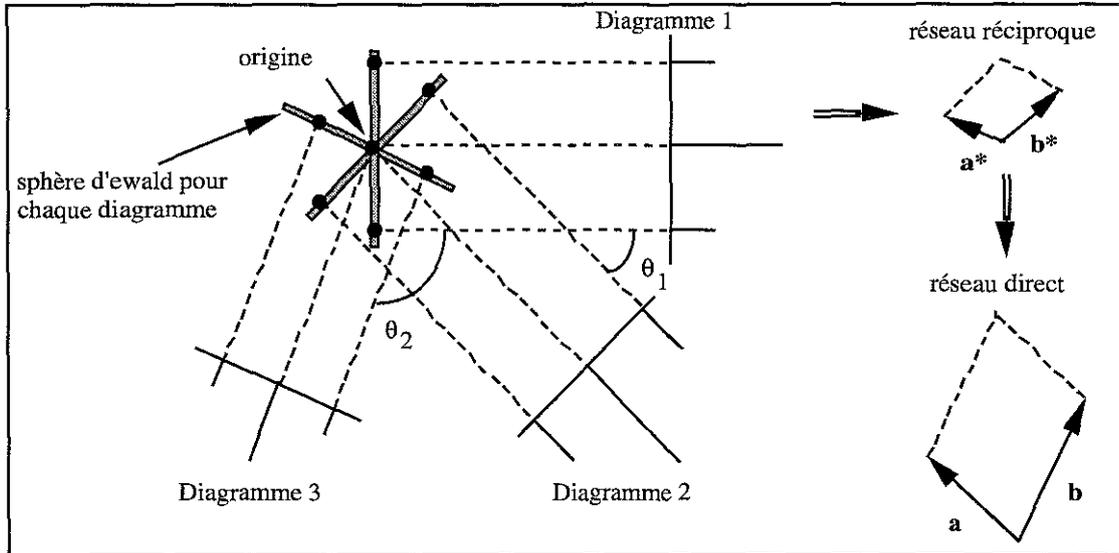


Figure 1.7 : Reconstruction du réseau direct à partir de l'analyse des clichés RHEED.

b- Grandeurs caractéristiques :

Les canons RHEED standards permettent d'accélérer les électrons sous une tension susceptible de varier entre 10 et 40 kV. La longueur d'onde correspondante est alors donné par un calcul classique (les corrections relativistes sont inférieures à 2% à 40 kV) par :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

soit une longueur d'onde variant entre 0.12 et 0.06 Å pour V entre 10 et 40kV.

La longueur de cohérence des électrons est limitée par la dispersion en longueur d'onde du faisceau incident qui n'est pas parfaitement monocinétique, mais aussi et ce de façon prépondérante par la dispersion angulaire du faisceau. Ces restrictions conduisent sur notre appareillage à une longueur de cohérence que nous estimons proche de 100 Å. Néanmoins, compte tenu de l'incidence très rasante du faisceau incident, celui-ci balaie toute la longueur de l'échantillon (typiquement 1 cm). En conséquence, il faut constamment garder à l'esprit que les informations obtenues sur la morphologie de la surface à partir des clichés RHEED ne sont valables que sur une échelle égale à la longueur de cohérence des électrons, et sont moyennées sur la surface totale de l'échantillon.

c- Oscillations d'intensité RHEED :

Lorsque l'on examine pendant la croissance l'évolution de l'intensité des raies de diffraction RHEED, on peut observer, dans le cas d'une croissance plan atomique par plan atomique (croissance bidimensionnelle), des oscillations caractéristiques. Harris *et al.* ont mis en évidence ce phénomène pour la première fois en 1981 au cours de la croissance de GaAs [11,12]. La période d'oscillation observée correspondant au temps nécessaire à la complétion d'une couche atomique, le phénomène a pu être interprété en première approche comme un effet d'interférences entre les ondes électroniques diffusées par les différents niveaux de la surface [13] (figure 1.8).

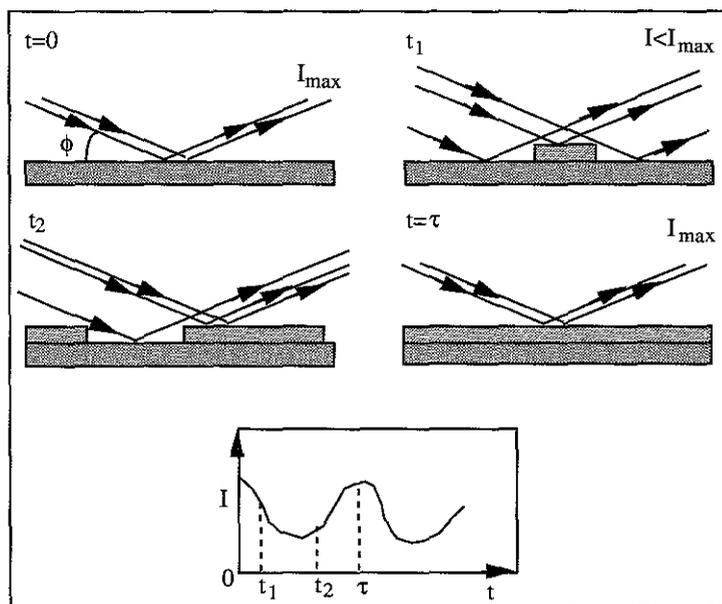


figure 1.8 : Croissance 2D et oscillations d'intensité RHEED.

Si l'on choisit une géométrie telle que les ondes diffusées par la surface des flots interfèrent de façon destructive avec les ondes diffusées par la couche sous-jacente, l'intensité RHEED sera maximale pour des recouvrements entiers et nulle pour des recouvrements demi-entiers. Une telle condition est obtenue lorsque la différence de chemin optique entre les deux ondes est égale à un nombre demi-entier de longueur d'onde (on parlera alors de condition de diffraction d'anti-Bragg) soit :

$$2a \sin\phi = (n+1/2) \lambda, \text{ avec } n \text{ entier naturel.}$$

Dans ces conditions, un calcul élémentaire de l'intensité diffusée conduit à :

$$I(\theta) = I_0(1-2\theta)^2,$$

où θ est le taux de recouvrement de la surface.

Ce modèle permet de rendre compte simplement du phénomène d'oscillations de l'intensité RHEED, mais ne prend pas en compte la diffusion diffuse des électrons par les bords de marches, effet non négligeable compte tenu de l'incidence rasante, et néglige surtout la

diffraction électronique par les plans atomiques sous la surface (théorie dynamique). Toutefois, le modèle permet de saisir simplement les principales caractéristiques du phénomène, et notamment la disparition des oscillations RHEED par apparition de rugosité à la surface, lors de la transition vers une croissance tridimensionnelle.

Ainsi, les oscillations d'intensité RHEED sont caractéristiques d'une croissance 2D. Elles sont d'une grande utilité pour les études de croissance, puisqu'elles permettent de déterminer le mode de croissance (Frank-Van der Merwe ou Stranski-Krastanov) ainsi que la maîtrise des épaisseurs déposées avec une grande précision, même dans une gamme inférieure à la monocouche.

d- Oscillations de largeur à mi-hauteur :

Parallèlement aux oscillations d'intensité RHEED, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction RHEED (FWHM pour full width at half-maximum) oscille également lors d'une croissance bidimensionnelle, en opposition de phase avec l'intensité. Ces oscillations de largeur à mi-hauteur ont été interprétées récemment comme l'effet d'un transfert d'intensité entre la contribution de Bragg et la contribution diffuse liée à l'ordre local entre îlots [19]. Cette contribution diffuse donne naissance à des structures satellites qui lorsqu'elles ne sont plus résolues expérimentalement, conduisent à un élargissement des raies de diffraction. Dans ce cas, lors de la croissance, ce transfert d'intensité entre la contribution diffuse et le pic de Bragg permet d'expliquer les oscillations de largeur à mi-hauteur observées, en opposition de phase avec l'intensité RHEED.

e- Mesure du paramètre de surface en RHEED :

La diffraction d'électrons rapides permet d'accéder simplement aux variations du paramètre cristallin de surface. Ceci est d'un intérêt capital pour connaître précisément la valeur de l'épaisseur critique de relaxation d'un système donné avant la réalisation, par exemple, de superréseaux à base de phases cristallines métastables. Pour accéder à la valeur du paramètre cristallin, on procède de la façon suivante : on enregistre l'évolution du diagramme de diffraction RHEED directement sur l'écran fluorescent grâce à une caméra CCD reliée à un ordinateur. Cette caméra est mobile sur un axe perpendiculaire à l'écran afin de pouvoir facilement changer la valeur du grandissement. Un logiciel d'analyse d'images commercial (RHEED-Vision de STAIB INSTRUMENT) permet de suivre l'évolution temporelle d'un profil en intensité (ou "linescan") le long d'un segment placé sur l'image RHEED. Pour mesurer l'évolution du paramètre cristallin, on place la ligne de scan perpendiculairement aux trois raies d'ordre -1, 0 et +1 pour un azimut cristallographique donné. L'écart entre les raies de diffraction -1 et +1 est alors inversement proportionnel au paramètre cristallin de surface, le RHEED étant uniquement sensible aux tous premiers plans atomiques. Cette mesure permet donc d'enregistrer simultanément les variations d'intensité RHEED, de largeur à mi-hauteur, et les variations de paramètre dans le plan de croissance en cours de dépôt. La précision sur le paramètre ainsi mesuré est assez limitée en raison de la relativement faible résolution spatiale de la caméra CCD (typiquement 0.02 \AA^{-1} par pixel). Cette sensibilité s'avère insuffisante pour observer des faibles variations de paramètre et notamment des relaxations élastiques. Afin d'accéder à des fluctuations de paramètre inférieures au pour-cent, il est nécessaire de traiter numériquement les profils bruts. Pour ce faire, on procède à un ajustement du profil par trois raies lorentziennes et un fond diffus (figure 1.9).

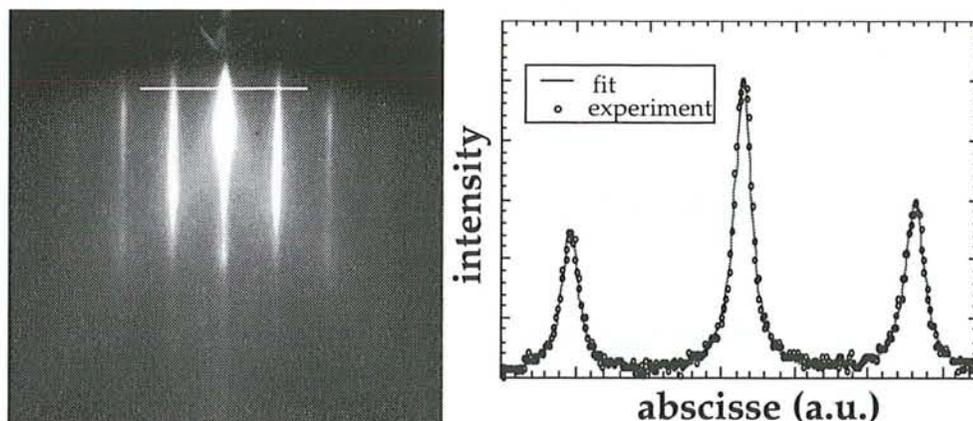


Figure 1.9 : Image RHEED avec linescan (à droite), profils brut et profil analytique obtenu après traitement numérique (à gauche).

L'algorithme d'ajustement utilisé est un algorithme standard de régression linéaire par moindres carrés. Ce programme de traitement des profils bruts développé au laboratoire permet de prendre en compte la saturation éventuelle de la caméra, ce qui peut s'avérer très utile sur certains systèmes, et en outre prend en compte un fond qui peut être constant, affine ou gaussien. Après traitement numérique, on est donc passé d'un profil discret avec une résolution de un pixel à un profil analytique défini par différents paramètres qui sont les positions des trois maxima d'intensité sur chacune des trois raies, la valeur de ces trois maxima d'intensité et la largeur à mi-hauteur de chacune des trois raies. On accède donc simultanément aux variations d'intensité RHEED, de largeur à mi-hauteur de chacune des trois raies, et à l'évolution du paramètre de surface en cours de croissance. Il faut toutefois noter qu'il est souvent ardu d'obtenir simultanément des données de qualité sur ces trois grandeurs, la nécessité de se placer à une incidence très rasante allant à l'encontre d'un fort signal sur les raies de diffraction d'ordre -1 et $+1$. En outre, il est fréquemment difficile d'obtenir une intensité suffisamment forte sur les raies d'ordre $+1$ et -1 sans saturer la caméra sur la raie d'ordre 0 .

La résolution obtenue par cette méthode est déterminée par la qualité du fit et est typiquement de l'ordre de 1% . Cette résolution peut être affectée par différents éléments perturbateurs comme le bruit mécanique (vibrations), le bruit magnétique (champ créé par le filament plat du four porte-échantillon, champ de balayage du faisceau d'électrons lors d'évaporations par bombardement électronique...), ou le bruit électronique qui affecte ponctuellement le courant d'émission du canon RHEED. Dans des conditions optimales, cette méthode de traitement des profils permet de gagner un facteur 10 sur la résolution et d'atteindre une sensibilité sur la mesure du paramètre de l'ordre du millièème d'Angström, précision suffisante pour mettre en évidence une relaxation élastique.

La figure 1.10 illustre ainsi l'évolution d'un profil en intensité lors de la croissance bidimensionnelle du cobalt sur la face (001) du cuivre, à température ambiante. On peut facilement observer au début du dépôt les oscillations d'intensité et de largeur à mi-hauteur des trois raies de diffraction, caractéristiques d'une croissance 2D.

Il faut noter que cette méthode de mesure donne accès aux variations relatives du paramètre de surface, et non pas à des valeurs absolues. En effet il peut s'avérer dangereux de normaliser la valeur du paramètre de la couche tampon avant dépôt à la valeur du paramètre du

même matériau à l'état massif, le paramètre de surface pouvant être sensiblement différent, particulièrement en présence de reconstructions ou d'adsorbats à la surface, comme nous le verrons par la suite.

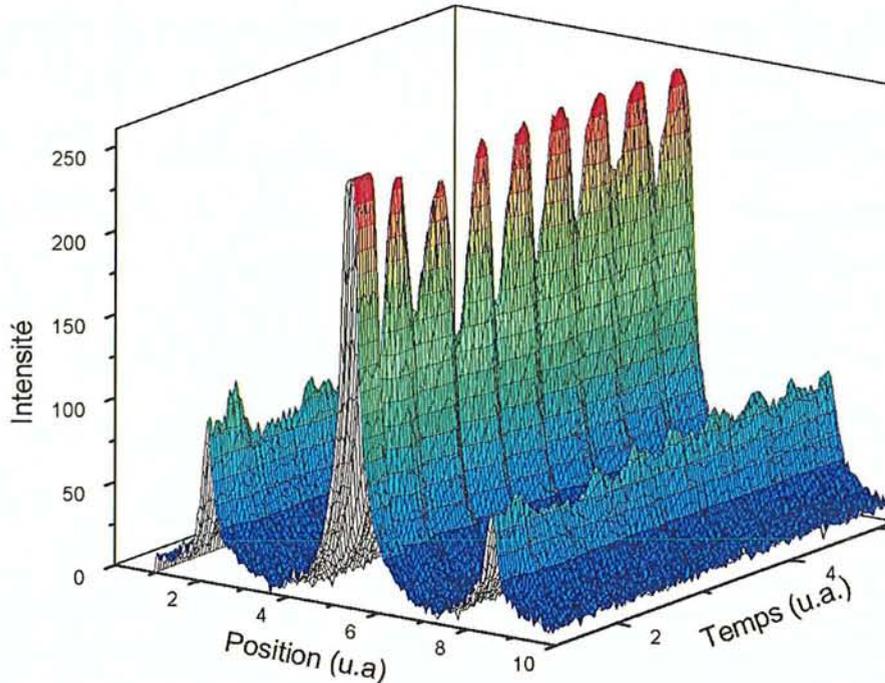


Figure 1.10 : Evolution temporelle d'un profil lors d'une croissance 2D.

II-3 La microscopie en champ proche :

Ce travail n'étant pas spécifiquement basé sur une étude par microscopie champ proche, nous nous bornerons à rappeler les principes de fonctionnement du microscope à effet tunnel. Le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de référence sur la technique [14-18] ou au mémoire de thèse de F. Dulot [19] pour plus de détails.

a- Principe de fonctionnement du microscope :

Le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) inventé par Binnig et Rohrer [20] est basé sur une idée simple et ancienne. Il s'agit d'approcher d'une surface conductrice une fine pointe métallique, à une distance très faible de la surface (typiquement quelques Angströms). Si on applique une différence de potentiel entre la pointe et la surface, des électrons peuvent alors passer par effet tunnel de la pointe à la surface, ou inversement de la surface à la pointe, suivant le signe de la tension appliquée. Le mécanisme de passage des électrons étant de type tunnel, le courant électrique dépend exponentiellement de la distance pointe/échantillon, et s'avère donc particulièrement sensible à la morphologie de la surface. Les électrons intervenant dans le processus tunnel étant les électrons au niveau de Fermi, on image en fait la densité d'état du matériau au niveau de Fermi. Outre la morphologie de la surface, il est donc possible en STM

d'observer des corrugations liées à des différences locales de densité électroniques (contraste chimique...).

En pratique, pour imager la surface, la pointe est placée dans un tripode de céramiques piézo-électriques qui autorise un balayage de la surface sur une échelle variable allant de quelques Angströms à 1 micron (figure 1.11). On travaille le plus souvent en mode dit "à courant constant", où la boucle de contre-réaction commandant la position verticale de la pointe maintient le courant tunnel égal à une valeur de référence en ajustant la distance pointe/échantillon. On enregistre alors en tout point de la zone balayée la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique pilotant le déplacement vertical de la pointe, accédant ainsi à une image topographique de la surface. Pour des dépôts sur substrat de MgO(001), connaissant macroscopiquement les directions cristallographiques principales, il est possible d'orienter les images obtenues.

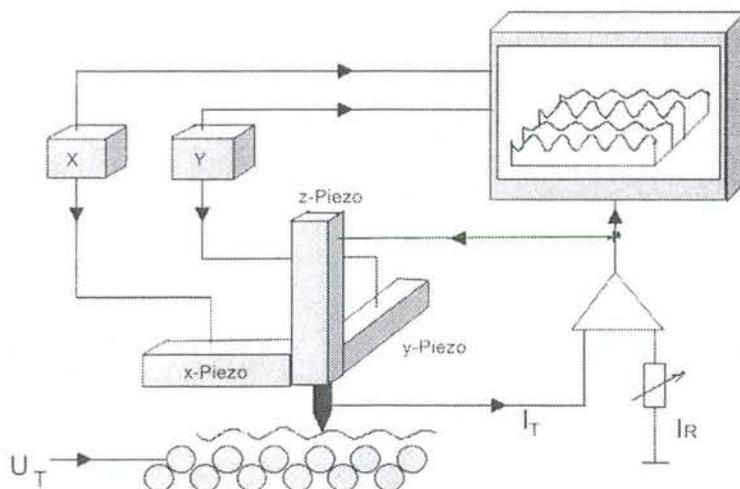


Figure 1.11 : Principe de fonctionnement du STM.

b- Dispositif expérimental :

Les expériences STM ont été menées en collaboration avec l'équipe de microscopie champ proche du laboratoire. Pour cela, le microscope a été installé sur notre bâti d'épitaxie par jet moléculaire pendant la période d'étude. Il s'agit d'un microscope commercial Omicron-STM1 fonctionnant à température ambiante. L'enceinte STM est couplée au sas d'introduction. Un montage spécifique permet d'adapter le système de plaquettes porte-échantillon Omicron avec les molyblocs standards RIBER. A cet effet, un molybloc standard est équipé de deux glissières en tantale, le tiroir ainsi formé recevant la plaquette porte-substrat. Dans la chambre STM, le transfert de la plaquette entre le molybloc et le microscope est effectué à l'aide d'un wobble-stick. Ce système s'avère fiable mais présente un inconvénient notable par rapport au système standard : la plaquette porte-échantillon glissée dans le tiroir forme un écran thermique supplémentaire lors du chauffage de l'échantillon. Ainsi, pour une même température indiquée par un thermocouple de four, un échantillon monté avec le système compatible STM sera à une température réelle sensiblement inférieure à celle qu'il atteint avec le système de montage standard. Cet écrantage thermique, que nous estimons à environ 250°C à haute température,

peut être diminué sensiblement en collant avec de l'indium les substrats sur la plaquette Omicron. Les indications de température données par le thermocouple n'indiquent néanmoins pas la température réelle de l'échantillon.

La canne de transfert de la chambre STM comporte un réceptacle autorisant le stockage des échantillons et des pointes. Les pointes utilisées sont en tungstène et sont préparées *ex-situ* par attaque électrochimique dans une solution de soude de concentration 1N. L'enceinte STM est équipée d'un système de chauffage des pointes *in-situ* par bombardement électronique. Les céramiques piézo-électriques du scanner sont calibrées sur des surfaces de références bien connues : surface de cuivre pour la calibration verticales, surface de graphite pour la calibration dans le plan.

III Oscillations du paramètre dans les systèmes métalliques :

III-1 Etudes préliminaires, sélection des systèmes étudiés :

Dans la littérature, les oscillations du paramètre dans le plan de croissance (que nous noterons oscillations de $\langle a_{//} \rangle$) ont été mises en évidence ponctuellement sur des systèmes de nature disparates. Notre objectif premier était de pallier cette absence de données expérimentales cohérentes sur une large gamme de systèmes [21]. Pour pouvoir observer des oscillations de $\langle a_{//} \rangle$, la croissance épitaxiale doit être bidimensionnelle. La première étape consiste donc à chercher les systèmes adéquats. Nous nous sommes penchés sur un grand nombre de systèmes métalliques à base de vanadium, fer, cuivre, cobalt, nickel, niobium, manganèse, tant hétéroépitaxiés qu'homéoépitaxiés, avec des directions de croissance selon l'axe (001), pour des températures de substrat modérées. Les résultats de ces études préliminaires sont rassemblés dans le tableau 1.

A	V	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Nb
<i>V(001)</i>	Croissance 2D	2D à 600K $e_{crit}=4$ MC	2D à T_{amb} $e_{crit}<1$ MC	2D à 500K $e_{crit}<1$ MC		Croissance 3D	
<i>Fe(001)</i>	2D à 600K $e_{crit}=7$ MC	2D à T_{amb} $e_{crit}=14$ MC	Croissance 2D	2D à T_{amb} $e_{crit}=5$ MC		Croissance 3D	
<i>Ni(001)</i>	Épitaxie (110)//(001) (111)//(100)	Interdiffusion à T_{amb}	2D à T_{amb} $e_{crit}=2$ MC	Croissance 2D	2D à T_{amb} $e_{crit}=12$ MC	Croissance 3D	
<i>Cu(001)</i>	Épitaxie (110)//(001) (111)//(100)	Interdiffusion à T_{amb}	2D à T_{amb} $e_{crit}=11$ MC	2D à T_{amb} $e_{crit}=6$ MC	2D à T_{amb} $e_{crit}=15$ MC	Croissance 2D	
<i>Nb(001)</i>		Croissance 3D	Croissance 3D	Pas d'épitaxie		Croissance 3D	Croissance 2D

Tableau 1 : Etude préliminaire de croissance pour divers systèmes A/B, en grisé les systèmes retenus.

Nous avons alors sélectionné les systèmes potentiellement intéressants pour la recherche d'oscillations de $\langle a_{\parallel} \rangle$ avec les critères de sélections suivants : nous avons d'abord éliminé les systèmes qui ne présentaient pas d'épitaxie comme par exemple Ni/Nb(001). Ensuite nous avons écarté les systèmes présentant une relation d'épitaxie particulière (comme V/Cu(001), V/Ni(001) et Cu/Nb(001)) ou les systèmes interdiffusant même à température ambiante (Mn/Cu(001) [22] ou Mn/Ni(001) [23]). Enfin, les systèmes présentant une croissance tridimensionnelle (Cu/Ni(001)) ou une croissance bidimensionnelle avec une épaisseur critique très faible (Fe/V(001)) ont également été écartés.

Au final, cette étude préliminaire nous a donc permis de sélectionner 12 systèmes distincts, dont 7 systèmes hétéroépitaxiés et 5 systèmes homoépitaxiés. Pour l'étude du phénomène de relaxation élastique, le paramètre fondamental à connaître est le désaccord paramétrique f du système A/B étudié. On le définit ici comme l'ont introduit Frank et Van der Merwe [24] :

$$f = \frac{a - b}{b},$$

où b et a sont les paramètres cristallins respectifs des matériaux B et A. Afin de déterminer le désaccord paramétrique de chacun des 7 systèmes hétéroépitaxiés nous intéressant, il est nécessaire d'examiner les paramètres cristallins des différents matériaux massifs. Dans les conditions normales de température et de pression, le fer, le vanadium et le niobium se présentent dans une phase cubique centrée ($a_{\text{Fe}}=2.866 \text{ \AA}$, $a_{\text{V}}=3.028 \text{ \AA}$, et $a_{\text{Nb}}=3.300 \text{ \AA}$), le nickel et le cuivre dans une phase cubique faces centrées ($a_{\text{Ni}}=3.523 \text{ \AA}$, $a_{\text{Cu}}=3.615 \text{ \AA}$). Le manganèse est lui stable dans une phase cubique complexe, le Mn α . Cependant, les métaux de la première série de transition peuvent également exister dans des phases allotropiques variées suivant la température et la pression. En conséquence, la croissance hétéroépitaxiale de ces métaux 3d stabilise souvent ces phases allotropiques (éventuellement contraintes). Il est donc nécessaire de connaître pour chaque système la structure adoptée par le métal A déposé sur la couche tampon du matériau B choisie. Par exemple, le fer pousse dans sa phase cubique faces centrées (cfc) sur le cuivre [25], car le paramètre du fer cfc extrapolé à température ambiante (3.59 \AA) est très proche de celui du cuivre. De la même façon, le nickel pousse dans sa structure cubique centrée (cc) sur le fer, avec un paramètre égal à 2.773 \AA [26], et le cobalt dans sa structure cfc (3.545 \AA) sur Cu(001) et Ni(001) [27]. Le manganèse croit quand à lui sur V(001) dans sa phase cc contrainte, dont le paramètre à température ambiante est estimé proche de 2.92 \AA [28]. En ce qui concerne le vanadium, aucune phase allotropique n'existe à notre connaissance.

Compte tenu de ces résultats, nous allons distinguer les systèmes hétéroépitaxiés en trois groupes. Un premier groupe rassemblera les systèmes avec un désaccord paramétrique positif : V/Fe(001) et Mn/Fe(001). Ces systèmes sont donc contraints en compression. Un second groupe comportant les systèmes à désaccord paramétrique négatif : Ni/Fe(001), Ni/V(001) et Co/Cu(001). Ces systèmes sont donc eux contraints en extension. Enfin, deux cas particuliers : Fe/Cu(001) et Co/Ni(001) pour lesquels le désaccord paramétrique étant proche de zéro, et le film par conséquent peu contraint. Ainsi nous disposons d'un panel de systèmes hétéroépitaxiés représentatif de toutes les états de contraintes épitaxiales possibles.

Pour les systèmes homoépitaxiés, il n'y a *a priori* pas de distinction à effectuer entre les cinq systèmes étudiés, le désaccord paramétrique étant nul dans tous les cas. Il est néanmoins possible de séparer ces cinq systèmes en deux groupes en se rappelant que l'on s'intéresse ici à un phénomène de physique des surfaces. De ce point de vue, il peut être utile de distinguer les systèmes ne présentant pas de reconstruction de surface (Ni(001) et Cu(001)) de ceux qui au contraire, présentent un ordre cristallin à la surface différent de celui du massif (Fe(001), V(001))

et Nb(001)). Il sera donc possible d'étudier l'influence de ces reconstructions de surface sur la relaxation élastique.

III-2 Etude de la relaxation élastique : cas de l'hétéroépitaxie :

Nous avons étudié par diffraction d'électrons rapides la croissance des différents systèmes hétéroépitaxiés retenus en utilisant la méthode décrite au paragraphe II-2-e. Nous nous sommes dans un premier temps penché sur des problématiques simples. En premier lieu, existe-t-il des oscillations du paramètre dans le plan de croissance pour tous ces systèmes métalliques? Ensuite, est-il possible de corréler le sens (diminution ou augmentation du paramètre?) et l'amplitude de la relaxation avec le désaccord paramétrique du système considéré? Enfin, la relaxation peut-elle dépendre de l'azimut d'observation choisi pour la mesure du paramètre, ou en d'autres termes, la relaxation peut-elle être anisotrope sur des surfaces à symétrie d'ordre 4?

a- Mise en évidence et orientation de la relaxation :

L'explication du phénomène d'oscillation du paramètre dans le plan de croissance basée sur la relaxation élastique des contraintes épitaxiales en lisières des îlots entraîne un lien direct entre le signe du désaccord paramétrique du système et l'orientation de la relaxation. Ainsi, si f est positif, la relaxation est maximum pour des recouvrements demi-entiers et conduit à un paramètre de surface supérieur à la valeur du paramètre de la couche tampon. A l'inverse, pour un désaccord paramétrique f négatif, la relaxation conduit à un paramètre moyen inférieur au paramètre de la couche tampon pour des recouvrements demi-entiers. En conséquence, on attend du point de vue expérimental des relations de phases spécifiques entre les oscillations d'intensité RHEED, les oscillations de largeur à mi-hauteur des raies de diffraction et les oscillations de paramètre. Ces relations de phases attendues sont explicitées dans la figure 1.12.

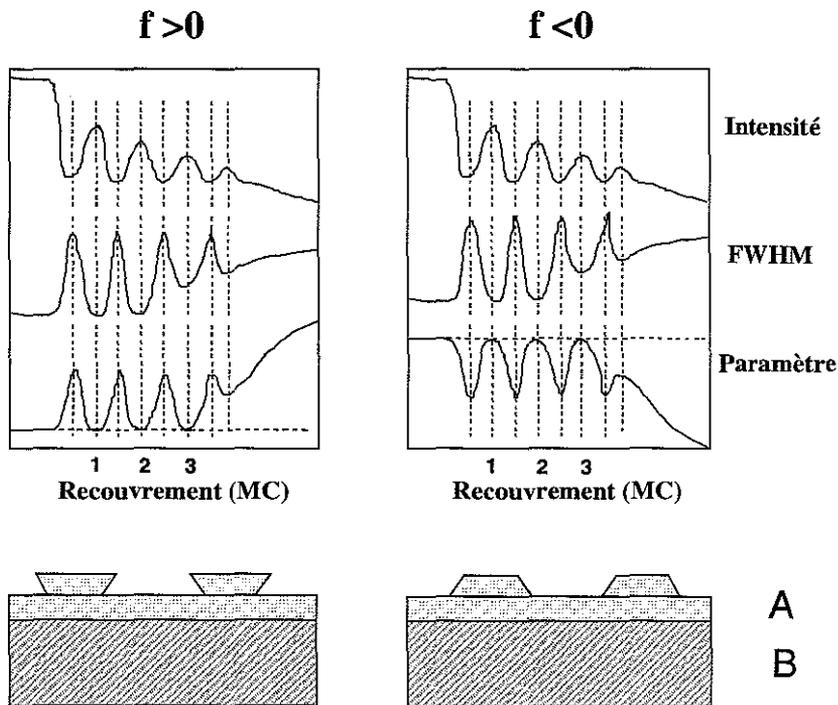


Figure 1.12 : Illustration des relations de phase théoriques entre intensité RHEED, FWHM et oscillations de paramètre en fonction du signe de la contrainte.

En outre, on est en droit d'attendre une certaine corrélation entre l'amplitude de la relaxation et l'amplitude du désaccord paramétrique. En effet, la relaxation élastique doit être faible voire nulle pour les systèmes hétéroépitaxiés faiblement contraints. A contrario, la relaxation doit être *a priori* d'autant plus grande en valeur absolue que le système est fortement contraint. Nous avons cherché à vérifier cela sur les trois types de systèmes avec différents états de contrainte.

La figure 1.13 représente l'évolution de l'intensité RHEED et de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (00) ainsi que les variations du paramètre de surface pendant la croissance 2D de trois systèmes contraints en dilatation ($f < 0$). Pour ces trois systèmes, Ni/Fe(001), Ni/V(001) et Co/Cu(001) la croissance a été menée à température ambiante. On peut observer dans les trois cas des oscillations d'intensité RHEED et de largeur à mi-hauteur caractéristiques de la croissance bidimensionnelle. On peut vérifier que intensité et largeur à mi-hauteur oscillent en opposition de phase, comme attendu.

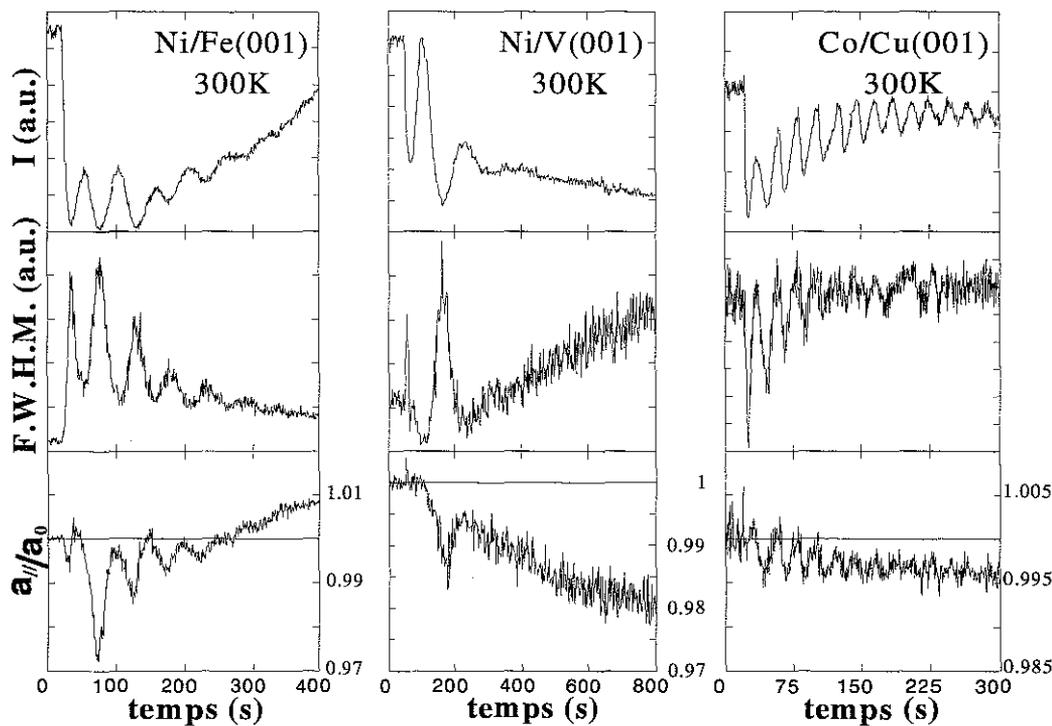


Figure 1.13 : Evolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), du paramètre dans le plan pendant la croissance de systèmes contraints en dilatation : Ni/Fe(001), Ni/V(001) et Co/Cu(001) à 300K.

Si l'on s'intéresse aux variations du paramètre cristallin, on observe pour les trois systèmes des oscillations de paramètre dans le plan de croissance pendant le régime pseudomorphe. Ainsi, par exemple, on peut noter pour le système Ni/Fe(001) des oscillations de paramètre en phase avec les oscillations d'intensité RHEED : la relaxation est maximale pour des recouvrements demi-entiers et conduit à un paramètre minimum, le nickel cubique centré ayant un paramètre inférieur au fer. En revanche, pour des recouvrements entiers, le film de nickel est totalement contraint et le paramètre de surface est égal à celui du fer. Pour cet exemple, la relaxation plastique intervient après 5 monocouches, et on peut observer qu'elle coïncide d'une part avec un passage à une croissance tridimensionnelle (disparition des oscillations RHEED) et d'autre part avec la disparition des oscillations de $\langle a_{//} \rangle$. Cette relaxation

plastique se manifeste par une augmentation du paramètre de surface après 5 monocouches, le film relaxant non pas vers la phase cubique faces centrées, mais vers la phase hexagonale compacte (0001) du nickel. Cette relaxation très particulière vers une phase qui n'est pas la phase naturelle du nickel n'est pas relatée dans la littérature, mais les clichés RHEED que nous avons pu observer sont tout à fait identiques à ceux observés pour le système Pd/Cu(001) où cette relaxation vers la phase hexagonale semble bien établie [29].

Le système Ni/V(001) est lui intéressant du fait de son épaisseur critique très faible. Le film de nickel relaxe en effet dès le deuxième plan atomique. Malgré cela, on observe pendant la croissance du premier plan une relaxation élastique conduisant à une période d'oscillation du paramètre, oscillation en phase avec l'intensité RHEED, en accord avec le signe du désaccord paramétrique du système. Pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique, on n'observe plus de relaxation élastique. Le système Co/Cu présente un comportement similaire aux deux exemples précédents : l'intensité RHEED oscille comme attendu en phase avec le paramètre de surface. Nos observations sur ce système sont parfaitement en accord avec celles de Fassbender *et al.* [5]. Il faut noter que pour cet exemple, l'évaporation du cobalt par bombardement électronique entraîne une augmentation sensible du bruit sur la mesure, le champ magnétique alternatif de balayage de la charge de cobalt déviant le faisceau d'électron du canon RHEED, rendant ainsi l'acquisition simultanée de l'intensité, de la largeur et du paramètre particulièrement difficile.

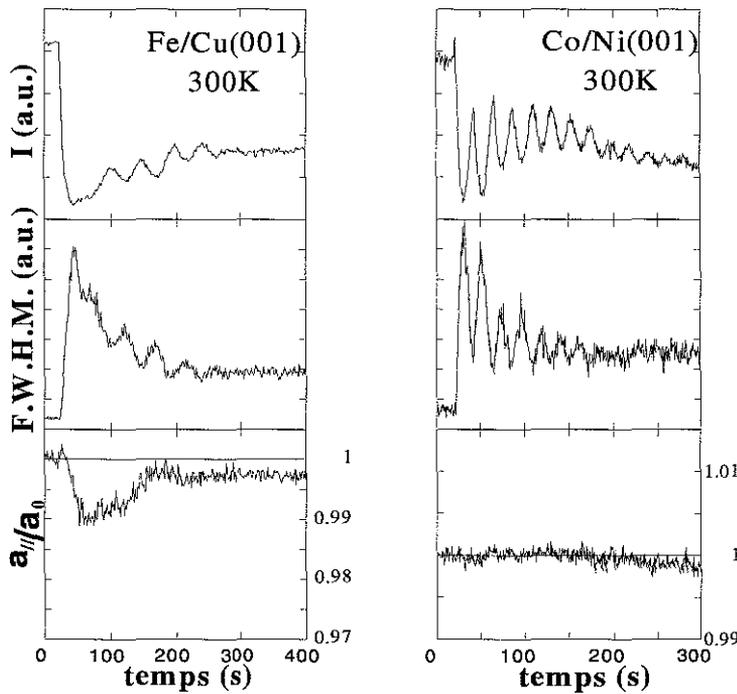


Figure 1.14 : Evolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), du paramètre dans le plan pendant la croissance de systèmes peu contraints : Fe/Cu(001) et Co/Ni(001) à 300K.

La figure 1.14 représente l'évolution de l'intensité RHEED et de la largeur à mi-hauteur de la raie d'ordre 0 ainsi que les variations du paramètre dans le plan pour les systèmes épitaxiés présentant un désaccord paramétrique faible. Pour ces deux systèmes, Fe/Cu et Co/Ni, la croissance est effectuée à température ambiante. Pour les deux systèmes, la croissance est bien couche par couche : on observe des oscillations d'intensité et de largeur à mi-hauteur en opposition de phase, en accord avec les attentes théoriques.

Si l'on s'intéresse à l'évolution du paramètre pendant la croissance 2D, on peut observer qu'il n'y a pas de variation significative du paramètre pendant la croissance pseudomorphe du cobalt sur le nickel. En particulier, on ne peut observer aucune relaxation élastique.

Le système Fe/Cu a lui un comportement différent. On peut observer une diminution progressive du paramètre du fer jusqu'à une épaisseur de 1 monocouche suivie d'une augmentation jusque 3 monocouches. Au delà de 3 monocouches, le paramètre du fer ne présente plus de variation significative jusqu'à la relaxation plastique qui intervient à 11 plans atomiques (non visible sur la figure). Ce comportement du paramètre de surface a été observé simultanément par Schatz et Keune, avec des résultats tout à fait identiques aux nôtres [30]. L'interprétation de ce comportement tout à fait particulier du paramètre de surface est problématique du fait des nombreuses controverses existant sur la croissance de ce système assez complexe. Pour une bibliographie exhaustive des études de croissance menées sur ce système, le lecteur pourra se reporter au mémoire de thèse de F. Dulot [19]. Brièvement, deux modèles décrivant le mode de croissance à température ambiante du fer sur le cuivre (001) s'opposent. Pour un recouvrement de deux monocouches, on observe que la surface de cuivre est presque entièrement (90%) couverte de fer [31]. Puis, la croissance est bidimensionnelle dans la gamme d'épaisseur de 2 à 11 monocouches [31,32]. Les observations divergent en dessous de deux monocouches : une croissance par bicouche a été observée par diffusion d'ions [33] et diffraction d'électrons [32,34,35], alors que des études de microscopie champ proche ont mis en évidence des îlots monoatomiques et des échanges de matière entre la couche de cuivre et les îlots de fer [33,36-38]. Schatz et Keune [30] supposent une telle croissance par bicouche pour les deux premiers plans atomiques et interprètent l'évolution du paramètre de surface du film de fer pendant la croissance en supposant que le fer pousse dans sa phase cfc relaxée sur le cuivre, et ce dès la coalescence des îlots biatomiques. La variation du paramètre dans le régime 0-2 monocouches est alors analysée en terme de relaxation élastique des îlots de fer biatomiques. Cette interprétation semble assez discutable dans la mesure où les études dans l'espace direct montrent que les premiers stades de la croissance se font bien par nucléation et croissance d'îlots monoatomiques. Il semble plus raisonnable d'envisager une variation du paramètre cristallin liée à l'interdiffusion entre fer et cuivre par mécanisme d'échange, qui intervient jusqu'à 4 monocouches [19]. Au delà de cette épaisseur, la croissance s'effectue normalement, couche par couche et de façon pseudomorphe sur le quatrième plan atomique. En conséquence, c'est dans cette gamme que l'on pourrait s'attendre à observer des oscillations du paramètre dans le plan de croissance. Si Schatz et Keune détectent peut être, effectivement, de très faibles oscillations de paramètre au delà de 4 monocouches sans toutefois être formels, la statistique étant insuffisante, nous n'observons pour notre part aucune relaxation élastique.

Venons en maintenant au dernier état de contrainte possible, le cas des systèmes contraints en compression. La croissance des deux systèmes étudiés, V/Fe(001) et Mn/Fe(001), est bidimensionnelle pour une température de substrat de 500K et 350K respectivement, comme en témoignent les oscillations d'intensité RHEED et de largeur à mi-hauteur (figure 1.15). On peut vérifier que ces deux grandeurs oscillent en opposition de phase. Le comportement du paramètre de surface s'avère une fois encore riche en information. Pour le système Mn/Fe on observe des oscillations de paramètre marquées, la relaxation conduisant par exemple à un paramètre cristallin de surface 3% supérieur à celui de la couche tampon de fer pour une épaisseur déposée d'un demi plan atomique. Le manganèse cubique centré ayant effectivement un paramètre plus grand que le fer, la relaxation se fait dans le sens attendu. On peut nettement observer l'atténuation puis la disparition simultanée des oscillations d'intensité et de paramètre autour de 5 plans atomiques, la croissance devenant progressivement tridimensionnelle.

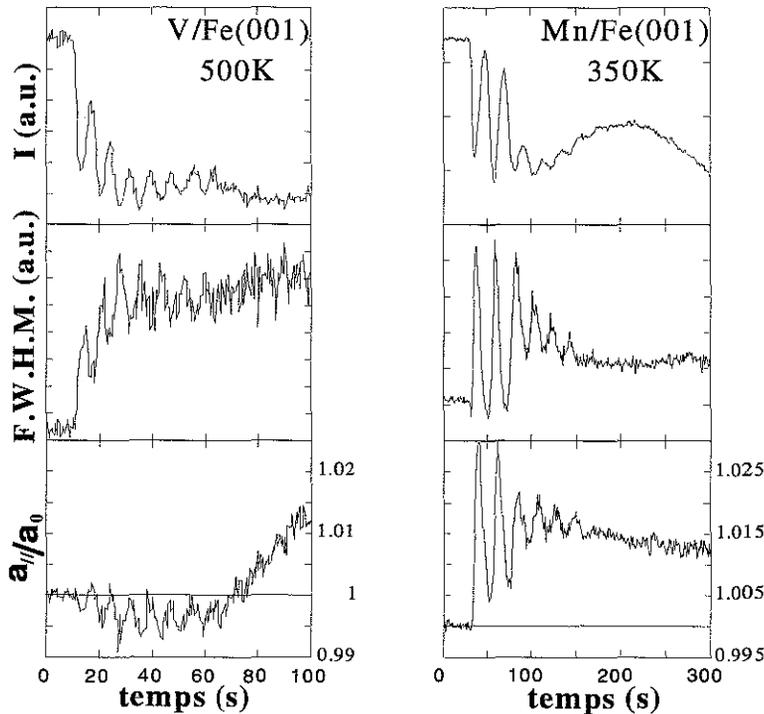


Figure 1.15 : Evolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), du paramètre dans le plan pendant la croissance de systèmes contraints en compression :
 V/Fe(001) à 500K et Mn/Fe(001) à 350K

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution du paramètre de surface lors de la croissance du vanadium sur la face (001) du fer on peut observer un comportement tout à fait particulier. Le vanadium pousse sur le fer dans sa phase naturelle cubique centrée mais celle-ci est contrainte du fait de la relation d'épitaxie avec la couche tampon. Le vanadium massif ayant un paramètre cristallin supérieur au fer, les îlots monoatomiques de vanadium à la surface sont en théorie contraints en compression, et la relaxation élastique de cette contrainte devrait donc conduire à un paramètre cristallin supérieur pour des recouvrements demi-entiers. Or l'expérience montre une évolution radicalement différente puisque les oscillations de paramètre observées dans le régime pseudomorphe sont en phase avec l'intensité RHEED, témoignant d'un état de contrainte en dilatation des îlots de vanadium. Néanmoins, on observe bien la relaxation plastique du film au delà de 8 plans atomiques vers la phase cc relaxée du vanadium avec un paramètre de 3.03 Å. Il semble donc qu'il existe bien un paramètre cristallin naturel différent pour la phase cc de vanadium présente dans le régime pseudomorphe et la phase également cc du vanadium massif. Cette différence de paramètre peut avoir plusieurs origines. On peut d'abord envisager l'influence des effets de taille sur le paramètre des îlots de vanadium à la surface. Cet effet est d'autant plus envisageable qu'il a été montré que le paramètre cristallin du vanadium sous forme d'agrégats pouvait fortement diminuer par rapport au massif. Un tel effet pourrait éventuellement conduire à un désaccord paramétrique effectif de signe opposé au désaccord paramétrique naturel pour la système V/Fe(001).

On peut également expliquer le comportement particulier de la relaxation élastique en considérant les propriétés magnétiques de la phase pseudomorphe. En effet, si le vanadium massif n'est pas magnétique, le vanadium sous des formes à dimensionnalité réduite peut présenter un caractère magnétique. Ainsi depuis la première mise en évidence du magnétisme du vanadium en clusters en 1977 [39], une grande attention tant théorique qu'expérimentale a

été portée à l'étude des propriétés magnétiques des films minces de vanadium. Sur le plan théorique, les calculs récents de structure de bande menés par différentes méthodes sur le système V/Fe(001) s'accordent sur le caractère magnétique d'une monocouche de vanadium déposée sur le fer, avec un moment magnétique variant de 0.6 à 1.6 μ_B et un couplage antiferromagnétique avec la couche de fer [40-44]. Pour des épaisseurs plus importantes, différents résultats sont reportés dans des superréseaux Fe/V. Certains groupes calculent une diminution rapide du moment magnétique porté par le vanadium avec l'épaisseur [45,46], alors que d'autres [47] montrent au contraire une diminution monotone du moment. Sur le plan expérimental, le caractère magnétique de films minces de vanadium déposés sur le fer a pu être démontré par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons polarisée en spin [48], spectroscopie d'électrons Auger et secondaires polarisée en spin [49], dichroïsme magnétique circulaire des rayons X [50,51], et résonance ferromagnétique [52]. Si la plupart de ces auteurs concluent à la disparition rapide du moment magnétique au delà des deux premiers plans atomiques de vanadium, Tomaz *et al.* [50] mettent en évidence au contraire une atténuation progressive de l'aimantation dans la couche, un moment magnétique subsistant jusqu'à une épaisseur de 15 Å, soit 10 plans atomiques. Compte tenu du caractère magnétique des premiers plans de vanadium déposés sur le fer, il est envisageable que le paramètre naturel de la phase cubique centrée existant dans le régime pseudomorphe possède un paramètre cristallin intrinsèque différent du vanadium massif, et en l'occurrence inférieur à 2.86 Å pour justifier l'orientation de la relaxation élastique. Toutefois, en général, une phase magnétique d'un matériau donné a un volume atomique supérieur à la phase non-magnétique correspondante. En effet, schématiquement, une diminution du paramètre cristallin augmente le recouvrement des fonctions d'onde électroniques. Le principe d'exclusion de Pauli favorise alors l'alignement antiparallèle du spin des électrons et conduit à une disparition du magnétisme. A ce stade, une étude par EXAFS de superréseaux Fe/V avec une épaisseur de vanadium inférieure à 7 plans atomiques serait donc très utile pour étudier cette phase de vanadium. Ceci permettrait d'une part de vérifier que l'on n'est pas simplement en présence d'une phase métastable, et d'autre part de déterminer les paramètres cristallins dans et hors du plan. Un calcul de théorie élastique permet alors de remonter avec une précision satisfaisante aux paramètres de la maille non déformée et donc au volume atomique [28.]. On pourra alors déterminer le signe du désaccord paramétrique réel du système V/Fe(001).

b- Isotropie, anisotropie de la relaxation :

Après ces premières observations de la relaxation élastique pendant la croissance de systèmes métalliques hétéroépitaxiés et les premières confrontations entre le modèle et l'expérience, nous nous sommes intéressés à l'observation de la relaxation dans différentes directions principales de symétrie de nos surfaces, afin de vérifier si le phénomène pouvait ou non dépendre de l'azimut d'observation. Tous nos films sont déposés sur substrat de MgO(001) et présentent des réseaux cristallins de surface carrés. Nous avons donc pu mesurer l'évolution du paramètre de surface pendant la croissance, dans les deux azimuts [10] et [11] de ces réseaux carrés (figure 1.16). Il faut noter que les directions [10] et [01] du réseau de surface sont équivalentes du fait de la symétrie d'ordre 4 à la surface. Ceci est effectivement vérifié expérimentalement. Nous nous sommes intéressés à deux caractéristiques générales dans l'évolution du paramètre. D'abord nous avons étudiés l'existence et l'amplitude des effets de relaxation élastique en bord d'îlots qui se manifestent par les oscillations du paramètre dans le plan de croissance. Ensuite, nous nous sommes penchés sur l'évolution globale du paramètre moyen, sans se préoccuper des oscillations de $\langle a_{ij} \rangle$.

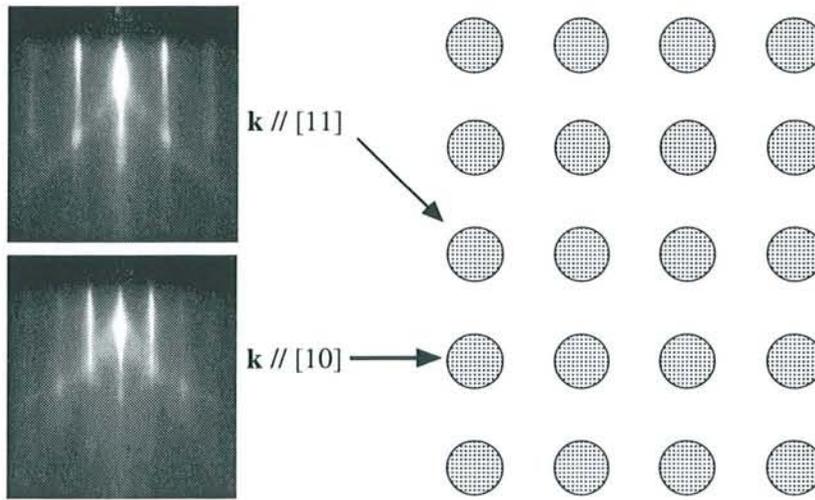


Figure 1.16 : Notation à deux indices d'un réseau carré et diagrammes RHEED correspondants.

Nous avons ainsi étudié l'évolution du paramètre en cours de croissance dans les azimuts [10] et [11] pour les trois systèmes hétéroépitaxiés les plus significatifs à savoir les systèmes Ni/Fe(001), V/Fe(001) et Mn/Fe(001) (figure 1.17).

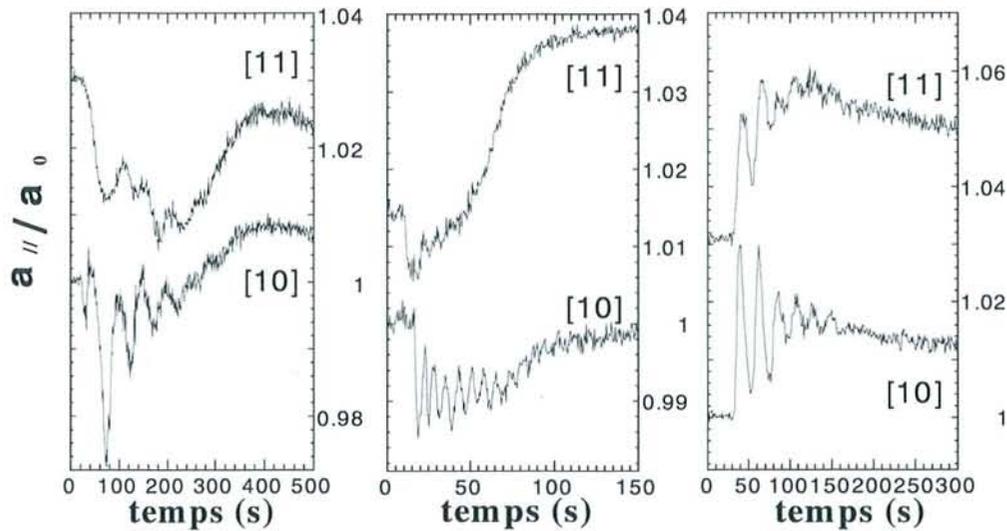


Figure 1.17 : Dépendance azimutale de la relaxation pour les systèmes Ni/Fe(001) à 300K (à gauche), V/Fe(001) à 500K (au centre) et Mn/Fe(001) à 350K (à droite).

Dans le cas de Mn/Fe(001), on peut observer des oscillations du paramètre dans le plan de croissance dans les deux azimuts d'observation. Le phénomène observé est similaire quand le faisceau d'électrons est parallèle aux directions [01] ou [11] et l'évolution générale du paramètre est la même dans les deux directions. On remarque que l'amplitude des oscillations de paramètre n'est pas tout à fait la même dans les deux azimuts, mais la reproduction des expériences dans

les mêmes conditions montre que cette différence d'amplitude n'est pas significative. Ces faibles variations d'amplitude ne sont donc pas liées à la direction d'observation. Nous reviendrons sur ce point par la suite. En conclusion, pour le système Mn/Fe, la relaxation présente un caractère isotrope.

La situation est tout à fait différente si l'on s'intéresse aux systèmes Ni/Fe et V/Fe. Ainsi, s'il est possible d'observer des oscillations de paramètre pendant la croissance du nickel sur le fer dans les deux azimuts [10] et [11], on constate des différences marquées dans la dynamique des oscillations. En premier lieu, l'amplitude des oscillations est sensiblement plus grande dans la direction [10]. Ensuite, si le paramètre du film de nickel revient à la valeur du paramètre de la couche tampon de fer à chaque complétion d'un plan atomique pour la direction d'observation [10], on peut distinctement constater que dans l'azimut [11], le maximum à chaque oscillation n'atteint jamais cette valeur initiale. De la même façon, le système V/Fe présente un caractère nettement anisotrope, le paramètre oscillant fortement dans la direction [10] alors que des effets de relaxation élastique n'apparaissent que très faiblement dans la direction [11]. En outre, l'évolution générale du paramètre dans les deux directions est sensiblement différente. Pour conclure, le phénomène de relaxation n'est pas forcément isotrope sur ces surfaces orientés suivant la face (001). Des différences marquées dans le processus de relaxation peuvent être mises en évidence, suivant la direction d'observation choisie.

Afin d'expliquer l'anisotropie de relaxation observée sur certains systèmes, il semble nécessaire d'observer la croissance dans l'espace direct, et de s'intéresser particulièrement à la morphologie des îlots bidimensionnels. En effet, le moyen le plus naturel de justifier une relaxation anisotrope consiste à envisager la croissance d'îlots monoatomiques allongés suivant une direction cristalline particulière. Pour un tel îlot morphologiquement anisotrope, la relaxation ne sera perceptible que dans la dimension la plus réduite de l'îlot, les atomes en lisière ayant un nombre réduit de voisins seulement dans cette direction. Dans un tel cas, on ne doit observer des oscillations de paramètre seulement en choisissant une direction du faisceau d'électrons incident parallèle à la grande dimension de l'îlot.

Nous nous sommes donc penchés sur la morphologie des îlots monoatomiques à la surface pendant la croissance grâce à la microscopie champ proche. Nous avons pour cela réalisé des dépôts d'épaisseurs voisines d'une demie monocouche pour imager ces îlots (figure 1.18).

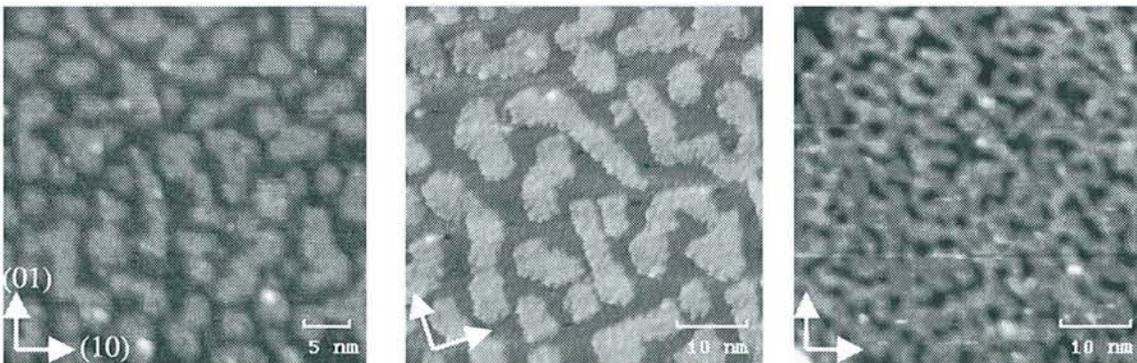


Figure 1.18 : Images STM de dépôts autour d'une demie monocouche de Ni/Fe(001) à 500K (à gauche), V/Fe(001) à 500K (au centre), et Mn/Fe(001) à 300K(à droite). On a repéré les directions (01) et (10).

D'un point de vue morphologique, on peut noter quelques différences entre les trois systèmes. Pour les deux systèmes à relaxation anisotrope, soit Ni/Fe et V/Fe, on peut observer des îlots aux formes relativement géométriques, avec des directions préférentielles de croissance suivant les directions (10) et (01), respectant la symétrie d'ordre 4 de la surface. Pour le troisième système où l'on n'a pas détecté d'anisotropie de relaxation, on peut, malgré la coalescence, constater que les îlots croissent dans des directions quelconques, donnant ainsi naissance à des formes d'îlots non géométriques. Toutefois, il semble délicat d'interpréter ces différences morphologiques assez subtiles entre systèmes comme étant à l'origine du comportement isotrope ou anisotrope des oscillations du paramètre dans le plan de croissance.

c- Commentaires sur la reproductibilité des expériences:

Toutes les expériences reportées dans ce mémoire ont été systématiquement et soigneusement reproduites avant d'être considérées comme valides. D'une expérience à l'autre, les oscillations de paramètre dans le plan de croissance sont facilement reproduites, tant en hétéroépitaxie qu'en homoépitaxie. Toutefois, l'amplitude des oscillations observées peut varier fortement d'une expérience à l'autre, du fait des nombreux paramètres impossibles à contrôler rigoureusement expérimentalement, comme la taille des terrasses sur la surface tampon, la densité de nucléation et la taille des îlots lors de la croissance, ainsi que la contamination de la surface, aussi faible soit elle. Tous ces paramètres, dont on ne peut assurer l'exacte reproductibilité même en fixant le protocole expérimental, peuvent influencer plus ou moins directement sur la relaxation élastique et donc conduire à ces fluctuations d'amplitude des oscillations de $\langle a_{//} \rangle$. Ces remarques justifient que les différences observées dans l'évolution du paramètre dans les azimuts [10] et [11] du système Mn/Fe(001) ne doivent pas être considérées comme significatives. En revanche, les oscillations du paramètre dans le plan de croissance pour les directions [10] et [11] des systèmes Ni/Fe et V/Fe(001) sont clairement anisotropes, les différences observées dans l'évolution générale du paramètre étant marquées et bien reproduites d'une expérience à l'autre.

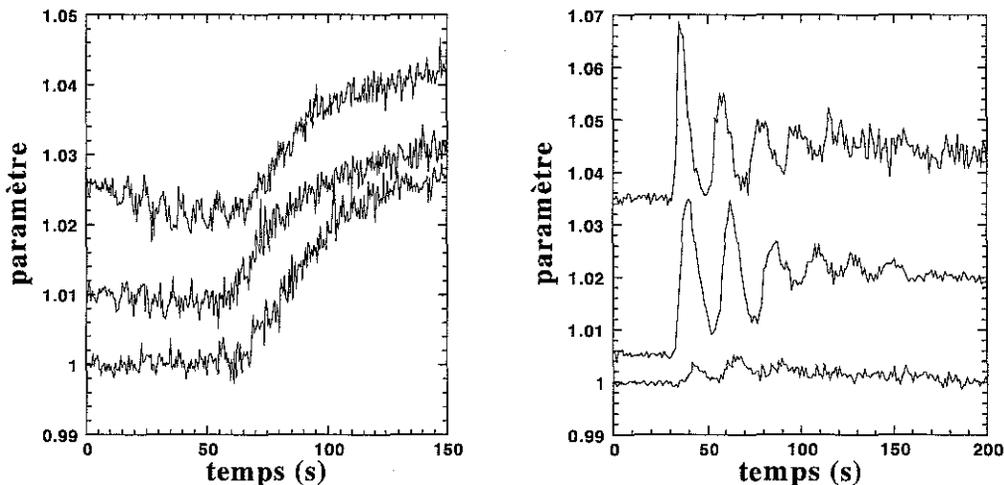


Figure 1.19 : Dispersion constatée sur l'amplitude des oscillations de paramètre pour les systèmes V/Fe(001) (à gauche) et Mn/Fe(001) (à droite).

Pour illustrer cette dispersion observée sur l'amplitude des oscillations de $\langle a_{//} \rangle$, la figure 1.19 présente trois expériences réalisées a priori dans les mêmes conditions expérimentales sur les systèmes Mn/Fe(001) et V/Fe(001). On peut constater, particulièrement pour le système

Mn/Fe(001), que les fluctuations d'amplitudes observées peuvent être assez conséquentes d'une expérience à l'autre. Ceci montre bien la grande sensibilité de la relaxations élastique aux divers paramètres expérimentaux. Nous reviendrons sur ces observations dans la section V et nous montrerons que ces fluctuations sont directement liées à des variations de densité de nucléation d'une expérience à l'autre.

d- Discussions :

Pour résumer les observations effectuées en RHEED, le phénomène d'oscillations du paramètre dans le plan de croissance semble général pour la croissance hétéroépitaxiale des métaux. Les relations de phase entre les oscillations d'intensité RHEED, de largeur à mi-hauteur et de paramètre sont en accord avec les attentes théoriques compte tenu de l'état de contrainte des différents systèmes, sauf pour le cas particulier de V/Fe(001), système pour lequel le désaccord paramétrique réel est inconnu. Une analyse quantitative de l'amplitude de la relaxation élastique en fonction de l'amplitude du désaccord paramétrique semble être nécessaire afin de vérifier plus finement la validité du modèle de relaxation. Dans ce cadre, on attend une relaxation d'autant plus importante que le désaccord paramétrique est élevé. Toutefois une telle étude est rendue impossible par le fait que la relaxation dépend également étroitement de la taille des îlots, et donc de la densité de nucléation. En effet, la relaxation élastique étant localisée en lisière des îlots, pour un recouvrement fixé, une forte densité d'îlots de petite taille favorise une relaxation importante par rapport à une assemblée de quelques gros îlots. La densité de nucléation n'étant pas constante d'un système à l'autre, on comprend donc bien pourquoi il est possible d'observer des amplitudes de relaxation similaires pour des systèmes avec des désaccords paramétriques très différents, comme c'est le cas pour Ni/V et Mn/Fe. Néanmoins, on peut observer qualitativement un bon accord entre les observations et le modèle, puisque l'on n'observe pas d'effet pour les systèmes avec des désaccords paramétriques quasi nuls (Fe/Cu, Co/Ni), alors que les systèmes fortement contraints présentent eux des amplitudes d'oscillations importantes.

Nous avons pu mettre en évidence sur certains systèmes une anisotropie de la relaxation. Cette anisotropie pourrait s'expliquer par une anisotropie de forme des îlots à la surface. Toutefois à ce stade, les observations par microscopie tunnel ne permettent pas une démonstration claire de cette hypothèse.

III-3 Etude de la relaxation élastique : cas de l'homoépitaxie :

Après ces observations sur les systèmes hétéroépitaxiés, nous nous sommes penchés sur le cas de l'homoépitaxie. Les systèmes homoépitaxiés sont en effet des systèmes modèles pour l'étude des mécanismes de la croissance cristalline, puisqu'aucun phénomène de relaxation plastique n'intervient en cours de croissance. Pour notre étude, ces systèmes à désaccord paramétrique nuls sont particulièrement intéressants. En effet, l'absence de contraintes épitaxiales exclue *a priori* l'existence de relaxation élastique. Toutefois, l'approche théorique de la relaxation élastique formulée par Kern et Müller [8] montre que les effets de taille peuvent être à l'origine d'un désaccord paramétrique effectif non nul entre îlots monoatomiques nanométriques et substrat, même pour des systèmes homoépitaxiés. L'observation de quelques systèmes métalliques homoépitaxiés nous offre donc l'opportunité de vérifier si de tels effets peuvent être mis en évidence expérimentalement, de quantifier ces effets de relaxation s'ils

existent, et enfin d'étudier quels sont les paramètres physiques qui influent sur le phénomène, en l'absence de contraintes épitaxiales.

Nous avons étudié par RHEED la croissance homoépitaxiale de différents systèmes cubiques centrés (V/V, Fe/Fe, Nb/Nb) et cubique faces centrées (Cu/Cu et Ni/Ni) orientés suivant la face (001). Les expériences ont montré la nécessité de séparer les systèmes en deux classes distinctes avec d'une part les systèmes présentant des reconstructions de surface (Fe/Fe, V/V, Nb/Nb) et d'autre part ceux sans reconstruction (Cu/Cu, Ni/Ni).

a- Systèmes sans reconstruction de surface :

Nous avons étudié en premier lieu le système Cu/Cu(001), Fassbender [5] ayant pu observer des oscillations de paramètres dans le plan de croissance pour ce système, avec toutefois une amplitude très faible, à la limite de sensibilité de la mesure. Les couches tampons de cuivre sur MgO préparée par MBE ne présentent pas de reconstruction de surface ni de contamination détectable par spectroscopie Auger. La figure 1.20 présente l'évolution de l'intensité RHEED et de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), ainsi que la mesure du paramètre cristallin de surface pendant la croissance homoépitaxiale du cuivre à température ambiante.

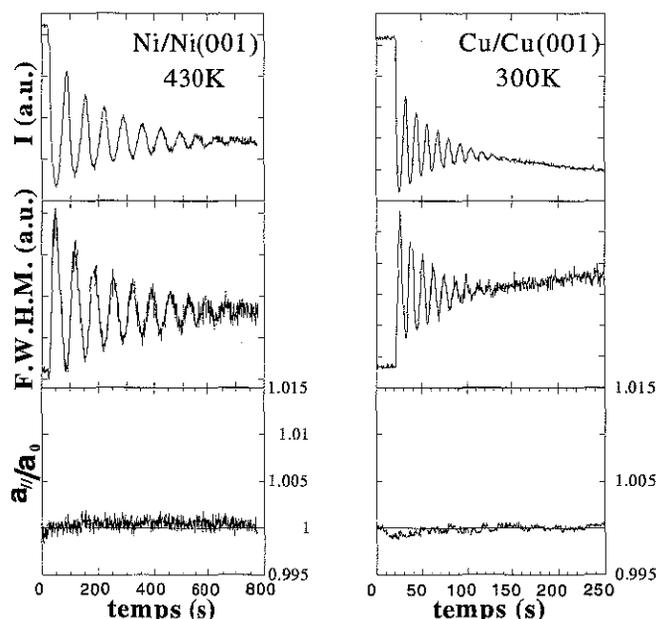


Figure 1.20 : Evolution de l'intensité RHEED, de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), du paramètre dans le plan durant la croissance homoépitaxiale de systèmes sans reconstruction de surface : Ni/Ni(001) à 430K et Cu/Cu(001) à 300K.

On observe de très belles oscillations d'intensité et de largeur, en opposition de phase, qui sont caractéristiques d'une croissance couche par couche. Le paramètre de surface ne présente lui aucune variation significative, malgré un niveau de bruit lors de la mesure de l'ordre de 1%. Ainsi, nous ne reproduisons pas les observations de Fassbender. Il faut toutefois noter que cette différence peut s'expliquer par la différence de nature des échantillons, les expériences de Fassbender étant effectuées sur un monocristal de cuivre. Nous reviendrons sur

ce point par la suite. De la même façon, nous avons étudié la croissance de Ni/Ni(001), second système homoépitaxié sans reconstruction de surface ni contamination détectable. Pour une température de substrat de 430K, la croissance est bidimensionnelle, comme l'attestent les oscillations marquées d'intensité et de largeur. Malgré cela, comme pour le cuivre, nous n'observons aucune variation du paramètre de surface en cours de croissance. Ainsi, pour ces deux systèmes sans reconstruction de surface, aucune relaxation liée aux éventuels effets de taille n'a pu être mise en évidence.

b- Systèmes avec reconstruction de surface :

Nous avons également étudié trois systèmes homoépitaxiés originaux du fait de la présence de reconstructions de surface : V/V(001), Fe/Fe(001) et Nb/Nb(001). Dans ces trois cas, les reconstructions ont pour origine la contamination chimique de la surface par du carbone ou de l'oxygène, contamination détectable par spectroscopie Auger. Ainsi, la surface des couches tampons de fer préparées sur substrat de MgO présente fréquemment une reconstruction de surface C(2*2) liée à la présence de carbone. Ce carbone provient de la contamination résiduelle du substrat de MgO après dégazage (figure 1.4). En effet, l'intercalation d'une couche de vanadium avant la croissance de la couche tampon de fer permet d'obtenir des surfaces de fer exemptes de carbone, le vanadium faisant office de barrière à la diffusion du carbone. De la même façon, la surface de niobium (001) préparée sur MgO est fréquemment reconstruite en (3*1). Cette surstructure s'explique par la ségrégation d'oxygène depuis le volume lors du recuit de la couche tampon à haute température (1200K) pour lisser la surface. La reconstruction en (5*1) des couches tampons de vanadium (001) a une origine tout à fait semblable : l'oxygène provenant du dégazage de la charge pendant le dépôt est incorporé en faible quantité dans le volume de la couche. Le recuit à 1100K en fin de dépôt pour obtenir une surface avec de grandes terrasses atomiques provoque l'accumulation de cet oxygène du volume à la surface par ségrégation et un arrangement atomique différent à la surface. Nous reviendrons en détail sur cette reconstruction en (5*1) du vanadium dans une section ultérieure.

L'étude par diffraction d'électrons rapides de la croissance homoépitaxiale sur ces surfaces reconstruites révèle des comportements tout à fait originaux, radicalement différents de ceux observés sur les surfaces sans reconstructions (figure 1.21).

Pour les trois systèmes, des oscillations d'intensité RHEED et de largeur en opposition de phase sont observées, témoignant d'une croissance 2D. L'évolution du paramètre de surface est, elle, particulièrement spectaculaire. On constate l'existence d'oscillations du paramètre dans le plan de croissance pendant l'homoépitaxie du vanadium, du fer et du niobium, avec des amplitudes de relaxation élastique tout à fait étonnantes, typiquement autour du pour-cent, c'est à dire du même ordre de grandeur que les relaxations observées dans les systèmes hétéroépitaxiés. Ces oscillations de paramètre sont en phase avec les oscillations d'intensité RHEED et correspondent donc à une relaxation vers un paramètre cristallin inférieur à celui de la couche initiale. Une autre observation marquante peut être faite quant à l'évolution du paramètre : sur les trois systèmes, on peut constater que le paramètre cristallin en fin de croissance n'est pas le même que celui de la surface tampon initiale. On mesure effectivement un décalage vers les faibles paramètres de 1.2% pour le vanadium à 500K, de 0.7% pour le fer à 400K et de 2.5% à 500K pour le niobium. Rappelons que les surfaces des couches tampons ont été recuites à haute température afin d'obtenir un bon état de surface, tandis que la croissance homoépitaxiale s'effectue à des températures de substrat plus modérées.

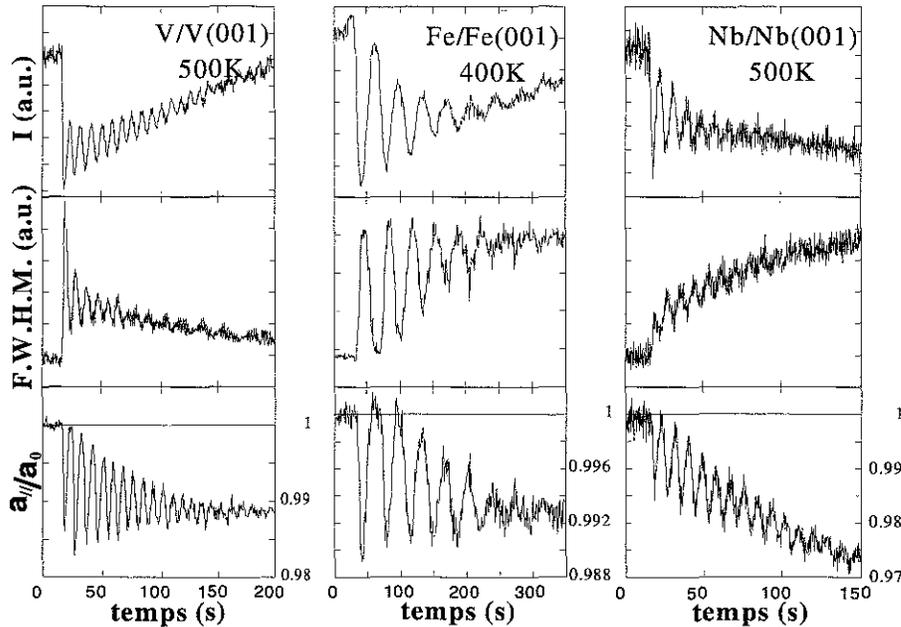


Figure 1.21 : Evolution de l'intensité RHEED, de la largeur à mi-hauteur de la raie (00), du paramètre dans le plan durant la croissance homoépitaxiale de systèmes avec reconstructions de surface : V/V(001) à 500K, Fe/Fe(001) à 400K et Nb/Nb(001) à 500K.

Pour justifier l'existence d'effets de relaxation élastique dans le cas de systèmes homoépitaxiés, il est nécessaire de prendre en compte les effets de taille, comme envisagé par Kern et Müller [8]. Cette approche s'explique qualitativement de la façon suivante : il faut considérer qu'un filot métallique nanométrique isolé ne possède pas le même paramètre cristallin que le matériau à l'état massif, en raison du surface stress agissant sur ses surfaces libres. Ainsi, dans ce contexte, il est nécessaire de définir pour chaque système un désaccord paramétrique effectif qui corrige le désaccord paramétrique naturel du système des effets de taille. Ce désaccord paramétrique effectif dépend donc de la taille des filots pendant la croissance. Toutefois, en calculant l'amplitude de la relaxation liée aux seuls effets de taille, on trouve des effets dix fois inférieurs à ceux que nous observons durant l'homoépitaxie du vanadium et niobium. Seul le cas du fer, avec des effets de relaxation inférieurs au pour-cent pourrait donc relever de la manifestation de ces purs effet de taille finie. Ainsi, il semble nécessaire de faire intervenir un paramètre physique autre que les effets de taille, capable d'influencer sensiblement sur le désaccord paramétrique effectif. En comparant les systèmes Cu/Cu(001) et Ni/Ni(001) pour lesquels nous n'avons pas détecté d'oscillations du paramètre, aux trois systèmes qui, au contraire présentent des effets conséquents, on est amené à envisager l'influence des reconstructions de surface sur la relaxation. Les reconstructions de surface observées peuvent en effet jouer de plusieurs façons sur la valeur du désaccord paramétrique effectif. En premier lieu, un arrangement atomique différent à la surface peut directement changer la valeur du paramètre cristallin des derniers plans atomiques. Pour une croissance à température modérée, ces reconstructions ne sont plus visibles sur l'écran RHEED dès la complétion du premier plan atomique, la ségrégation des impuretés responsable de la reconstruction étant insuffisante. Les filots bidimensionnels à la surface ne sont pas reconstruits et peuvent donc être contraints par la couche sous-jacente contaminée. Avec ce scénario, on retourne à une situation similaire à l'hétéroépitaxie, et on peut donc tout à fait justifier l'amplitude des effets observés et l'existence d'un décalage du paramètre entre la surface initiale reconstruite et la surface en fin de dépôt. On

peut également raisonner en terme de surface stress. En effet, les reconstructions comme la présence d'adsorbats à la surface peuvent être responsables de variations conséquentes du surface stress [53], et donc du désaccord paramétrique effectif. Dans notre étude, il est difficile de faire la part des choses entre les reconstructions et la contamination de surface, les deux phénomènes étant intimement liés. Il semble que les deux phénomènes peuvent être individuellement responsables d'oscillations du paramètre dans le plan de croissance. Ainsi, dans le cas de l'homoépitaxie de CdTe étudiée par Hartmann *et al.* [4], le moteur de la relaxation élastique est sans ambiguïté la reconstruction de surface. En revanche, les faibles oscillations de paramètre détectées par Fassbender lors de l'homoépitaxie du cuivre [5], peuvent être liées à une contamination de surface, même faible. En effet, ces expériences ont été réalisées sur un monocristal de cuivre, pour lequel il est difficile d'obtenir une surface absolument propre comparé aux couches de cuivre préparées sur substrat de MgO. La présence d'adsorbats sur ce monocristal permettrait en outre d'expliquer l'orientation anormale de la relaxation mesurée par Fassbender, comme suggéré par Kern et Müller [8]. En effet, compte tenu du signe du surface stress pour une surface de cuivre propre, la relaxation des îlots monoatomiques de cuivre devrait conduire à un paramètre cristallin à demi recouvrement inférieur à celui mesuré sur une couche complète. L'expérience montre une relaxation inversée par rapport à ces attentes théoriques, justifiable par la présence d'impuretés en surface pouvant conduire à un changement de signe du surface stress [53].

c- Isotropie, anisotropie de la relaxation :

Disposant maintenant de plusieurs systèmes homoépitaxiés présentant des relaxations élastiques conséquentes, nous avons voulu vérifier si, comme pour certains systèmes hétéroépitaxiés, les oscillations de paramètre dans le plan pouvaient dans ce cas présenter un caractère anisotrope. Nous avons donc étudié l'évolution du paramètre cristallin dans les deux azimuts d'observation [10] et [11] pendant l'homoépitaxie du fer, vanadium et niobium (figure 1.22).

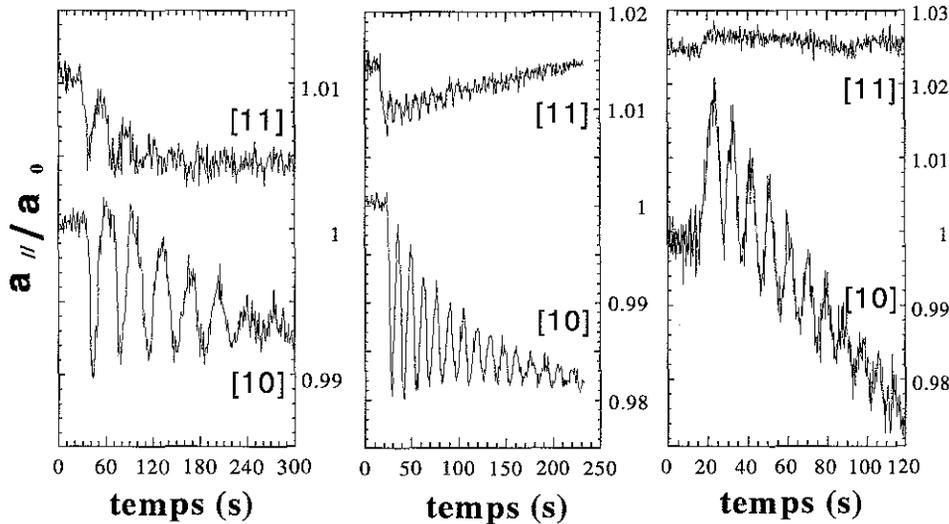


Figure 1.22 : Dépendance azimutale de la relaxation pour les systèmes Fe/Fe(001) à 450K (à gauche), V/V(001) à 600K (au centre) et Nb/Nb(001) à 700K (à droite).

L'observation de ces expériences conduit à distinguer deux types de systèmes. D'abord pour le système Fe/Fe(001), les variations du paramètre de surface sont globalement similaires dans les deux directions d'observation [10] et [11]. En effet, on observe des oscillations du paramètre dans le plan avec des amplitudes comparables dans les deux directions, la différence d'amplitude existant n'est pas significative, puisque de l'ordre de grandeur de la dispersion expérimentale constatée d'une expérience à l'autre. On mesure également un comportement général du paramètre cristallin en cours de croissance semblable dans les deux directions, ainsi qu'un décalage similaire sur la valeur du paramètre avant et après croissance. Toutes ces observations permettent de conclure que le système Fe/Fe présente une relaxation élastique isotrope.

En revanche, pour les deux systèmes V/V(001) et Nb/Nb(001), nous avons observé des différences sensibles dans le comportement du paramètre suivant l'azimut d'observation choisi. Par exemple, lors de la croissance homoépitaxiale du vanadium, le paramètre oscille avec une amplitude importante dans la direction [10] alors qu'on ne distingue que difficilement des oscillations d'amplitude très limitée pour l'azimut [11]. En outre, le décalage sur le paramètre avant et après dépôt ne peut être observé que pour la direction [10], le paramètre revenant de façon linéaire à sa valeur initiale dans la direction [11]. De la même manière, d'amples oscillations de $\langle a_{\parallel} \rangle$ peuvent être observées pendant l'homoépitaxie du niobium pour la direction d'observation [10], alors qu'aucune variation significative ne peut être distinguée dans l'azimut [11].

Ainsi, il peut exister même en homoépitaxie sur des surfaces (001) des effets anisotropes de relaxation sur certains systèmes. Si, grâce au STM, on compare la morphologie des îlots monoatomiques en cours de croissance pour deux systèmes, l'un isotrope, l'autre anisotrope, on peut constater cette fois des différences assez significatives. Ainsi, sur la figure 1.23, on peut comparer la morphologie des îlots homoépitaxiés de fer et de vanadium, pour des dépôts d'un demi plan atomique. On peut nettement observer que, s'il n'existe pas de directions privilégiées de croissance pour les îlots de fer, ceux de vanadium sont fortement anisotropes et poussent suivant les directions [10] et [01] du réseau de surface. Cette anisotropie morphologique est sans doute favorable à des effets de relaxation anisotropes.

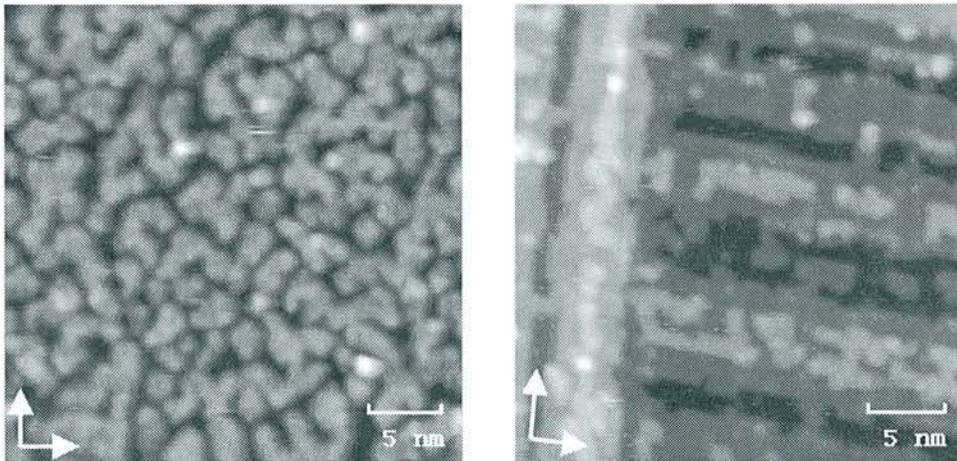


Figure 1.23 : Morphologie des îlots monoatomiques en cours de croissance : Fe/Fe(001) à 300K (à gauche), V/V(001) à 600K (droite). On a repéré les directions (10) et (01).

Il peut sembler curieux d'observer de telles anisotropies morphologiques sur une surface à symétrie d'ordre 4. Néanmoins, il semble que l'anisotropie morphologique existait déjà sur la couche tampon de vanadium, les terrasses atomiques de la surface initiale étant elles-mêmes allongées suivant les directions [10] et [01]. Cette anisotropie morphologique de la surface semble donc encore une fois intimement liée à la reconstruction de surface en (5*1) induite par l'oxygène. Des reconstructions de surfaces en domaines anisotropes ont en effet déjà pu être observées dans des cas similaires [54]. Nous reviendrons en détail sur l'origine de cette morphologie tout à fait particulière des couches de vanadium dans la section IV.

d- Etude en température :

Etant donné l'absence de limitations liées à l'interdiffusion pour ces systèmes homoépitaxiés, nous avons également pu étudier l'influence de la température de substrat sur la relaxation élastique en cours de croissance. Ainsi, pour nos trois systèmes intéressants, Fe, Nb et V, nous avons fait varier la température sur une large gamme, depuis la température ambiante, jusqu'à des températures proches de la température de recuit des couches tampon du matériau étudié (800K pour le fer, 1000K pour le vanadium et 1150K pour le niobium). Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure 1.24.

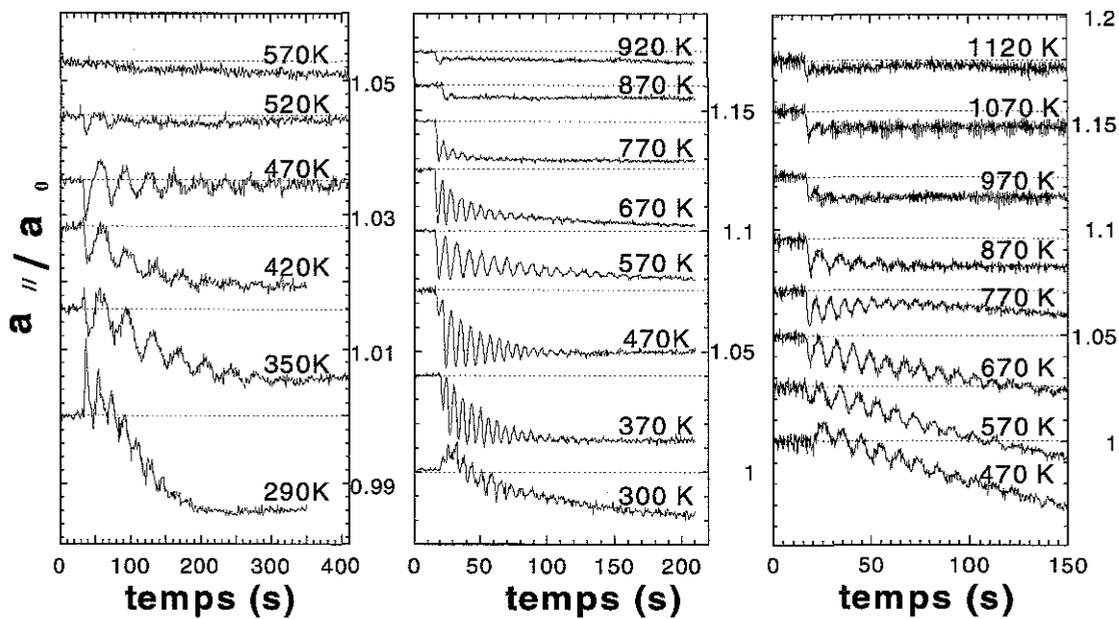


Figure 1.24 : Variation de la relaxation avec la température pour les systèmes homoépitaxiés Fe/Fe(001) (à droite), V/V(001) (au centre), et Nb/Nb(001) (à gauche).

On peut voir que les trois systèmes présentent une évolution similaire en fonction de la température. A basse température, les oscillations de paramètre dans le plan ont une faible amplitude, la rugosité apparaissant rapidement en cours de croissance. En augmentant la température, l'amplitude des oscillations passe par un maximum, situé autour de 350K pour le fer, 470K pour le vanadium, et 670K pour le niobium. Pour des températures de substrat supérieures, l'amplitude des oscillations diminue, et l'amortissement de celles-ci augmente. A hautes températures, les oscillations disparaissent. Parallèlement, le décalage entre le paramètre de la couche initiale et celui de la couche après dépôt diminue lorsque la température augmente,

jusqu'à disparaître lorsque la température du substrat atteint la température de recuit de la surface de départ.

Cette évolution en température permet de vérifier certaines hypothèses reposant sur l'origine du phénomène de relaxation. Par exemple, la diminution de l'amplitude des oscillations s'explique parfaitement dans le cadre de la relaxation élastique en bord d'îlots. En effet, lorsque l'on augmente la température du substrat, on diminue la densité de nucléation suivant une loi d'Arrhenius [55], et on favorise donc la croissance d'un petit nombre d'îlots de taille importante. Dès lors, une telle situation conduit logiquement à une diminution de la population d'atomes susceptibles de relaxer à la surface, et donc à une baisse de l'amplitude des oscillations de paramètre détectées.

En outre, cette évolution en température confirme le rôle des reconstructions de surface dans le phénomène. En effet, le décalage entre le paramètre avant croissance et le paramètre final diminue progressivement avec la température et disparaît lorsque l'on s'approche de la température de recuit de la couche tampon. Ce décalage correspond à la différence de paramètre existant entre une surface tampon reconstruite après son recuit à haute température et une surface résultant d'une croissance à température modérée, et ne présentant pas de reconstruction. C'est donc là directement la manifestation expérimentale du désaccord paramétrique effectif très important existant en homoépitaxie entre un îlot non reconstruit et une surface du même matériau présentant une reconstruction de surface. Lorsque l'on augmente la température de substrat, progressivement la reconstruction de la couche initiale persiste pendant la croissance, et le désaccord paramétrique effectif diminue. A la limite, en effectuant le dépôt à la température de recuit de la couche tampon, la surface est invariante pendant la croissance, le désaccord paramétrique effectif est nul, et l'on n'observe plus ni oscillations de paramètre, ni décalage entre paramètre initial et final. En outre, on peut observer, particulièrement dans le cas du vanadium, une atténuation progressive des oscillations de paramètre en cours de croissance. Ceci prouve que l'écart de paramètre entre un îlot de la couche n et la couche complète $n-1$ sous-jacente n'est pas constant pendant le dépôt. Ceci s'explique simplement par l'évolution progressive de la surface à recouvrements entiers, et notamment la disparition progressive des reconstructions de surface en cours de croissance. Nous reviendrons sur ce point particulier dans l'étude spécifique consacrée au vanadium.

Pour conclure, cette étude en température prouve donc qu'il est particulièrement difficile pour ces systèmes homoépitaxiés de faire la part des choses entre les deux effets fondamentaux à l'origine de la diminution de l'amplitude de la relaxation, à savoir la densité de nucléation et le désaccord paramétrique effectif, ces deux grandeurs variant simultanément avec la température.

e- Conclusions :

Cette étude des systèmes homoépitaxiés s'est avérée riche en enseignements. Nous avons pu constater l'absence de relaxation élastique pour les systèmes métalliques sans reconstruction de surface ou contamination. En revanche, trois systèmes avec reconstructions présentent des effets de relaxations surprenants, avec des amplitudes du même ordre de grandeur que celles observées en hétéroépitaxie. Ces effets spectaculaires ne peuvent pas s'expliquer par les seuls effets de taille, mais démontrent que le désaccord paramétrique effectif peut être affecté de manière conséquente par la présence de reconstructions (et/ou de contaminations) à la surface, au point de pouvoir atteindre des valeurs typiques de systèmes hétéroépitaxiés. Les effets de relaxation élastique observés peuvent à nouveau être anisotropes dans certains cas, et sont sans doute liés à une anisotropie morphologique des îlots

monoatomiques, dans le cas du vanadium. Cette anisotropie de forme semble une fois encore liée étroitement à la nature de la reconstruction de surface. L'étude en température démontre que la relaxation dépend de la température à la fois via la densité de nucléation et via la valeur du désaccord paramétrique effectif du système.

IV Etude d'un système modèle : homoépitaxie du vanadium

Après notre étude générale de la relaxation élastique dans les systèmes métalliques hétéro- et homoépitaxiés, nous allons consacrer une partie à l'étude spécifique de l'homoépitaxie du vanadium, système particulièrement significatif pour comprendre les mécanismes les plus subtils de la relaxation. Le vanadium constitue en effet un système modèle pour de nombreuses raisons. En premier lieu l'étude d'un système homoépitaxié nous permet de nous affranchir de la relaxation plastique et de l'interdiffusion. Il est donc possible de travailler sur une grande gamme d'épaisseur sans changements structuraux, et de faire varier librement la température de substrat pendant la croissance. Dès lors, notre choix s'est porté sur le vanadium en raison des effets spectaculaires de relaxation observés précédemment et du caractère anisotrope de cette relaxation. Enfin, nous avons déjà constaté l'influence des reconstructions de surface sur le processus de relaxation en homoépitaxie. L'étude préliminaire détaillée de la surface de vanadium va nous permettre de mieux comprendre la nature de ces liens existant entre reconstructions et relaxation.

IV-1 Etude des reconstructions de surface du V(001) :

IV-1-1 Introduction :

Les reconstructions de surfaces de la face (100) du vanadium ont été par le passé étudiées par des techniques de spectroscopie de surface (AES, XPS) et de diffraction électronique [56-59]. La difficulté première pour étudier la surface du vanadium est de pouvoir préparer des échantillons exempts de contaminants. En effet, à partir d'un monocristal massif, un long traitement consistant en des cycles répétés de bombardements ioniques et de recuits est nécessaire avant d'obtenir une qualité chimique suffisante à la surface. Plusieurs équipes reportent un réseau de surface en (1*1) pour une surface propre de vanadium (001). Dans les études les plus anciennes [56-58], une reconstruction en C(2*2) est observée et associée à une ségrégation de soufre. Après nettoyage de cette surface contaminée, une autre reconstruction en (5*5) est souvent reportée. D'abord considérée comme une reconstruction intrinsèque de la surface du V(001) [60], cette (5*5) a ensuite été clairement corrélée à une contamination par de l'oxygène [61,62], avec une concentration à la surface autour à 0.2 monocouche (MC). L'origine de cette pollution est attribuée à une ségrégation de l'oxygène depuis le volume du monocristal [63]. Les clichés de diffraction d'électrons lents réalisés sur cette (5*5) par Foord *et al.* [62] ont été interprétés sur la base de la coexistence de deux domaines orthogonaux de reconstructions (5*1) et (1*5). Cette explication a été confirmée récemment grâce à une étude en microscopie champ proche réalisée par Krenn *et al.* [64]. Notons que dans cette dernière étude, cette reconstruction en (5*1) et (1*5) a été observée pour une quantité d'oxygène allant jusque 1 MC et une contamination résiduelle de 0.25 MC de carbone.

Toutes ces précédentes études sur les reconstructions de surface du vanadium (001) ont été menées sur des monocristaux massifs. De notre côté, nous avons travaillé sur des surfaces de vanadium (001) épitaxiées sur substrat de MgO(001), par bombardement électronique d'un barreau de vanadium de grande pureté (4N). En travaillant de la sorte, il est possible de s'affranchir *a priori* des problèmes de ségrégation d'impuretés constatés sur monocristaux.

Ainsi, l'analyse par spectroscopie Auger des films de vanadium préparés par MBE ne révèle aucune trace de soufre ou de carbone, dans la limite de sensibilité de l'appareillage (estimée à 0.1 MC pour le carbone). En revanche, nous observons une contamination de la surface par de l'oxygène, contamination provoquée par le dégazage de la charge de vanadium en cours de dépôt. De l'oxygène est ainsi incorporé dans la couche pendant la croissance et ségrège à la surface lors du recuit de la couche à haute température. Connaissant l'origine de cette contamination, il est possible d'en tirer parti et de contrôler relativement bien la concentration d'oxygène en faisant varier la vitesse de dépôt. Ainsi, pour des faibles vitesses de dépôt, le dégazage de la charge est limité, et on ne détecte pas d'oxygène à la surface par spectroscopie Auger. En revanche, pour des vitesses élevées, on augmente sensiblement l'incorporation d'oxygène en volume et par conséquent la quantité d'oxygène ségrégué à la surface après recuit. Ainsi, en variant la vitesse de dépôt entre 0.15 et 2 Å/s, on peut balayer une gamme en oxygène à la surface entre 0 et environ 1 monocouche.

Nous avons de la sorte pu étudier par diffraction d'électrons rapides, spectroscopie Auger et microscopie champ proche, des surfaces de vanadium présentant des reconstructions diverses, correspondant à des concentrations d'oxygènes variables à la surface [65]. Dans un premier temps, nous nous sommes penché sur l'observation par RHEED de surfaces présentant un ordre (1*1), (5*5) mais aussi (6*6). Nous avons alors étudié par spectroscopie Auger le rôle de la concentration d'oxygène à la surface dans l'apparition de ces différentes surstructures. Ensuite, nous avons analysé ces surstructures dans l'espace direct par STM, en cherchant à relier la morphologie des différentes surfaces aux clichés RHEED particuliers correspondants. Enfin, des mesures d'oscillations du paramètre dans le plan de croissance nous ont permis de comparer l'état de contrainte de ces différentes surfaces en fonction de la quantité d'oxygène en surface et d'élaborer un modèle simple permettant d'expliquer les différentes surstructures observées sur le vanadium (001).

IV-1-2 Observations expérimentales :

a- Etude par RHEED et spectroscopie Auger :

Nous avons étudié par diffraction d'électrons rapides et spectroscopie Auger les 4 types de surfaces que nous avons pu rencontrer en faisant varier la vitesse de dépôt, comme expliqué précédemment. Nous nommerons ces 4 différentes surfaces d'après les caractéristiques de leurs clichés de diffraction électronique. Ainsi, comme il sera justifié ultérieurement, nous distinguerons les surfaces de vanadium avec des ordres que nous appellerons (1*1), "pseudo-(1*1)", (5*5) et (6*6). La figure 1.25 présente les différents clichés RHEED observés pour ces 4 différentes reconstructions de surface, dans les azimuts d'observation correspondant aux directions principales de symétrie de la surface de vanadium.

On peut observer sur les clichés correspondant aux reconstructions (5*5) et (6*6) la présence des raies additionnelles de surstructures respectivement en 1/5 et 1/6 dans la direction [10], correspondant à une augmentation de la périodicité à la surface (figure 1.25-c et d). En plus de ces classiques raies de surstructures, on peut relever certains aspects originaux sur les clichés de diffraction. Ainsi, dans l'azimut [10], on observe non pas les traditionnels bâtonnets de diffraction RHEED, mais des lignes droites s'étendant de haut en bas de l'écran fluorescent. Selon les azimuts [11] et [21], on retrouve ces raies de diffraction très allongées, mais cette fois, légèrement incurvées. En outre, on peut distinguer une raie additionnelle en 1/2 dans la direction [21].

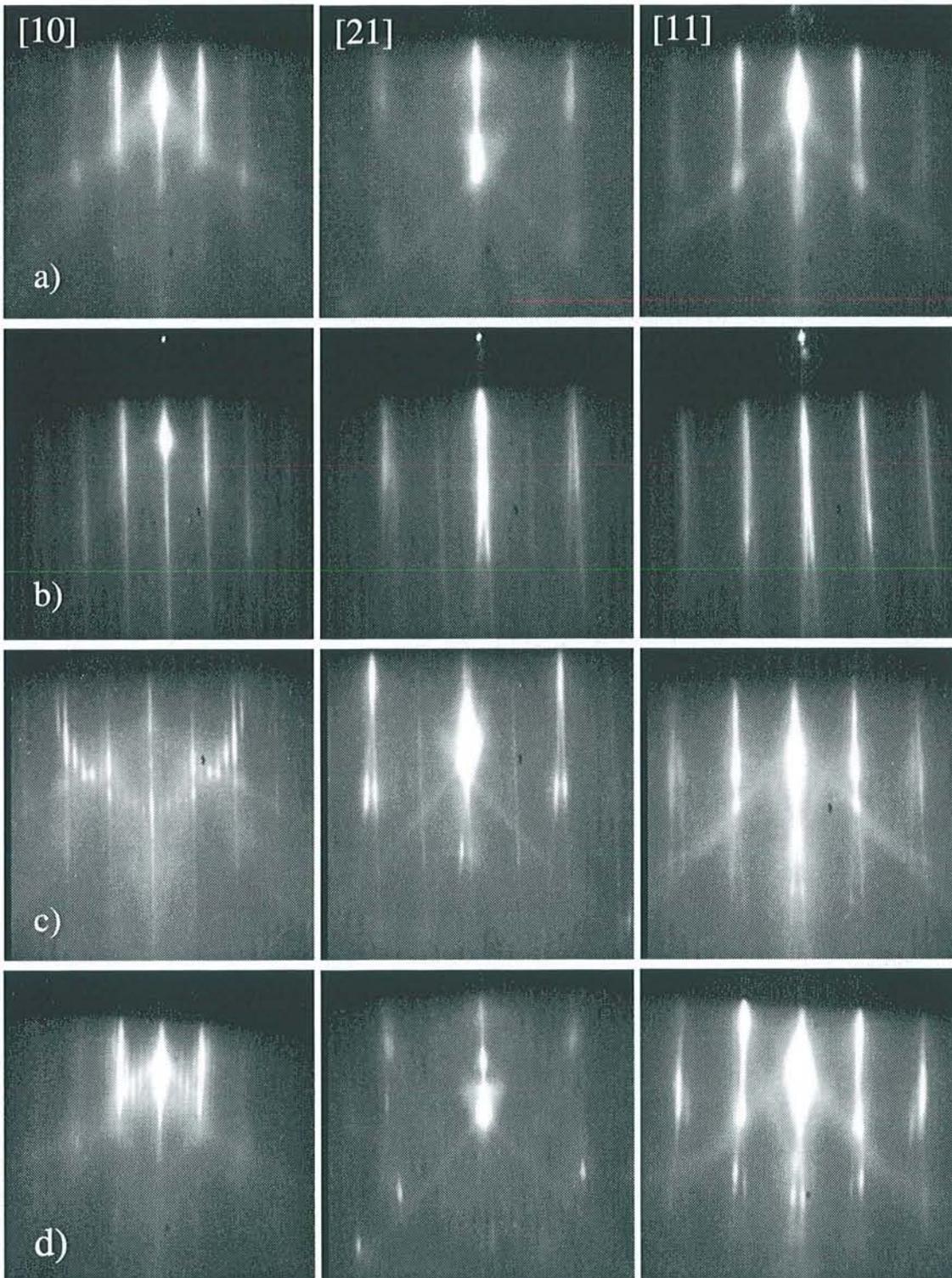


Figure 1.25 : Diagrammes RHEED observés dans les directions $[10]$, $[21]$ et $[11]$ sur différentes surfaces de $V(001)$: a) (1×1) , b) "pseudo- (1×1) ", c) (5×5) et d) (6×6) .

On retrouve ces caractéristiques originales -raies allongées droites ou courbes, raie supplémentaire en $\frac{1}{2}$ de [21]- sur un autre type de surface ne présentant pas de raies de surstructure en $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ de [10], et présentant donc *a priori* un ordre de type (1*1) classique. Dans ce cas de figure, on parlera alors de reconstruction en "pseudo-(1*1)" (figure 1.25-b).

Enfin, il est également possible d'observer des clichés de diffraction standards correspondant à une maille de surface primitive en (1*1) (figure 1.25-a).

Une analyse parallèle de ces différentes couches par spectroscopie Auger montre que la présence de ces diverses reconstructions de surface est intimement liée à la concentration d'oxygène. La figure 1.26 présente les différents spectres Auger obtenus dans la gamme d'énergie 480-540 eV sur les différentes surfaces décrites précédemment, en mode comptage et en mode dérivée. Sur ces spectres, on distingue différentes transitions Auger du vanadium et de l'oxygène : O_{KKL} à 512 eV, V_{LMM} à 509 eV. La résolution en énergie de notre analyseur d'électrons étant de 0.5 eV, nous résolvons bien sur les spectres ces deux transitions voisines. La transition à 492 eV de l'oxygène est également visible.

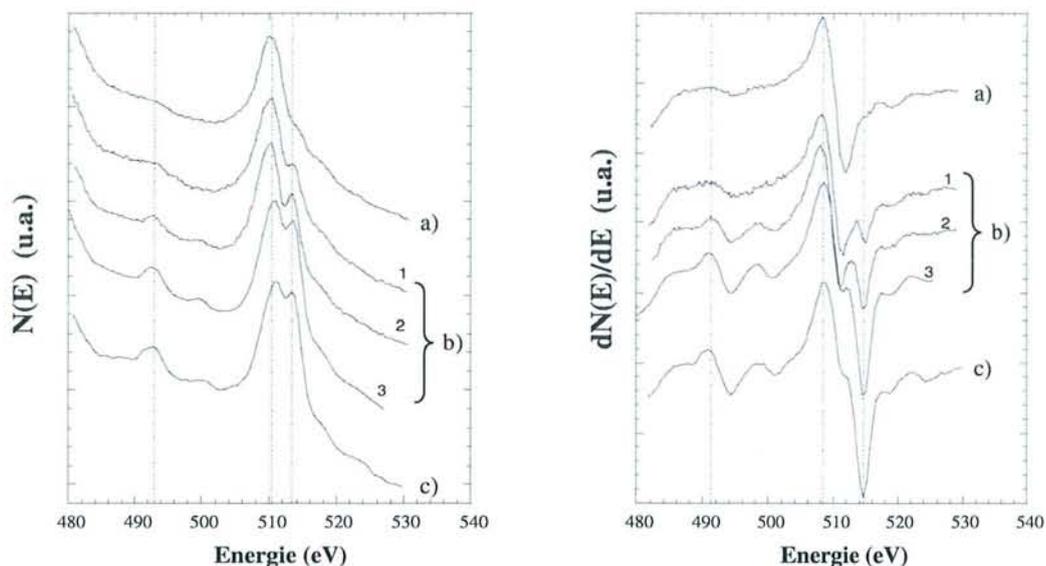


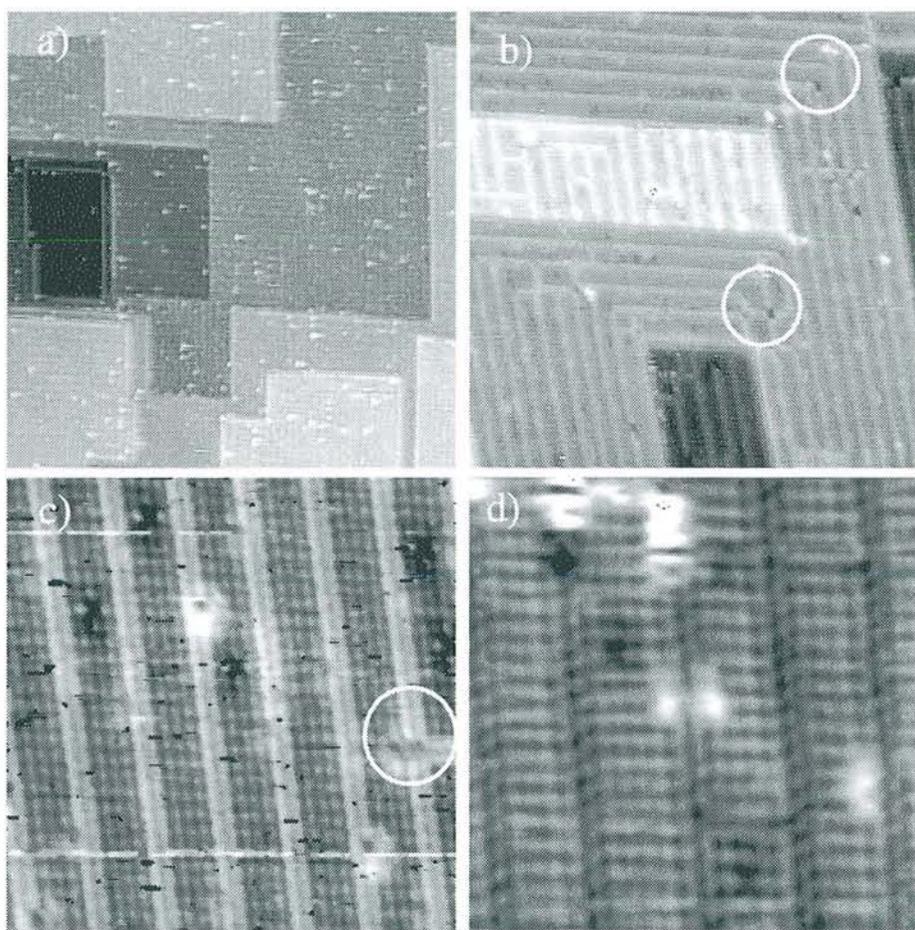
Figure 1.26 : Spectres Auger en mode comptage (à gauche) et mode dérivée (à droite) obtenus sur différentes surfaces de vanadium (001) présentant un ordre : a) (1*1), b) (5*5) et c) "pseudo-(1*1)".

Sur ces spectres, il est possible d'estimer la concentration en oxygène à la surface en mesurant le rapport de l'intensité du pic Auger à 492 eV de l'oxygène par celle du pic à 472 eV du vanadium. En se référant aux travaux de Bertl *et al.* [59], ce rapport est égal à 0.022 pour un recouvrement voisin d'une monocouche d'oxygène sur la face (111) du vanadium (correspondant à une densité de $6.3 \cdot 10^{14}$ atomes de vanadium par centimètre carré). Grâce à cette calibration, on constate que la surface primitive (1*1) du vanadium (001) correspond à des surfaces propres. Pour des quantités d'oxygène à la surface plus significatives, variant entre 0.2 et 1 monocouche, on observe la structure en (5*5), mais aussi quelquefois en (6*6) et "pseudo-(1*1)". Ainsi, le domaine de stabilité de la (5*5) est étendu sur une large concentration d'oxygène, en accord avec les observations de Krenn *et al.* [64], et pas seulement pour des recouvrements de 0.2 monocouche, comme suggéré par Jensen *et al.* [61]. On constate

également que la "pseudo-(1*1)" est d'un point de vue chimique bien plus proche de la (5*5) que de la (1*1).

b- Etude dans l'espace direct :

Après les observations réalisées en RHEED et spectroscopie Auger, de nombreuses questions se posent tant sur l'origine des clichés de diffractions si particuliers obtenus sur les surfaces reconstruites que sur la différence physique entre les surfaces (5*5) et "pseudo-(1*1)". Afin de pouvoir éclaircir ces zones d'ombres, nous avons étudié par STM deux surfaces présentant l'une la reconstruction en (5*5), l'autre la "pseudo-(1*1)". Les spectres Auger correspondant aux deux échantillons étudiés sont représentés à la figure 1.26 b)-3 et c) respectivement. On constate que les deux surfaces étudiées présentent des concentrations d'oxygène quasi identiques, et sont donc d'un point de vue chimique très proches.



*Figure 1.27 : Images STM obtenues sur la surface reconstruite en (5*5) :
a) (100*100) nm², b) (40*40) nm², c) (10*10) nm², d) (7.3*7.3) nm².*

La figure 1.27 présente les images STM obtenues à différentes échelles d'observation sur une surface de vanadium présentant en RHEED la reconstruction en (5*5). A grande échelle (image a), on peut observer que la surface est plate et présente de grandes terrasses monoatomiques avec une morphologie carrée. La taille de ces terrasses est typiquement de 50 nm. Si l'on diminue l'échelle d'observation, on constate que les terrasses sont décorées de lignes parallèles entre elles, régulièrement espacées et orientées suivant les directions (100) et (010) de

la surface (image b). Si on augmente encore le grossissement, la résolution atomique est atteinte. On constate que les lignes sont constituées de deux rangées atomiques apparaissant comme des protusions ou des dépressions, suivant la différence de potentiel appliquée entre la pointe STM et la surface (images c et d). L'analyse du relief le long d'un profil montre que les corrugations correspondant à ces lignes sont en tout cas très faibles, de l'ordre de 0.3\AA . On note également que la période entre les lignes est de 5 distances interatomiques (image c), mais n'est pas parfaite, puisqu'il est possible de trouver localement des zones présentant des périodes de 6 (image d), et même jusque 8 distances interatomiques. On peut noter sur les images b et c que lorsque deux lignes perpendiculaires se croisent, on observe fréquemment la création de lacunes (cercles blancs).

Si l'on s'intéresse maintenant à la surface présentant l'ordre "pseudo-(1*1)" (figure 1.28), on peut observer une morphologie sensiblement différente de la (5*5). En effet, à grande échelle (image a), les terrasses sont rectangulaires et s'étendent suivant les directions (100) et (010). Les terrasses sont divisées en bandes séparées par des rangées atomiques manquantes. A une échelle intermédiaire (image b), on peut distinguer les mêmes lignes blanches déjà observées sur la (5*5), toujours orientées, suivant (100) et (010).

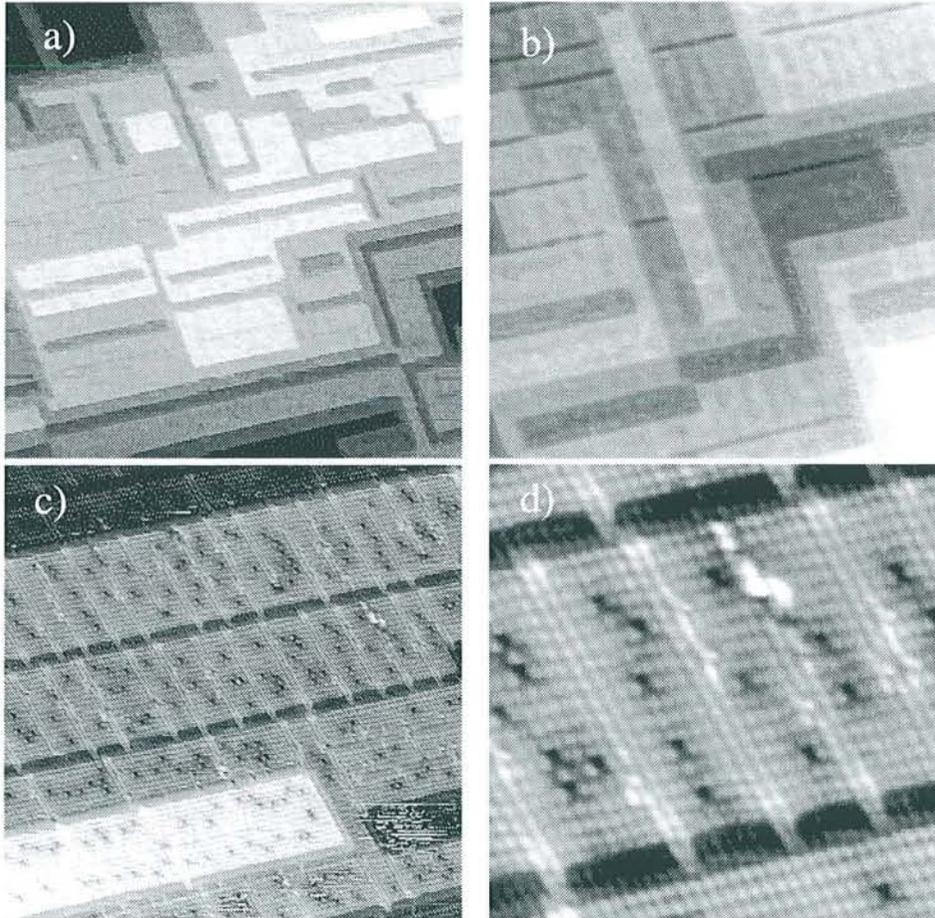


Figure 1.28 : Images STM obtenues sur la surface reconstruite en "pseudo-(1*1)" : a) $(100*100)\text{ nm}^2$, b) $(50*50)\text{ nm}^2$, c) $(31*31)\text{ nm}^2$, d) $(10*10)\text{ nm}^2$.

On peut remarquer que ces lignes s'étendent toujours parallèlement au plus petit côté de la terrasse rectangulaire. On est toutefois frappé par une distinction essentielle avec la (5*5) concernant l'ordre entre ces lignes. La distance entre celles-ci n'est en effet plus égale à 5 distances atomiques mais peut varier entre 6 et 11 distances atomiques, avec une distribution qui semble complètement aléatoire. Ainsi, la différence fondamentale entre (5*5) et "pseudo-(1*1)" semble être dans le degré d'ordre entre les lignes. On peut s'en assurer en effectuant une analyse de Fourier des images STM (figure 1.29). Sur cette figure sont représentées les deux transformées de Fourier de deux images à même échelle obtenues sur la (5*5) et la "pseudo-(1*1)" respectivement. Si on peut distinguer sans difficulté les satellites d'ordre fractionnaire en 1/5 sur la transformée de Fourier de la (5*5), il n'apparaît plus d'ordre net pour celle correspondant à la "pseudo-(1*1)". On observe difficilement de faibles spots correspondant à une période dominante de 7 distances interatomiques, mais cet ordre n'est pas observé en RHEED, en raison de la très forte "dilution" des zones localement ordonnées parmi celles largement désordonnées.

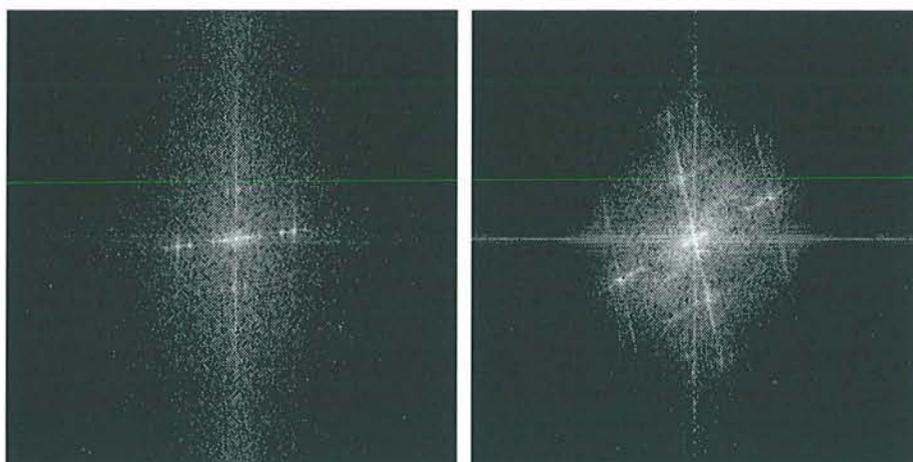


Figure 1.29 : Transformées de Fourier des images STM c) de la figure 1.27 et c) de la figure 1.28 correspondant respectivement à la reconstruction (5*5) (à gauche) et "pseudo-(1*1)" (à droite).

Une autre caractéristique différencie nettement la "pseudo-(1*1)" de la (5*5), à savoir la présence d'un grand nombre de lacunes à la surface, fait rare pour des surfaces métalliques propres, mais déjà observé pour des surfaces contaminées par de l'oxygène [66]. En effet, sur l'image b) de la figure 1.28, on peut observer une densité importante d'atomes manquant à la surface, alors que ces lacunes n'étaient présentes que marginalement sur la (5*5). On peut noter que ces lacunes ne se trouvent pas n'importe où sur la surface, mais sont surtout localisées dans les zones situées au milieu de deux lignes blanches et répartie parallèlement à celles-ci. Une analyse précise des images STM permet de constater que plus la distance entre deux lignes consécutives est importante, plus grand est le nombre de lacunes dénombrables entre ces lignes. On peut même vérifier quantitativement que pour une bande reconstruite de largeur donnée, la distance entre lignes successives varie linéairement avec le nombre moyen de lacunes présentes entre ces lignes (figure 1.30).

On retrouve bien sur cette courbe que la périodicité de 5 distances atomiques correspondant à un ordre (5*5) parfait est atteinte en l'absence de lacune à la surface, confirmant les observations faites précédemment.

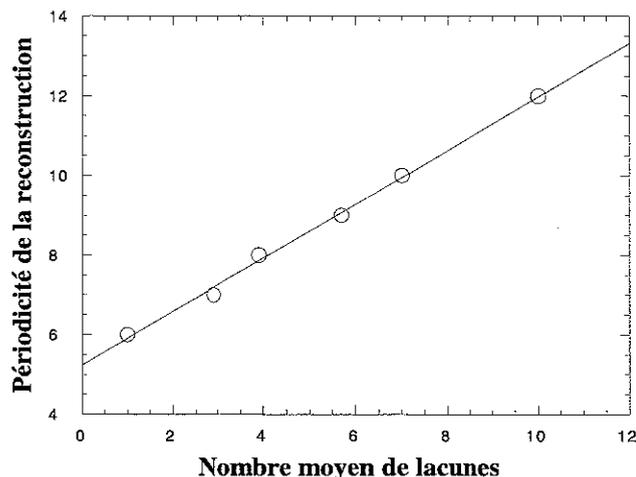


Figure 1.30 : Variation de la distance entre lignes avec le nombre moyen de lacunes, pour deux bandes reconstruites de 18 et 20 distances atomiques de largeur, observées sur la figure 1.28 b).

IV-1-3 Discussion des reconstructions de surface du V(001) :

a- Explications des diagrammes RHEED observés :

De nombreuses surfaces métalliques, comme les faces (001) ou (111) de l'iridium, du platine, du palladium, du niobium ou de l'or, présentent des reconstructions de surface avec différents domaines tournés de 90° ou 120° pour respecter la symétrie de réseau [53,54,67,68]. Dans ce cas, il est possible d'observer des diagrammes RHEED avec des raies courbées et s'étendant de haut en bas de l'écran fluorescent [28,69], tout à fait similaires à ceux que nous avons observés sur le V(001). Les observations STM de la morphologie de la surface reconstruite en (5×5) nous ont montré la coexistence de deux domaines de reconstruction (5×1) et (1×5) tournés de 90° , en accord avec les observations antérieures de Krenn *et al.* [64]. Les lignes apparaissant comme surélevées sur les images sont à l'origine de la périodicité d'ordre supérieur observées en RHEED. Toutefois, nous avons pu observer que l'ordre entre lignes n'était jamais parfait dans la (5×1) , et que la "pseudo- (1×1) " n'était qu'une variante de la (5×1) , la distribution entre lignes étant cette fois totalement aléatoire, conduisant à la disparition des raies d'ordre fractionnaire $1/5$ en RHEED, sans toutefois perdre les raies allongées et courbées. Ainsi, la différence principale entre ces deux surfaces est bien le degré de désordre entre lignes à la surface.

Afin de justifier la forme des raies de diffraction tout à fait particulières observées en diffraction d'électrons rapides sur le vanadium (001), nous allons chercher maintenant à reconstruire les diagrammes de diffraction RHEED à partir de l'observation des surfaces dans l'espace direct. Pour ce faire, nous utiliserons une approche semblable à celle utilisée par Masson et Delescluse pour expliquer les diagrammes RHEED obtenus sur une surface de nickel (111) couverte de chaînes monoatomiques de soufre [70].

Considérons d'abord un simple ensemble de rangées atomiques de paramètre a , parallèles entre elles et réparties de manière aléatoire. Cet ensemble étant ordonné uniquement suivant la direction des chaînes, son réseau réciproque est constitué d'un ensemble de plans perpendiculaires aux chaînes, et séparés de $2\pi/a$ (figure 1.31).

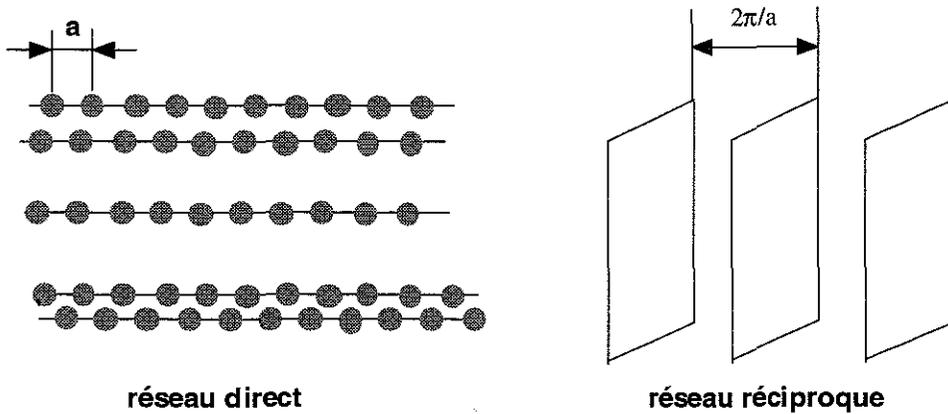


Figure 1.31 : ordre unidimensionnel, réseau direct et réciproque.

La figure de diffraction RHEED d'un tel objet s'obtient en cherchant l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. On coupe une sphère (de grande courbure) par un plan, on obtient donc un cercle. Pour obtenir le diagramme RHEED, il reste à projeter ce cercle sur l'écran fluorescent. Lorsque le faisceau d'électrons incidents est perpendiculaire aux chaînes, les cercles sont perpendiculaires à l'écran RHEED, et la figure de diffraction est donc formée de raies droites, mais qui s'étendent sur toute la hauteur de l'écran. En revanche, lorsque le faisceau incident est parallèle aux chaînes monoatomiques, on ne distingue aucune raie sur l'écran, faute d'ordre cristallin dans cette direction d'observation. Enfin, dans le cas d'une situation intermédiaire, la projection des cercles sur l'écran donne des arcs d'ellipse, et on peut donc observer des raies de diffraction incurvées (figure 1.32).

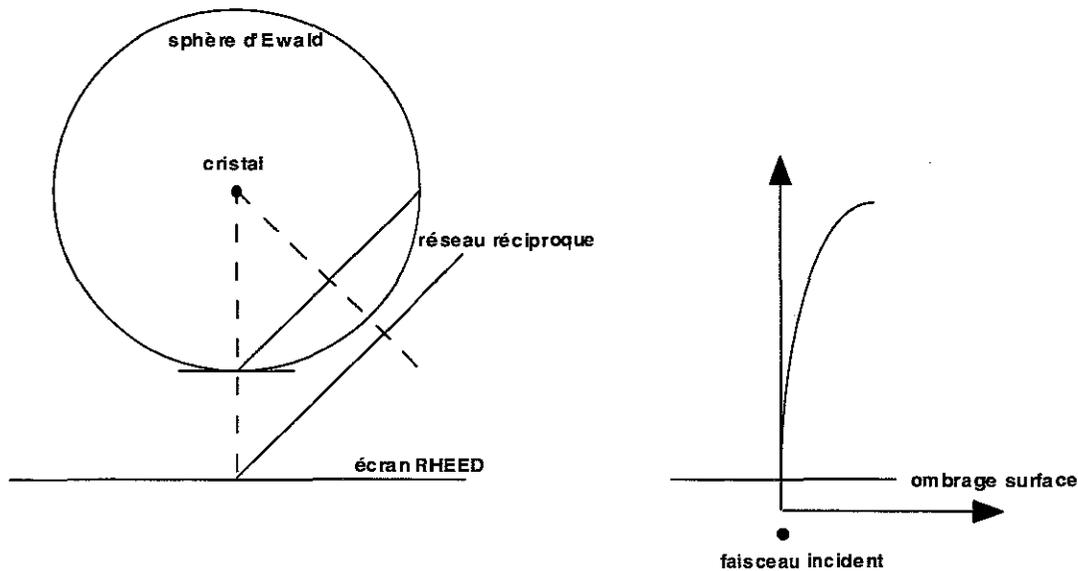


Figure 1.32 : Construction d'Ewald (à droite, vue de dessus) et projection sur l'écran RHEED (à gauche). (d'après [70])

Ce modèle permet d'expliquer parfaitement les clichés RHEED que nous observons sur les surfaces reconstruites de vanadium (001). En effet, l'analyse STM a montré que les diverses reconstructions étaient dues à la présence de chaînes diatomiques surélevées à la surface, chaînes désordonnées, particulièrement dans le cas de la "pseudo-(1*1)", mais aussi pour la (5*1) qui, nous l'avons vu, ne présente pas un ordre parfait à grande échelle. La différence majeure avec le modèle précédent réside dans la présence de deux domaines de reconstruction perpendiculaires, et donc de deux réseaux de chaînes monoatomiques, l'un orienté suivant [10], l'autre suivant [01]. Le réseau réciproque de la surface est donc formé de deux jeux de plans, l'un perpendiculaire aux chaînes parallèles à [10], l'autre aux chaînes parallèles à [01]. L'intersection de ces deux jeux de plans avec la sphère d'Ewald donne lieu à des raies de diffraction droites et étendues de haut en bas de l'écran RHEED lorsque le faisceau d'électrons est aligné avec l'une ou l'autre des directions [10] ou [01] (figure 1.33).

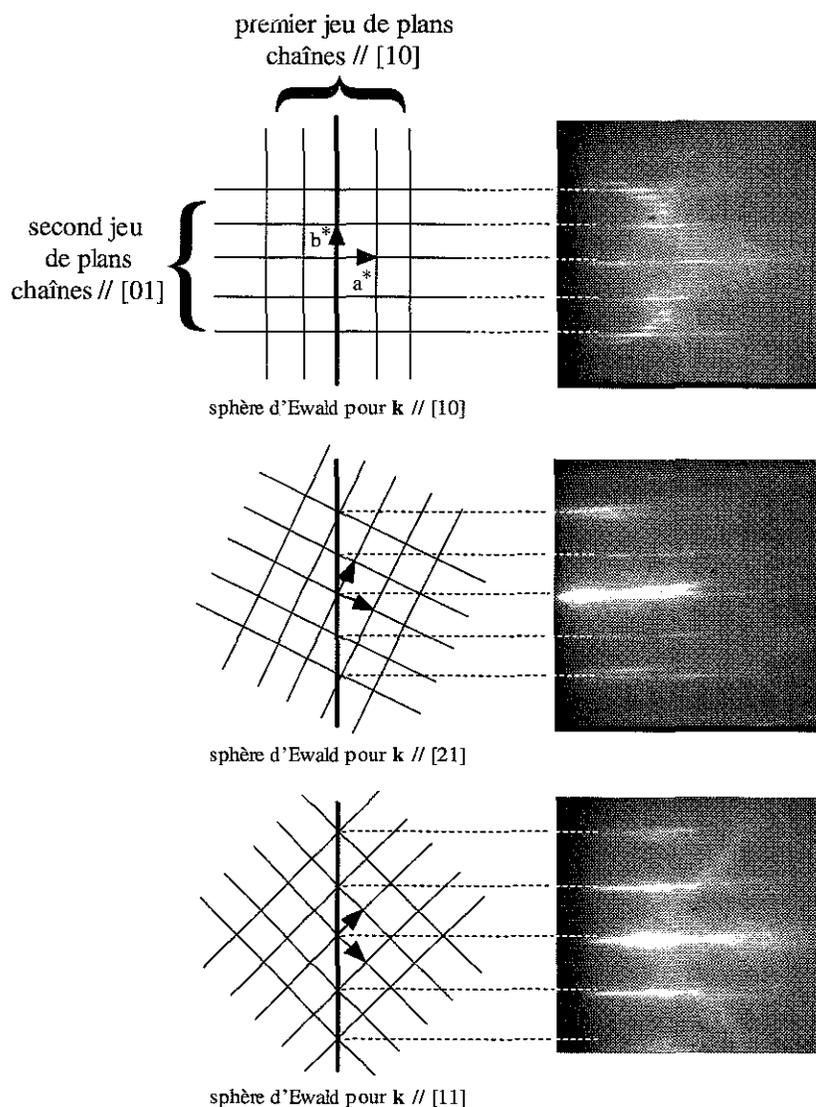


Figure 1.33 : Construction d'Ewald (vue de dessus) et clichés RHEED correspondants pour un faisceau d'électrons parallèle à [10], [21] et [11] (de haut en bas). Les nœuds supplémentaires du réseau réciproque dus à l'ordre (5*1) et (1*5) ne sont pas représentés par souci de clarté.

Pour un vecteur d'onde électronique incident parallèle à l'azimut [11], l'intersection de la sphère d'Ewald avec les deux jeux de plans du réseau réciproque donne deux cercles perpendiculaires et symétriques par rapport au plan perpendiculaire à la surface contenant le faisceau d'électrons. La projection de ces deux cercles sur l'écran RHEED conduit à deux raies courbées et symétriques. Enfin, dans l'azimut (210), les plans correspondants aux chaînes parallèles à (100) donnent des raies incurvées avec une courbure importante, l'angle entre le cercle et l'écran RHEED étant faible (26.4°). Les plans correspondants aux rangées parallèles à (010) sont à l'origine des raies supplémentaires en $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ visibles sur la figure 1.33. Le rayon de courbure de ces raies est cette fois très grand, du fait de l'angle important (63.6°) entre le cercle intersection et l'écran fluorescent. A l'œil ces raies semblent d'ailleurs être droites.

Ainsi, les clichés RHEED originaux observés sur les reconstructions de surface du vanadium (001) ((5*1), (6*1) et "pseudo-(1*1)"), s'expliquent parfaitement par la présence pour toutes ces reconstructions d'un désordre unidimensionnel à la surface. Suivant le degré d'organisation à la surface, on trouve des domaines ordonnés localement de tailles plus ou moins grandes. Si la taille de ces domaines devient suffisante (typiquement supérieure à 100\AA), on pourra observer les raies de surstructures en $1/5$ ou $1/6$. Dans le cas contraire, on obtient la "pseudo-(1*1)".

b- Origine de la reconstruction :

Si les clichés RHEED peuvent être analysés en détail à partir de l'analyse des images STM, il reste de nombreux points obscurs quant aux mécanismes à l'origine de la reconstruction. Par exemple, si l'oxygène est sans conteste à l'origine des surstructures, la question de sa localisation à la surface reste entière. D'après l'étude de Jensen [61], la (5*1) correspond à une concentration de 0.2 monocouche d'oxygène à la surface. On pourrait dans ce cas faire l'hypothèse que cet oxygène se situe sur les lignes blanches observées par STM, conduisant ainsi effectivement à un recouvrement de 0.2 monocouche. Ce scénario périclité au vu des observations de Krenn [64], confirmées par notre étude, puisque la (5*1) existe sur une large domaine de concentration en oxygène s'étendant jusque une monocouche. Il semble donc en fait que la (5*1) soit liée à la présence uniforme d'oxygène à la surface. Dans ce cas, le dernier plan atomique n'est pas à proprement parler du vanadium pur, mais plutôt un alliage VO_x , couvrant la surface. La présence de cet oxygène ségrégré à la surface peut alors fortement changer le paramètre cristallin, comme déjà observé expérimentalement sur des surfaces de chrome présentant une ségrégation de carbone ou d'azote [71]. D'autre part, la présence d'adsorbats sur de surfaces métalliques induit une augmentation considérable du surface stress, provoquant une contrainte en compression à la surface [72]. C'est là d'ailleurs souvent la force motrice à l'origine des reconstructions de surface métalliques. Ainsi, les lignes observées à la surface pourrait être la manifestation de contraintes existant entre le dernier plan atomique et la couche sans oxygène sous-jacente. Pour s'en assurer, revenons maintenant aux mesures de paramètre de surface que nous avons effectuées durant l'homoépitaxie du vanadium. Nous avons pu observer précédemment l'existence d'un fort écart de paramètre entre une surface reconstruite en (5*1) et une surface ne présentant pas de reconstruction (figure 1.21). Ce désaccord paramétrique effectif peut aller jusque 6%, pour des surfaces reconstruites avec de fortes concentrations en oxygène. Ainsi, le paramètre cristallin de la surface reconstruite en (5*1) est supérieur de plusieurs pour-cent au paramètre de la même surface sans oxygène. En conséquence, le dernier plan atomique d'une couche de vanadium contaminée en oxygène est contraint en compression par la couche sous-jacente.

Compte tenu de cette état de contrainte du dernier plan atomique, il est possible de proposer un modèle simple pour expliquer les différentes surstructures induites par l'oxygène

sur la face (001) du vanadium. Considérons une feuille métallique rigide, et imaginons que l'on applique sur cette feuille une contrainte de compression unidirectionnelle. La feuille va se déformer et, sous la contrainte, va voir se développer des ondulations, perpendiculaires à la direction des forces appliquées, afin de relaxer partiellement la contrainte (figure 1.34).

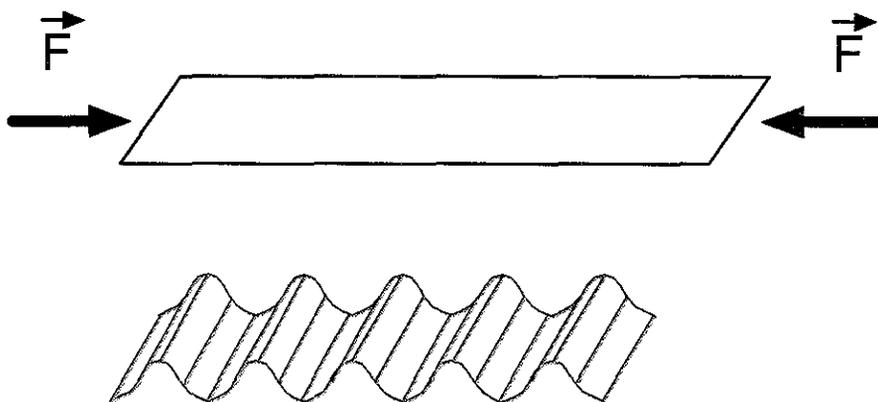


Figure 1.34 : Contrainte uniaxiale et relaxation par déformation.

Ainsi, il est possible d'interpréter les lignes blanches observées en STM comme des ondulations de la surface pour partiellement relaxer la contrainte. Ce modèle élémentaire permet de rendre compte de nombreuses observations faites précédemment. D'abord cette explication permet de comprendre pourquoi l'on n'observe pas un monodomaine en (5×5) mais deux domaines en (5×1) et (1×5) , comme attendu pour respecter la symétrie d'ordre 4 de la surface (001) du vanadium cubique centré. En effet, si l'on reprend l'image de la feuille métallique avec cette fois deux contraintes uniaxiales en compression perpendiculaires, suivant les directions x et y du plan (z étant la direction perpendiculaire à la surface), la feuille va se déformer et créer deux jeux d'ondulations se propageant dans les deux directions x et y . Toutefois, lorsque deux ondulations se rencontrent, la contrainte va être très importante aux points de croisement. En conséquence, pour éviter ces points chauds de contrainte, le système préfère relaxer alternativement dans l'une ou l'autre direction x ou y , créant ainsi des domaines (5×1) ou (1×5) régulièrement distribués à la surface. Pour un domaine (5×1) , la surface est contrainte dans la direction y , alors que dans la direction x , la contrainte est partiellement relaxée en surélevant des atomes toutes les 5 distances interatomiques. Ceci permet également d'expliquer la forme allongée des terrasses reconstruites monodomaines : celles-ci sont en effet particulièrement longues dans la direction suivant laquelle la contrainte est relaxée (x pour un domaine (5×1) , y pour un domaine (1×5)), et au contraire étroite dans la direction où la contrainte est la plus forte, faute de relaxation. Une telle morphologie permet de minimiser l'énergie élastique totale emmagasinée lors de l'accumulation d'oxygène à la surface.

Enfin, à la jonction de deux domaines (5×1) et (1×5) , le croisement entre lignes est inévitable. A ces points particuliers d'accumulation de contraintes, le système relaxe en éliminant un ou deux atomes, créant ainsi des lacunes. On explique également parfaitement l'augmentation de la distance entre lignes avec le nombre de lacunes sur la surface reconstruite en "pseudo- (1×1) ". En effet la présence de lacunes à la surface entraîne une relaxation partielle de la contrainte, et donc une augmentation de la période d'ondulation. Une autre observation concernant l'organisation des lacunes à la surface confirme cette hypothèse. En effet, celles-ci ne sont pas distribuées aléatoirement sur la surface, mais sont statistiquement localisées au milieu de la zone définie par deux lignes consécutives, et se répartissent le long d'un axe parallèle aux lignes. Cette organisation permet de minimiser efficacement et de façon homogène

l'énergie élastique accumulée dans le dernier plan atomique. Finalement, la différence essentielle entre (5×1) et "pseudo- (1×1) " concerne la présence de lacunes à la surface qui entraîne une destruction partielle de l'ordre entre lignes à la surface. Il est certainement possible de modéliser les ondulations à la surface avec différentes densités de lacunes en minimisant l'énergie totale du système, égale à la somme de l'énergie élastique et de l'énergie de création de lacunes. Néanmoins, de nombreux paramètres physiques intervenant dans le modèle sont inconnus, comme le paramètre de la surface (5×1) non contrainte, ses constantes élastiques ou l'énergie de création de lacunes.

La reconstruction de surface du vanadium (001) induite par l'oxygène trouve son origine dans l'état de contrainte de la surface. Toutefois, nous sommes dans l'incapacité de localiser l'oxygène à la surface, et même de déterminer les espèces chimiques présentes à la surface (vanadium et oxygène, vanadium oxydé...). En outre, il semble difficile d'expliquer pourquoi il est possible d'observer la (5×1) ou la "pseudo- (1×1) " pour des quantités semblables d'oxygène à la surface. Sans doute n'a-t-on pas atteint l'état d'équilibre de la surface dans le cas de la "pseudo- (1×1) ". En effet, la présence d'oxygène à la surface provient d'une ségrégation depuis le volume durant le recuit de la couche. Un temps de recuit trop court ou une température insuffisante ne permettrait pas d'atteindre l'équilibre. Dans ce cas, l'état intermédiaire du système se caractérise par la présence de lacunes à la surface conduisant à un ordre en "pseudo- (1×1) ". L'état d'équilibre est atteint pour un plan atomique de surface compact présentant des ondulations régulières des positions atomiques verticales, avec une période de 5 et quelquefois 6 distances atomiques. Toutefois, on ne peut exclure l'influence d'autres paramètres intervenant dans la formation de la (5×1) ou la "pseudo- (1×1) ", et notamment la présence de carbone à la surface, même en quantité indécélables par spectroscopie Auger.

IV-2 Reconstructions et relaxation élastique :

Nous avons vu dans la section précédente que les différentes reconstructions de surface rencontrées sur le vanadium (001) sont directement liées à la contrainte existant entre les derniers plans atomiques à la surface, présentant une contamination par l'oxygène et la couche sous-jacente. Ainsi, suivant la nature de la surface de la couche tampon de vanadium (reconstruction ou concentration d'oxygène variables), on attend un état de contrainte différent à la surface des échantillons. Ainsi, il est possible de se livrer à une étude détaillée de la relaxation élastique intervenant lors de la croissance homoépitaxiale du vanadium, sur différentes surfaces de départ, présentant différents états de contrainte [73]. C'est là l'occasion de mieux comprendre les mécanismes de la relaxation élastique en homoépitaxie, et de vérifier notamment que les effets très importants de relaxation observés sont effectivement liés à la présence d'impuretés ou de reconstructions à la surface. Ensuite, nous reviendrons sur l'anisotropie des oscillations du paramètre dans le plan de croissance observée dans la partie II, et nous chercherons à interpréter cette anisotropie en termes d'anisotropie de contrainte à la surface de la couche tampon reconstruite.

IV-2-1 Oxygène, reconstructions et amplitude de la relaxation :

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier si les effets de relaxation élastique spectaculaires observés pendant l'homoépitaxie du vanadium (001) (figure 1.21) existent uniquement pour des dépôts sur une surface reconstruite en (5×1) , ou si, au contraire on retrouve ces effets indépendamment de la quantité d'oxygène et de la nature de la reconstruction de la couche tampon. Pour cela, nous avons mesuré l'évolution du paramètre dans le plan de la couche de vanadium pendant la croissance bidimensionnelle, en partant de surfaces présentant une quantité d'oxygène croissante et différentes reconstructions. Comme précédemment, il est

possible de réaliser de façon maîtrisée ces diverses surfaces en variant la vitesse de dépôt adoptée lors de la croissance des couches. Ainsi, nous avons travaillé sur quatre surfaces différentes dont les spectres Auger sont représentés à la figure 1.35.

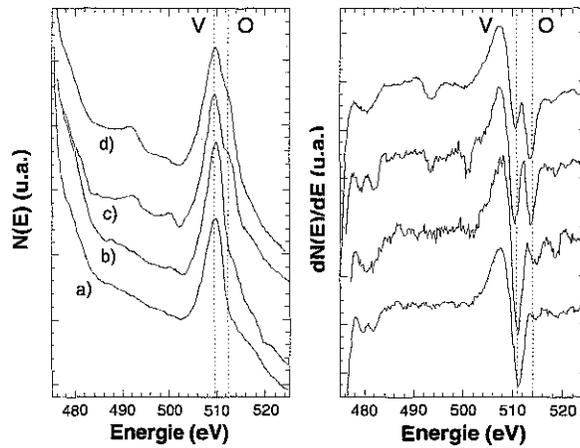


Figure 1.35 : Spectres Auger en mode comptage et dérivée obtenus sur les différentes surfaces de vanadium étudiées : a) (1×1) , b) (5×1) faible; c) (5×1) forte; d) "pseudo- (1×1) ".

Le premier échantillon (surface a)) présente une surface propre de vanadium, sans oxygène à la surface, et des clichés RHEED présentant un ordre en (1×1) . La surface b) est elle faiblement contaminée par l'oxygène et le RHEED révèle la présence diffuse d'un reconstruction en (5×1) . La surface c) est d'avantage polluée et nettement reconstruite en (5×1) . Enfin, pour le dernier échantillon, on note une très forte contamination de la surface en oxygène et une reconstruction en "pseudo- (1×1) " (surface d)). Pour ces différentes surfaces, la concentration d'oxygène peut être estimée approximativement comme variant entre 0 et 1 monocouche entre les surfaces a) et d).

La croissance homoépitaxiale du vanadium sur ces surfaces est réalisée à 470K. A cette température, les reconstructions disparaissent rapidement après le début de la croissance, la ségrégation d'oxygène étant limitée. Ainsi, dans tous les cas, on observe après la croissance à 470K des surfaces exemptes d'oxygène avec une maille de surface primitive en (1×1) . La figure 1.36 présente l'évolution du paramètre de surface pendant l'homoépitaxie du vanadium sur les quatre différentes surfaces précédentes.

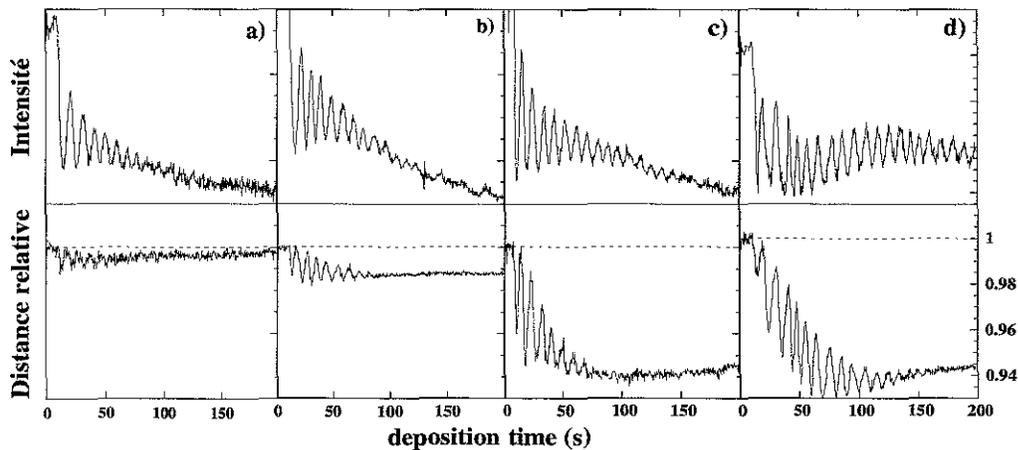


Figure 1.36 : Evolution de l'intensité RHEED (en haut) et du paramètre de surface (en bas) lors de l'homoépitaxie du vanadium à 470K sur les différentes surfaces tampon de la figure 1.35.

Si pour les quatre échantillons on observe des oscillations de paramètre dans le plan de croissance, on constate que l'amplitude de la relaxation élastique dépend clairement de la quantité d'oxygène présente sur la couche initiale. En effet pour une surface propre, les oscillations de paramètre ont une faible amplitude, mais la relaxation augmente de façon spectaculaire avec la concentration en oxygène et peut atteindre jusque 5% d'amplitude. On peut également observer l'évolution du décalage du paramètre entre la couche initiale et la couche après croissance en fonction de la concentration en oxygène. On peut ainsi exclure que ce décalage soit lié à l'apparition d'une relaxation élastique supplémentaire due à l'apparition progressive de la rugosité à la surface. En effet, ce décalage du paramètre est quasiment nul pour une croissance sur une couche tampon propre (surface a)). En outre, pour l'échantillon présentant la "pseudo-(1*1)", ce décalage est déjà installé alors que la croissance est toujours couche par couche comme en témoignent les oscillations d'intensité RHEED. En revanche, on note une forte corrélation expérimentale entre ce décalage et l'amplitude de la relaxation élastique. Ceci confirme que le décalage du paramètre est la manifestation du désaccord paramétrique existant entre la surface initiale et la surface finale exempte d'oxygène et de reconstruction. De fait, on constate que le décalage de paramètre entre les couches initiales et finales est quasi nul pour une couche tampon sans oxygène ni reconstruction, puisque ni la quantité d'oxygène, ni l'ordre à la surface n'ont évolué durant la croissance. En revanche, en augmentant la concentration initiale d'oxygène, on augmente la valeur du décalage, le paramètre cristallin initial augmentant avec la quantité d'oxygène.

On peut également revenir sur l'atténuation des oscillations de paramètre. L'amplitude des oscillations n'est pas constante au cours du temps, mais diminue à chaque plan atomique. Cet amortissement, comme nous l'avons vu à la figure 1.24, est faible à haute température de substrat, et au contraire important à basse température, et est certainement lié aux variations de la quantité d'oxygène en cours de croissance. En effet, pendant le dépôt à température modérée, la concentration en oxygène à la surface diminue progressivement. A basse température, la ségrégation est faible, le dépôt "enterre" l'oxygène assez rapidement, et le désaccord paramétrique effectif diminue rapidement à chaque plan atomique complété. Ainsi, on observe une atténuation et une disparition rapide des oscillations de paramètre. En augmentant la température du substrat, on active thermiquement les processus de ségrégation de l'oxygène vers la surface. Pour une même vitesse de dépôt, la concentration d'oxygène à la surface va alors diminuer moins vite, et le désaccord paramétrique effectif également, entraînant une atténuation plus lente des oscillations de paramètre dans le plan de croissance.

Il est possible pour un dépôt à basse température de modéliser simplement la diminution progressive du paramètre de surface à chaque complétion de plan atomique. On peut dans une première approche supposer que à chaque complétion d'un plan atomique une fraction τ de l'oxygène présent à la surface ségrège, le reste de l'oxygène $(1-\tau)$ étant incorporé dans la couche. Après n plans atomiques déposés, la concentration d'oxygène restant à la surface est donc égale à $C_0 \cdot \tau^n$, où C_0 est la concentration initiale présente sur la surface de la couche tampon. On a donc une décroissance exponentielle de la quantité d'oxygène avec le nombre de plans déposés. Si l'on considère maintenant que le paramètre cristallin du vanadium oxydé varie linéairement avec la concentration en oxygène, on arrive simplement à une loi de la forme :

$$a_n = a_v + b \cdot \tau^n,$$

où b est une constante qui dépend de C_0 , et a_v le paramètre cristallin du vanadium propre. On notera que b correspond à la valeur du décalage entre le paramètre initial et le paramètre après croissance. On peut vérifier la validité de ce modèle sur une expérience réalisée à 370K. La figure 1.37 représente la variation du logarithme de $a_n - a_v$ en fonction de n . On observe une évolution parfaitement linéaire, en accord avec le modèle.

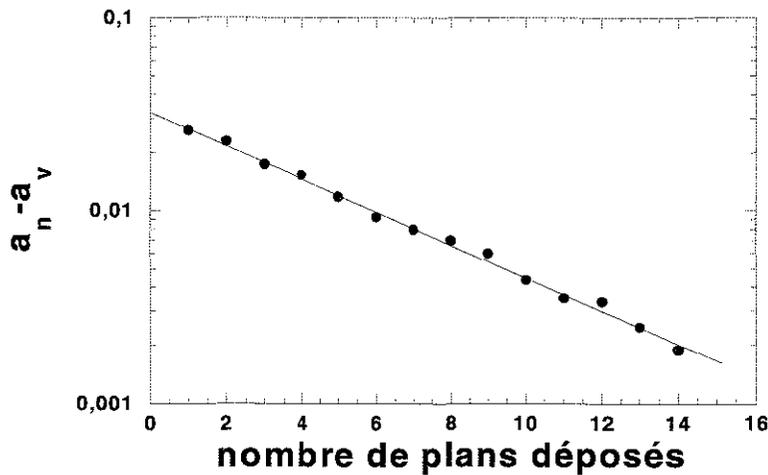


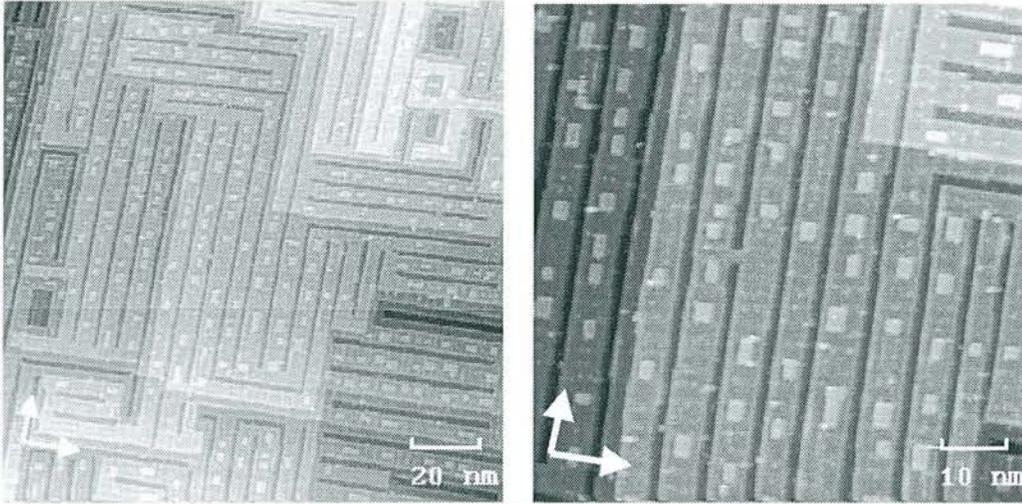
Figure 1.37 : Evolution du paramètre de surface en fonction du nombre de plans déposés lors de l'homoépitaxie du vanadium à 370K (voir texte).

La valeur de τ déduite de la courbe est de 0.82, valeur relativement élevée qui montre que même à basse température, l'oxygène n'est pas immédiatement incorporé en volume. Il faut en effet déposer une dizaine de plans avant de ne plus observer que quelques traces d'oxygène à la surface. La reconstruction disparaît toutefois dès le premier plan atomique, la température de substrat étant insuffisante pour atteindre la situation d'équilibre à la surface avec un ordre en (5×1) . Notons que ce modèle simpliste de ségrégation de l'oxygène n'est valable qu'aux basses températures. En effet, le modèle implique un état final avec une concentration en oxygène nulle en fin de dépôt, ce qui n'est plus le cas à haute température, où il est nécessaire de prendre en compte la diffusion en volume de l'oxygène qui contribue à enrichir la surface à partir du réservoir que constitue la couche sous-jacente.

IV-2-2 Reconstructions et anisotropie de la relaxation :

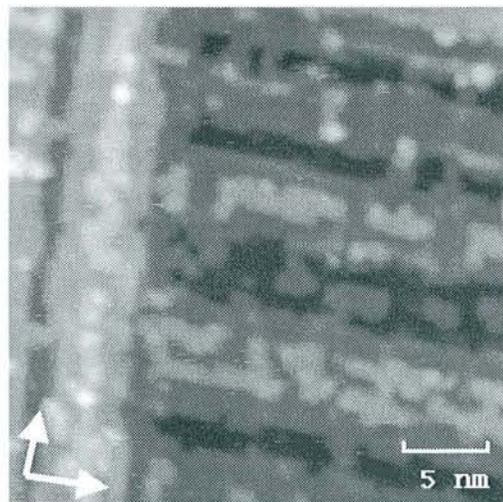
Dans le modèle de reconstruction que nous avons développé dans la section IV-1-3, nous avons montré que la contrainte de surface liée à la présence d'oxygène était partiellement relaxée grâce à la reconstruction de surface en (5×1) . Ce modèle nous a permis de comprendre l'origine des deux domaines de reconstruction observés ainsi que de la morphologie particulière des terrasses à la surface. Revenons maintenant sur les répercussions de la reconstruction sur la relaxation élastique durant la croissance homoépitaxiale du vanadium.

Nous avons précédemment pu constater que les oscillations du paramètre dans le plan de croissance, et donc la relaxation élastique, présentaient un caractère anisotrope marqué dans le cas de l'homoépitaxie du vanadium. Les observations en microscopie champ proche ont révélé que cette anisotropie de relaxation était manifestement corrélée à l'anisotropie de forme des îlots monoatomiques formés à la surface lors de la croissance. Néanmoins, l'origine de cette anisotropie morphologique demeurait problématique. Eclairés par la compréhension de l'état de contrainte de la surface reconstruite, nous allons maintenant pouvoir remonter à la cause essentielle de cette morphologie si originale sur une surface (001) .



*Figure 1.38 : Images STM de 0.3 monocouche de vanadium homoépitaxié à 900K sur une couche tampon reconstruite en (5*1). On a représenté les directions (10) et (01).*

La figure 1.38 présente une observation détaillée par microscopie tunnel d'un dépôt à 900K de 0.3 monocouche de vanadium sur une surface tampon reconstruite en (5*1). Sur ces images, on est d'abord frappé par la morphologie extrêmement géométrique de la surface de la couche tampon. On observe des terrasses monoatomiques très anisotropes, allongées suivant les directions (100) et (010). Chaque terrasse est monodomaine, et on peut constater sur l'image à plus fort grandissement que les lignes de la reconstruction sont perpendiculaires à la direction de croissance de la terrasse. Ainsi, les terrasses s'étendant suivant (100) sont reconstruites en (5*1), et celles allongées selon (010) le sont en (1*5). Comme nous l'avons déjà remarqué, cette morphologie particulière des terrasses reconstruites permet de minimiser l'énergie élastique emmagasinée à la surface. Si l'on s'intéresse maintenant à la forme des îlots bidimensionnels à la surface, on peut remarquer une fois encore une certaine organisation à la surface. Ces îlots poussent en effet au milieu des terrasses, et préférentiellement allongés dans la direction de celles-ci. Cette anisotropie de forme d'îlots est accentuée en diminuant la température de substrat, comme l'illustre la figure 1.39.



*Figure 1.39 : Image STM de 0.3 monocouche de vanadium homoépitaxié à 700K sur une surface tampon reconstruite en (5*1).*

La forme des îlots à la surface s'explique encore de façon simple en étudiant la contrainte entre îlots et substrat. En effet, la relaxation élastique en bord d'îlots mise en évidence grâce aux oscillations du paramètre dans le plan de croissance nous a montré que les îlots de vanadium déposés à température modérée possèdent un paramètre cristallin inférieur de plusieurs pour-cent à celui de la couche tampon reconstruite. D'autre part, nous avons vu que sur une terrasse monodomaine reconstruite en (5×1) et allongée suivant (100) , la reconstruction permettait une relaxation partielle des contraintes dans la direction (100) , et donc une légère diminution du paramètre cristallin de surface dans cette direction. Ainsi, le désaccord paramétrique entre les îlots et la couche tampon n'est pas isotrope. Ce désaccord de maille est en effet moindre dans la direction (100) sur les domaines (5×1) , et dans la direction (010) sur les domaines (1×5) . On explique ainsi parfaitement la morphologie allongée des îlots monoatomiques à la surface.

Si la morphologie des îlots sur cette surface de vanadium (001) est maintenant bien comprise, la symétrie d'ordre 4 de la surface entraîne la présence en proportions égales de domaines (5×1) et (1×5) et donc la présence en proportions égales d'îlots allongés suivant (100) et (010) . Il n'est donc pas trivial, connaissant la forme des îlots, de justifier le comportement anisotrope des oscillations du paramètre dans le plan de croissance. Afin de vérifier de façon certaine la corrélation entre forme des îlots et anisotropie de relaxation élastique, nous avons voulu étudier un système simple avec des îlots anisotropes poussant dans une seule direction sur toute la surface. Pour ce faire, le plus simple consiste à étudier une surface avec une symétrie d'ordre 2. Notre choix s'est donc naturellement porté sur l'homoépitaxie du vanadium suivant la face (110) , système idéal pour pouvoir se livrer à une comparaison avec le vanadium (001) . Sur une telle surface, l'anisotropie de la diffusion de surface conduit fréquemment à la croissance d'îlots allongés suivant (001) . On peut donc espérer retrouver une situation similaire à celle rencontrée sur un seul domaine de reconstruction du vanadium (001) .

Les couches tampon de vanadium (110) sont épitaxiées sur un substrat de saphir d'orientation $(11-20)$. La surface après recuit à haute température présente une surstructure d'oxygène en $C(6 \times 2)$ [74]. La Figure 1.40 présente les observations STM de la morphologie d'une couche tampon épaisse de vanadium (110) épitaxiée sur saphir et recuite à haute température, ainsi que l'étude d'un dépôt fin de 0.5 monocouche déposée à 800K.

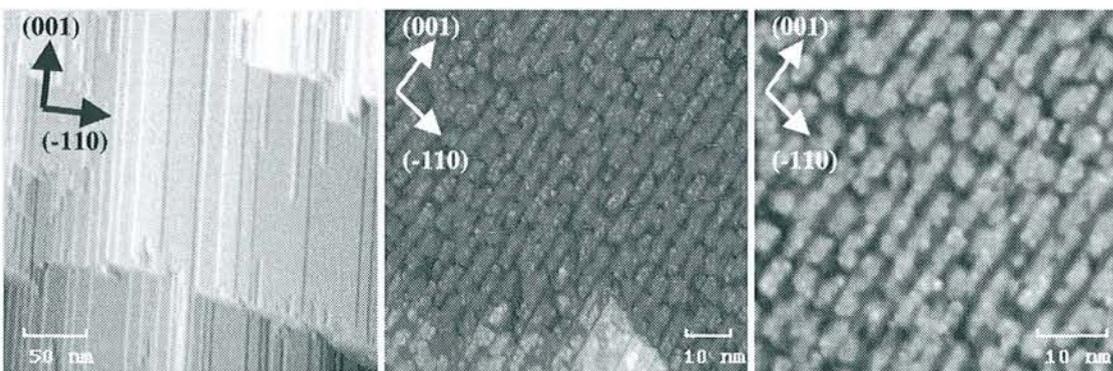


Figure 1.40 : Morphologie des surfaces de V(110) étudiée par STM : à gauche, couche tampon de 1000\AA recuite à 1200K ; au centre et à droite, dépôt de 0.5 monocouche à 800K.

On observe déjà sur la couche tampon une anisotropie morphologique des terrasses monoatomiques, manifestation de l'anisotropie de la diffusion de surface. Celles-ci sont en effet allongées suivant (001), avec des ruptures soudaines correspondant à des accumulations de marches suivant (-110). On retrouve cette anisotropie de forme sur le dépôt fin de vanadium : les îlots monoatomiques homoépitaxiés poussent préférentiellement suivant (001), formant de véritables aiguilles de taille très régulière (typiquement 15Å de taille latérale), et régulièrement espacées.

Venons en maintenant à l'étude de la relaxation élastique de ces îlots allongés de vanadium. Comme pour le vanadium (001), la présence d'oxygène à la surface est à l'origine d'effets de relaxation élastique importants. Nous avons donc étudié par diffraction d'électrons rapides le comportement du paramètre dans le plan de croissance pendant l'homoépitaxie du vanadium (110) à 800K, et ce avec le faisceau d'électrons incident successivement parallèle aux trois directions principales de symétrie (001) –soit parallèlement aux îlots–, (-110) –perpendiculairement aux îlots– et (-111). La figure 1.41 présente les résultats de cette étude.

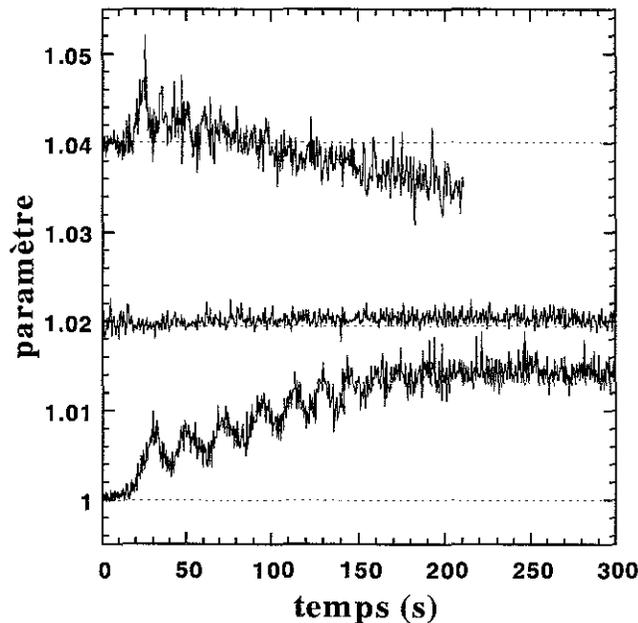


Figure 1.41 : Evolution du paramètre dans le plan de croissance pendant l'homoépitaxie de V(110) à 800K, pour les trois directions d'observation (-111), (-110) et (001) de haut en bas.

On peut observer un comportement très anisotrope de la relaxation élastique en cours de croissance. En effet, si on peut observer des oscillations de paramètre marquée dans la direction (001) (parallèlement aux îlots), on constate que la relaxation élastique est beaucoup plus faible dans l'azimut (-111) et même tout à fait nulle dans l'azimut (-110) (perpendiculairement aux îlots).

On retrouve donc une grande cohérence entre la relaxation élastique mesurée en RHEED et les observations STM. Une mesure du paramètre de surface avec le faisceau électronique parallèle à la direction de croissance préférentielle des îlots est extrêmement sensible à la relaxation élastique en lisière d'îlots, la dimension latérale de ceux ci étant particulièrement réduite. A contrario, une observation suivant l'azimut (-110), c'est à dire

perpendiculairement à la grande dimension des îlots, ne révèle aucun effet de relaxation, la densité de bordure d'îlots étant très faible pour cette direction.

Cet exemple du vanadium (110) permet donc de confirmer la grande sensibilité de la relaxation élastique à la forme des îlots monoatomiques à la surface. Si nous revenons maintenant au cas du vanadium (001), il faut prendre en compte deux directions privilégiées de croissance liées aux deux domaines de reconstruction, et donc la présence d'îlots allongés suivant (100) et (010) également. Par suite, on retrouve bien une équivalence en RHEED entre les azimuts (100) et (010). Dans l'azimut d'observation (100), les zones reconstruites en (5*1) vont donner des effets de relaxation élastique importants, alors que les zones en (1*5) ne contribuent pas aux variations du paramètre mesurées. La situation est bien entendu inversée pour la mesure dans la direction (010). En revanche, lorsque le faisceau d'électrons incidents est parallèle à la direction (110), tous les îlots à la surface contribuent de la même façon à la relaxation, et conduisent à des effets observés plus faibles, comme nous avons pu le constater pour l'observation dans l'azimut (-111) du vanadium (110).

Pour conclure, l'anisotropie de la relaxation élastique observée pendant l'homoépitaxie du vanadium (001) est directement liée à l'anisotropie morphologique des îlots à la surface. Cette anisotropie de forme des îlots sur cette surface (001) s'explique une fois encore par la présence des deux domaines de reconstruction de surface sur la couche tampon, correspondant chacun à un état de contrainte anisotrope de la surface.

IV-3 Conclusions :

L'étude détaillée de la croissance épitaxiale du vanadium (001) nous a permis de constater la grande richesse des informations qu'il est possible de déduire de l'analyse de la relaxation élastique en cours de croissance. Les effets importants observés sont d'abord la marque d'un désaccord paramétrique important entre une surface de vanadium contaminée en oxygène et une surface propre. En conséquence, la contrainte des plans atomiques de surface du vanadium par la couche sous-jacente non contaminée permet de justifier l'apparition des diverses reconstructions de surfaces observées sur la face (001) du vanadium. De ce point de vue, le cas du vanadium (001) est un exemple remarquable illustrant les mécanismes d'apparition de reconstructions de surfaces métalliques provoquées par la présence d'impuretés. L'analyse détaillée de l'état de contrainte à la surface couplée aux observations en microscopie champ proche nous a permis de proposer un modèle pour la reconstruction de surface en (5*1). Ce modèle permet d'expliquer les clichés RHEED particuliers observés sur ces surfaces, ainsi que l'occurrence de reconstructions dérivées, telle la "pseudo-(1*1)", pour des concentrations en oxygène similaires. Finalement, la morphologie particulière des surfaces reconstruites (présence de deux domaines de reconstruction, de lacunes, forme des terrasses) s'explique parfaitement à partir de l'étude de l'état de contrainte existant à la surface. La mesure de la relaxation élastique sur diverses surfaces avec des degrés variables de contamination nous a montré que le moteur de la relaxation importante observée en homoépitaxie était effectivement la présence de contaminations et des reconstructions à la surface, à l'origine d'effets bien plus conséquents que les seuls effets de taille. Enfin, nous avons montré que les reconstructions de surface pouvaient être la cause d'une relaxation élastique anisotrope en influant sur la morphologie des îlots à la surface.

V Modélisation de la relaxation élastique :

L'étude expérimentale menée sur un grand nombre de systèmes tant hétéroépitaxiés que homoépitaxiés nous a montré que la relaxation élastique des contraintes épitaxiales en bordure d'îlots était un phénomène général pendant la croissance bidimensionnelle des métaux. Lors de l'observation des différents systèmes, nous avons pu progressivement constater que cette relaxation élastique était en outre riche en informations diverses sur la croissance cristalline, puisque sensible à des paramètres aussi variés que la taille, le nombre et la forme des îlots à la surface, la présence d'adsorbats ou de reconstructions... Tous ces différents paramètres pouvant changer radicalement d'un système à un autre, il est en l'état actuel impossible de traiter quantitativement les données expérimentales recueillies, et notamment de comparer l'amplitude de la relaxation observée pour chaque système étudié avec la valeur du désaccord paramétrique.

Pour progresser dans la compréhension des mécanismes de la relaxation et particulièrement pour mieux comprendre l'influence individuelle de chacun des paramètres, il est à ce stade nécessaire de pouvoir modéliser le phénomène. Dans ce but, nous avons travaillé en collaboration avec P. Müller et L. Lapena au développement d'un modèle théorique le plus complet possible rendant compte des oscillations du paramètre dans le plan de croissance observées en RHEED [75]. Nous avons choisi d'étudier le cas simple d'un dépôt épitaxié constitué d'îlots en rubans unidimensionnels répartis périodiquement à la surface, la croissance des îlots s'effectuant latéralement à densité de bord de marche constante (sauf lors de la coalescence, bien entendu). Cette approche présente l'avantage d'autoriser une approche analytique de la relaxation, et donc une plus grande lisibilité physique qu'une simulation numérique. En outre, bien que relativement simplifié par rapport à la réalité, ce modèle doit nous permettre de comprendre l'essentiel de la physique du phénomène.

Dans un premier paragraphe, nous exposerons les grandes lignes de notre modèle, ainsi que les principaux résultats obtenus. Nous avons cherché successivement à répondre d'un point de vue théorique aux questions suivantes : a) Un modèle élastique de relaxation des contraintes épitaxiales permet-il de rendre compte des oscillations de position des raies de diffraction RHEED observées en hétéroépitaxie? b) Si oui, ces oscillations existent-elles encore en homoépitaxie en l'absence de désaccord paramétrique? c) Enfin, comment l'amplitude des oscillations varie-t-elle avec le désaccord paramétrique, la densité de nucléation ou la taille des îlots?

Pour conclure, nous comparerons les résultats théoriques obtenus avec les données expérimentales des systèmes V/Fe(001), Mn/Fe(001), Ni/Fe(001), Co/Cu(001) et V/V(001). Pour ce faire, nous montrerons d'abord expérimentalement que les oscillations de largeur à mi-hauteur des raies de diffraction sont liées à la densité de nucléation, nous permettant ainsi de déterminer la valeur de ce paramètre pour chaque expérience. Nous montrerons alors que l'amplitude de la relaxation mesurée varie effectivement avec la densité de nucléation, en bon accord avec les prédictions théoriques.

V-1 Le Modèle :

Nous ne détaillerons pas ici l'ensemble des étapes du calcul, mais nous nous bornerons par souci de simplicité et de clarté à l'exposé des principes du modèle et des résultats importants pour l'analyse physique ultérieure des données expérimentales. Le lecteur pourra pour plus de

détails théoriques, notamment sur les calculs élastiques se reporter à [75] et aux références citées.

Nous allons développer le modèle par étapes successives. Nous montrerons d'abord comment la définition du désaccord paramétrique du système doit faire intervenir la taille latérale finie des îlots bidimensionnels. Cette définition justifiera l'existence d'un misfit non nul même en homoépitaxie, les îlots 2D de taille nanométrique ayant un paramètre cristallin différent du matériau à l'état massif. Ensuite, nous étudierons la relaxation élastique des îlots 2D en épitaxie cohérente sur le substrat en modélisant l'interaction îlots/substrat par des forces ponctuelles. Nous montrerons alors que la déformation moyenne calculée dans les îlots présente alors un caractère oscillatoire avec le recouvrement. Enfin, en utilisant un modèle moyen d'empilement successif de couches faiblement déformées, nous pourrions calculer l'intensité diffractée par la surface en cours de croissance et donner ainsi une expression analytique des oscillations de paramètre dans le plan de croissance mesurées par RHEED.

V-1-1 Désaccord paramétrique effectif :

On considère l'épitaxie d'un matériau A cubique, de paramètre cristallin a_0 , sur un matériau B cubique également, de paramètre b_0 . Le désaccord paramétrique naturel du système sera défini pour une épitaxie maille sur maille par :

$$m_0 = \frac{b_0 - a_0}{a_0} . \quad (1)$$

Ce misfit défini de la sorte diffère de la définition donnée par Frank et Van der Merwe [24] et traditionnellement utilisée par les expérimentateurs. Nous adopterons néanmoins dans cette section cette nouvelle définition, plus pratique pour les calculs en théorie élastique : en effet si m_0 est positif, le matériau A doit être déformé de ε_0 positif pour être pseudomorphe au substrat B. Ainsi défini, le misfit est donc de même signe que la déformation de A. Les paramètres a_0 et b_0 sont alors liés trivialement par la relation :

$$b_0 = a_0(1 + m_0) . \quad (2)$$

Néanmoins, en raison des liaisons pendantes, un objet nanométrique isolé taillé dans la phase infinie A relaxe pour atteindre son propre équilibre mécanique. Par suite, le paramètre cristallin a d'un cristal isolé de volume $V=hl_1l_2$, taillé à partir de la phase infinie peut être différent de a_0 . On notera :

$$a = a_0[1 + \varepsilon(h, l_1, l_2)] , \quad (3)$$

où $\varepsilon(h, l_1, l_2)$ dépendant de la taille du cristal est la déformation par rapport à la phase infinie. Bien entendu, plus le cristal est petit, plus $\varepsilon(h, l_1, l_2)$ est grand, comme cela a pu être observé expérimentalement sur plusieurs systèmes [76],[77]. Ainsi, pour un cristal A de taille finie déposé sur un substrat B, on est amené à distinguer le désaccord paramétrique "effectif" m du système, de son désaccord paramétrique naturel m_0 [8] comme suit :

$$m = \frac{b_0 - a}{a} \approx m_0 - \varepsilon(h, l_1, l_2) . \quad (4)$$

On notera que ce désaccord paramétrique effectif existe même pour un système homoépitaxié pour lequel $m_0=0$. Dans ce cas, le cristal A de taille finie doit être déformé de la quantité $m=-\varepsilon(h, l_1, l_2)$ pour être rendu pseudomorphe à son propre substrat A. Une fois de plus, cet effet sera sensible seulement dans le cas de très petites tailles d'îlots, typiquement

nanométriques. Pour des cristaux tridimensionnels de petite taille, on peut définir des quantités telles que l'énergie de surface ou le surface stress, et calculer $\varepsilon(h, l_1, l_2)$. On peut alors montrer que $\varepsilon(h, l_1, l_2)$ ne dépend que du surface stress agissant sur les faces basales (s_A) et latérales (s'_A) du cristal, et s'écrit, pour un cristal quadratique de volume $V=hl^2$ [8] :

$$\varepsilon(h, \ell) = -\frac{1-\nu_A}{E_A} \left(\frac{2s_A}{h} + \frac{2s'_A}{\ell} \frac{1-3\nu_A}{1-\nu_A} \right), \quad (5)$$

où E_A et ν_A sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau A. Ainsi, un petit cristal ayant un surface stress positif, comme c'est généralement le cas pour des surfaces propres [53], aura un paramètre cristallin inférieur au matériau massif. Cette différence est de l'ordre de 1% pour des tailles nanométriques, et devient totalement négligeable pour des cristaux millimétriques ($m \approx m_0$).

Dans notre cas, nous nous intéressons à des îlots monoatomiques ($h=a$) de taille latérale finie l , pour lesquels le désaccord paramétrique effectif diffère du désaccord paramétrique naturel. On écrira donc :

$$a_{2D} = a_o (1 + \varepsilon(a, \ell)). \quad (6)$$

A ce stade, on se heurte à une première difficulté liée à la très petite taille des objets considérés. En effet, la contrainte de surface (surface stress en anglais) est défini comme l'intégrale [53] :

$$\tau_{ij}^{(s)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\tau_{ij}(z) - \tau_{ij}^{(b)}) dz, \quad (7)$$

où $\tau_{ij}^{(s)}$ représente la composante du tenseur de surface stress ($i, j=x, y$ dans le plan de la surface), $\tau_{ij}(z)$ la composante du tenseur des contraintes dans le solide en fonction de z (z direction perpendiculaire à la surface) et $\tau_{ij}^{(b)}$ le tenseur des contraintes de volume.

Dès lors, on peut légitimement s'interroger sur la validité du concept de surface stress pour des nanocristaux de seulement quelques atomes, l'intégrale (7) n'ayant plus de sens pour z variant de quelques hauteurs atomiques. Il est donc impossible d'extrapoler l'équation (5) pour définir le paramètre cristallin a_{2D} d'un cristal bidimensionnel de plus petite taille. Dès lors, il est nécessaire de calculer $\varepsilon(a, l)$ en revenant à des considérations atomistiques.

On se bornera par souci de simplicité au cas d'un cristal cubique simple que l'on va décrire par un modèle de potentiel de paires $\Phi(r)$. En ne considérant que les 6 premiers voisins et les 12 seconds voisins, l'énergie de cohésion par atome d'un tel cristal tridimensionnel s'écrit :

$$U^{3D} = \frac{1}{2} \left[6\Phi(a^{3D}) + 12\Phi(a^{3D}\sqrt{2}) \right], \quad (8)$$

où a^{3D} est le paramètre de maille du cristal. Avec le même modèle, l'énergie de cohésion par atome U^{2D} d'un cristal (100) bidimensionnel de paramètre a^{2D} s'écrit :

$$U^{2D} = \frac{1}{2} \left[4\Phi(a^{2D}) + 4\Phi(a^{2D}\sqrt{2}) \right]. \quad (9)$$

Pour déterminer les paramètres cristallins à l'équilibre du matériau sous forme 2D ou 3D, on minimise l'énergie de cohésion. A l'équilibre, on aura donc :

$$\partial U^i / \partial a^i = 0, \quad \text{avec } i=3D \text{ ou } 2D, \quad (10)$$

soit :

$$\begin{cases} \Phi'(a_0^{3D}) = -2\sqrt{2}\Phi'(a_0^{3D}\sqrt{2}) \\ \Phi'(a_0^{2D}) = -\sqrt{2}\Phi'(a_0^{2D}\sqrt{2}) \end{cases}, \quad (11)$$

où a_0^i sont les paramètres cristallins à l'équilibre pour les cristaux 1D et 2D et $\Phi'(r)$ la dérivée première du potentiel de paires.

D'autre part, pour passer du paramètre cristallin du matériau 3D massif à celui d'un flot 2D de taille nanométrique, il faut considérer successivement (i) l'influence de la réduction de la dimension verticale (passage de 3D à 2D), puis (ii) l'effet de la réduction de taille latérale (passage d'une phase infinie à une phase de taille finie). Ces deux étapes vont chacune être à l'origine de déformations que nous allons calculer.

(i) Considérons d'abord un cristal bidimensionnel de taille infinie. On peut alors définir sa déformation relative par rapport au même cristal à l'état tridimensionnel de la façon suivante :

$$a_0^{2D} = a_0^{3D} (1 + \varepsilon_{xx}^\infty). \quad (12)$$

La dernière équation de (11) devient alors :

$$\Phi'(a_0^{3D}(1 + \varepsilon_{xx}^\infty)) = -\sqrt{2}\Phi'(a_0^{3D}\sqrt{2}). \quad (13)$$

Ce qui permet de calculer ε_{xx}^∞ en développant au premier ordre en déformation :

$$\varepsilon_{xx}^\infty = \frac{1}{2} \frac{\Phi'(a_0^{3D})}{a_0^{3D} [\Phi''(a_0^{3D}) + 2\Phi''(a_0^{3D}\sqrt{2})]}. \quad (14)$$

(ii) Si maintenant on introduit la taille latérale finie l_x de l'flot (l_y est infini, notre modèle étant un modèle d'flots 1D), il faut prendre en compte l'énergie de bord de marches ρ liée au potentiel de paires :

$$\rho = \frac{1}{2a_y} \left[\Phi(a_x) + 2\Phi\left(\sqrt{a_x^2 + a_y^2}\right) \right], \quad (15)$$

les marches étant parallèles à l'axe y . On distingue les paramètres cristallins a_x et a_y perpendiculaire et parallèle aux marches. En raison de la contrainte liée à la présence des bords de marches, on a $a_x \neq a_y$ et $a_y = a_0^{2D}$, l'flot étant de taille infinie dans la direction y .

Habituellement, surface stress et énergie de surface sont reliés par la relation de Shuttleworth [78]. Nous généralisons cette équation pour définir un stress de lisière r liée à l'énergie de bord de marche ρ par une relation de type Shuttleworth :

$$r = \rho + \partial\rho / \partial\varepsilon_{yy} = \rho + a_y \partial\rho / \partial a_y, \quad \text{soit } r = -\frac{1}{2} \Phi'(a_0^{2D}). \quad (16)$$

On peut également définir un module d'Young à deux dimensions par :

$$2Y^{2D} = d^2(U^{2D}) / d(a_0^{2D})^2 = 2 \left[\Phi''(a_0^{2D}) + 2\Phi''(a_0^{2D}\sqrt{2}) \right], \quad (17)$$

et finalement on accède comme pour un cristal tridimensionnel (équation (5)) à la déformation liée à la réduction de taille latérale de l'îlot (on remarquera qu'il n'y a pas d'effet Poisson pour un cristal 2D) :

$$\varepsilon_{xx}^{\ell_x} = \frac{1}{Y^{2D}} \frac{r}{\ell_x} = -\frac{1}{2} \frac{\Phi'(a_0^{2D})}{\Phi''(a_0^{2D}) + 2\Phi''(a_0^{2D}\sqrt{2})} \frac{1}{\ell_x} \quad (18)$$

Pour conclure, en sommant les deux effets (14) et (18), on obtient la déformation d'un ruban monoatomique de cristal A de taille latérale finie l par rapport au cristal 3D massif :

$$\varepsilon(a, l) = \varepsilon_{xx}^{\infty} + \varepsilon_{xx}^{\ell_x} \text{ soit } \varepsilon(a, l) = C_0 + C_1/l ; C_0, C_1 = \text{Cstes.} \quad (19)$$

On notera qu'excepté pour des très petites tailles latérales (quelques atomes), le terme en C_1/l n'est qu'une correction négligeable à la déformation. Par la suite, sauf si mentionné explicitement, on prendra $\varepsilon(a, l) = C_0$, c'est à dire que l'on considère un désaccord paramétrique effectif indépendant de la taille latérale de l'îlot.

V-1-2 Déformations à l'équilibre du système épitaxié :

Nous avons calculé le désaccord paramétrique effectif de notre système A/B en prenant en compte les effets de taille finie. Cette définition du misfit est valable en hétéroépitaxie comme en homoépitaxie. Dans ce dernier cas, on peut grâce à cette définition étendue du misfit justifier l'existence d'effets de relaxation élastique, même avec un désaccord paramétrique naturel nul.

Pour mettre maintenant un îlot du matériau A en relation d'épitaxie avec le substrat B désaccordé, il est nécessaire de le déformer pour que l'épitaxie entre A et B soit cohérente. Dès cet instant, les îlots peuvent alors élastiquement relaxer par leurs bords libres. Dans cette partie nous allons calculer la déformation à l'équilibre dans les îlots déposés, pour un désaccord paramétrique effectif donné. Pour cela, on supposera une épitaxie cohérente entre A et B, qui restera cohérente pendant la relaxation élastique. En d'autres termes, on suppose que les déplacements des atomes à l'interface îlots/substrat ne présentent pas de discontinuité, et notamment, on exclue la présence de dislocation à l'interface. Ainsi, pendant la relaxation élastique, les îlots se déforment élastiquement et entraînent les atomes du substrat sous-jacents, provoquant un champ de contrainte dans le substrat.

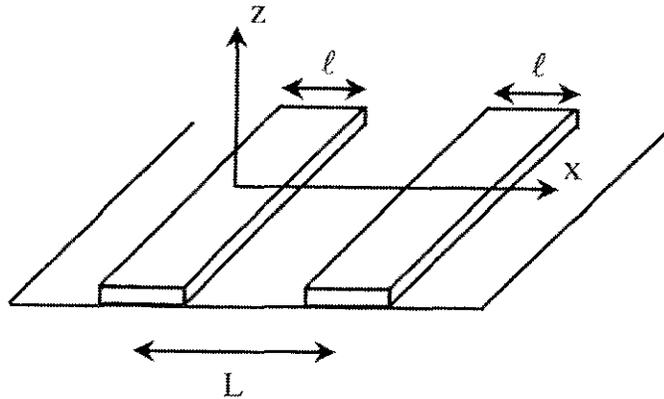


Figure 1.42 : Géométrie du modèle : assemblée périodique d'îlots unidimensionnels du matériau A, de largeur l , séparés de L , épitaxiés sur le substrat B.

Nous nous intéressons au cas d'îlots périodiques en rubans infinis du matériau A, de largeur l , séparés de L , épitaxiés sur un substrat désaccordé de matériau B. On a placé l'origine des abscisses au milieu d'un îlot (figure 1.42). L'interaction élastique entre îlots et substrat sera modélisée par une distribution de lignes de forces ponctuelles localisées en lisière d'îlots. Cette méthode permet de calculer les déplacements atomiques à la surface, ainsi que la déformation moyenne dans et entre les îlots. Les déplacements atomiques à la surface seront nécessaires pour calculer l'intensité diffractée du système, la déformation moyenne permettra elle de comprendre les interactions entre les îlots contraints et la couche sous-jacente.

a- Etude des déplacements atomiques et des déformations moyennes :

En calculant la distribution des contraintes dans le substrat B provoquée par l'action des îlots épitaxiés, on peut calculer les déformations d'équilibre à la surface ainsi que les déplacements atomiques consécutifs [75]. On peut montrer que ces déplacements atomiques dans le plan de surface ($z=0$) s'écrivent comme la somme de deux termes :

$$u_x^B(x) = u_x^0(x) + u_x^{int}(x) , \quad (20)$$

où $u_x^0(x)$ correspond au champ de déplacement en l'absence d'interaction élastique entre îlots (cas d'un îlot isolé), et le second terme $u_x^{int}(x)$ provient de l'interaction élastique entre îlots. Les expressions analytiques de ces trois termes sont reportées dans le tableau 2, en fonction du désaccord paramétrique effectif m , de la hauteur des îlots a , et de la rigidité K de A par rapport à B, définie comme suit :

$$K = \frac{(1-\nu_A^2)/E_A}{(1-\nu_B^2)/E_B} . \quad (21)$$

$u_x^0(x)$	$u_x^{int}(x)$	$u_x^B(x)$
$\frac{a}{2} Km \ln \left[\frac{x-\ell/2}{x+\ell/2} \right]$	$\frac{a}{2} Km \ln \left[\frac{\sin(\pi(x-\ell/2)/L)}{\pi(x-\ell/2)/L} / \frac{\sin(\pi(x+\ell/2)/L)}{\pi(x+\ell/2)/L} \right]$	$\frac{2a}{\pi} Km \ln \left[\frac{\sin((\pi/L)(x-\ell/2))}{\sin((\pi/L)(x+\ell/2))} \right]$

Tableau 2 : Expressions des déplacements atomiques à la surface : contribution des îlots isolés (u_x^0), contribution d'interactions élastiques entre îlots (u_x^{int}) et champ de déplacement total (u_x^B).

Ces expressions des déplacements sont valables pour $-\infty < x < \infty$, sauf en bordure d'îlots ($x=\pm l/2$) où l'utilisation des forces ponctuelles introduit des divergences locales. En outre, on pourra noter quelques points invariants remarquables à la surface liés à la symétrie du modèle (figure 1.42) :

$$u_x^B(0) = u_x^B(L/2) = 0 . \quad (22)$$

Le modèle permet bien de retrouver la limite physique :

$$\lim_{\ell \rightarrow L} [u_x^B(x)] = 0 , \quad (23)$$

correspondant à un film parfaitement pseudomorphe à la coalescence. On notera que ce comportement asymptotique réaliste n'est possible que si l'on considère les interactions élastiques entre les îlots, puisque pour des îlots isolés, le déplacement n'est pas nul à la coalescence.

Si l'on calcule maintenant la déformation moyenne de surface $\langle \varepsilon \rangle$ du substrat B sous les îlots de A, ainsi que la déformation moyenne de surface entre ces îlots $\langle \varepsilon \rangle_{ext}$ on peut comme pour les déplacement écrire ces deux grandeurs sous la forme :

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon \rangle^0 + \langle \varepsilon \rangle^{Int} ; \langle \varepsilon \rangle_{ext} = \langle \varepsilon \rangle_{ext}^0 + \langle \varepsilon \rangle_{ext}^{Int} , \quad (24)$$

où comme précédemment, $\langle \varepsilon \rangle_i^0$ indique une composante de la déformation moyenne ne faisant pas intervenir les interactions élastiques entre îlots, et $\langle \varepsilon \rangle_i^{Int}$ désigne au contraire la contribution à la déformation moyenne de ces seules interactions élastiques. Les expressions analytiques de ces déformations moyennes sont données dans le tableau 3.

$\langle \varepsilon \rangle^0 = \frac{4a}{\pi\ell} Km \ln \frac{a}{\ell}$	$\langle \varepsilon \rangle_{ext}^0 = \frac{4a}{\pi\ell} Km \frac{\ell}{L-\ell} \ln \left[\frac{\sin(\pi\ell/L) L + \ell a}{\sin(\pi a/L) L - \ell \ell + a} \right]$
$\langle \varepsilon \rangle^{Int} = \frac{4a}{\pi\ell} Km \ln \left[\frac{\ell \sin(\pi a/L)}{a \sin(\pi\ell/L)} \right]$	$\langle \varepsilon \rangle_{ext}^{Int} = \frac{4a}{\pi\ell} Km \frac{\ell}{L-\ell} \ln \left[\frac{L - \ell \ell + a}{L + \ell a} \right]$
$\langle \varepsilon \rangle = \frac{4a}{\pi\ell} Km \ln \left[\frac{\sin(\pi a/L)}{\sin(\pi\ell/L)} \right]$	$\langle \varepsilon \rangle_{ext} = \frac{4a}{\pi\ell} Km \frac{\ell}{L-\ell} \ln \left[\frac{\sin(\pi\ell/L)}{\sin(\pi a/L)} \right]$

Tableau 3 : Expressions analytiques des déformations moyennes à la surface à l'intérieur (colonne de gauche) et à l'extérieur (colonne de droite) des îlots, en l'absence d'interactions élastiques, seulement dues à ces interactions, et déformation moyenne totale (de haut en bas).

b- Discussion :

Disposant des expressions analytiques des déplacements et des déformations moyennes, nous allons pouvoir vérifier si le modèle donne au système le comportement attendu. La figure 1.43 présente l'évolution du champ de déplacement total $u_x^B(x)$ ainsi que celle de ses deux composantes $u_x^0(x)$ et $u_x^{Int}(x)$ (toutes trois normalisées par rapport à Kma/π), en fonction de la position x variant entre 0 et L , et pour diverses valeurs du recouvrement de la surface $\theta = \ell/L$. Pour cela, on a fixé arbitrairement $L=100$ et successivement $\theta=0.1$ (figure 1.43-a), $\theta=0.5$ (figure 1.43-b), et $\theta=0.99$ (figure 1.43-c). Sur cette figure, on vérifie facilement que le déplacement s'annule au centre des îlots ($x=0$) et au milieu de la zone séparant deux îlots consécutifs ($x=L/2$) lorsque l'on prend en compte les interactions élastiques entre îlots. On peut également vérifier qu'un îlot isolé avec un misfit m positif (respectivement négatif), provoque

une compression (dilatation) $u_x^0(x) < 0$ (respectivement > 0) du substrat. L'interaction élastique entre îlots s'oppose à cette déformation du substrat, puisque $u_x^0(x)$ et $u_x^{Int}(x)$ sont toujours de signes opposés. Ceci peut s'expliquer physiquement par le fait que deux îlots consécutifs contraignent chacun le substrat sous-jacent. Les deux champs de contraintes se chevauchent lorsque l'on approche la coalescence des îlots, créant un effet de retour de contrainte. Bien entendu, plus les îlots seront proches, plus cet effet sera important. Enfin, lorsque l'on approche de la couche complète (figure 1.43-c, $\theta=0.99$), il n'y a plus de déformation du substrat, la couche de A étant totalement pseudomorphe.

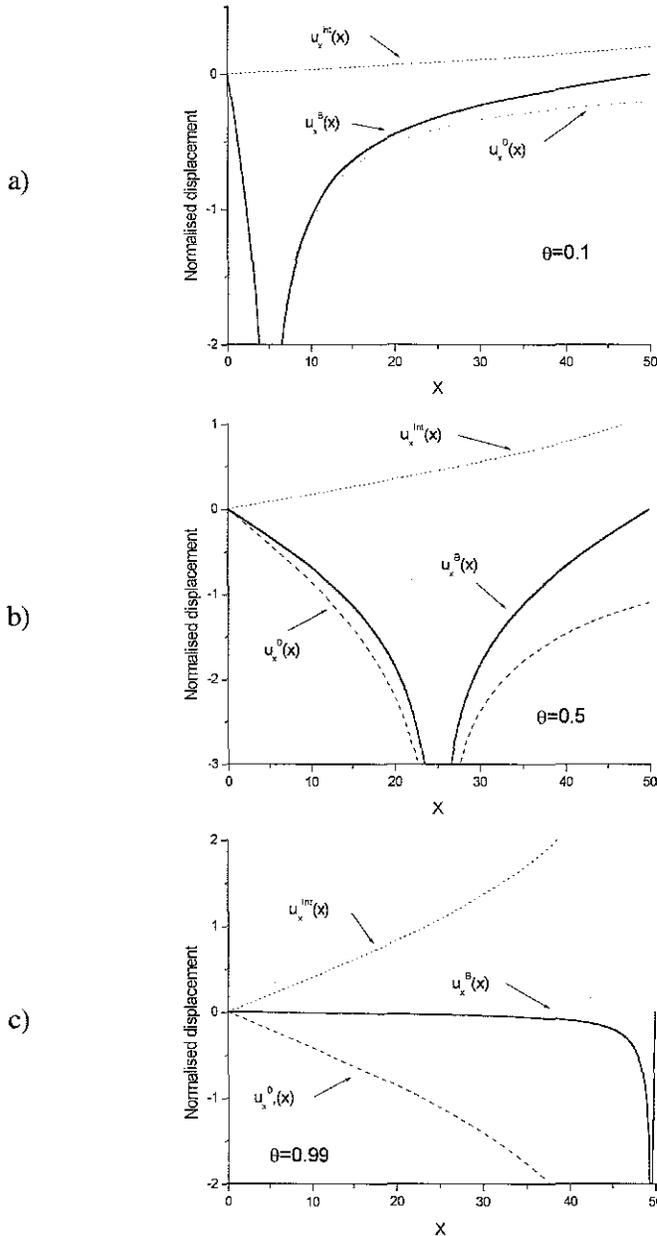


Figure 1.43 : Evolution des champs de déplacement à la surface pour différents recouvrements $\theta=0.1$ (a), $\theta=0.5$ (b), et $\theta=0.99$ (c) : déplacement pour un îlot isolé (u_x^0), déplacement lié à l'interaction élastique entre îlots (u_x^{Int}) et déplacement total (u_x^B). (pour le tracé, on a choisi $L=100$)

Penchons nous maintenant sur le déplacement au voisinage de la bordure des îlots (soit $u_x^B(l/2-a)$) pour éviter la discontinuité en $x=l/2$) (figure 1.44). On peut observer que, si l'on veille à prendre en compte les interactions élastiques entre îlots, ce déplacement de lisière présente un caractère oscillatoire et passe par un extremum pour un recouvrement demi-entier $\theta=0.5$. Cet extremum est un maximum (minimum) pour un désaccord paramétrique effectif négatif (positif). Une fois encore, on constate l'importance des interactions entre îlots, puisque sans elles, cet extremum n'est pas observé. Ce sont encore ces interactions élastiques entre îlots via le substrat qui expliquent que l'on retrouve un déplacement de bord d'îlots maximum à demie couverture, et ce même dans le cas d'une croissance à densité de bord d'îlots constante, comme c'est le cas ici. On a également reporté sur la même figure l'évolution de la déformation moyenne dans l'îlot $\langle \varepsilon \rangle$ (normalisée par rapport à Kma/π) en fonction du recouvrement θ , pour différentes valeurs de taille de coalescence L . On peut constater que la déformation moyenne présente également un caractère oscillatoire. On observe en outre que pour un recouvrement fixé, la déformation moyenne dans l'îlot diminue en valeur absolue lorsque l'on augmente la taille de coalescence (c'est à dire lorsque l'on augmente la taille de l'îlot). On retrouve donc bien sur cette figure les principales caractéristiques des observations expérimentales sur la relaxation élastique, à savoir un caractère périodique, un maximum de relaxation à $\theta=0.5$, et une dépendance directe en amplitude avec la densité de nucléation.

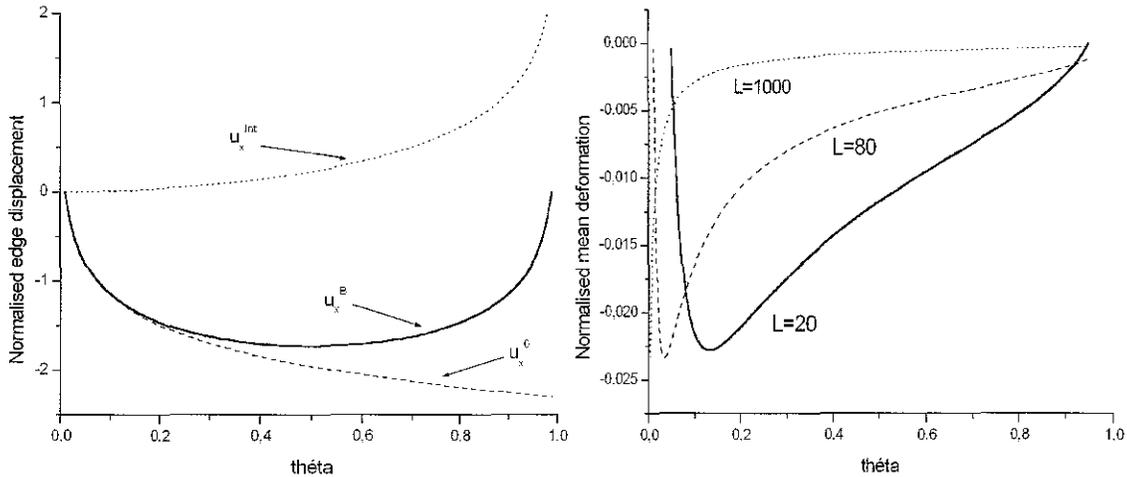


Figure 1.44 : Evolution des déplacements normalisés du bord d'îlot en fonction du recouvrement (à gauche), et variation de la déformation moyenne dans l'îlot en fonction du recouvrement pour différentes tailles de coalescence (à droite).

Nous venons d'étudier la déformation dans les îlots de la couche croissante. Examinons maintenant la déformation dans la couche complète sous-jacente. La déformation moyenne à l'extérieur des îlots $\langle \varepsilon \rangle_{ext}$ se comporte de manière complémentaire à la déformation moyenne dans les îlots puisque la déformation moyenne de surface $\langle \varepsilon \rangle_{tot}$ sur une période L est nulle :

$$\langle \varepsilon \rangle_{tot} = \theta \langle \varepsilon \rangle + (1 - \theta) \langle \varepsilon \rangle_{ext} = 0 . \quad (25)$$

Ainsi, résultat important, la déformation moyenne du dernier plan du substrat est nulle, alors que la déformation moyenne à l'intérieur d'un îlot épitaxié sur cette couche ne l'est pas. De même, pour tous les plans atomiques complets du substrat B, les déformations moyennes à

l'extérieur et sous les îlots se compensent, donnant une déformation moyenne qui sera nulle dans chaque plan atomique du substrat.

V-1-3 Calcul de l'intensité diffractée :

Disposant maintenant des positions atomiques dans le cristal, nous allons pouvoir calculer l'intensité diffractée par l'ensemble substrat plus îlots. Pour ce faire, nous allons montrer modéliser l'ensemble du système par un empilement de plans atomiques faiblement déformés qu'il est possible de décrire en diffraction d'électrons rapide par un réseau moyen, comme nous allons le justifier. Nous utiliserons ensuite la théorie cinématique de la diffusion qui permet d'accéder simplement à la position des raies de diffraction électronique, mais sans rendre compte de façon réaliste des oscillations d'intensité [79]. Toutefois, afin de simuler correctement les oscillations RHEED, nous corrigerons la théorie cinématique en introduisant des corrections de réfraction [80] et en utilisant un modèle d'interférences de surface [81] développé par Horio *et al.*

a- Calcul de l'intensité diffractée par un réseau faiblement déformé :

Pour un réseau cristallin parfait, assemblage périodique d'une cellule unitaire, chaque maille élémentaire a les mêmes propriétés pour la diffraction, décrites par le facteur de structure de la maille F . Si on déforme ce cristal parfait par une onde de déformation périodique de période L , toutes les mailles ne sont plus équivalentes, et chacune possède son propre facteur de structure F_n . L'intensité diffractée par ce cristal imparfait se calcule alors :

$$I = \sum_n \sum_{n'} F_n F_{n'}^* \exp[-2i\pi\vec{s} \cdot (\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})] , \quad (26)$$

où x_n est la position de la maille n , et \vec{s} le vecteur d'onde électronique.

La formulation classique de la diffraction par un cristal imparfait [82,83] introduit le facteur de structure moyen sur une période de l'onde de déformation comprenant $N=L/a$ mailles et sa perturbation pour chaque maille φ_n :

$$\begin{cases} \langle F \rangle = \frac{1}{N} \sum_n F_n \\ F_n = \langle F \rangle + \varphi_n \end{cases} . \quad (27)$$

L'intensité diffractée s'écrit alors :

$$I = \langle F \rangle \langle F^* \rangle \sum_p \exp(2i\pi\vec{s} \cdot \vec{x}_p) + \sum_p \langle \varphi_n \varphi_{n+p}^* \rangle \exp(2i\pi\vec{s} \cdot \vec{x}_p) , \quad (28)$$

où l'on identifie le premier terme comme l'intensité diffractée par le réseau moyen, et le second comme la déviation par rapport au réseau moyen, qui dépend de la fonction de corrélation $\langle \varphi_n \varphi_{n+p}^* \rangle$.

Dans notre étude, on considère un cristal avec un seul atome par maille, de facteur de diffusion atomique f . La moyenne du facteur de structure sur une période de déformation se calcule donc simplement :

$$\langle F_n \rangle = \langle f \exp(-2i\pi\vec{s} \cdot \vec{u}_n) \rangle \approx f \langle 1 - 2i\pi\vec{s} \cdot \vec{u}_n - 2\pi^2 (\vec{s} \cdot \vec{u}_n)^2 \rangle , \quad (29)$$

où on introduit la position de l'atome dans la maille n , $\vec{u}_x^B(x=na)$, que l'on note plus simplement \vec{u}_n . Ce déplacement de chaque atome par rapport au cristal non déformé a été calculé dans la section précédente (tableau 2). Comme sa valeur moyenne $\langle \vec{u}_n \rangle$ sur une période de déformation est nulle, l'équation (29) devient simplement :

$$\langle F_n \rangle = f \left(1 - 2\pi^2 s^2 \langle \vec{u}_n^2 \rangle \right), \quad (30)$$

et par suite on peut également calculer :

$$\varphi_n = F_n - \langle F_n \rangle = f \left(\exp(-2i\pi\vec{s}\vec{u}_n) - 1 + 2\pi^2 s^2 \langle \vec{u}_n^2 \rangle \right). \quad (31)$$

Le calcul de $\langle \vec{u}_n^2 \rangle$ à partir de l'expression analytique de \vec{u}_n permet donc de déterminer $\langle F_n \rangle$, puis φ_n et la valeur moyenne de la fonction de corrélation $\langle \varphi_n \varphi_{n+p} \rangle$ [75]. Après ces différents calculs intermédiaires, l'expression (28) de l'intensité diffractée devient :

$$I = f^2 \sum_p \exp(2i\pi\vec{s}\cdot\vec{x}_p) + \sum_N \sum_p f^2 4\pi^2 q^2 \left(\frac{2Km}{\pi} \right)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\sin(\pi N\theta)}{N} \right)^2 \times \left[\exp(2i\pi(\vec{s} + N\vec{k})\cdot\vec{x}_p) + \exp(2i\pi(\vec{s} - N\vec{k})\cdot\vec{x}_p) \right], \quad (32)$$

où $\vec{k} = \frac{1}{L}\vec{i}$ est le vecteur d'onde de l'onde de déplacement, $\theta = \ell/L$ le recouvrement et q l'ordre de diffraction ($\vec{s}\cdot\vec{a} = q$).

Cette intensité est la somme de $2N+1$ termes. On retrouve le premier terme correspondant à l'intensité diffractée par le réseau moyen (réseau sans déformation). L'onde de déformation donne elle naissance à $2N$ satellites symétriques par rapport à chaque nœuds de diffraction du réseau moyen, et séparés dans l'espace réciproque de $\pm Nk$. L'ordre 0 est le seul à ne pas présenter de satellites. Pour un ordre de diffraction q donné, les deux satellites d'ordre N ont, par rapport au pic principal du réseau moyen, une intensité relative :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{q^2 K^2 m^2}{2} \left(\frac{\sin(\pi N\theta)}{N} \right)^2. \quad (33)$$

L'intensité des satellites varie donc comme le carré du désaccord paramétrique effectif, et augmente avec l'ordre de diffraction du pic principal considéré. Lors d'une expérience RHEED, seul les ordres $q=0$ et $q=\pm 1$ sont généralement observés. Les satellites les plus intenses ($N=1$) autour de ces ordres $q=\pm 1$ présentent une intensité environ 10000 fois moins importante que les raies principales, pour un misfit standard $m=1\%$. Ainsi, ces satellites ne sont pas visibles expérimentalement, compte tenu de la faible dynamique des écrans fluorescents et des caméras CCD classiques employés en RHEED. En outre, les satellites peuvent également être masqués par la contribution diffuse observée sur certains systèmes autour du pic de Bragg, du fait de l'ordre local existant entre îlots à la surface [19].

Finalement, nous avons montré que le diagramme de diffraction RHEED obtenu à partir d'un réseau cristallin faiblement déformé est similaire à celui calculé à partir du réseau moyen. Ainsi, dans notre cas, comme la déformation moyenne d'une couche complète est nulle (cf section IV-1-2-b), tous les plans atomiques du substrat B se comportent en diffraction

d'électrons rapides comme des plans cristallins parfaits, ne présentant aucune déformation. En revanche, comme les îlots de A à la surface présentent eux une déformation moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ qui n'est pas nulle avant la coalescence, ces îlots se comportent du point de vue de la diffraction comme un réseau déformé moyen dont le paramètre serait :

$$a = b_o(1 + \langle \varepsilon \rangle) . \quad (34)$$

On aura donc une facteur de structure $F(\langle \varepsilon \rangle)$ qui va varier avec le taux de recouvrement, la dépendance en θ étant comprise dans $\langle \varepsilon \rangle$ (tableau 3).

b- Diffraction par l'ensemble du système :

Nous savons maintenant comment faire intervenir les déformations élastiques du système liées aux contraintes épitaxiales dans le calcul du diagramme de diffraction en cours de croissance. Afin de pouvoir reproduire dans le calcul les oscillations d'intensité RHEED des raies de diffraction typiques de la croissance bidimensionnelle, il est nécessaire de dépasser la simple approche cinématique. Une première approche dynamique de la diffraction électronique consiste à étendre la théorie cinématique en prenant en compte le potentiel moyen non nul à l'intérieur du cristal et donc, à ne pas négliger les effets de réfraction des électrons consécutifs au changement de milieu [80-81]. Ces effets peuvent entraîner des corrections importantes, particulièrement dans le cas d'angle d'incidence faible, comme c'est le cas en RHEED.

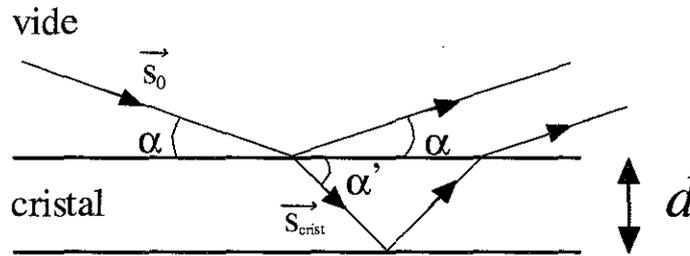


Figure 1.45 : Corrections de réfraction, cas d'une réflexion spéculaire.

Pour comprendre l'origine de ces effets de réfraction, voyons le cas simple d'un cristal à deux couches atomiques pour une réflexion spéculaire (figure 1.45). L'onde électronique incidente, de vecteur d'onde \vec{s}_0 se propage dans le vide et arrive à l'interface avec le cristal sous l'angle α . On a :

$$\|\vec{s}_0\| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2meU}{h^2}} , \quad (35)$$

où U est la tension d'accélération des électrons. On obtient le vecteur d'onde électronique dans le cristal en remplaçant U par $U+V$, où V est le potentiel régnant à l'intérieur du cristal. On a donc :

$$\|\vec{s}_{crist}\|^2 = \frac{2me(U+V)}{h^2} = \|\vec{s}_0\|^2 + \frac{2meV}{h^2} . \quad (36)$$

Ceci revient en fait simplement à définir un indice optique du cristal par rapport au vide [80] :

$$n = \frac{\lambda(U)}{\lambda(U+V)} = \sqrt{\frac{U+V}{U}}. \quad (37)$$

La différence de phase entre les deux rayons émergents réfléchis par les deux plans successifs du cristal se calcule alors classiquement :

$$\Delta\Phi = 4\pi \vec{s}_{crist} \cdot \vec{d} = 4\pi \|\vec{s}_{crist}\| d \sqrt{1 - \frac{\cos^2(\alpha)}{n^2}} = 4\pi d \|\vec{s}_0\| \sin(\alpha) \sqrt{1 + \frac{V}{U \sin^2(\alpha)}}. \quad (38)$$

Cette formule peut se généraliser pour un angle d'émergence quelconque (hors spéculaire) [81] :

$$\Delta\Phi = 2\pi d \left(\sqrt{s_{\perp}^2 + \frac{2me}{h^2} V} + \sqrt{s_{\perp}'^2 + \frac{2me}{h^2} V} \right), \quad (39)$$

où \vec{s} le vecteur d'onde incidente et \vec{s}' est le vecteur d'onde diffractée.

Pour un cristal constitué d'un empilement de plans atomiques homogènes, on tient compte de la même façon des corrections de réfraction en définissant le facteur de structure :

$$F = \sum_j f_j \exp(-2i\pi\vec{s} \cdot \vec{r}) \exp(-i\Delta\Phi_j), \quad (40)$$

où f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j , $\Delta\Phi_j = \Phi_j(V_n) - \Phi_j(0)$ le déphasage dû à la réfraction dans le cristal. Ce déphasage se généralise à partir de l'équation (39) :

$$\Phi_j(V_n) = 2\pi d_j \left(\sqrt{s_{\perp}^2 + \frac{2me}{h^2} V_n} + \sqrt{s_{\perp}'^2 + \frac{2me}{h^2} V_n} \right), \quad (41)$$

où V_n le potentiel cristallin de la $n^{ième}$ couche atomique de l'empilement à laquelle appartient l'atome j considéré et $d_j = nd$ est la distance entre cet atome j et la surface de l'échantillon.

Nous allons prendre en compte ces corrections de réfraction et utiliser le modèle de Horio [81] dans le calcul de l'intensité diffractée. Ce modèle permet de restituer de façon satisfaisante les oscillations d'intensité de la tache spéculaire observées expérimentalement pendant la croissance 2D, et permet notamment de rendre compte de la forme des oscillations et de leur dépendance de phase avec l'angle d'incidence. En reprenant l'idée de Horio, nous définissons un potentiel cristallin moyen constant pour chaque couche complète ($n=2,3,\dots$) et un potentiel dépendant en cours de croissance du taux de couverture pour la couche supérieure ($n=1$) :

$$\begin{cases} V_n = V_0 & \forall n \geq 2 \\ V_{n=1} = \theta V_0 \end{cases}. \quad (42)$$

En procédant de la sorte, on remplace la couche supérieure constituée d'îlots répartis sur la surface par une couche continue diluée sur toute la surface, au potentiel variable avec le recouvrement. Le faisceau d'électron diffracté par la couche supérieure interfère alors avec les faisceaux diffractés par les couches successives du substrat (figure 1.46).

Dans ces conditions, le facteur de structure (40) du cristal peut s'écrire en sommant couche par couche :

$$F = \sum_n \sum_k f_k \exp(-2i\pi\vec{s}(x_k\vec{i} + y_k\vec{j})) \exp(-2i\pi n\vec{s}\vec{d}) \exp(-i(\Phi(V_n) - \Phi(V_n = 0))) . \quad (43)$$

Ou tout simplement :

$$F = \sum_n F_n \exp(-i\Phi(V_n)) , \quad (44)$$

où F_n est le facteur de structure de la couche n prise individuellement.

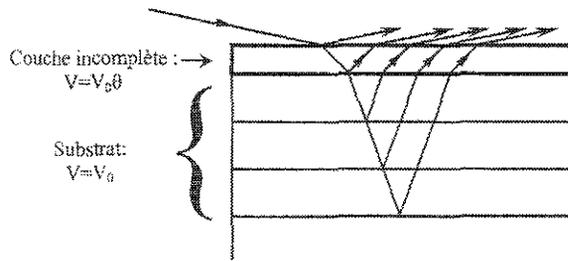


Figure 1.46 : Modèle de Horio : potentiel cristallin et correction de réfraction.

Revenons maintenant à un cristal unidimensionnel et prenons en compte la taille finie du cristal. Ceci revient en fait à prendre en compte la longueur de cohérence finie du RHEED. Le facteur de structure d'un plan n du cristal comportant un nombre latéral fini Λ d'atomes, un paramètre de réseau non déformé a_0 et présentant une déformation moyenne $\langle \varepsilon \rangle = \frac{a - a_0}{a_0}$ s'écrit :

$$F(\Lambda, \langle \varepsilon \rangle) = \sum_k f \exp(-2i\pi s_x k a) = f \frac{1 - \exp(-2i\pi s_x \Lambda a_0 (1 + \langle \varepsilon \rangle))}{1 - \exp(-2i\pi s_x a_0 (1 + \langle \varepsilon \rangle))} . \quad (45)$$

Ainsi, pour notre cristal réel de taille finie, formé d'un empilement de n couches non déformées (substrat) et d'une couche supérieure déformée (îlots à la surface, voir section IV-1-3-a), le facteur de structure (44) devient :

$$F_{tot} = F(\Lambda, \langle \varepsilon \rangle) \left(1 + \tau^\theta \exp(-i\Phi(\theta)) \right) + \tau^\theta \exp(-i\Phi(\theta)) \sum_n F(\Lambda, 0) \tau^n \exp(-in\Phi(\theta = 1)) . \quad (46)$$

On a pris en compte dans cette expression un facteur d'atténuation de l'amplitude de l'onde électronique τ^θ ($0 < \tau < 1$) pour les électrons ayant traversé la couche supérieure, et τ pour les électrons ayant traversé une couche du substrat, pour rendre compte de l'absorption dans la matière. Rappelons également que $F(\Lambda, \langle \varepsilon \rangle)$ dépend de θ via $\langle \varepsilon \rangle$.

En employant (45), en posant $\Phi(\theta=1) = \Phi$ et $q = s_x a_0$ l'ordre de diffraction, on a alors :

$$F_{tot} = f \frac{\sin(\pi q \Lambda (1 + \langle \varepsilon \rangle))}{\sin(\pi q (1 + \langle \varepsilon \rangle))} \left(1 + \tau^\theta \exp(-i\Phi(\theta)) \right) + f \tau^\theta \exp(-i(\Phi + \Phi(\theta))) \frac{\sin(\pi q \Lambda) (1 - \tau^n \exp(-in\Phi))}{\sin(\pi q) (1 - \tau \exp(-i\Phi))} . \quad (47)$$

c- Discussion :

Pour faciliter la discussion, on se placera dans une géométrie telle que $s_\perp = s'_\perp$, sans rien perdre en généralité. On a donc $\Phi(\theta) = 4\pi d \sqrt{s_\perp^2 + \frac{2me}{h^2} V_0 \theta}$.

Dans quelques situations bien particulières, par exemple dans des conditions d'anti-phase ($\Phi = (2k+1)\pi$) et si $\tau=1$ (pas d'absorption), le facteur de structure se simplifie considérablement et devient :

$$F_{tot} = f \frac{\sin(\pi q \Lambda (1 + \langle \varepsilon \rangle))}{\sin(\pi q (1 + \langle \varepsilon \rangle))} (1 + \exp(-i\Phi(\theta))) . \quad (48)$$

Cette dernière équation rend compte à la fois de la physique des oscillations RHEED, restituée par le déphasage dépendant du taux de recouvrement $\Phi(\theta)$ [81], mais aussi du phénomène d'oscillations de paramètre dans le plan de croissance observées en RHEED, puisque la position des pics de diffraction dépend du recouvrement via la déformation moyenne $\langle \varepsilon \rangle$. En outre il est possible à partir de l'expression (48) de déterminer analytiquement la valeur du décalage du pic de diffraction mesuré à recouvrement demi entier, soit à $\theta=0.5$. Pour cela, il suffit de chercher la position du pic de diffraction en dérivant l'intensité $I=|F_{tot}|^2$ par rapport à l'ordre de diffraction q . Le calcul donne pour la raie d'ordre 1 utilisée expérimentalement :

$$q = q_{\max} = (1 + \langle \varepsilon \rangle_{0.5})^{-1} \approx 1 - \langle \varepsilon \rangle_{0.5} , \quad (49)$$

où $\langle \varepsilon \rangle_{0.5}$ est la valeur moyenne de la déformation calculée à $\theta=0.5$. Grâce à l'expression analytique de la déformation moyenne donnée au tableau 3, on en déduit :

$$\Delta q = \frac{8}{\pi} \frac{a}{L} K m \ln(\sin(\pi a/L)) . \quad (50)$$

On constate donc que l'amplitude des variations de position des pics de diffraction dépend linéairement du désaccord paramétrique effectif, et varie avec la densité de nucléation $1/L$. En outre, on notera que l'expression (50) du décalage dans le réseau réciproque des bâtonnets RHEED à $\theta=0.5$ est surestimée par rapport à la valeur réelle. En effet, pour le cas plus réaliste où $\tau < 1$, le facteur de structure complet (47) contient deux contributions distinctes [8], la première provenant des îlots à la surface et donc dépendant du recouvrement, la seconde provenant du substrat, fixe et centrée sur les ordres q entiers. Seulement, la mauvaise résolution du détecteur RHEED ne permet pas de résoudre ces deux contributions, et une seule raie de diffraction peut être observée, avec une position intermédiaire entre celle calculée précédemment (50), et la position de la raie correspondant au substrat non déformé. Suivant la valeur de τ , les électrons "voient" plus ou moins le substrat non déformé, et par conséquent, le poids relatif de la contribution des îlots dans (47) est plus ou moins grand, et par suite, le décalage Δq calculé plus ou moins important.

La figure 1.47 présente l'évolution de la raie de diffraction d'ordre 1 obtenue à partir du facteur de structure exact (47), pour différentes valeurs du recouvrement θ , pour un désaccord paramétrique positif. Pour cette figure, on a pris une faible valeur de taille de coalescence $L=20$, pour laquelle la déformation moyenne dans les îlots et donc les effets de relaxation sont importants. L'angle d'incidence du faisceau d'électrons jouant sur la phase des oscillations d'intensité RHEED, celui-ci a été choisi arbitrairement de façon à obtenir une intensité RHEED minimale autour d'un recouvrement nul. On a également choisi $A=20$ pour rendre compte de l'élargissement des raies de diffraction observé expérimentalement (ceci revient en fait à déterminer une fonction d'appareillage à l'origine de l'élargissement expérimental de raies). Les autres paramètres intervenant dans (47) sont fixés de façon réaliste pour de la diffraction électronique ($V_0=10V$, $\tau=0.5$ [79,81]). On observe un pic unique de diffraction, dont l'intensité et la position varient avec le recouvrement comme observé expérimentalement [3-7,21].

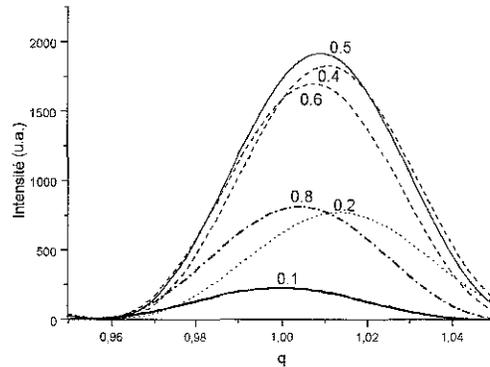


Figure 1.47: Evolution de la raie d'ordre $q=1$ en fonction du recouvrement.

Si l'on s'intéresse maintenant à la position du maximum d'intensité en fonction du taux de couverture (figure 1.48), on constate que le déplacement du pic de diffraction est maximum autour de $\theta=0.4-0.5$ monocouche, et que la raie de diffraction retourne à sa position initiale pour $\theta=1$. Sur la figure, le tracé a été fait pour un misfit $m=5\%$ et pour deux distances entre îlots différentes $L=20$ et $L=100$. On note donc que plus L est petit, plus le déplacement du pic de diffraction est grand. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Enfin, on peut noter que sur une période, l'oscillation de position de la raie de diffraction n'est pas symétrique, puisque plus large du côté des grandes valeurs du recouvrement. Ce comportement est effectivement observé sur les données expérimentales, et notamment pour le système Mn/Fe(001) (figure 1.19) par exemple.

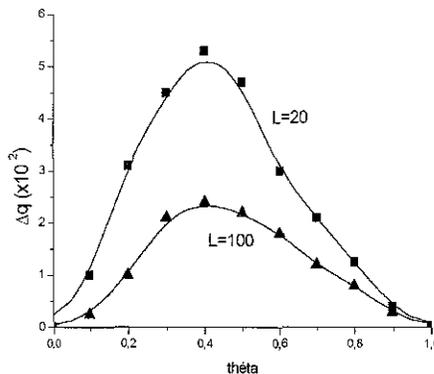


Figure 1.48 : Evolution du déplacement Δq du pic de diffraction en fonction du recouvrement pour deux densités de nucléation différentes $L=20$ et $L=100$.

Enfin, la figure 1.49 présente les variations du décalage maximum de la raie de diffraction à $\theta=0.5$ en fonction : (a) du désaccord paramétrique effectif m pour $L=20$; (b) de la densité de nucléation a/L pour $m=5\%$. Sur ces courbes a également été représenté le décalage de raie surestimé obtenu à partir de l'expression (50). On constate que comme l'expression approchée (50) le laissait supposer, l'amplitude du déplacement du pic de diffraction dépend linéairement du mifit m . La dépendance de l'amplitude de l'oscillation de position avec la densité de nucléation est plus complexe, mais sur une gamme étendue, aux fortes densités de nucléation, on peut considérer que celle-ci varie sensiblement de façon linéaire avec la densité de nucléation.

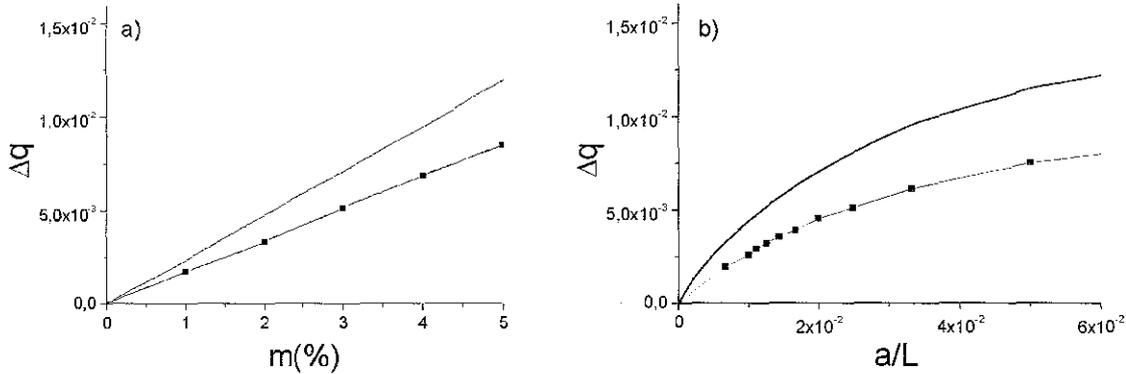


Figure 1.49 : Evolution du décalage de position de la raie de diffraction d'ordre 1 à $\theta=0.5$ en fonction : a) du mifit pour $L=20$ (à gauche); b) de la densité de nucléation pour $m=5\%$ (à droite).

Ainsi, pour conclure, la dépendance de l'amplitude d'oscillation de position des pics de diffractions d'ordre ± 1 peut s'écrire en bonne approximation sur une grande gamme de densité de nucléation comme :

$$\Delta q \propto Km/L . \quad (51)$$

d- Oscillations de largeur à mi-hauteur :

Notre modèle analytique permet à la fois de rendre compte des oscillations d'intensité RHEED et des oscillations de position des pics de diffraction due à la relaxation élastique que l'on observe expérimentalement pendant la croissance 2D. Toutefois, le modèle ne restitue pas les oscillations de largeur à mi-hauteur des raies de diffraction observées. Ces oscillations de largeur peuvent être expliquées en prenant en compte la contribution de la diffusion diffuse dans le calcul du diagramme de diffraction. Cette contribution diffuse, bien que d'intensité très faible en diffraction de rayons X ou de neutrons (plusieurs ordre de grandeur en dessous de l'intensité spéculaire) a pu être largement étudiée [84] grâce aux détecteurs de grande qualité utilisés (grande dynamique de détection, et grande résolution dans l'espace réciproque). En RHEED, compte tenu de la médiocre dynamique des détecteurs employés (écran et caméra), on ne devrait *a priori* pas être sensible au diffus. Toutefois, contrairement aux X et aux neutrons, le RHEED est une technique de diffraction de surface et la contribution spéculaire ne provient que de quelques plans proches de la surface. Ainsi, la contribution diffuse prend un poids non négligeable, la surface par la présence des marches atomique, îlots, défauts étant

particulièrement favorable à la diffusion diffuse des électrons. Ainsi, malgré la faible dynamique des détecteurs, la contribution diffuse peut être observée en diffraction d'électrons rapides. Toutefois, autre problème majeur, cette intensité diffuse est souvent non résolue expérimentalement en diffraction d'électrons, faute d'une résolution suffisante, conduisant à l'observation d'un pic de diffraction unique. Il est toutefois possible d'étudier séparément les deux contributions en ne s'intéressant minutieusement qu'à un seul pic de diffraction, comme cela a été montré il y a une dizaine d'années par Henzler en diffraction d'électrons lents, et plus récemment en RHEED par Strocio [85,86] puis Dulot [19,87] dans le cas de l'étude de l'homoépitaxie du fer. On peut observer que l'intensité des satellites dus à la diffusion diffuse oscille pendant la croissance bidimensionnelle en opposition de phase avec le pic de Bragg. En revanche, la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et des satellites de diffus reste sensiblement constante en cours de croissance. Ainsi, en l'absence d'une résolution expérimentale suffisante, un profil de diffraction peut être approché par une raie lorentzienne unique, dont la largeur à mi-hauteur oscillera avec le recouvrement, comme étudié numériquement dans [87]. Ainsi, les oscillations de largeur à mi-hauteur mesurées en RHEED ne sont qu'un artefact expérimental dû à la résolution instrumentale insuffisante de la technique. Il est toutefois possible d'exploiter cette "faiblesse" du RHEED pour déduire des variations de largeur à mi-hauteur la valeur de la densité de nucléation, même lorsque la contribution diffuse n'est pas séparée expérimentalement du pic de Bragg, comme nous allons le voir.

Les satellites liés à la contribution diffuse ont été étudiés par plusieurs auteurs dans le cas de la diffraction par une surface présentant une distribution aléatoire de terrasses [88-90]. Il est possible de travailler analytiquement dans un modèle unidimensionnel à deux niveaux [88,90]. En reprenant ce formalisme [75], on peut montrer que pour une distribution lorentzienne des longueurs de terrasses, avec la même variance sur les deux niveaux de la surface, la position calculée des premiers satellites est $s_x = \pm 1/L$ pour $\theta = 0.5$, et ne varie que faiblement dans la gamme de recouvrement $0.1 < \theta < 0.9$. L'intensité des satellites diminue très rapidement avec l'ordre de diffraction considéré, et on peut vérifier numériquement que la contribution diffuse oscille avec une largeur constante, en opposition de phase avec la contribution de Bragg. Dans ces conditions, si on se place strictement en géométrie d'anti-Bragg pendant l'expérience, le pic spéculaire disparaît en $\theta = 0.5$ et la largeur à mi-hauteur du pic moyen de diffraction donné par un appareillage à faible résolution varie alors comme la distance entre satellites soit $2/L$. Ainsi, on peut accéder à la densité de nucléation $1/L$ grâce à la relation :

$$FWHM(\theta = 0.5) \propto 1/L . \quad (52)$$

V-1-4 Conclusions :

Nous avons montré grâce à un modèle analytique simple conceptuellement que la relaxation élastique des contraintes épitaxiales en bordure d'îlots permettait de rendre compte des oscillations de paramètre dans le plan de croissance observées en RHEED. Cette explication est toujours valable en homoépitaxie où le désaccord paramétrique effectif n'est pas nul en raison des effets de taille. Nous avons montré que la relaxation élastique conduisait à un déplacement des atomes en lisière d'îlot qui passait par un maximum pour des recouvrements demi-entier, même pour une croissance à densité de bords de marches constante. Nous avons pu calculer la déformation moyenne à l'intérieur des îlots bidimensionnels en fonction de la rigidité relative K des deux matériaux A et B, du désaccord paramétrique effectif m du système, de la taille l des îlots et de la densité de nucléation $1/L$. En raison du phénomène d'interférence entre les électrons diffusés par les îlots et le substrat sous-jacent, les oscillations de l'écart entre raies

de diffraction ne donne pas directement accès à la véritable déformation dans les îlots. En conséquence, la relaxation mesurée en RHEED n'est qu'une petite partie de la vraie relaxation dans les îlots. Nous avons vu en outre que le déplacement des raies de diffraction à demi recouvrement varie linéairement avec le produit Km et en bonne approximation linéairement avec la densité de nucléation. Enfin, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction mesurée à demi recouvrement permet d'avoir accès expérimentalement à la densité de nucléation, si les expériences sont réalisées strictement en géométrie d'anti-Bragg. Tous ces résultats obtenus à partir de notre modèle permettent de mieux comprendre qualitativement la physique du phénomène de relaxation élastique tel que mesuré en RHEED. Toutefois, il semble problématique d'utiliser quantitativement le modèle et notamment la relation (47) pour ajuster les données expérimentales, le modèle n'étant valable que pour des îlots unidimensionnels, avec une densité de nucléation définie à une dimension. En outre pour analyser quantitativement les expériences, il faudrait déterminer la valeur exacte de τ et connaître exactement la fonction de transfert de notre appareillage pour pouvoir effectuer convenablement la convolution du diagramme de diffraction calculé afin d'obtenir le diagramme observé sur l'écran fluorescent.

V-2 Comparaison avec les données expérimentales :

Dans toute la partie précédente, nous avons pu voir que la densité de nucléation est le paramètre essentiel pour pouvoir étudier la relaxation élastique. Durant toute la partie théorique, cette densité de nucléation était un paramètre libre. Aussi, pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques, il est nécessaire de connaître la densité de nucléation. Ainsi, nous allons d'abord vérifier expérimentalement que la largeur à mi-hauteur mesurée en RHEED donne effectivement accès en bonne approximation à la densité de nucléation, comme discuté à la section V-1-3-d. Ensuite, nous pourrions tester les prédictions théoriques faites précédemment en faisant varier la densité de nucléation pour différents systèmes, soit en variant la température de substrat, soit en utilisant l'adsorption d'autres espèces chimiques à la surface jouant le rôle de centres de nucléation.

V-2-1 Largeur à mi-hauteur et densité de nucléation :

Sur le plan expérimental, la valeur de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction est calibrée dans l'espace réciproque en considérant que l'écart entre raies de diffractions sur le substrat B de départ est inversement proportionnel au paramètre du matériau B à l'état massif. Ceci n'est pas forcément vrai, surtout si le substrat présente des reconstructions de surface, mais la différence entre le paramètre du matériau massif et le paramètre de surface du substrat sera toujours une correction faible qui influera peu sur la valeur de la largeur à mi-hauteur.

Comme nous l'avons vu, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction à recouvrement $\theta=0.5$ doit permettre de déterminer la valeur de la densité de nucléation lors de l'expérience, à condition d'être en géométrie d'anti-Bragg. Il faut alors prendre en compte le fait que la condition d'anti-Bragg n'est pas forcément la même pour une raie de diffraction RHEED d'ordre 0 ou une raie d'ordre ± 1 . Ainsi, si la ligne de profil utilisée pour la mesure expérimentale coupe la raie d'ordre 0 dans des conditions spéculaires et avec un angle d'incidence correspondant à la condition d'anti-Bragg pour ce pic d'ordre 0, il n'en est pas forcément de même pour les raies d'ordre ± 1 . Par exemple, pour une expérience réalisée dans l'azimut [10] d'une surface (001) cubique centrée ou cubique faces centrées, une condition d'anti-Bragg sur une raie d'ordre 0 correspond à une condition de Bragg sur les raies d'ordre ± 1 . En revanche, la condition d'anti-Bragg se retrouve pour les raies d'ordre 0 et ± 1 , en géométrie spéculaire dans l'azimut [11] du réseau de surface. En veillant bien à considérer ce point capital, la densité de nucléation est obtenue en élevant au carré la quantité $FWHM(\theta=0.5)/4\pi$. Néanmoins, une raie de diffraction

RHEED étudiée sur l'écran fluorescent est le résultat de la convolution du pic de diffraction réel par la fonction instrumentale de l'appareillage, appareillage à la résolution grandement limitée par la divergence du faisceau d'électrons et la mauvaise résolution de la caméra CCD. Cette convolution conduit donc à un certain élargissement de raie, comme nous l'avons déjà vu. Ainsi, dans le réseau réciproque, la convolution implique que la largeur à mi-hauteur déduite de l'analyse des profils en intensité est égale à la somme de la largeur à mi-hauteur réelle due à la diffraction par la surface et de la largeur à mi-hauteur intrinsèque à l'appareillage, constante au cours du temps. La largeur de raie d'appareillage peut être déterminée facilement à partir d'une surface lisse, présentant de grandes terrasses monoatomiques. Ainsi, les images STM réalisées sur les couches tampons de fer et vanadium (001) que nous allons utiliser dans cette partie ont montré des tailles de terrasse supérieures à 500Å. Dans ce cas, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction obtenues sur ces surfaces est essentiellement liée à la fonction d'appareil. Il est alors possible de déduire la largeur à mi-hauteur intrinsèque à la surface en soustrayant la largeur à mi-hauteur mesurée sur le substrat avant le début du dépôt à celle mesurée à un instant quelconque de la croissance.

Nous avons expérimentalement mesuré les variations de largeur à mi-hauteur des raies d'ordre +1 et -1 en se plaçant en condition d'anti-Bragg pour ces raies, pendant la croissance homoépitaxiale du fer, niobium et vanadium (001) à différentes températures de substrat (figure 1.50). Dans le cas du fer, on a également tracé les valeurs de densité de nucléation mesurées par Stroscio *et al.* par microscopie champ proche [85,86]. On observe un accord remarquable entre les densité de nucléations déduite de l'analyse de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction et celles obtenues à partir d'observations dans l'espace direct par STM. En outre, on observe nettement sur ces tracés d'Arrhenius deux pentes distinctes pour chacun des trois éléments, correspondant chacune à un régime de croissance distinct. Chaque régime est associé à une taille critique de stabilité des noyaux à la surface [85,86]. Il faut noter que pour le vanadium et le niobium, la densité de nucléation dépend fortement de la concentration initiale d'oxygène à la surface. Les résultats présentés figure 1.50 correspondent à des couches tampon de vanadium et niobium présentant une concentration de surface en oxygène constantes d'un échantillon à l'autre.

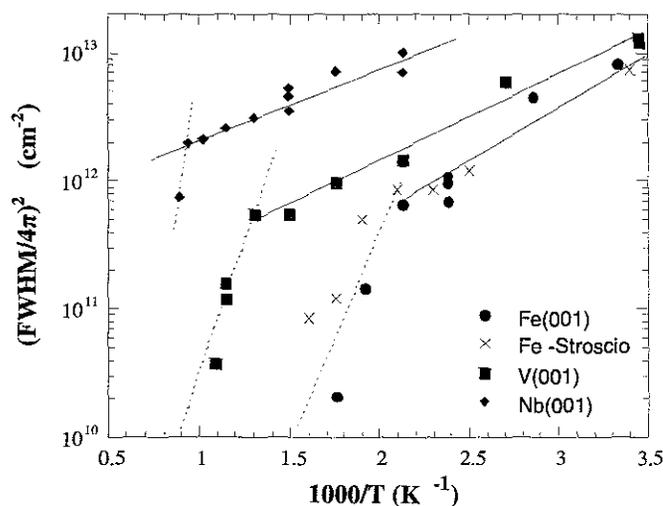


Figure 1.50 : Evolution de la densité de nucléation déduite de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction RHEED en fonction de la température, pour la croissance homoépitaxiale du fer, du vanadium et du niobium (001). Comparaison avec les mesures existant dans l'espace direct pour le fer [85,86].

Pour conclure, nous avons pu vérifier expérimentalement que la mesure de largeur à mi-hauteur des raies de diffraction RHEED à recouvrement demi-entier et en condition d'anti-Bragg donnait effectivement accès en bonne approximation à la densité de nucléation.

V-2-2 Amplitude de la relaxation et densité de nucléation :

Disposant maintenant d'une méthode permettant de déterminer la densité de nucléation pour chaque expérience, nous allons pouvoir vérifier son influence sur l'amplitude du déplacement des raies de diffraction RHEED en cours de croissance.

La figure 1.51 présente une comparaison entre deux expériences réalisées sur chacun des trois systèmes Mn/Fe(001), V/Fe(001) et Co/Cu(001) dans des conditions expérimentales *a priori* similaires. Pour chaque système, la seule différence entre les deux expériences consécutives réside dans la quantité d'oxygène détectée en spectroscopie Auger sur la surface initiale. On a représenté sur la figure les oscillations de l'écart entre raies de diffraction et les oscillations de largeur à mi-hauteur normalisées.

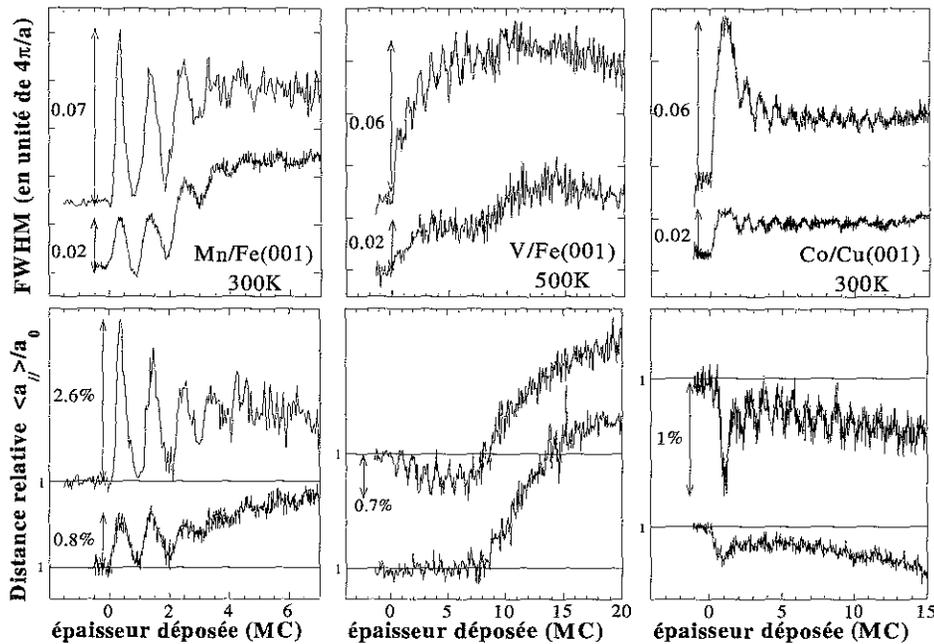


Figure 1.51 : Oscillations de paramètre et de largeur à mi-hauteur pour les systèmes Mn/Fe(001), V/Fe(001) et Co/Cu(001) de gauche à droite, pour deux expériences réalisées sur des couches tampons sans contamination (en bas) et avec une contamination en oxygène (en bas).

Dans le cas du système Mn/Fe(001), pour de très faibles quantités d'oxygène à la surface de la couche tampon (indécelable en spectroscopie Auger), l'amplitude du déplacement de raie à demi-recouvrement est voisin de 0.8%. En revanche, lorsque la couche tampon initiale présente une contamination en oxygène à la surface, l'amplitude du déplacement atteint 2.8%. Parallèlement, l'amplitude de la première oscillation de largeur à mi-hauteur passe de 0.02 à 0.07 en unité de $4\pi/a$. De la même façon, pour les systèmes V/Fe(001) et Co/Cu(001), on constate que pour de faibles densités de nucléation (conduisant à de grands îlots à demi-

recouvrement), on ne détecte pas de relaxation. Celle-ci devient visible dès que la largeur à mi-hauteur, proportionnelle à la densité de nucléation, augmente sensiblement en présence d'oxygène adsorbé sur la surface de départ. Ce comportement expérimental s'explique simplement par le fait que l'oxygène adsorbé, en jouant le rôle de centre de nucléation, augmente sensiblement le nombre de nuclei stables à la surface pendant les premiers stades de la croissance, augmentant ainsi la densité de nucléation et diminuant la taille des îlots à demi-recouvrement.

Ainsi, l'amplitude de la relaxation détectée est très sensible aux variations de contaminations de surface, via les changements de densité de nucléation. Ceci permet d'expliquer la dispersion expérimentale constatée d'une expérience à l'autre pour certains systèmes sensibles à la contamination, lors de la mesure de l'amplitude de la relaxation élastique.

Après ces observations qualitatives, nous avons donc fait varier pour différents systèmes la valeur de la densité de nucléation et observé l'amplitude de la relaxation élastique correspondante. Expérimentalement, il est possible de faire varier la densité de nucléation de diverses façons : (i) en changeant le flux incident, (ii) en changeant la température de substrat, (iii) en adsorbant des impuretés sur la surface avant dépôt, ces impuretés agissant comme des centres de nucléation, comme nous l'avons vu précédemment. Nous avons utilisé la variation de la température de substrat dans le cas des systèmes homoépitaxiés V/V(001), Fe/Fe(001) et Nb/Nb(001). Pour les systèmes hétéroépitaxiés, faire varier la température de substrat pour changer la densité de nucléation n'est pas une méthode appropriée, en raison de la possible interdiffusion des deux matériaux. Nous avons donc plutôt utilisé l'adsorption d'oxygène à la surface pour faire varier la densité de nucléation sur ces systèmes hétéroépitaxiés. Cette adsorption d'oxygène a été réalisée en maintenant la couche tampon à haute température pendant un certain temps (méthode utilisée dans le cas de Mn/Fe(001)), ou en exposant la surface à de l'oxygène moléculaire (méthode employée pour le système V/V(001)). L'efficacité de la méthode d'adsorption est contrôlée qualitativement par spectroscopie Auger.

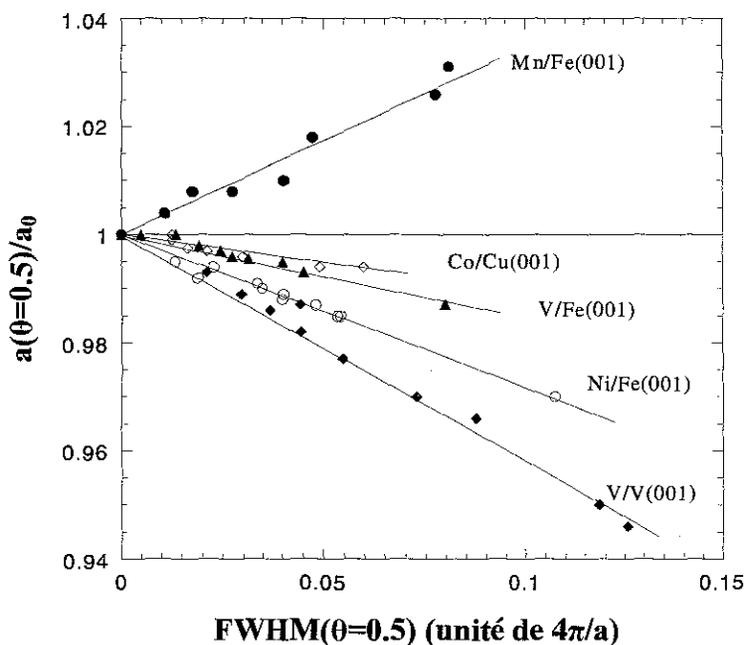


Figure 1.52 : Variations de l'amplitude de la relaxation à $\theta=0.5$ en fonction de la densité de nucléation pour les systèmes Mn/Fe(001), Co/Cu(001), V/Fe(001), Ni/Fe(001) et V/V(001).

Nous avons fait ainsi varier la densité de nucléation par ces différents moyens pour les systèmes Mn/Fe(001), Co/Cu(001), V/Fe(001), Ni/Fe(001) et V/V(001) et mesuré la variation du paramètre à demi-recouvrement ($\theta=0.5$) correspondante (figure 1.52).

On observe pour les cinq systèmes une variation linéaire du déplacement de raie avec la densité de nucléation, en accord qualitatif avec les prédictions théoriques (figure 1.49). Le modèle permet donc de rendre compte de façon satisfaisante de la dépendance de la relaxation avec la densité de nucléation. On peut remarquer d'après (50) que la pente de chaque droite est proportionnelle au produit Km pour chaque système considéré. Pour le système V/V(001), on a $K=1$, et on peut donc constater que m est très différent de $m_0=0$, la pente de la droite étant très importante pour ce système. On retrouve donc bien pour ce système homoépitaxié un désaccord paramétrique effectif très important, pouvant aller jusque 6% comme nous l'avons vu dans la section III.

V-2-3 Amplitude de la relaxation et désaccord paramétrique effectif :

Outre la densité de nucléation, nous avons vu que l'autre paramètre clé déterminant l'amplitude de la relaxation était la valeur du désaccord paramétrique effectif. Plus précisément, nous avons vu que le déplacement Δq_{max} de la raie de diffraction à $\theta=0.5$ était en bonne approximation proportionnel à Km/L (formule 50). En d'autre terme, en écrivant cette relation de proportionnalité avec les paramètres expérimentaux, on peut écrire la relation liant Km à l'amplitude Δa_{max} de la première oscillation de paramètre de la façon suivante :

$$Km \propto \frac{\Delta a_{max}}{FWHM(\theta = 0.5)} . \quad (53)$$

Pour des systèmes hétéroépitaxiés avec des désaccords paramétriques naturels supérieurs au pour-cent, on peut raisonnablement assimiler m à m_0 . Pour vérifier la relation théorique (53), on peut alors tracer Km_0 en fonction de $\Delta a_{max}/FWHM(\theta=0.5)$. On doit alors trouver une droite de même coefficient directeur pour tous les systèmes. Toutefois, cette représentation n'est pas facile à réaliser, puisque la majeure partie des matériaux A déposés sur un substrat B adoptent une phase cristalline différente de la phase stable dans les conditions normales de température et de pression. Les coefficients élastiques de ces phases métastables étant le plus souvent inconnues, il est impossible d'estimer la valeur de K pour les systèmes hétéroépitaxiés que nous avons étudiés. Ainsi, il n'est possible de vérifier quantitativement la dépendance de l'amplitude de la relaxation mesurée en fonction du désaccord paramétrique effectif, qu'en travaillant sur des systèmes cristallins parfaitement définis, où l'on connaît à la fois les coefficients élastiques des deux matériaux et la valeur exacte du désaccord paramétrique effectif.

V-3 Conclusions :

Nous avons pu dans cette section modéliser de façon complète le phénomène de relaxation élastique des contraintes épitaxiales pendant la croissance bidimensionnelle pseudomorphe et montrer sans ambiguïté que cette relaxation élastique localisée en bord d'îlots conduisait bien aux oscillations de position des raies de diffraction observées en RHEED. Nous avons d'abord pu définir convenablement le désaccord paramétrique effectif existant entre un îlot monoatomique nanométrique d'un matériau donné et le substrat sur lequel il est déposé. La prise en compte des effets de taille conduit alors naturellement à distinguer ce désaccord

paramétrique effectif du désaccord paramétrique naturel du système calculé à partir des paramètres cristallins des matériaux massifs. Cette approche permet en outre de justifier l'existence d'effets de relaxation en homoépitaxie. Nous avons ensuite calculé les déformations et les positions atomiques à l'équilibre dans les îlots et le substrat mis en relation d'épitaxie cohérente, en fonction du taux de recouvrement. Nous avons alors pu constater que du point de vue de la diffraction électronique, le substrat se comportait comme un réseau cristallin parfait, sa déformation moyenne étant nulle, et donc, seuls la relaxation dans les îlots contribuait au déplacement des raies de diffraction en cours de croissance. En corrigeant la théorie cinématique des effets de réfraction dans le cristal, nous avons pu calculer l'intensité diffractée par l'ensemble du cristal en cours de croissance et rendre compte à la fois des oscillations d'intensité et de position des raies de diffraction. Nous avons pu alors étudier la dépendance de l'amplitude de la relaxation avec la densité de nucléation et le misfit, et comparer résultats théoriques et expérimentaux pour de nombreux systèmes métalliques. Bien que grandement simplifié par rapport à la réalité physique (puisque valable pour des îlots unidimensionnels avec une densité de bord de marches constante en cours de croissance), le modèle présente un bon accord semi-quantitatif avec les données expérimentales et permet, grâce à une approche analytique, de mieux comprendre quelques subtilités des mécanismes de la relaxation élastique observée en RHEED.

VI Conclusion générale de la première partie :

Pendant la croissance hétéroépitaxiale bidimensionnelle des métaux, le paramètre cristallin de surface mesuré en diffraction d'électrons rapides oscille. Ces oscillations sont la manifestation d'une relaxation partielle et élastique des contraintes épitaxiales, localisée en lisière des îlots monoatomiques à la surface. Nous avons montré que ce phénomène pouvait être observé sur un grand nombre de systèmes métalliques, l'orientation et l'amplitude de la relaxation dépendant qualitativement de l'état de contrainte du film épitaxié. Nous avons observé que la relaxation élastique pouvait, dans certains cas, être anisotrope. Cette anisotropie de relaxation est parfois corrélée à une anisotropie morphologique des îlots en cours de croissance, mais peut également être observée pour des îlots à forme non géométrique. L'étude de systèmes homoépitaxiés s'est avérée particulièrement riche en renseignements. Pour ces systèmes à désaccord paramétrique naturel nul, plusieurs moteurs peuvent justifier la présence de relaxation élastique en cours de croissance. D'abord, un îlot nanométrique ne possédant pas le même paramètre naturel qu'une couche épaisse, il peut être observé une relaxation liée uniquement à des effets de réduction de taille latérale. D'autre part, la présence d'adsorbats et/ou de reconstructions de surface peut changer fortement l'état de contrainte à la surface et conduire à des effets de relaxation élastique très importants dans certains cas. Expérimentalement, les systèmes homoépitaxiés étudiés semblent surtout relever de ce second cas. En effet, nous avons pu observer de très spectaculaires effets de relaxation élastique sur des surfaces présentant des reconstructions et/ou des impuretés à la surface. L'amplitude des effets mesurés est (sauf peut-être pour le système Fe/Fe) de trois à six fois trop grande pour trouver son origine dans les seuls effets de taille. En revanche, les systèmes étudiés sans reconstruction ni contamination n'ont révélé eux aucune relaxation élastique, même très faible. Il semble donc que dans le cas de l'homoépitaxie des métaux, la force motrice essentielle de la relaxation élastique soit avant tout la présence de reconstructions et d'adsorbats à la surface, et plus généralement tout mécanisme physique jouant sur l'état de contrainte de ces surfaces métalliques.

L'étude d'un système homoépitaxié modèle, le vanadium (001), nous a permis de comprendre plus précisément le rôle et le mécanisme des différents paramètres influents sur la relaxation élastique. Ainsi, les adsorbats peuvent agir de façons diverses sur la relaxation. Ils peuvent modifier l'état de contrainte de surface, soit en changeant simplement le surface stress, soit plus indirectement en étant à l'origine d'une reconstruction de surface. En outre, les impuretés peuvent également jouer sur l'autre paramètre physique fondamental gouvernant l'amplitude de la relaxation, à savoir la densité de nucléation. Les impuretés, agissant comme centres de nucléation, favorise le développement d'une assemblée d'îlots de petite taille, favorisant ainsi une forte relaxation élastique, en hétéroépitaxie comme en homoépitaxie. La mesure de la densité de nucléation à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction RHEED nous a ainsi permis d'interpréter les variations d'amplitude de relaxation observées sur plusieurs systèmes comme la conséquence d'un changement de densité de nucléation lié à une contamination, même faible. La mesure de la relaxation élastique lors de la croissance sur une couche de vanadium reconstruite en (5*1) nous a ensuite permis de déterminer l'état de contrainte des derniers plan atomiques à la surface. Nous avons alors pu montrer que cet état de contrainte de surface dû la présence d'oxygène était la cause essentielle de la formation de la reconstruction et permettait également de justifier la croissance d'îlots anisotropes à la surface, conduisant une fois encore à une anisotropie de la relaxation élastique. En jouant artificiellement sur la quantité d'oxygène présent à la surface, nous avons pu alors vérifier directement pour ce système l'influence de la quantité d'impuretés, à la fois sur la densité de nucléation et la valeur du désaccord paramétrique effectif.

Afin de mieux comprendre et d'essayer de quantifier les rôles respectifs du désaccord paramétrique effectif et de la densité de nucléation, nous avons finalement cherché à modéliser la relaxation élastique dans un modèle à une dimension. Nous avons d'abord pris soin de définir convenablement le désaccord paramétrique effectif en revenant à des considérations atomistiques adaptée à ces objets comportant quelques dizaines d'atomes. Ensuite, nous avons déterminé par un calcul élastique les positions des atomes à l'équilibre à la surface, dans et en dehors de îlots en cours de croissance. Enfin, un calcul semi-dynamique de diffraction nous a permis de rendre compte des oscillations d'intensité et des déplacements des raies de diffraction RHEED mesurés expérimentalement pendant la croissance bidimensionnelle. La comparaison entre les données expérimentales collectées sur l'ensemble des systèmes étudiés et les prédictions théoriques montre un bon accord qualitatif. Tester ce modèle de façon quantitative reste néanmoins chose difficile, pour ne pas dire impossible. En effet, la rigidité relative des matériaux, notée K , est un des paramètres importants du modèle, faisant intervenir les modules d'Young correspondant aux matériaux considérés déposés en film minces. Nous ne disposons pas actuellement de valeurs fiables de ces paramètres, limitant ainsi toute comparaison quantitative. Notons enfin que l'accord entre théorie et expérience concernant la dépendance de l'effet de relaxation détecté et de la densité de nucléation, s'il est qualitativement correct, reste quantitativement médiocre. La raison probable est une modélisation de la déformation élastique à une dimension, alors qu'elle s'opère clairement à deux dimensions sur les systèmes étudiés. Un effort reste à faire sur ce point.

L'ensemble de l'étude a montré la nécessité impérieuse de revenir à des considérations à l'échelle atomique lorsque l'on se penche sur les mécanismes fondamentaux de la croissance cristalline. Ainsi, en ce qui concerne la relaxation élastique observée pendant la croissance hétéro- et homoépitaxiale des métaux, nous avons pu constater la nécessité de définir soigneusement pour chaque système un désaccord paramétrique effectif, ayant un sens à l'échelle d'un îlot nanométrique. Le désaccord paramétrique naturel du système, n'a lui de sens qu'à une échelle bien supérieure, macroscopique cette fois (par exemple pour l'étude de la

relaxation plastique), mais devient caduque lorsqu'il s'agit d'analyser des phénomènes de surface intervenant à l'échelle mésoscopique.

Ainsi, si l'on se penche sur la compréhension des mécanismes gouvernant les premiers stades de la croissance épitaxiale, la notion de misfit effectif devient incontournable. Par exemple, la diffusion des atomes adsorbés depuis la phase vapeur à la surface des îlots déjà formés est un paramètre physique capital déterminant le mode de croissance. Qualitativement, si les atomes déposés peuvent diffuser sur l'îlot et le quitter, la croissance sera bidimensionnelle. En revanche, si les adatoms ne peuvent s'échapper de la surface de l'îlot, le mode de croissance sera tridimensionnel. L'état de contrainte des îlots monoatomiques à la surface peut alors avoir une influence considérable sur les différentes barrières énergétiques conditionnant le transport de matière entre les différents niveaux à la surface (barrière Ehrlich-Schwoebel, barrière au saut des adatoms à la surface de l'îlot). Ainsi, des observations STM [91] ont montré une forte diminution de la barrière de saut des adatoms en lisière des îlots d'argent lors de la croissance de Ag/Pt(111) comparativement à l'homoépitaxie de Ag(111), diminution sans doute liée à la contrainte des îlots et à sa relaxation élastique. Des calculs théoriques récents [92] ont d'ailleurs montré que la diffusion atomique sur les îlots pouvait être radicalement affectée suivant leur état de contrainte. Ainsi, le coefficient de diffusion des adatoms sur de petits îlots pourrait être deux fois plus important que sur des îlots de grande taille, dans le cas du système Co/Cu(001).

Dans ce contexte, notre étude a démontré que la mesure par diffraction d'électrons rapides en cours de croissance du paramètre de surface était une technique expérimentale de choix pour évaluer l'amplitude du désaccord paramétrique effectif, déterminer l'état réel de contrainte des îlots aux premiers stades de la croissance, et mettre en évidence simplement l'influence de nombreux paramètres expérimentaux. Ce travail doit maintenant être complété dans l'avenir par la recherche et l'étude détaillée d'un système homoépitaxié présentant une relaxation élastique correspondant à de purs effets de taille. Dans cette optique il semble nécessaire de se replonger attentivement dans l'observation de l'homoépitaxie du fer, qui semble un bon candidat. Afin de vérifier que pour ce système la relaxation n'est pas liée à la présence, même faible, de carbone à la surface, il faut pouvoir préparer des couches tampon parfaitement contrôlées chimiquement. Ceci est dorénavant possible, en collant les substrats de MgO à l'indium sur le porte-échantillon et en procédant à un dégazage à très haute température. On peut ainsi débarrasser totalement le substrat de toute trace de carbone et préparer des couches de fer parfaitement propres. Si il est confirmé que pour ce système il est possible de mesurer la relaxation liée aux effets de taille, nous disposerons alors d'un système modèle parfaitement caractérisé (constantes élastiques, variation de la densité de nucléation avec la température...) pour vérifier plus quantitativement la validité de notre modèle élastique.

Références bibliographiques de la première partie :

- [1] J.W. Matthews, Epitaxial growth, chap. 8, ed by J.W. Matthews, (Academic Press, 1975).
- [2] D.J. Duntan, J. Mat. Sci. : Mat. In Electron. 8, (1997), 33.
- [3] J. Massies, N. Grandjean, Phys. Rev. Lett. 71, (1993), 1411.
- [4] J.M. Hartmann, A. Arnoult, L. Carbonell, V.H. Etgens, S. Tatarenko, Phys. Rev. B 57, (1998), 15372.
- [5] J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R.M. Jungblut, B. Hillebrands, G. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. 75, (1995), 4476.
- [6] F. O. Schumann, S.Z. Wu, R.F. Willis, J. Appl. Phys. 81, (1997), 3898.
- [7] P. Bencok, S. Andrieu, P. Arcade, C. Richter, V. Ilakovac, O. Heckmann, M. Vesely, K. Hricovini, Surf. Sci. 402-404, (1998), 327.
- [8] R. Kern, P. Müller, Surf. Sci. 392, (1997), 103.
- [9] H. Fischer, Thèse de l'université H. Poincaré Nancy I, (1995).
- [10] P. Fréchar, Thèse de l'université H. Poincaré Nancy I, (1995).
- [11] J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson, Surf. Sci. Lett. 108, (1981), L90.
- [12] J.A. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, N. Norton, Appl. Surf. Sci. A 31, (1983), 1.
- [13] C.S. Lent, P.J. Cohe, Phys. Rev. B 33, (1986), 8329.
- [14] C. Bai, Scanning Tunneling Microscopy and its application, ed. by R. Gomer, (Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1995).
- [15] C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, (Oxford University Press, 1993).
- [16] H. J. Güntherodt, R. Wiesendanger, Scanning Tunneling Microscopy, ed. by R. Gomer, (Surface Science, 1992).
- [17] J. A. Stroscio, W.J. Kaiser, Scanning Tunneling Microscopy, vol 27, (1993).
- [18] R. Wiesdnger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, (Cambridge University Press), 1994.
- [19] F. Dulot, Thèse de l'université H. Poincaré Nancy I, (2000).
- [20] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weiber, Phys. Rev. Lett. 49, (1982), 57.
- [21] P. Turban, L. Hennet, S. Andrieu, Surf. Sci. 446, (2000), 241.
- [22] W.L. O'Brien, B.P. Tonner, Phys. Rev. B 51, (1995), 617.
- [23] M. Wuttig, T. Flores, C.C. Knight, Phys. Rev. B 48, (1993), 12082.
- [24] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, Phil. Mag. A 198, (1949), 205
- [25] M.T. Kief, W.E. Egelhoff, Phys. Rev. B 47, (1993), 10785.
- [26] A.V. Mijiritskii, P.J.M. Smulders, V.Y. Chumanov, O.C. Rogojanu, M.A. James, D.O. Boerma, Phys. Rev. B 58, (1998), 8960.
- [27] O. Heckmann, H. Magnan, P. Lefèvre, D. Chandesris, J.J. Rehr, Surf. Sci. 312, (1994), 62.
- [28] P.Y. Friot, P. Turban, S. Andrieu, M. Picuch, E. Snoeck, A. Traverse, E. Foy, C. Teodorescu, Eur. Phys. J. B 15, (2000), 41.
- [29] H. Wormeester, E. Hüger, E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 77, (1996), 1540.
- [30] A. Schatz, W. Keune, Surf. Sci. 440, (1999), L841.
- [31] Th. Detzel, N. Memmel, Phys. Rev. B 49, (1994), 5599.
- [32] A. Schatz, S. Dunkhorst, S. Lingnau, U. von Horsten, W. Keune, Surf. Sci. 310, (1994), L595.
- [33] Th. Detzel, N. Memmel, T. Fauster, Surf. Sci. 293, (1993), 227.
- [34] D.A. Steigerwald, I. Jacob, W.F. Egelhoff Jr, Surf. Sci. 202, (1988), 472.
- [35] H. Glatzel, Th. Fauster, B.M.U. Scherzer, V. Dose, Surf. Sci. 254, (1991), 58.
- [36] D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, J. Vac. Sci. Technol. A10, (1992), 1993.
- [37] D.D. Chambliss, K.E. Johnson, R.J. Wilson, S. Chiang, J. Magn. Magn. Mater. 121, (1993), 1.

- [38] K.E. Johnson, D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, (1993), 1654.
- [39] H. Akoh, A. Tasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 42, (1977), 791.
- [40] B.A. Hamad, J.M. Khalifeh, *Surf. Sci.* 470, (2000), 149.
- [41] S.V. Mankovsky, V.T. Cherepin, *Vacuum* 54, (1999), 137.
- [42] S. Handschuh, S. Blügel, *Solid St. Comm.* 105, (1998), 633.
- [43] A. Vega, A. Rubio, L.C. Balbas, J. Dorantes-Davia, S. Bauarab, C. Demangeat, A. Mokrani, H. Dreyssé, *J. Appl. Phys.* 69, (1991), 4544.
- [44] S. Mirbt, O. Eriksson, B. Johansson, H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* 52, (1995), 15070.
- [45] J. Izquierdo, A. Vega, O. Elmouhssine, H. Dreyssé, C. Demangeat, *Phil. Mag. B* 78, (1998), 469.
- [46] A. Vega, L.C. Balbas, H. Nait-Laziz, C. Demangeat, H. Dreyssé, *Phys. Rev. B*, 48, (1993), 985.
- [47] R. Coehoorn, *J. Magn. Magn. Mater.* 151, (1995), 341.
- [48] T.G. Walker, H. Hopster, *Phys. Rev. B* 49, (1994), 7687.
- [49] P. Fuchs, K. Totland, M. Landolt, *Phys. Rev. B* 53, (1996), 9123.
- [50] M.A. Tomaz, W.J. Antel Jr., W.L. O'Brien, G.R. Harp; *J. Phys. : Condens. Matter* 9, (1997), L179.
- [51] M. Finazzi, P. Bencok, K. Hricovini, F. Yubero, F. Chevrier, E. Kolb, G. Krill, M. Vesely, C. Chappert, J.P. Renard, *Thin Solid Films* 317, (1998), 314.
- [52] A.N. Anisimov, M. Farle, P. Pouloupoulos, W. Platow, K. Baberschke, P. Isberg, R. Wäppling, A.M.N. Niklasson, O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999), 2390.
- [53] H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* 29, (1997), 193, et son erratum *ibid.* 35, (1999), 71.
- [54] D.N. Dunn, P. Xu, L.D. Marks, *Surf. Sci.* 294, (1993), 308.
- [55] voir par exemple H. Brune, H. Röder, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 73, (1994), 1955.
- [56] F.J. Szalkowski, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 56, (1972), 6097.
- [57] F.J. Szalkowski, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 61, (1974), 2064.
- [58] F.J. Szalkowski, G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 64, (1976), 2985.
- [59] M. Bertl, J. Lesnik, E. Lundgren, C. Konvica, P. Varga, K.D. Rendulic, *Surf. Sci.* 447, (2000), 245.
- [60] P. W. Davies, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 107, (1981), 391.
- [61] V. Jensen, J.N. Anderson, H.B. Nielsen, D.L. Adams, *Surf. Sci.* 116, (1982), 66.
- [62] J.J. Foord, A.P.C. Reed, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 129, (1983), 79.
- [63] T. Vala, P. Pervan, M. Mulin, *Surf. Sci.* 307-309, (1994), 843.
- [64] G. Krenn, C. Eibl, W. Mauritsch, E.L.D. Hebenstreit, P. Varga, A. Winkler, *Surf. Sci.* 445, (2000), 343.
- [65] F. Dulot, P. Turban, B. Kierren, J. Eugène, M. Alnot, S. Andrieu, *Surf. Sci.* 473, (2001), 172.
- [66] M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, W. Hebenstreit, M. Pinczolits, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999), 355.
- [67] F. Besenbacher, *Rep. Prog. Phys.* 59, (1996), 1737.
- [68] M.A. von Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kermode, I. Bartos, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 103, (1981), 218.
- [69] S. Andrieu, F. Lahatra-Razafindramisa, E. Snoeck, H. Renevier, A. Barbara, J.M. Tonnerre, M. Brunel, M. Piecuch, *Phys. Rev. B* 52, (1995), 9938.
- [70] P. Delescluse, A. Masson, *Surf. Sci.* 100, (1980), 423.
- [71] V. Scheuch, M. Kisinova, H.P. Bonzel, C. Uebing, *Phys. Rev. B* 51, (1995), 1973.
- [72] A. Grossmann, W. Erley, H. Ibach, *Surf. Sci.* 337, (1995), 183.
- [73] P. Turban, F. Dulot, B. Kierren, S. Andrieu, *Appl. Surf. Sci.*, sous presse.
- [74] B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran, G. Krill, *Appl. Surf. Sci.* 68, (1993), 341.

- [75] P. Müller, P. Turban, L. Lapena, S. Andrieu, *Surf. Sci*, sous presse.
- [76] T. de Planta, R. Ghez, F. Piaz, *Helv. Phys. Acta* 47, (1964), 74.
- [77] A. Yanase, H. Komiyama, *Surf. Sci.* 226, (1990), L65.
- [78] R. Shuttleworth, *Proc. Roy. Soc. Lond.* 163, (1950), 644.
- [79] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics, (1999), 154.
- [80] J. Griesche, *J. Cryst. Growth* 149, (1995), 141.
- [81] Y. Horio, A. Hichimaya, *Surf. Sci.* 228, (1993), 261.
- [82] A. Guinier, *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, ed. by W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1963.
- [83] J.W. Zachariasen, *Theory of X-Ray diffraction in crystals*, ed. by John Wiley and Sons, New York, 1945.
- [84] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley, *Phys. Rev. B* 38, (1988), 2297.
- [85] J.A. Stoscio, D.T. Pierce, R.A. Dragoset, *Phys. Rev. Lett.* 70, (1993), 3615.
- [86] J.A. Stoscio, D.T. Pierce, *Phys. Rev. B* 49, (1994), 8522.
- [87] F. Dulot, B. Kierren, D. Malterre, soumis à *Eur. Phys. Lett.*
- [88] P.R. Pukite, C.S. Lent, P.I. Cohen, *Surf. Sci* 161, (1985), 39.
- [89] M. Horn, M. Henzler, *J. Cryst. Growth*, 81, (1987), 428.
- [90] B. Croset, C. de Beauvais, *Surf. Sci.* 384, (1997), 15.
- [91] K. Bromann, H. Brune, H. Röder, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 75, (1995), 677.
- [92] V.S. Stepanyuk, D.I. Bazhanov, W. Hergert, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 63, (2001), 153406.

Seconde Partie :

*Epitaxie d'hétérostructures
NiMnSb/MgO/NiMnSb pour
l'électronique de spin.*

Spin / s.m. Espèce de raisin qui croît aux environs de Cahors.

Dictionnaire Littré

I Introduction :

Depuis les découvertes de la magnétorésistance tunnel dans des tricouches Fe/Ge/Co [1] et de la magnétorésistance géante dans les multicouches Fe/Cr [2], un effort considérable a été porté à l'étude tant théorique qu'expérimentale des propriétés de transport électronique dans les matériaux magnétiques. Grâce à la réalisation d'une grande variété de dispositifs basés sur le transport électronique dépendant du spin (multicouches, vannes de spin, jonctions tunnel magnétiques simples et doubles, structures hybrides métal/semi-conducteur ou métal/supraconducteur...), et grâce à la compatibilité technologique de ces dispositifs avec les procédés de l'industrie des semi-conducteurs, les fondations d'une véritable "électronique de spin" ont pu être posées. Ainsi, par exemple, les vannes de spin sont déjà intégrées dans des systèmes industriels fonctionnels comme les têtes de lectures magnétiques. L'utilisation de jonctions tunnel magnétiques permettra elle de réaliser des mémoires magnétiques non volatiles (MRAM) avec un faible temps d'accès, une absence de vieillissement, une insensibilité aux rayonnements ionisants et une haute densité de stockage. Le développement des performances de ces différents dispositifs à base de matériaux magnétiques constitue en ce début de millénaire une des courses scientifiques et technologiques les plus effrénées.

I-1 Vannes de spin et jonctions tunnel magnétiques :

Voyons pour commencer et mieux comprendre les fondements de l'électronique de spin quelques applications simples du transport électronique dépendant du spin dans deux types de dispositifs particulièrement employés et étudiés, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques.

a- Effet vanne de spin :

L'effet vanne de spin utilise directement la différence de résistivité entre les électrons de spin up et les électrons de spin down dans les matériaux magnétiques. Cette asymétrie de résistivité avec le spin s'explique assez simplement. Dans un métal de transition ferromagnétique, du fait de l'interaction d'échange entre moments magnétiques, les bandes d'électrons d pour les deux directions de spin sont décalées, ce décalage de bandes étant à l'origine du magnétisme. Les bandes d'électrons s sont, elles, responsables de la conduction électrique et ne présentent pas de décalage suivant la direction de spin. On a donc pour un métal de transition ferromagnétique les courbes de densité d'états typiques de la figure 2.1.

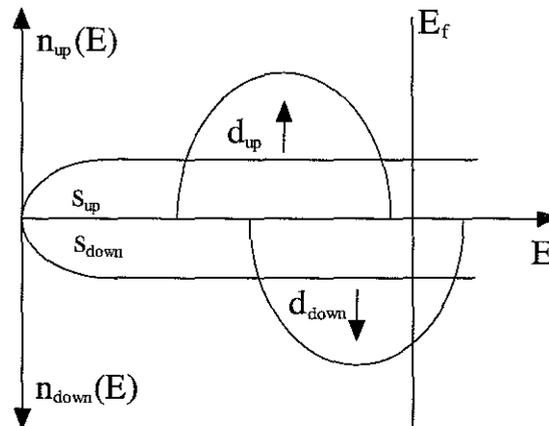


Figure 2.1 : Densités d'états dans un métal ferromagnétique de transition.

La résistivité pour un électron s de spin σ donné ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) est liée à la diffusion de ce spin s par la densité d'états électroniques d du matériau. La section efficace de diffusion par une densité d'état donnée étant proportionnelle à celle-ci, la résistivité s'écrit classiquement [3] :

$$\rho_{\sigma} \propto \frac{m}{ne^2} \cdot |V_{\sigma}|^2 n_{\sigma}(E_f), \quad (1)$$

où V_{σ} est le potentiel diffuseur des électrons dû aux impuretés ou aux défauts dans le cristal et $n_{\sigma}(E_f)$ la densité d'état au niveau de Fermi pour la direction de spin considérée. Dès lors, les densités d'état étant différentes au niveau de Fermi ($n_{\uparrow}(E_f) < n_{\downarrow}(E_f)$ sur la figure 2.1) on a $\rho_{\uparrow} \neq \rho_{\downarrow}$ ($\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$ dans le cas présenté figure 2.1). Depuis Mott [3], on traite donc la conductivité électrique dans les métaux de transition ferromagnétiques dans un modèle à deux sous-bandes. Les électrons de conduction sont divisés en deux groupes en fonction de leur spin : les spins up colinéaires à l'aimantation, et les spins down alignés dans la direction opposée (notons que cela n'a un sens qu'à l'intérieur d'un domaine magnétique). La conduction électrique se fait alors par deux courants d'électrons circulant en parallèle. A température nulle, il n'y a pas de renversement de spin des électrons, et les deux canaux de conduction sont totalement indépendants. La résistivité totale s'écrit alors comme la résultante des deux résistivités en parallèle :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}}, \text{ soit } \rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}. \quad (2)$$

Considérons maintenant une tricouche constituée par deux métaux ferromagnétiques séparés par un métal non magnétique. Un tel ensemble est appelé "vanne de spin". A l'intérieur de chaque électrode magnétique, la résistivité est différente pour chaque direction de spin. A cela vont se greffer également des phénomènes de diffusions électroniques dépendants du spin aux interfaces. Le poids relatif de la diffusion dépendant du spin dans le volume ou aux interfaces dépend des matériaux utilisés.

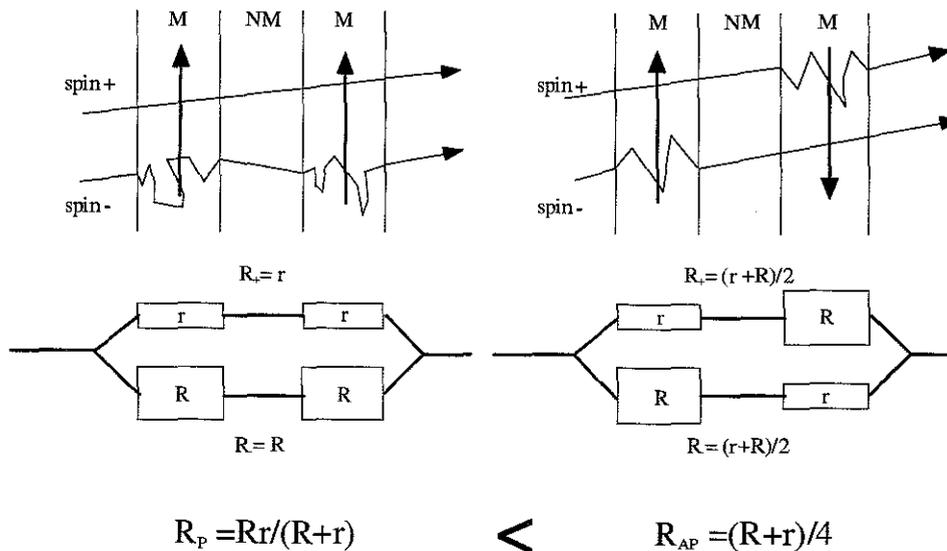


Figure 2.2 : Effet vanne de spin dans une tricouche de type métal ferromagnétique/métal normal/métal ferromagnétique.

L'effet vanne de spin se manifeste simplement par une variation de résistivité de la tricouche suivant l'orientation relative des deux aimantations dans chacune des couches ferromagnétiques. On pourra changer la configuration magnétique du système en appliquant un champ magnétique extérieur. On parlera donc de magnétorésistance. Ainsi, analysons notre exemple où $\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$. Lorsque les deux couches magnétiques ont leurs aimantations alignées parallèlement, les électrons de spin down sont fortement diffusés dans chacune des deux couches, alors que les électrons de spin up ne le sont que faiblement et court-circuitent le canal down. En revanche, lorsque l'aimantation de la seconde couche magnétiques a tourné pour aboutir à un alignement antiparallèle, les électrons des deux canaux de diffusion sont également diffusés dans la traversée de la tricouche. La résistance du système est donc plus grande dans une configuration antiparallèle que dans une configuration parallèle. La figure 2.2 schématise les fonctionnement d'une telle vanne de spin.

Pour pouvoir observer cette magnétorésistance liée à cet effet vanne de spin, il doit exister une gamme de champ magnétique pour laquelle les deux couches ont leurs aimantations antiparallèles. Pour cela, on peut utiliser pour les deux couches magnétiques des matériaux de natures différentes [4], ou le même matériau avec des champs coercitifs différents pour les deux couches (épaisseurs différentes [5], influence du substrat [6], blocage de l'aimantation d'une couche par interaction d'échange avec un ferromagnétique dur ou un antiferromagnétique [7,8]). Une autre approche consiste simplement à utiliser la variation du couplage entre les deux couches magnétiques avec l'épaisseur de l'espaceur non-magnétique. Il suffit alors de choisir une épaisseur de la couche médiane conduisant à un couplage antiferromagnétique en champ nul. Les deux couches ne seront alors en configuration parallèle que pour de fortes valeurs de champs. Cette méthode est utilisée dans les multicouches où l'on répète l'empilement de base pour accentuer l'effet magnétorésistif. On parle alors dans ces multicouches de magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance en anglais), celle-ci pouvant dépasser 100% [9].

Les vannes de spin sont utilisées dans les deux géométries CIP ("Current In Plane") où le courant circule parallèlement au plan des couches, et CPP ("Current Perpendicular to the Plane") où le courant circule perpendiculairement au plan des couches. Dans le premier cas, les électrons de conduction issus de la première électrode magnétique sonderont la seconde électrode si leur libre parcours moyen dans la tricouche (typiquement 100Å) est supérieur à l'épaisseur du matériau non magnétique. En géométrie CPP, en revanche, les électrons traversent nécessairement l'ensemble de la vanne de spin, et la grandeur d'échelle pertinente est la longueur de diffusion de spin, c'est à dire la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux diffusions avec retournement de spin (typiquement 1000Å).

L'amplitude de magnétorésistance obtenue dans ces vannes de spin dépend directement de la polarisation électronique des matériaux magnétiques utilisés. Ainsi, plus les électrons intervenant seront polarisés en spin, plus la magnétorésistance sera importante. A la limite, si on emploie deux électrodes magnétiques à base d'un matériau totalement polarisées en spin (c'est à dire ne présentant qu'une seule direction de spin au niveau de Fermi), la vanne de spin ainsi formée se comportera en géométrie CPP comme un interrupteur, si les processus de diffusion avec retournement de spin sont négligeables. En effet, dans ce cas, les électrons provenant de la première électrode ne peuvent circuler dans la seconde lorsque les aimantations des deux couches sont alignées antiparallèlement, faute d'états finaux disponibles au niveau de Fermi correspondant à leur direction de spin.

Aujourd'hui, les vannes de spin GMR ont trouvé leurs applications dans les têtes de lecture magnétique (IBM, TDK, Seagate...), les capteurs magnétiques angulaires ou de position, les détecteurs de masses métalliques et les mémoires RAM (Honeywell).

b- Jonctions tunnel magnétiques :

Les jonctions tunnel magnétiques simples sont constituées de deux électrodes magnétiques séparées par une fine couche d'un matériau isolant. Leur principe de fonctionnement repose sur l'effet tunnel dépendant du spin à travers la barrière isolante, qui se manifeste encore une fois par une variation de résistance de la jonction suivant sa configuration magnétique. Remplacer l'espaceur métallique des vannes de spin par un isolant présente un avantage technique important pour la réalisation d'applications. En effet, dans les vannes de spin, la résistance des dispositifs sont faibles et les courants utilisés ne peuvent être trop importants. Ainsi, on est amené à travailler avec des tensions et des variations de tension entre les deux configurations magnétiques de la vanne de spin qui sont très faibles. Ceci nécessite une électronique précise et donc coûteuse. En utilisant le transport dépendant du spin à travers une barrière isolante, on augmente considérablement la résistance de la tricouche, ce qui permet de travailler avec des tensions beaucoup plus faciles à mesurer (de l'ordre du volt).

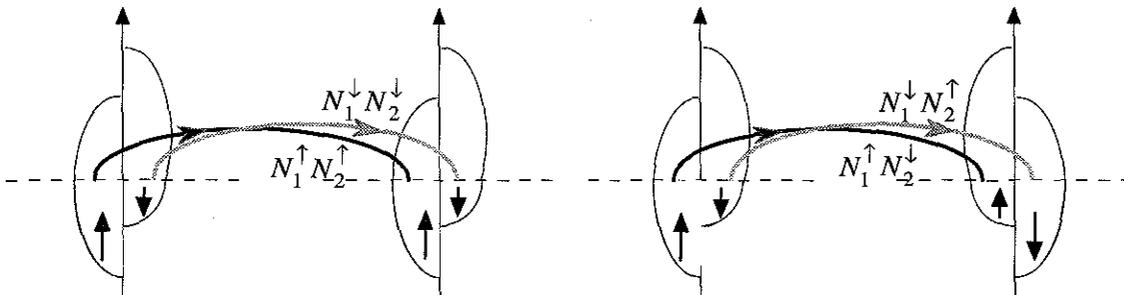


Figure 2.3 : Schéma des densités d'états up et down dans les deux électrodes d'une jonction tunnel magnétique pour les deux configurations de la jonction. Les flèches représentent les courants pour les deux directions de spin.

La première observation d'un effet tunnel dépendant du spin remonte à 1972 dans les alliages céramique/métal de type $Ni_x(SiO_2)_{1-x}$ au voisinage de la percolation métallique [10]. Le système est alors constitué d'agrégats de nickel d'environ 5 nanomètres de diamètre, dispersés dans la matrice isolante. Gittelman *et al.* ont alors observé une diminution de la résistance lorsque le champ magnétique extérieur aligne les moments de l'assemblée d'agrégats superparamagnétiques. Cet effet de magnétorésistance a été interprété peu après comme un effet tunnel dépendant du spin [11]. En 1975, cette magnétorésistance tunnel a pu être observée expérimentalement pour la première fois dans une jonction plane Fe/Ge/Co par Juillièrre [1]. La résistance de cette tricouche augmentait de 14% à 4K dans la configuration d'aimantations antiparallèles des deux électrodes magnétiques par rapport à la configuration parallèle. Juillièrre a alors proposé un modèle simple de magnétorésistance tunnel reposant sur la polarisation en spin des électrons. Comme pour l'effet vanne de spin, l'hypothèse de base consiste à considérer une conduction électrique par deux canaux indépendants du spin, sans diffusion dans l'oxyde, avec pour chaque canal un courant tunnel proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi dans les deux électrodes pour la direction de spin correspondante. Lorsque les aimantations sont dans une configuration antiparallèle, une densité d'états importante dans une

électrode correspond à une faible densité d'état pour la même direction de spin dans la seconde électrode (figure 2.3). Le courant tunnel est alors limité par la densité d'états la plus faible. En revanche, dans la configuration parallèle, une forte densité d'états est disponible dans les deux électrodes pour les électrons d'un des deux canaux, conduisant à une résistance moindre.

Quantitativement, on écrit le courant tunnel comme la somme des courants des deux directions de spins et on définit la magnétorésistance :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{j_P - j_{AP}}{j_{AP}} = \frac{(N_1^\uparrow N_2^\uparrow + N_1^\downarrow N_2^\downarrow) - (N_1^\uparrow N_2^\downarrow + N_1^\downarrow N_2^\uparrow)}{N_1^\uparrow N_2^\downarrow + N_1^\downarrow N_2^\uparrow} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}, \quad (3)$$

où l'on a introduit la polarisation en spin P_i définie à partir des densités d'états au niveau de Fermi $N_i^{\uparrow, \downarrow}$ des deux électrodes pour les deux directions de spin comme suit :

$$P_i = \frac{N_i^\uparrow - N_i^\downarrow}{N_i^\uparrow + N_i^\downarrow}. \quad (4)$$

On constate encore une fois que la magnétorésistance dépend de la polarisation en spin des matériaux utilisés. Pour un matériau totalement polarisé, on attend comme dans les vannes de spin CPP une magnétorésistance colossale. Ceci a pu effectivement être observé dans des jonctions de type LaSrMnO₃/SrTiO₃/LaSrMnO₃, où la magnétorésistance tunnel atteint 450% à basse température [12].

Les jonctions tunnel magnétiques ont un fort potentiel d'applications particulièrement dans le stockage de l'information. Elles doivent permettre de réaliser des mémoires magnétiques non volatiles (MRAM), avec des temps d'accès très réduits par rapport aux mémoires semi-conductrices, et une densité de stockage importante. Leur grande robustesse et notamment leur résistance aux radiations en fait un élément de stockage d'information idéal pour l'aérospatial. En outre leur relative simplicité devrait permettre d'atteindre des coûts de production faible en utilisant les technologies de l'électronique des semi-conducteurs.

Afin d'améliorer l'efficacité des différents dispositifs magnétorésistifs, vannes de spins ou jonctions tunnel magnétiques, de nombreuses recherches ont été menées ces dix dernières années sur les matériaux ferromagnétiques à forte polarisation en spin, et particulièrement sur les demi-métaux, présentant une polarisation en spin totale. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur des matériaux devenus très prisés comme les pérovskites à base de manganèse de type La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, les oxydes métalliques Fe₃O₄ ou CrO₂, et les alliages demi-Heusler PtMnSb et NiMnSb. Ce dernier composé est particulièrement intéressant en raison de sa température de Curie élevée ($T_c=730K$), qui permet d'envisager son utilisation dans des dispositifs fonctionnant à température ambiante, ce qui, par exemple, n'est pas possible avec les manganites. Dans ce contexte, nous avons cherché à réaliser des films minces monocristallins de cet alliage demi-Heusler NiMnSb en épitaxie par jets moléculaires, avec comme objectif la réalisation de jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à bases d'électrodes en NiMnSb.

I-2 Alliages d'Heusler et demi-Heusler :

Les phases d'Heusler de formule générale X₂MnZ sont des composés définis ternaires où X est un métal de transition et Z un métal sp. Découverts au début du siècle dernier par F. Heusler [13], ces matériaux ont suscité un grand intérêt puisque certains de ces alliages, comme Cu₂MnAl ou Cu₂MnSn, présentent un caractère ferromagnétique bien que composés à partir de

métaux "non magnétiques" (le caractère antiferromagnétique du manganèse ne fut établi que plus tardivement). La structure de ces alliages d'Heusler est de type L_{21} , de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, et est constituée de quatre sous-réseaux cubiques faces centrées décalés de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, et $\frac{3}{4}$ de $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$. Les atomes X occupent les sites de type (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, les atomes de manganèse les sites de type $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et les atomes Z les sites de type $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Les composés de type XMnZ, obtenus à partir de l'alliage d'Heusler X_2MnZ en substituant une lacune aux atomes X sur les sites de type (0,0,0), sont appelés alliages demi-Heusler (figure 2.4). Ces structures dérivées sont elles de type C_{1b} et de groupe d'espace F-43m. La plupart des composés demi-Heusler sont des matériaux ferromagnétiques et présentent des propriétés typiques du magnétisme localisé [14], les moments magnétiques étant portés par les atomes de manganèse. Les distances Mn-Mn étant trop grandes dans le cristal, l'interaction d'échange entre moments est négligeable, et le couplage est assuré par l'intermédiaire des électrons itinérants des atomes X et Z [15].

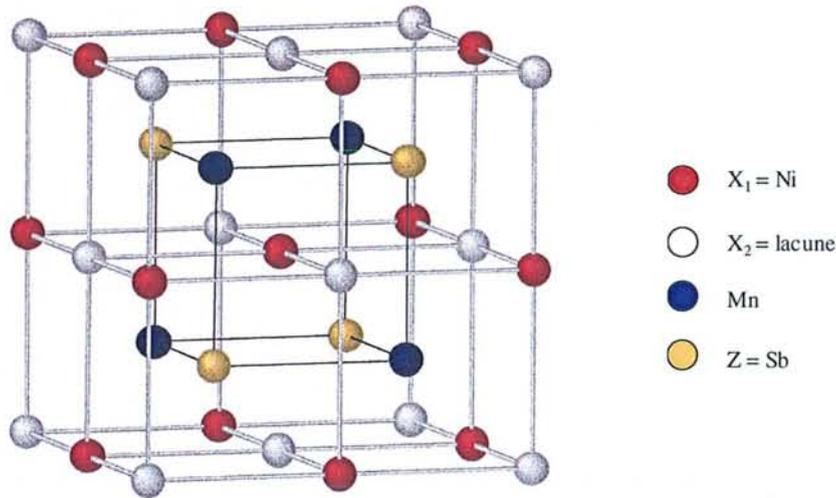


Figure 2.4 : Maille cristalline de l'alliage d'Heusler X_2MnZ et cas du demi-Heusler NiMnSb.

Ces phases demi-Heusler ont suscité un regain d'intérêt il y a quelques années, après la découverte par R.A. de Groot d'une particularité dans les structures de bandes de certaines de ces phases à base de manganèse [16]. En effet, du fait de la présence de lacunes dans la structure cristalline, les fonctions d'onde 3d présentent un recouvrement moindre que dans la phase d'Heusler, conduisant à l'ouverture de gaps dans le diagramme de bandes. Le calcul de la structure de bandes des composés PtMnSb et NiMnSb a montré que ces deux matériaux ferromagnétiques présentent un caractère métallique pour la direction des spins majoritaires, et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ainsi, le niveau de Fermi dans ces composés traverse une bande pour une direction de spin et un gap pour l'autre (figure 2.5). Dans ces conditions, les électrons de conduction présentent une complète polarisation en spin. On parle alors de composés demi-métalliques.

Les matériaux demi-métalliques sont donc un cas extrême de ferromagnétiques forts pour lesquels les électrons 3d sont totalement polarisés et les autres bandes sp de spin down ne

traversent pas le niveau de Fermi. Notons que ce caractère demi-métallique se retrouve également dans d'autres types de composés et par exemple pour certains oxydes métalliques comme CrO_2 [17] et Fe_3O_4 [18] ou les manganites de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [19].

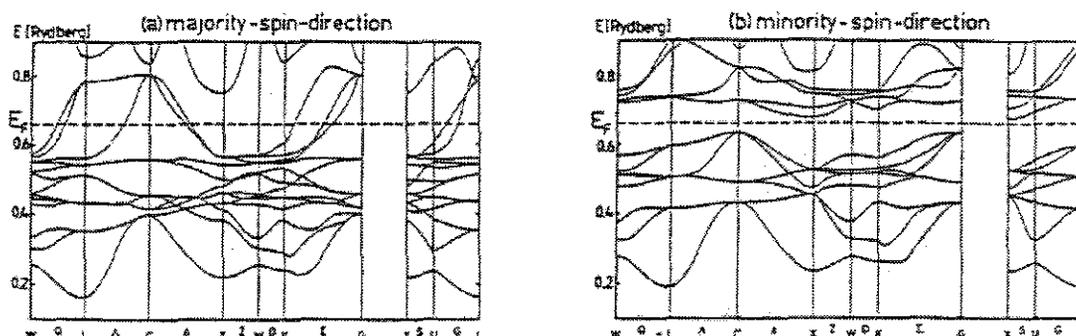


Figure 2.5 : Structure de bandes du demi-métal NiMnSb (d'après [16]) à gauche pour les spins majoritaires, à droite pour les spins minoritaires.

Tous les matériaux magnétiques demi-métalliques ont, du fait de leur structure de bandes particulière, une aimantation à saturation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. En effet, la bande d'électrons de spin down étant complète, le nombre d'électrons dans cette direction de spin est entier. Le nombre total d'électrons étant également entier, on trouve également un nombre entier d'électrons de spin up. Par suite, le moment magnétique porté étant égal à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électron de spin down, on retrouve une valeur entière du moment magnétique porté.

1-3 L'alliage demi-Heusler NiMnSb:

L'alliage NiMnSb cristallise dans la phase C_{1b} typique des demi-Heusler, avec un paramètre de maille de 5.901. C'est un matériau ferromagnétique avec une température d'ordre autour de 730-750K suivant les auteurs [20-23], et un moment magnétique à saturation proche de $4\mu_B$ par formule unitaire à basse température. La répartition de l'aimantation a pu être déterminée par diffraction de neutrons [21,24] : le moment magnétique est essentiellement porté par les atomes de Mn ($3.8\mu_B$), les atomes de nickel portant eux une contribution beaucoup plus faible ($0.2\mu_B$). Aucun signal magnétique n'est détecté sur les atomes d'antimoine.

Les calculs originels de structure de bandes de de Groot [16] ont montré le caractère demi-métallique de NiMnSb. Les calculs aboutissent à un gap de 0.5eV pour la direction de spins minoritaires, le niveau de Fermi traversant ce gap en son milieu. Depuis ces premiers calculs, d'autres méthodes plus élaborées ont été utilisées pour vérifier la prédiction du caractère demi-métallique de NiMnSb. Ainsi, Youn *et al.* confirment le caractère demi-métallique de NiMnSb dans un calcul relativiste de structure de bandes [25]. Toutefois, les calculs de structure de bandes semblent impuissants à prédire convenablement la largeur du gap, celle-ci semblant très sensible à la taille des atomes et à la forme des termes d'échanges adoptés dans les calculs [26]. En outre, ces calculs ne sont valables qu'à 0K et pour une structure cristalline de type C_{1b} parfaite. Ce problème du désordre cristallin sur les différents sites cristallins est particulièrement critique dans les phases demi-Heusler, la présence de lacunes dans la maille favorisant un désordre atomique local déjà observé expérimentalement sur des échantillons massifs [22,27]. L'influence de cet éventuel désordre sur la structure de bandes de NiMnSb a été récemment étudiée par Orgassa *et al.* [28]. Un désordre atomique de 5% avec échange des

atomes de nickel et manganèse dans la maille ou placement d'atome de Ni ou Mn sur le site lacunaire provoque ainsi la perte de la demi-métallicité, le niveau de Fermi ne traversant plus le gap. En outre, quand 5% des atomes de Mn ou Sb se placent sur le site lacunaire, les calculs conduisent purement et simplement à la fermeture du gap dans la direction des spins minoritaires. Ainsi, le caractère demi-métallique semble particulièrement sensible à l'ordre cristallin dans la maille.

Sur le plan expérimental, le caractère demi-métallique de NiMnSb semble être assez certainement établi, même si une mise en évidence directe et indiscutable est techniquement difficile. La première tentative de mise en évidence du gap pour les spins minoritaire date de 1985. Bona *et al.* [29] ont étudié par photoémission résolue en spin un échantillon polycristallin. La polarisation mesurée au niveau de Fermi à basse température n'est que de 50%. Bona en déduit que si NiMnSb est demi-métallique, la largeur de gap dans la bande de spin down est inférieure à 0.5eV, compte tenu de la résolution de l'analyseur utilisé. Toutefois, ces mesures de photoémission résolue en spin sont des mesures de surface, et il s'avère difficile de préparer des surfaces de NiMnSb ordonnée de qualité pour ce type de mesure. Il faut donc attendre 1990 et les mesures d'annihilation de positrons résolue en spin par Hanssen *et al.* [30] pour avoir la première mise en évidence claire de la demi métallicité de NiMnSb. Notons que cette technique est cette fois une technique de volume, l'épaisseur sondée étant de plusieurs microns. La comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres calculés à partir de la structure de bandes de NiMnSb [31] permet de conclure au caractère demi-métallique du NiMnSb massif, à basse température (10K).

Par la suite, d'autres techniques expérimentales ont permis de prouver indirectement le caractère demi métallique de NiMnSb, comme la photoémission résonnante [32], des mesures de réflectivité infrarouge [33], ou des mesures de diffraction inélastique de neutrons [34]. La polarisation des électrons de conduction de NiMnSb a également été étudiée en mesurant la réflexion d'Andreev sur une interface métal ferromagnétique/pointe supraconductrice [35,36]. Dans le cas d'un demi-métal, le courant ne doit pas pouvoir passer dans le supraconducteur, la formation de paires de Cooper étant impossible à l'interface. La polarisation en spin de NiMnSb déduite de ces expériences est de 58% en dessous de 2K, valeur très en dessous des 100% attendus. Notons toutefois que les surfaces des échantillons utilisés n'ont pas subi de préparation particulière avant mesure. Enfin, dernièrement Tanaka *et al.* [37] ont utilisé l'effet tunnel dépendant du spin dans des jonctions planaires de type NiMnSb/isolant/supraconducteur [38,39] et NiMnSb/isolant/ferromagnétique pour déterminer la polarisation en spin des électrons au niveau de Fermi. Dans ces jonctions l'électrode de NiMnSb est réalisée par MBE. Le premier type de mesure conduit à une polarisation en spin de NiMnSb de 28% à 0.4K, le second à une polarisation de 25% à 4.2K. Notons que, encore une fois, les auteurs ne fournissent aucune caractérisation structurale des électrodes de NiMnSb préparées, ni de leurs surfaces. Enfin, récemment des couches épitaxiées de NiMnSb réalisées par pulvérisation cathodique ont été étudiées par photoémission inverse résolue en spin [40]. La surface des échantillon a cette fois été précisément caractérisée et s'est avérée relativement fragile aux différents traitements de surface habituels (bombardements ionique et recuits). Pour une surface convenablement préparée, une polarisation proche de 100% est mesurée en incidence normale. La valeur du gap mesurée alors dans la direction des spins minoritaires est de 0.5eV, en accord avec les calculs de structure de bandes.

Pour conclure sur ces études expérimentales des propriétés électroniques de NiMnSb, il semble que si le caractère demi-métallique est avéré pour le matériau massif, de nombreuses questions restent en suspend quant à la surface de NiMnSb, comme en témoigne la grande dispersion des résultats expérimentaux reportés dans la littérature. Cette dispersion s'explique

d'une part par la difficultés des différentes techniques employées, et d'autre part par l'absence fréquente de caractérisations structurales des surfaces des échantillons alors que l'ordre cristallin à la surface conditionne indiscutablement l'apparition de la demi-métallicité.

I-4 L'alliage NiMnSb en couches minces :

Les premières réalisations de l'alliage NiMnSb en couches minces datent du début des années 90 par le groupe de Moodera au Massachusetts Institute of Technology [41]. Les échantillons sont alors préparés par coévaporation sous vide secondaire des trois éléments constitutifs sur substrat de verre et de saphir. Le substrat est maintenu à 350°C en cours de croissance. Il est procédé ensuite à un recuit à 500°C pendant deux heures suivi d'une trempe thermique à l'azote liquide. En procédant de la sorte, des films polycristallins isotropes sont obtenus sur les substrats de verre, les films déposés sur saphir possédant eux un axe de texture (111). Ces films polycristallins ont été par la suite utilisés comme électrodes de base dans des jonctions tunnel magnétiques avec toutefois des résultats assez décevants, la polarisation déduite de l'amplitude de magnérorésistance étant inférieure à 10% [42]. L'étude de jonctions tunnel magnétiques s'est poursuivie avec la réalisation récente de couches monocristallines de NiMnSb par épitaxie par jets moléculaires [37]. Ce passage à l'état monocristallin a permis une augmentation sensible de la magnérorésistance, mais sans toutefois atteindre les amplitudes escomptées. Notons néanmoins l'absence totale de caractérisation structurale des couches épitaxiées réalisées et de détails sur la croissance.

Parallèlement, le groupe de Clemens à Stanford réalisait des couches minces d'alliages demi-Heusler PtMnSb, CuMnSb et NiMnSb par co-pulvérisation sur substrat de MgO(001) avec une couche tampon de tungstène [43], puis des superréseaux CuMnSb/NiMnSb orientés (111) sur substrat de saphir (0001), la croissance étant menée à haute température (700°C) [43-45]. Les propriétés de transport de ces superréseaux sont assez décevantes du fait de la résistivité importante des couches de CuMnSb.

Le groupe de Caballero (Florida University) dépose lui des films de NiMnSb polycristallins par pulvérisation cathodique sur substrat de verre ou silicium [46-49]. La croissance est optimale pour des pressions d'argon modérées, des faibles vitesses de dépôt et des températures de substrat entre 250 et 350°C. Les propriétés optiques et magnéto-optiques de ces couches ont été étudiées et sont semblables à celles du massif [47,48]. Ces films ont été ensuite incorporés dans des vannes de spin de type NiMnSb/Cu/NiMnSb [50] avec une magnérorésistance variant entre 5 et 10% suivant les conditions de dépôt de la tricouche. La faible amplitude de l'effet est attribuée à une qualité cristalline insuffisante des électrodes de NiMnSb ou à un désordre structural à l'interface NiMnSb/Cu.

À la fin des années quatre vingt dix, d'autres groupes ont travaillé sur la synthèse de films minces de NiMnSb. Ainsi, le groupe de Schlomka à Kiel en Allemagne a étudié des couches réalisées par pulvérisation cathodique sur des substrats de MgO(001) et Si(001), sans couches tampons. Les échantillons obtenus sont polycristallins. La rugosité des couches est analysée par réflectivité et diffusions diffuse des rayons X [51]. La croissance a été ensuite étudiée *in-situ* par réflectivité de rayons X [52]. Les conditions optimales de croissance sont obtenues à 250°C sur substrat de MgO. Toutefois les propriétés magnétiques des couches de NiMnSb réalisées sont loin d'être satisfaisante, puisque l'aimantation à saturation obtenue est inférieure à 2.5 μ_B par atome de manganèse. Finalement des vannes de spin de type NiMnSb/V/NiMnSb ont été préparées et étudiées. Ces tricouches ne sont pas magnétiquement découplées et ne présentent pas de magnérorésistance [53]. Ces résultats assez décevants sont attribués à une interdiffusion V/NiMnSb.

Enfin, depuis plusieurs années, l'équipe du laboratoire Louis Néel à Grenoble travaille également à la réalisation par pulvérisation cathodique de films de NiMnSb. Les premières couches réalisées sur substrats de silicium dans des conditions similaires au groupe de Cabalero étaient polycristallines [34]. Des vanes de spin de type NiMnSb/Mo/NiMnSb [54] ont été réalisées et mesurées en géométrie "courant dans le plan", mettant en évidence une faible magnétorésistance attribuée à la résistivité importante du molybdène. Des tentatives d'utilisation d'autres espaceurs non magnétiques à faible résistivité comme le cuivre, l'or ou l'argent se sont avérées infructueuses en raison d'interdiffusion aux interfaces, ou d'une qualité cristalline moindre des couches de NiMnSb. Par la suite, la croissance a été améliorée grâce à l'utilisation d'une couche tampon de Mo(001) épitaxiée sur substrat de MgO(001), permettant la préparation de couches monocristallines [55,56]. La préparation de la surface de ces échantillons sous vide a été étudiée, et une ségrégation du manganèse lors de cycles bombardements/recuits a été observée [57]. La polarisation en spin de ces couches monocristallines convenablement préparées s'est avérée proche de 100% au centre de la zone de Brillouin [40]. Toutefois, la réalisation de jonctions tunnel magnétiques épitaxiées utilisant une barrière semi-conductrice d'alliage demi-Heusler TiCoSb a été infructueuse, le transport électronique à travers la barrière étant diffusif et la magnétorésistance nulle [55].

Enfin notons la parution récente d'un papier d'un groupe de l'IMEC à Louvain relatant la croissance épitaxiale par MBE de NiMnSb sur substrat d'AsGa(001) [58].

I-5 Problématique :

Compte tenu de l'état de l'art au début de notre travail, nous nous étions fixé comme objectif premier la réalisation de films minces monocristallins de NiMnSb(001) par épitaxie par jets moléculaires. En effet, au début de notre étude, la quasi totalité des équipes travaillant à la réalisation de couches minces de NiMnSb dans le monde les préparaient par pulvérisation cathodique à l'état polycristallin. La qualité cristalline insuffisante de ces films et l'absence de contrôle des interfaces pouvaient éventuellement expliquer les propriétés de transport décevantes observées sur les dispositifs de type vanes de spins ou jonctions tunnels magnétiques à base de NiMnSb [42,50,53,54,55]. Nous avons donc relevé le défi de la réalisation de cet alliage ternaire NiMnSb sous forme épitaxiale. Cette première étape franchie, notre second objectif était de mettre à profit toutes la batterie de techniques expérimentales à notre disposition (RHEED, AES, STM...) pour étudier en détail la croissance de l'alliage et optimiser la qualité cristalline des films. Ensuite, nous nous sommes attachés à caractériser l'ordre structural des couches obtenues, tant à courte distance, grâce à l'EXAFS, qu'à longue distance, grâce à la microscopie électronique haute résolution. Ce point est particulièrement important compte tenu de la grande sensibilité de la demi-métallicité au désordre structural [28]. D'autre part, nous nous sommes soigneusement penchés sur les propriétés magnétiques de nos films, celles-ci pouvant être une signature du caractère demi-métallique. Ensuite, nous avons cherché à passer à l'étape supérieure, à savoir la réalisation de dispositifs magnétorésistifs. Pour cela, nous avons voulu travailler sur des systèmes modèles totalement épitaxiés, présentant des interfaces aussi parfaites que possible afin de limiter la perte de polarisation de spin aux interfaces. Un effort particulier a donc été porté à l'étude de la croissance du vanadium sur NiMnSb pour la réalisation de vanes de spin, et à la croissance du MgO sur NiMnSb pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques. Dans tous les cas, nous avons comparé les propriétés magnétiques des interfaces NiMnSb/V et NiMnSb/MgO à celles des surfaces de NiMnSb nues, ces propriétés magnétiques aux interfaces étant particulièrement importantes pour les propriétés de transport polarisé en spin. Enfin, nous avons choisi de développer les

systèmes entièrement épitaxiés NiMnSb/MgO/NiMnSb et NiMnSb/MgO/Fe dans l'optique de préparer à court termes des jonctions tunnel magnétiques à partir de ces systèmes.

Dans une première section, nous expliciterons quelques points expérimentaux spécifiques à cette étude, comme le contrôle de la stœchiométrie d'un alliage ternaire en MBE, ainsi que deux techniques d'analyse utilisant le rayonnement synchrotron, l'EXAFS et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Dans une seconde section, nous étudierons la croissance de couches minces d'alliages d'Heusler NiMnSb, ainsi que les propriétés structurales et magnétiques de ces films épitaxiés. Enfin, dans une troisième partie, nous aborderons la réalisation et la caractérisation d'hétérostructures à base d'électrodes de NiMnSb, et plus spécifiquement de tricouches de type NiMnSb/isolant/NiMnSb pour la préparation de jonctions tunnel magnétiques.

II Techniques expérimentales :

Nous insisterons dans cette section sur trois aspects expérimentaux importants dans cette étude. Tout d'abord, la réalisation d'un composé défini ternaire par MBE suppose la maîtrise de la stœchiométrie et donc un contrôle précis des flux. Nous détaillerons ce point technique important. Ensuite nous exposerons les principes de deux techniques extrêmement puissantes de caractérisation structurale et magnétique utilisant le rayonnement synchrotron largement employées dans cette étude, à savoir l'EXAFS et le dichroïsme magnétique circulaire.

II-1 Contrôle des flux en MBE :

Préparer un alliage ternaire par épitaxie par jets moléculaires présente une difficulté certaine liée au contrôle simultané des flux atomiques de trois matériaux au cours du temps. Ceci explique sans doute l'engouement suscité par la pulvérisation cathodique pour la préparation de films minces de NiMnSb dans les études antérieures. L'alliage NiMnSb étant de type demi-Heusler et comportant donc des sites lacunaires, les écarts à la stœchiométrie peuvent conduire à une occupation partielle des lacunes synonyme de changements profonds dans la structure de bandes et de perte du caractère demi-métallique. Avant de démarrer les études de croissance de NiMnSb nous avons donc cherché à contrôler avec la plus grande précision possible les flux d'évaporation des trois entités constituantes sur une échelle de temps typique de la durée d'un dépôt.

Les trois éléments sont évaporés thermiquement dans des cellules d'effusion de Knudsen dont la température est contrôlée précisément par des régulateurs en température. Les constantes de régulation thermiques sont optimisées pour chacune des trois températures de fonctionnement. En effet, les trois éléments de l'alliage Ni Mn et Sb présentent des pressions de vapeur très différentes et donc de températures d'évaporation très variées. Ainsi, le nickel est évaporé à haute température (autour de 1300°C), le manganèse à température intermédiaire (typiquement 800°C) et l'antimoine à faible température (typiquement 350°C). Chacune de ces conditions d'évaporation nécessite des constantes de régulation propres pour atteindre une grande stabilité thermique des cellules. Cette stabilité thermique assurée, il reste à effectuer les mesures individuelles des flux sur chacune des trois cellules et à ajuster ces flux relatifs pour atteindre la stœchiométrie désirée. Cette mesure de flux est effectuée à l'aide d'une microbalance à quartz amovible placée exactement en position échantillon. Le principe de fonctionnement de ces microbalances est relativement simple. La microbalance est couplée à un oscillateur qui

mesure la fréquence propre de vibration du quartz. Celle ci dépend directement de la masse de matériau déposée sur la surface du quartz permettant donc à l'aide d'un fréquencesmètre de remonter indirectement à la vitesse de dépôt. Ainsi, l'épaisseur du film déposée sur le quartz suit une loi de type [59,60] :

$$e = \frac{N_q d_q}{\pi d_f f_c Z} \arctan \left(Z \tan \left(\frac{\pi (f_q - f_c)}{f_q} \right) \right),$$

où N_q est une constante de fréquence dépendant du quartz utilisé, d_q est la densité du quartz, d_f la densité du film, f_c la fréquence de résonance du cristal recouvert, f_q la fréquence de résonance du cristal non recouvert, et Z le rapport des impédances acoustiques du film et du quartz. Les quartz utilisés ont une fréquence de résonance nominale f_q de 6MHz et la précision sur les mesures d'épaisseurs et de vitesse est donnée par la précision de mesure sur les fréquences. Pour un cristal avec une durée de vie telle que sa fréquence propre n'a pas varié de plus de 5% par rapport au cristal neuf, le constructeur garantit une précision sur les mesures de flux inférieure à 2%. Des effets thermiques pouvant être à l'origine de dérives de la fréquence d'oscillations mesurée, la tête de la microbalance est maintenue à température constante grâce à une circulation d'eau refroidie périodiquement par le compresseur du circuit général. Un interfaçage avec un ordinateur permet d'enregistrer les épaisseurs déposées au cours du temps sur de longues durées pour vérifier la stabilité des flux. Cette méthode de mesure des flux est validée grâce à la comparaison avec les vitesses de dépôt obtenues grâce aux oscillations d'intensité RHEED sur des systèmes présentant un croissance bidimensionnelle.

II-2 EXAFS et XMCD :

Nous allons maintenant détailler deux techniques d'analyses, l'une structurale, l'autre magnétique, extrêmement puissantes utilisant le rayonnement synchrotron : l'EXAFS et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X.

a-EXAFS :

L'EXAFS (pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse structurale sélective en éléments permettant de remonter à l'environnement chimique de l'atome sondé et donc à la structure cristallographique complète du matériau étudié (maille et motif). Son principe est remarquablement simple. En mesurant l'atténuation des rayons X à la traversée d'un matériau, on peut mesurer le coefficient d'absorption μ . Si on fait varier l'énergie des photons incidents, on observe des sauts dans le coefficient d'absorption qui correspondent à des énergies de photons suffisantes pour arracher un électron interne à l'atome absorbeur. On parle alors de seuil d'absorption. Si une telle expérience est réalisée sur un gaz, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après le seuil. En revanche, pour un solide, on observe jusqu'à plusieurs centaines d'électrons-Volts après le seuil des oscillations ou structures fines du coefficient d'absorption, dont l'amplitude peut varier entre 1 et 20% de la valeur du saut au seuil. Ces oscillations sont appelées oscillations EXAFS.

Les transitions électroniques induites par le rayonnement électromagnétique peuvent être traitées par la mécanique quantique des phénomènes dépendant du temps. Dans ce cadre, μ est proportionnel à la probabilité de transition pour l'atome de son état initial i d'énergie E_i à son état final f d'énergie E_f et est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\mu \propto \sum_f \left| \langle i | H | f \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu), \quad (5)$$

où H est l'hamiltonien d'interaction entre le photon d'énergie $h\nu$ et l'atome. En introduisant la densité d'états finals disponibles $\rho(E_f)$, le coefficient d'absorption devient :

$$\mu \propto \left| \langle i | H | f \rangle \right|^2 \rho(E_f). \quad (6)$$

On ne s'intéresse en EXAFS qu'à la partie oscillante de μ définie de la façon suivante :

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_0(h\nu)}{\mu_0(h\nu)}, \quad (7)$$

où μ_0 représente l'absorption de l'atome isolé, sans oscillations EXAFS. Nous allons chercher à établir progressivement la formule de l'EXAFS qui donne l'expression de χ en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron. On se bornera au cas d'un seuil K pour lequel l'état initial i du photoélectron est un état 1s très localisé. Dans la relation (6), le seul terme pouvant être à l'origine des oscillations de μ est la fonction d'onde du photoélectron dans l'état final f . Ces oscillations n'étant observées que dans les solides, il est nécessaire d'expliquer les oscillations EXAFS en faisant intervenir l'environnement de l'atome absorbeur et son influence sur l'état final f du photoélectron.

Après le seuil d'absorption, le photoélectron arraché à l'atome absorbeur peut être considéré comme libre dans le domaine de l'EXAFS et est donc décrit par une onde sphérique sortant de l'atome absorbeur. L'hypothèse fondamentale de l'EXAFS est qu'une partie de cette onde sphérique peut être diffusée par les atomes voisins de l'atome absorbeur et revenir interférer avec l'onde sortante [61-64]. En changeant l'énergie des photons incidents, on change le vecteur d'onde du photoélectron, et les interférences peuvent être tour à tour constructives ou destructives, conduisant à des oscillations de μ . Toute la difficulté consiste à calculer la fonction d'onde du photoélectron dans l'état final. Pour cela on résout l'équation de Schrödinger dans l'approximation dipolaire électrique. Cette approximation consiste à négliger la variation spatiale du potentiel vecteur de l'onde incidente à l'échelle de l'extension de la fonction d'onde initiale. L'état initial i du photoélectron étant localisé au cœur de l'atome absorbeur, cette hypothèse est tout à fait justifiée. Dans ce cas l'hamiltonien d'interaction s'écrit simplement :

$$H \propto \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}, \quad (8)$$

où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur polarisation de la lumière. La résolution de l'équation de Schrödinger est alors difficile en l'état et nécessite quelques hypothèses simplificatrices. On se place dans le cadre de l'hypothèse originelle de Stern [61-64] qui considère que le phénomène élémentaire consiste en une diffusion simple du photoélectron par l'atome diffuseur premier voisin avec retour de l'onde diffusée vers l'atome central (rétrodiffusion). On néglige donc tous les chemins de diffusion faisant intervenir plus de deux atomes. En outre, on suppose qu'un seul électron est mis en jeu lors du processus d'absorption. Les fonctions d'onde utilisées sont donc des fonctions d'onde monoélectroniques. On suppose également que le potentiel de l'atome central est à symétrie sphérique (approximation Muffin-Tin), et l'onde sortante est assimilée à une onde plane au voisinage de l'atome diffuseur. Dans ces conditions, on aboutit finalement pour une polarisation linéaire des photons X incidents à l'expression de l'absorption relative χ [63,64]:

$$\chi(k) = - \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} A_i(k) e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)), \quad (9)$$

$$\text{avec } N_i = 3 \sum_{j=1}^N \cos^2 \theta_j^i. \quad (10)$$

Dans ces expressions, i représente les différents types de voisins (premiers voisins, seconds voisins...) et j le nombre de ces voisins. $A_i(k)$ représente l'amplitude de l'onde diffusée et $\varphi_i(k)$ le déphasage introduit lors de la diffusion sur le voisin concerné. Enfin, on a noté θ_j^i la valeur de l'angle entre la polarisation du champ électrique des photons X incidents et la direction R_i si on prend comme origine l'atome absorbeur. Dans la relation (9), on peut reconnaître un facteur de type Debye-Waller et un terme d'atténuation lié au libre parcours moyen des électrons dans la matière à l'énergie considérée $\lambda(k)$. Notons que le vecteur d'onde k n'a de sens que si il est défini loin des atomes absorbeurs et diffuseur, c'est à dire dans la zone intermédiaire entre les deux atomes. Dans cette zone, le potentiel est constant dans l'approximation de Muffin-Tin, ce qui veut dire que le photoélectron peut être considéré comme libre. Son énergie cinétique $\hbar^2 k^2 / 2m$ est alors égale à $\hbar\nu - E_0$ où E_0 est l'énergie du seuil d'absorption.

Enfin, notons dans la relation (9) que les contributions des diffusions par les différents types de voisins i sont pondérées par le nombre effectif d'atomes de ce type N_i . Comme le montre la formule (10), cette pondération sera plus ou moins importante suivant l'orientation relative de la polarisation des photons incidents et de la direction absorbeur/diffuseur. Ainsi dans le cas des films minces, en plaçant la polarisation dans le plan de la couche, on est d'avantage sensible aux distances dans le plan de croissance. A l'inverse, avec une polarisation perpendiculaire à l'échantillon, on "voit" préférentiellement les atomes hors du plan. Il est donc possible en utilisant la polarisation du rayonnement synchrotron d'étudier en EXAFS des structures cristallines anisotropes (structures cubiques déformées par exemple) et de déterminer les paramètres cristallins dans et en dehors du plan de croissance. La précision obtenue grâce à ce traitement est satisfaisante pour la détermination des distances entre voisins, mais plus grossière sur les calculs du nombre de voisins.

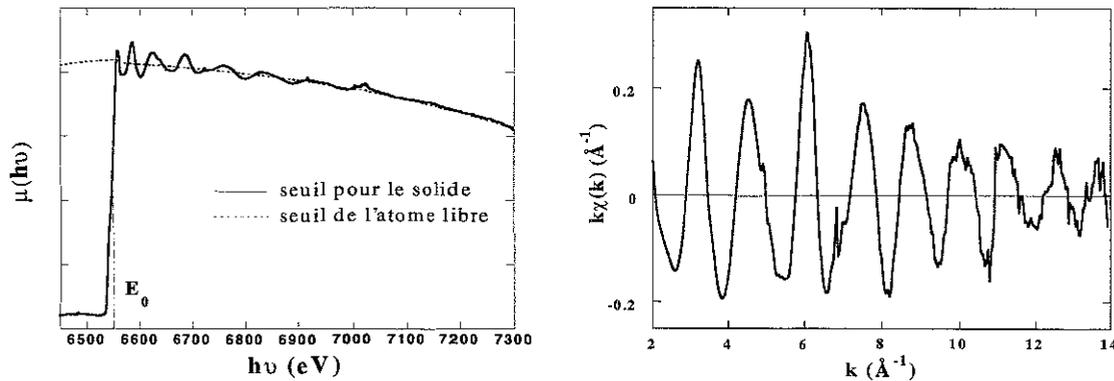


Figure 2.6 : Exemple de traitement d'un spectre expérimental montrant l'approximation de la forme du seuil par une fonction polynomiale et les oscillations EXAFS correspondantes.

Pour dépouiller les spectres d'absorption expérimentaux obtenus, on procède de la façon suivante (figure 2.6). On détermine d'abord la valeur de l'énergie de seuil sur le spectre expérimental. On calcule ensuite l'absorption de l'atome libre μ_0 (seuil sans oscillations) en approchant la zone après seuil par une fonction polynomiale. Ceci permet ensuite de calculer χ à partir de la relation (7). On préfère traditionnellement travailler en k plutôt qu'en énergie, le

passage de $\chi(E)$ à $\chi(k)$ s'effectuant simplement à l'aide de la relation $E - E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$. On obtient alors les oscillations EXAFS proprement dites $k^* \chi(k)$. Ces oscillations sont en fait formées (cf relation (9)) d'une somme sur les différents types de voisins de l'atome absorbeur de fonctions sinusoïdales de pulsation R_i , pondérée chacune par une enveloppe dépendant de $A_i(k)$, R_i , N_i et σ_i . Ainsi, chaque harmonique de cette somme contient directement une information géométrique sur les distances entre voisins. Pour extraire cette information géométrique, Sayers et al. [61] ont proposés de calculer la transformée de Fourier de $k^* \chi(k)$:

$$F(R) = \int_{-\infty}^{+\infty} k^* \chi(k) e^{-2ik.R} dk \quad (11)$$

On calcule cette transformée de Fourier sur un intervalle en k limité, en se souvenant que puisque la formule de l'EXAFS n'étant valable que dans l'approximation de la diffusion simple, il n'est pas correct de conserver les faibles valeurs de k (typiquement en dessous de 3 \AA^{-1}). Il est donc important de travailler sur les spectres expérimentaux les plus étendus possibles en k pour calculer le plus justement possible la fonction de distribution radiale $F(R)$. Celle ci présente alors une série de pics correspondant aux premiers, seconds, troisièmes voisins... Toutefois, ces pics ne sont pas directement centrés sur les distances entre voisins correspondant à cause des déphasages $\varphi_i(k)$. Pour pouvoir remonter aux véritables distances géométriques, on calcule la transformée de Fourier inverse de $F(R)$ en isolant la contribution du pic de premiers voisins. On obtient alors la première sinusoïde de la somme (9) avec son enveloppe. Si l'on connaît $A_1(k)$ et $\varphi_1(k)$, on peut alors déduire facilement σ_1 , R_1 et N_1 . Ces amplitudes et déphasages de diffusion peuvent être calculés, ou mieux être mesurés sur des échantillons de référence bien connus. La figure 2.7 présente ce traitement classique appliqué aux oscillations EXAFS de la figure 2.6. On a calculé la fonction radiale $F(R)$ et filtré la contribution des premiers voisins aux oscillations EXAFS. Connaissant la phase et l'amplitude de diffusion, on a ajusté la sinusoïde pour déduire le nombre de premiers voisins et leur distance à l'atome central.

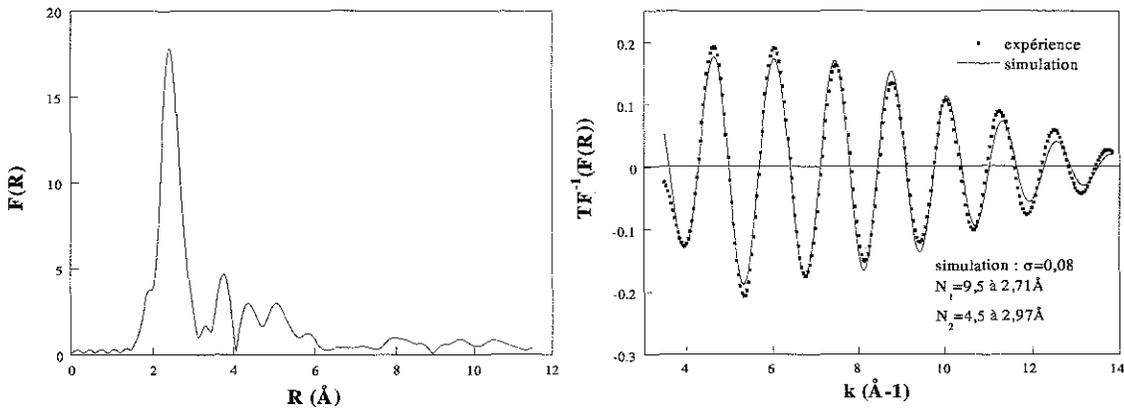


Figure 2.7 : Traitement classique : transformée de Fourier des oscillations EXAFS (à gauche) et contribution aux oscillations du pic de premiers voisins (à droite) avec ajustement.

Notons que cette technique de dépouillement est satisfaisante lorsque les distances entre premiers et seconds voisins de la structure étudiée ne sont pas trop proches, permettant ainsi de résoudre deux pics distincts dans la fonction de distribution radiale $F(R)$ et d'isoler les contributions correspondantes dans les oscillations EXAFS. Ainsi, cette méthode donne d'excellents résultats pour des structures cubiques faces centrées ou hexagonales compactes. En revanche, pour des structures cubiques centrées ou des structures plus complexes, le premier pic de la fonction de distribution radiale mélange les premiers et seconds voisins, rendant délicat

l'ajustement de la transformée de Fourier inverse, le nombre de paramètres ajustables étant multiplié par deux.

Une autre approche plus récente pour le dépouillement des spectres EXAFS consiste à calculer numériquement les oscillations EXAFS, en ne considérant plus seulement la contribution des premiers voisins à la diffusion, mais l'ensemble de processus significatifs de diffusion par les atomes autour de l'atome absorbeur. On parle alors de calcul en diffusion multiple. Pour cela, on suppose d'abord que le problème reste à un seul électron. On utilise une fois encore une hypothèse de potentiel Muffin-Tin, c'est à dire que le potentiel de chaque atome du solide est une sphère centrée sur la position de l'atome. Le calcul consiste alors à déterminer tous les états finals possibles du système en résolvant l'équation de Schrödinger pour pouvoir calculer le coefficient d'absorption μ de la relation (5). Pour cela, il faut considérer tout les chemins de diffusion accessibles au photoélectron se propageant dans le cristal. On utilise pour cette résolution le formalisme des fonctions de Green (pour plus de détails sur la méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, le lecteur pourra se reporter au mémoire de thèse de Patrick Le Fèvre [65]). Le programme FEFF développé par J.J. Rehr *et al.* [66,67] utilise cette approche en diffusion multiple pour simuler les spectres EXAFS. L'utilisateur définit la structure cristalline supposée de l'échantillon analysé puis fixe le nombre maximal de diffusions du photoélectron autorisées. La plupart du temps, les mécanismes de diffusion impliquant jusqu'à trois voisins sont suffisants pour décrire de façon satisfaisante les spectres expérimentaux. Le programme dénombre alors tous les chemins possibles dans le cristal faisant intervenir ce nombre de diffusions et calcule la contribution de chacun de ces chemins au signal total dans une approximation d'onde plane. Ce calcul préliminaire permet d'éliminer tous les chemins contribuant de façon négligeable au signal total. Le calcul précis en onde courbe est ensuite mené sur les différents chemins retenus, permettant ainsi un gain de temps appréciable dans le calcul sans rien perdre dans la qualité du spectre d'oscillations calculé.

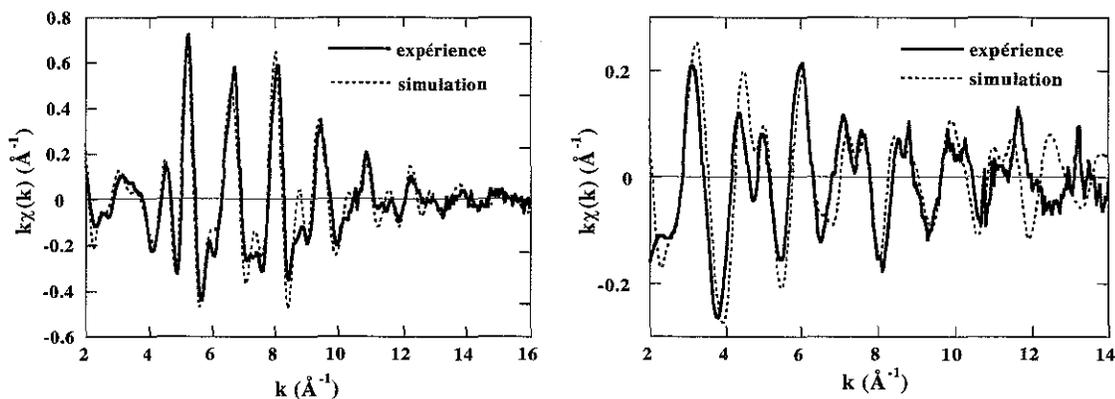


Figure 2.8 : Comparaison entre spectres expérimentaux et spectres calculés avec le code FEFF pour le fer cubique centré (à gauche) et le manganèse α (à droite).

Cette méthode de simulation des oscillations EXAFS par calcul en diffusion multiple est extrêmement puissante, mais nécessite une connaissance *a priori* des structures cristallines possibles de l'échantillon étudié. L'ajustement des spectres expérimentaux à l'aide du code FEFF ne fait alors intervenir qu'un seul paramètre de fit, à savoir la valeur du paramètre cristallin de la structure. C'est donc une technique permettant efficacement de vérifier l'ordre structural local dans des structures complexes, l'identification de phases cristallines métastables ou l'état de déformation de structures simples en utilisant la polarisation du faisceau incident. Comme

illustration de l'utilisation du code FEFF pour identifier des structures cristallines et déterminer des paramètres de maille, la figure 2.8 présente les spectres expérimentaux et les spectres calculés en diffusion multiple sur une structure simple, le fer cubique centré et une structure complexe, le manganèse dans sa phase α (58 atomes dans la maille). On notera l'excellent accord dans les deux cas entre expériences et simulations, permettant de valider les modèles structuraux choisis *ab initio* pour le calcul.

b-XMCD :

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour X-ray Magnetic Circular Dichroism en anglais) est une autre technique utilisant l'absorption du rayonnement synchrotron permettant cette fois d'étudier les propriétés magnétiques de la matière. Comme pour l'EXAFS, l'avantage de cette technique d'absorption est qu'elle permet de sonder les propriétés magnétiques d'un élément donné, offrant donc une sélectivité chimique dans l'analyse.

En optique classique, un objet est dit dichroïque lorsque sa couleur varie suivant son orientation relative avec la lumière incidente. Cette propriété est liée à la dépendance de la réponse optique de l'objet suivant les orientations relatives de la polarisation de la lumière et des axes de symétrie de l'objet. Par analogie, on parle de dichroïsme des rayons X lorsque l'absorption des rayons X par un matériau donné dépend de la polarisation du faisceau incident. On parlera de dichroïsme magnétique circulaire (respectivement linéaire) si le rayonnement utilisé est polarisé circulairement (respectivement linéairement). Nous avons déjà vu avec l'EXAFS que l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière provoquait des transitions électroniques après l'absorption d'un photon. L'hamiltonien d'interaction peut être comme précédemment traité dans l'approximation dipolaire électrique (variations spatiales du potentiel vecteur négligeables par rapport aux dimensions de l'atome). La section efficace d'absorption s'écrit alors à partir de la règle d'or de Fermi :

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \rho(E_f) \left| \langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle \right|^2 . \quad (12)$$

Il s'agit donc de calculer les éléments de la matrice dipolaire électrique $\langle f | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} | i \rangle$. Afin de pouvoir comprendre l'origine physique du dichroïsme nous allons traiter le cas simple d'un atome à un électron avec un potentiel central. Les états propres du système sont définis par les nombres quantiques (n, l, m) correspondant aux fonctions d'ondes classiques de l'atome d'hydrogène : $\psi(n, l, m) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$, où l'on reconnaît la partie radiale de la fonction d'onde et la partie angulaire sous forme d'une harmonique sphérique. On notera (n_i, l_i, m_i) l'état initial du système et (n_f, l_f, m_f) l'état final. Pour une polarisation circulaire droite ou circulaire gauche du champ électrique dans le plan (x,y), la polarisation s'écrit sous la forme :

$$\vec{\epsilon}_G = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x + i\vec{e}_y), \text{ ou } \vec{\epsilon}_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_x - i\vec{e}_y). \quad (13)$$

Les termes d'interaction dipolaire électrique respectifs s'écrivent alors simplement :

$$\vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_G = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^1(\theta, \varphi), \text{ et } \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_D = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{-1}(\theta, \varphi). \quad (14)$$

Les éléments de matrice dipolaire électrique peuvent alors être calculés comme :

$$\begin{aligned} \langle f | \vec{r} \cdot \vec{E}_G | i \rangle &\propto \iint d\Omega Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^1(\theta) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \\ \langle f | \vec{r} \cdot \vec{E}_D | i \rangle &\propto \iint d\Omega Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^{-1}(\theta) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (14)$$

où l'on ne s'intéresse qu'aux produits scalaires des parties angulaires. Ces dernières intégrales seront différentes de zéro si et seulement si $l_f = l_i \pm 1$ et $m_f = m_i + 1$ en hélicité gauche, et $m_f = m_i - 1$ en hélicité droite. En outre l'opérateur polarisation électrique n'agit pas sur le spin de l'électron pendant la transition et on a donc également pour les deux hélicités conservation du spin, $\Delta s = 0$.

Dans le cas d'un solide, le principe de détermination des règles de sélection dipolaire reste le même, il faut néanmoins prendre en compte le couplage spin-orbite et introduire le moment cinétique total et le nombre quantique correspondant J. Les règles de sélection des transitions dipolaires électriques autorisées s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0 \text{ ou } \pm 1 \text{ avec } J_i = J_f = 0 \text{ interdit} \\ \Delta L &= 0 \text{ ou } \pm 1 \text{ avec } L_i = L_f = 0 \text{ interdit} \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta M &= +1 \text{ pour une hélicité gauche, } -1 \text{ pour une hélicité droite} \end{aligned} \quad (15)$$

Les deux dernières règles de sélection sont particulièrement intéressantes lorsqu'il s'agit d'étudier un matériau magnétique. Ainsi, considérons un seuil d'absorption L d'un métal de transition 3d; où les électrons 2p transitent vers les niveaux 3d vides ($\Delta L = 2 - 1 = 1$ transition autorisée par la deuxième règle de sélection). Le matériau étant magnétique, les sous-bandes 3d pour les deux directions de spin sont décalées et par suite la densité d'états vides accessibles n'est pas la même pour les spins majoritaires et minoritaires. Les transitions électroniques lors de l'absorption conservant le spin ($\Delta S = 0$), les poids respectifs des transitions autorisées en polarisation circulaire gauche ou droite seront différents, conduisant à des seuils d'absorption différents suivant la polarisation. La différence entre les seuils d'absorption mesurés avec les deux polarisations est appelée signal dichroïque. Expérimentalement, on mesure le courant électrique induit dans l'échantillon lors du processus d'absorption. On peut en effet montrer que ce courant échantillon est proportionnel à la section efficace d'absorption. La figure 2.9 présente un exemple de spectres d'absorption obtenus avec les deux polarisations sur une couche de fer épitaxiée, ainsi que le signal dichroïque normalisé à la valeur du saut au seuil L_{III} .

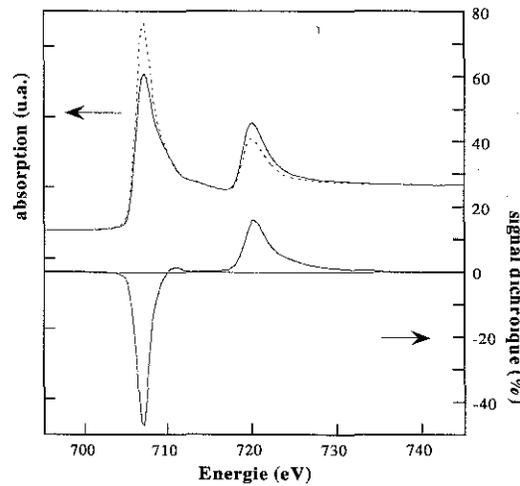


Figure 2.9 : Exemple de seuils d'absorption en polarisation circulaire droite et gauche et signal dichroïque correspondant pour une couche de fer épitaxiée.

Traditionnellement, on note $\sigma(B)$ l'absorption avec l'hélicité droite et le champ magnétique appliqué parallèlement à la direction de propagation des photons incidents. Le signal dichroïque est alors défini comme la différence $\sigma_{MCD} = \sigma(B) - \sigma^+(B)$ normalisée à la valeur du seuil L_{III} après élimination du fond. Expérimentalement, plutôt que de changer la polarisation des photons incidents ce qui impliquerait de se déplacer perpendiculairement à la nappe de rayons X sortant de l'anneau, on préfère changer le sens du champ magnétique. En effet, par un argument de retour inverse de la lumière, la section efficace d'absorption reste inchangée en inversant le temps et la direction du champ magnétique : $\sigma_{MCD} = \sigma(B) - \sigma^+(B) = \sigma(B) - \sigma(-B)$. On travaille donc à polarisation circulaire fixée en changeant simplement le sens du champ entre deux mesures du seuil d'absorption.

Le signal dichroïque contient une grande part de l'information sur les propriétés magnétiques de l'élément sondé. En effet, en introduisant le spin dans l'hamiltonien complet du système, on peut montrer que la section efficace d'absorption en polarisation circulaire est proportionnelle au produit scalaire de l'aimantation avec la direction de propagation des photons X. On peut donc accéder à la projection de l'aimantation suivant l'axe de propagation des photons. Il est donc possible de déterminer la direction de l'aimantation dans l'échantillon étudié. En outre, lorsque le couplage spin-orbite n'est pas trop faible, il est possible de déterminer les valeurs des moments moyens orbitaux et de spin en appliquant les règles de somme [68,69] :

$$m_{orb} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\int_{L_2+L_3} (\sigma(B) - \sigma(-B)) dE}{\int_{L_2+L_3} (\sigma(B) + \sigma(-B)) dE} * \frac{n_{trous}}{\cos \theta * P} \quad (16)$$

$$m_{spin} = -\frac{3 \int_{L_3} (\sigma(B) - \sigma(-B)) dE - 2 \int_{L_2+L_3} (\sigma(B) - \sigma(-B)) dE}{\int_{L_2+L_3} \frac{\sigma(B) + \sigma(-B)}{2} dE} * \frac{n_{trous}}{\cos \theta * P}$$

où n_{trous} est le nombre de trous dans la bande d, θ l'angle entre la direction de l'aimantation et le champ magnétique, et P le taux de polarisation de la lumière incidente.

Pour conclure, le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X est une technique d'analyse des propriétés magnétiques de la matière sélective en élément, permettant ainsi d'étudier des composés où plusieurs éléments sont magnétiques, contrairement aux techniques classiques de mesure macroscopique d'aimantation. La mesure étant effectuée par mesure de courant électronique, le dichroïsme est une technique de surface, avec une sensibilité permettant de travailler sur des quantités très faibles de matériau (jusque quelques centièmes de monocouche). L'analyse du signal dichroïque permet d'accéder à la direction de l'aimantation, et, si le couplage spin-orbite n'est pas trop important, à la valeur de l'aimantation moyenne en séparant les contributions orbitales et de spin grâce à l'application des règles de somme.

III Films minces épitaxiés de NiMnSb : Croissance, structure, magnétisme :

Nous allons dans un premier temps décrire dans cette partie la croissance épitaxiale de l'alliage NiMnSb par MBE. Ensuite, nous étudierons en détail les propriétés structurales des films obtenus afin de s'assurer de l'ordre structural C_{1b} , condition nécessaire pour espérer obtenir les bonnes propriétés électroniques. Enfin, nous nous pencherons sur l'étude des propriétés magnétiques des films minces de NiMnSb.

III-1 Croissance de films minces de NiMnSb :

III-1-1 Etudes préliminaires :

a- Contrôle des flux :

Avant chaque dépôt, chacun des trois éléments est calibré minutieusement à l'aide de la microbalance à quartz en position échantillon. La mesure des flux des trois cellules sur des durées de l'ordre d'une heure nous a permis de mettre en évidence différents facteurs expérimentaux influant sur les vitesses d'évaporation des trois éléments. Tout d'abord, la mise en température des cellules nécessite un temps de thermalisation important avant d'atteindre la vitesse nominale d'évaporation correspondant, témoignant d'une certaine inertie thermique. On prend donc soin de monter à la température nominale d'évaporation les trois cellules d'effusion et d'attendre une thermalisation. Notons que le temps de thermalisation dépend de la température d'évaporation et varie donc d'une cellule à l'autre. Un autre problème de dérive thermique des flux a pu être mis en évidence au début du dépôt. En effet, l'ouverture des caches individuels situés au sommet de chaque cellule provoque au début du dépôt une baisse de température locale en haut de cellule, les caches fermés agissant comme des écrans thermiques favorisant le confinement du rayonnement et donc de la chaleur. Cette baisse ponctuelle de température s'accompagne donc d'une diminution de la vitesse d'évaporation suivie d'une stabilisation progressive après augmentation de la puissance électrique. Cet effet est visible sur la figure 2.10 où l'on peut évaluer le temps de retour à l'équilibre thermique à environ 10 minutes. Pour éviter ces problèmes de variations de flux affectant les trois éléments déposés en début de croissance, on ouvre les trois caches cellules une quinzaine de minutes avant de débiter le dépôt, l'échantillon étant protégé par un cache échantillon.

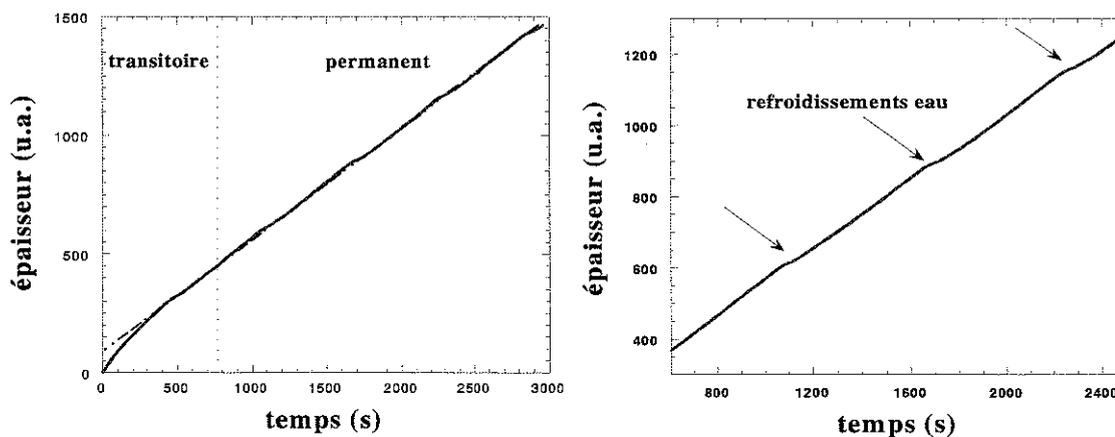


Figure 2.10 : Courbe de calibration d'une cellule d'effusion : régime transitoire après ouverture du cache cellule (à gauche) et effet du refroidissement du circuit d'eau pendant le régime permanent (à droite).

Nous avons pu également observer la grande sensibilité des flux des cellules en fonction de leur environnement thermique. Ainsi, la bride portant les cellules de nickel et manganèse traverse le panneau de pompage cryogénique de la chambre d'évaporation. Suivant le degré de remplissage en azote liquide de celui-ci, on peut observer des fluctuations sensibles du flux pour une température de pilotage donnée. De la même façon, le flux d'une cellule peut être directement influencé par la température des cellules voisines, en dépit de l'isolation thermique assurée par le panneau de circulation d'eau. Pour limiter ces différents effets, on veille à garder des conditions thermiques stables pendant les calibrations et la croissance des couches en gardant les panneaux cryogéniques pleins en azote liquide et en ne modifiant pas la température des cellules voisines de celles utilisées.

Sur la figure 2.10, on notera également la présence de décrochements périodiques sur la courbe de calibration du flux correspondant à la mise en route du compresseur de refroidissement d'eau à intervalles de temps réguliers. Ce déclenchement du compresseur provoque une chute subite de quelques degrés de la température de la tête du quartz à l'origine d'un artefact dans la mesure d'épaisseur à cet instant. Pour s'affranchir de ces décrochements, on enregistre l'épaisseur déposée au cours du temps sur une durée d'une demi-heure environ en ayant au préalable laissé le cache cellule ouvert une dizaine de minute pour laisser passer le régime transitoire décrit précédemment. La courbe de calibration caractéristique est alors constituée d'une droite brisée périodiquement. Cette droite est ajustée analytiquement entre deux mises en route successives du compresseur (soit sur une durée de environ 15 minutes) pour obtenir précisément la vitesse de dépôt de l'élément considéré. Connaissant la densité de la phase cristalline naturelle du matériau évaporé, on peut déduire le flux atomique correspondant. Ce protocole est appliqué ainsi aux trois matériaux avant chaque réalisation d'échantillons. En pratique, on procède de la façon suivante : la température de la cellule de nickel est fixée à 1300°C et on mesure le flux obtenu qui servira de référence. Les flux des cellules de manganèse et d'antimoine sont alors adaptés à cette référence. D'un jour à l'autre, on peut être amené à corriger les températures de cellules de typiquement un ou deux degrés pour retrouver la bonne stœchiométrie. En revanche, après chaque ouverture de la chambre et intervention sur les cellules, les fluctuations des flux peuvent être tout à fait conséquentes.

En conclusion, il est possible moyennant quelques précautions expérimentales de maîtriser de façon reproductible et satisfaisante la stœchiométrie de composés définis en MBE. Dans ces conditions, on atteint de façon reproductible des écarts à la composition nominale de l'alliage inférieurs à 4%, comme discuté par la suite.

b- Couche tampon :

La croissance directe de NiMnSb sur substrat de MgO(001) ne donnant pas de résultats satisfaisants en raison du mauvais mouillage de l'alliage sur l'oxyde, nous avons été conduits à employer une couche tampon métallique déposée sur le substrat de MgO. Notre choix s'est porté sur le vanadium en raison d'une part de son très bon accord de maille avec NiMnSb ($a_V=3.03\text{Å}$ et $a_{\text{NiMnSb}}=5.91\text{Å}$ donne un désaccord paramétrique de seulement -2.5%) et d'autre part du caractère supraconducteur du vanadium à basse température ($T_c=7\text{K}$), ce qui peut être intéressant pour prendre un contact électrique dans des dispositifs de type vanes de spin ou jonctions tunnel. Notons enfin que l'on maîtrise facilement la croissance de couches épitaxiées de vanadium sur MgO(001) avec une bonne qualité cristalline et morphologique (cf première partie). L'utilisation d'une couche tampon présente toutefois *a priori* un inconvénient de taille pour la croissance de NiMnSb. En effet, la présence de sites lacunaires dans la maille rend NiMnSb particulièrement sujet à de l'interdiffusion avec d'autres métaux. Dès lors, l'utilisation d'une couche tampon de vanadium limite la gamme de températures de substrat accessibles

pendant la croissance de NiMnSb, celles-ci devant rester inférieures à la température d'interdiffusion. La première étape expérimentale avant d'étudier la croissance de NiMnSb en elle même consiste donc à déterminer la valeur de cette température d'interdiffusion. Pour cela, nous avons procédé à une étude par spectroscopie Auger. La manipulation consiste à déposer une faible épaisseur d'alliage sur une couche épaisse de vanadium et à étudier l'évolution des spectres Auger mesurés sur l'échantillon en fonction de la température du substrat, l'échantillon étant recuit devant le dispositif Auger sans changements géométriques d'un spectre à l'autre. Nous avons donc déposé 15Å de NiMnSb sur un buffer de 500Å de V(001) à une température de substrat modérée, 350°C. Comme nous le verrons par la suite, à cette température de dépôt, la croissance de NiMnSb est bidimensionnelle, ce qui nous permet d'affirmer que la couche fine de NiMnSb déposée est bien continue.

La figure 2.11 présente l'évolution des spectres Auger réalisés sur la bicouche ainsi préparée en fonction de la température de recuit. On notera que même à 350°C, on détecte un signal provenant du vanadium en raison de la finesse du film, le libre parcours moyen des électrons dans la matière pour des énergies cinétiques autour de 500eV étant voisin de 15Å. En augmentant la température de recuit, on peut observer à partir de 600°C une augmentation sensible de l'intensité des pics Auger LMM du vanadium à 437eV, 473eV et 509eV. Parallèlement, on note une diminution nette des intensités des pics MNN de l'antimoine (454eV, 462eV) et LMM du manganèse (542eV, 589eV, 636eV). Ces changements dans les intensités relatives des pics Auger traduisent l'apparition de l'interdiffusion du vanadium dans l'alliage. Pour mieux définir la température à laquelle la diffusion du vanadium dans NiMnSb est activée, on a également représenté sur la figure 2.11 l'évolution des rapports d'intensité des pics Auger principaux d'antimoine sur les pics principaux de vanadium. On peut noter deux régimes nettement séparés : en dessous de 600°C, les intensités relatives des pics de Sb et V ne varient pas, puis brutalement le signal du vanadium augmente au détriment du signal d'antimoine au dessus de 600°C.

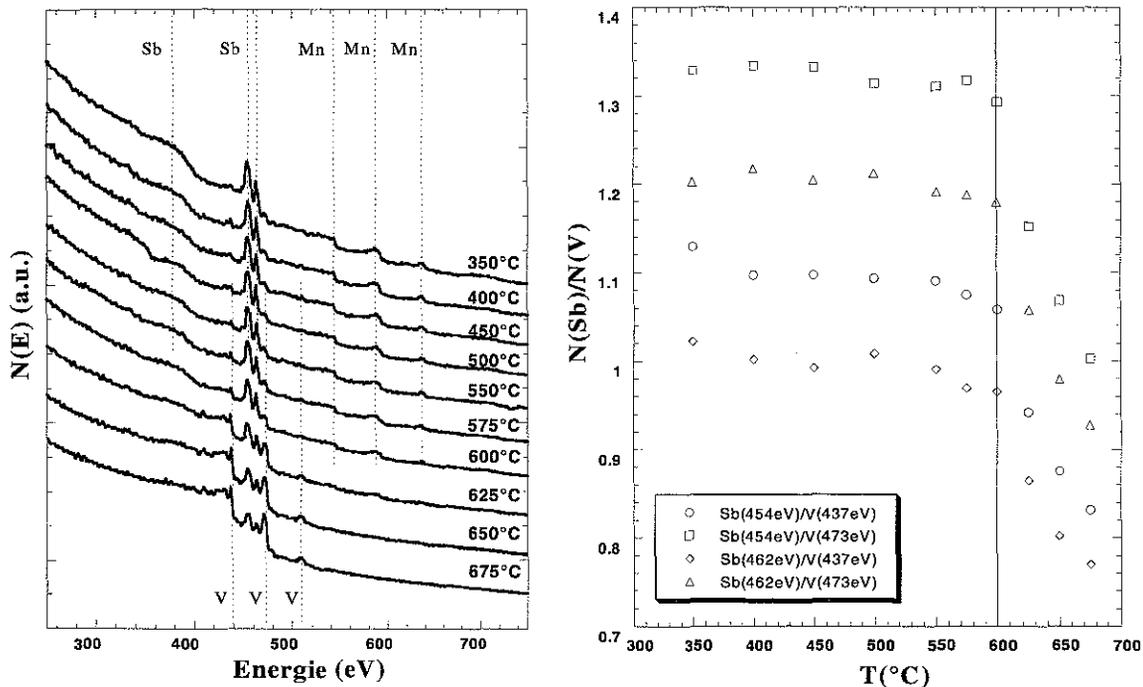


Figure 2.11 : Etude Auger de l'interdiffusion NiMnSb/V : à gauche, évolution des spectres avec la température, à droite évolution des intensités relatives des pics principaux de Sb et V.

Pour conclure, l'étude réalisée par spectroscopie Auger permet de mettre en évidence une interdiffusion du vanadium de la couche tampon avec le film de NiMnSb au dessus de 600°C. Cette interdiffusion entraîne une limitation expérimentale lors de la croissance de NiMnSb à une gamme de température de substrat allant de l'ambiante à 600°C. Nous verrons par la suite que cette limitation peut être contournée en travaillant non pas avec des couches tampon épaisses de vanadium mais avec des couches de quelques angströms, suffisantes pour amorcer la croissance épitaxiale de NiMnSb. Avec ces "seed-layer" de vanadium, il est alors possible de dépasser une température de substrat de 600°C en fin de croissance des films épais de NiMnSb, la dilution des quelques plans de vanadium dans la couche épaisse de NiMnSb étant considérable et parfaitement négligeable.

c- Rôle du flux d'antimoine :

Nous avons voulu vérifier précisément le rôle du flux d'antimoine lors de la croissance des films de NiMnSb. En effet, compte tenu de la haute pression de vapeur de l'antimoine, il peut être envisagé de travailler avec une température de substrat suffisante pour permettre la désorption de l'antimoine en excès à la surface. Ceci permettrait alors de travailler simplement en sursaturation d'antimoine sans se soucier précisément de la valeur du flux. Pour vérifier cela, nous avons déposé 15Å d'antimoine sur une couche épaisse de NiMnSb à température ambiante et nous avons suivi comme précédemment en spectroscopie Auger l'évolution de la composition de la surface lors du recuit de la couche. Ceci nous a permis de mettre en évidence la désorption de l'antimoine en excès à la surface de NiMnSb pour une température de substrat entre 150 et 200°C. Dès lors, il est possible de ne calibrer soigneusement que les flux de nickel et manganèse et d'effectuer la croissance de l'alliage avec un flux excessif d'antimoine, pour peu que l'on travaille avec une température de substrat pendant le dépôt supérieure à 200°C.

d- Estimation de l'écart à la stœchiométrie :

Dès les premiers dépôts réalisés, nous avons voulu avoir une idée de l'écart à la stœchiométrie sur nos échantillons, avant même de chercher à optimiser la croissance et la qualité cristalline des couches. Nous avons donc appliqué le protocole de calibration des flux en tenant compte de toutes les remarques faites précédemment. Pour ces échantillons, nous n'avons toutefois pas travaillé en sursaturation d'antimoine. Afin d'estimer la précision expérimentale sur la composition chimique des échantillons ainsi préparés, nous avons réalisé des couches témoins de NiMnSb et Ni₂MnSb que nous avons ensuite analysées chimiquement par microsonde. Le tableau 1 présente les compositions chimiques des deux échantillons analysés, en pourcentage massique et en pourcentage atomique.

Echantillon	% massique	% atomique
NiMnSb	Ni : 0.2826	Ni : 0.3616
	Mn : 0.2795	Mn : 0.3719
	Sb : 0.4379	Sb : 0.2665
Ni ₂ MnSb	Ni : 0.4418	Ni : 0.5302
	Mn : 0.2085	Mn : 0.2674
	Sb : 0.3498	Sb : 0.2024

Tableau 1 : Analyse chimique par microsonde de deux échantillons témoins NiMnSb et Ni₂MnSb.

On peut au vu de ces résultats observer une déficience en antimoine sensible due à une erreur accidentelle dans la calibration du flux de cet élément. Cette erreur n'est pas significative d'autant que par la suite, comme nous le justifierons, on travaillera toujours en sursaturation d'antimoine avec une température de substrat adaptée pour éliminer l'excès de Sb à la surface. Le point important dans ce tableau concerne les concentrations relatives de Ni et Mn. On peut constater un bon accord avec les compositions nominales des alliages d'Heusler et demi-Heusler correspondants. On remarquera dans le premier cas (NiMnSb) un écart relatif à la stœchiométrie de 3% pour la composition atomique en Ni et Mn, écart qui descend à 1% dans le second cas (Ni₂MnSb). Ainsi, il est possible en travaillant avec un protocole expérimental adapté de contrôler la stœchiométrie de notre alliage avec une précision qui semble tout à fait satisfaisante. Par la suite, la comparaison des spectres Auger obtenus sur tous les échantillons de NiMnSb réalisés révélera une faible dispersion dans la composition des couches.

Il est également possible d'estimer l'écart à la stœchiométrie indirectement grâce à une autre méthode d'analyse, structurale cette fois. En mesurant simplement en diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$ le paramètre cristallin de la couche de NiMnSb, on peut indirectement évaluer la dispersion de la composition des échantillons préparés. En effet, un excès de nickel dans la structure conduit à une occupation progressive des sites lacunaires. A l'extrême, si l'on double le flux de nickel, on passe de l'alliage demi-Heusler NiMnSb à l'alliage d'Heusler correspondant Ni₂MnSb. Ceci se manifeste alors en diffraction de rayons X par un déplacement des pics de diffraction, puisque Ni₂MnSb a un paramètre cristallin de 6Å contre 5.90Å pour NiMnSb. Le paramètre cristallin de l'alliage préparé variant linéairement avec l'occupation des lacunes, il est donc possible à partir d'une simple mesure de paramètre d'estimer les fluctuations dans la stœchiométrie des échantillons. Nous avons donc procédé à une étude systématique du paramètre cristallins sur les premières couches préparées de NiMnSb et Ni₂MnSb pour confirmer la bonne précision de compositions des alliages préparés.

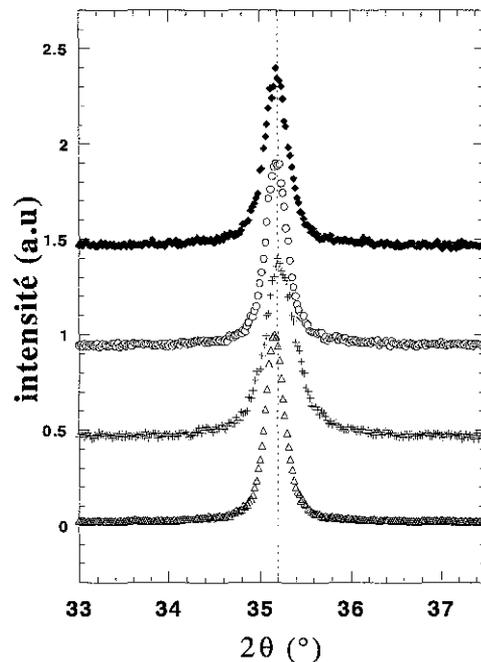


Figure 2.12 : Evolution de la position du pic de diffraction (200) de NiMnSb mesuré en mode $\theta/2\theta$ pour quatre échantillons réalisés consécutivement.

A titre d'illustration, la figure 2.12 présente l'évolution de la position du pic de diffraction (002) mesuré sur 4 échantillons de NiMnSb réalisés consécutivement. On note pour les trois premiers échantillons une position strictement identique de la raie (002) donnant un paramètre de 5.916Å et pour le quatrième, un léger décalage de 0.03° vers les faibles valeurs de θ . Ce décalage en θ de 0.03° correspond à une variation de paramètre de 5 millièmes d'angströms, soit un excès de nickel de 5.5%.

On retrouve donc par cette méthode une incertitude sur la stœchiométrie de l'alliage du même ordre de grandeur que celle estimée par microsonde. Pour conclure sur la précision atteinte dans la composition des alliages réalisés, on peut estimer que la méthode de mesure des flux permet d'obtenir de façon reproductible des échantillons présentant un écart à la composition nominale inférieur ou égal à 5%.

III-1-2 Etude de la croissance :

Nous avons étudié par diffraction d'électrons rapides et microscopie champ proche la croissance de NiMnSb sur couches tampons de vanadium pour une large gamme de température de substrat afin d'optimiser la qualité des films obtenus. Toutes les températures de substrat indiquées par la suite sont des températures données par une mesure au thermocouple. Les températures réelles de croissance peuvent donc varier d'un échantillon à l'autre selon la qualité du contact thermique entre le substrat et le molybde. Afin de limiter la dispersion dans ces mesures au thermocouple, on colle les substrats à l'indium sur le porte-échantillon, permettant un contact thermique homogène et plus efficace. Toutefois, on peut encore observer ponctuellement des disparités d'un échantillon à l'autre, suivant la quantité d'indium utilisé. Pour pouvoir se fixer les idées, il est heureusement possible de recalibrer l'échelle de température à la surface de l'échantillon d'une expérience à l'autre grâce à la présence d'un point fixe physique correspondant à un changement de morphologie soudain à la surface de NiMnSb. La lecture de la température donnée par le thermocouple lors de cet événement nous permet alors d'estimer assez précisément le décalage thermique existant par rapport à une expérience précédente. Dans toute la suite, les indications de températures indiquées sont donc relatives. On s'est efforcé de donner dans tous le manuscrit des valeurs de température sur une échelle cohérente et typique des conditions rencontrées le plus fréquemment.

a- Epitaxie et premiers stades de la croissance :

La figure 2.13 présente l'architecture d'un échantillon typique avec les clichés RHEED correspondants à chaque étape. La couche tampon de vanadium s'épitaxie sur MgO(001) avec la relation $[100]_V // [110]_{MgO}$. On procède au dépôt de vanadium à température modérée, puis on recuit la couche en fin de dépôt à haute température pour obtenir une surface lisse présentant de grandes terrasses monoatomiques. On notera la présence fréquente de la surstructure d'oxygène en (5*1) sur les couches tampon ainsi préparées (cf première partie). Comme prévu compte tenu des paramètres cristallins, le film de NiMnSb(001) s'épitaxie sur la couche tampon de vanadium en posant 1 maille de NiMnSb sur 4 mailles de vanadium, avec la relation d'épitaxie $[100]_{NiMnSb} // [200]_V$. On notera dans le réseau réciproque l'apparition de raies en $\frac{1}{2}$ de $[110]$ lors du dépôt de NiMnSb sur V, correspondant au doublement de période dans le réseau direct. Les clichés RHEED obtenus correspondent tout à fait au réseau réciproque de surface calculé à partir de la maille de NiMnSb (cf figure 2.14).

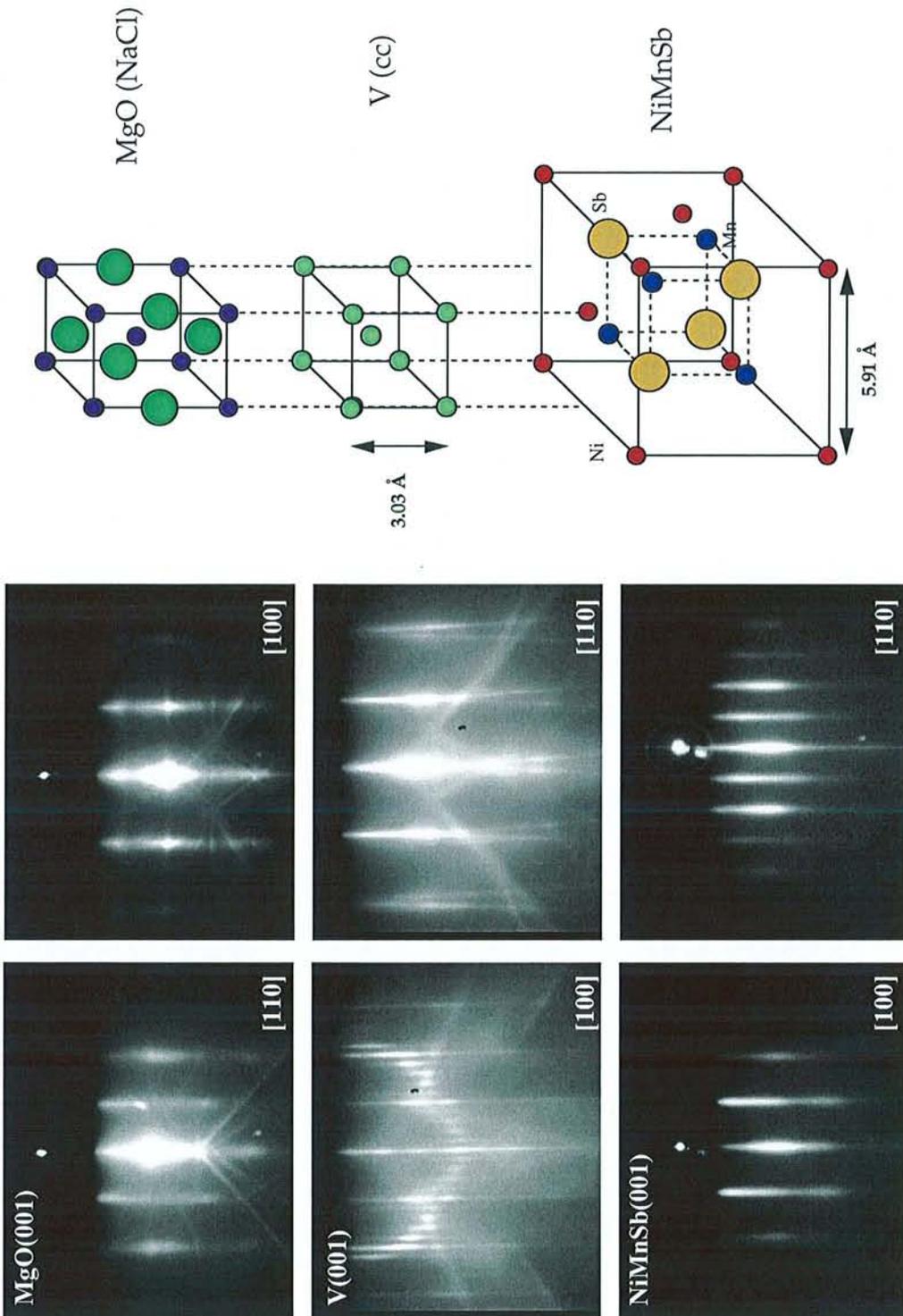


Figure 2.13 : Relations d'épitaxie entre le substrat de MgO(001), la couche tampon de V(001) et la couche de NiMnSb(001). A gauche les clichés RHEED correspondants.

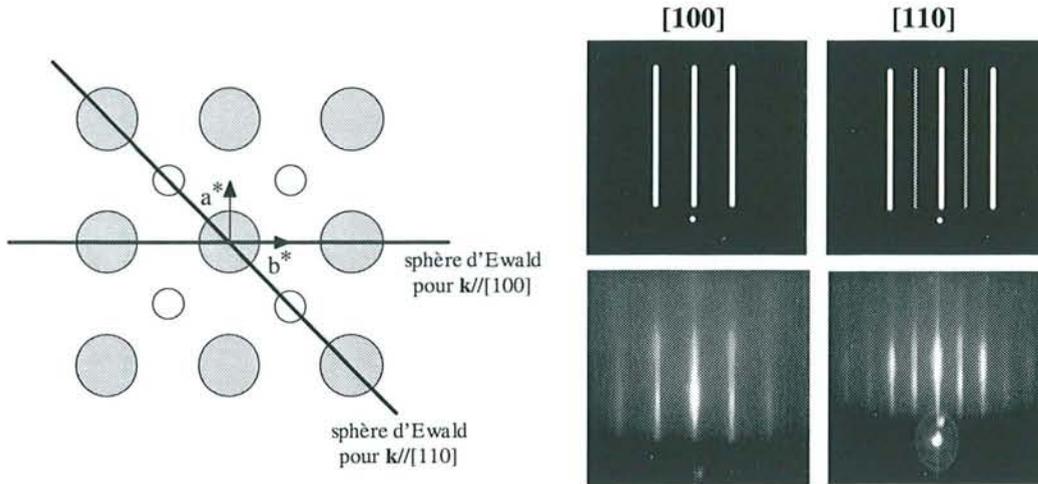


Figure 2.14 : Réseau réciproque de surface calculé de NiMnSb (à gauche, vu de dessus), et clichés RHEED déduits et observés (à droite).

Dès la température ambiante, la croissance de NiMnSb sur la couche tampon de vanadium est épitaxiale. Toutefois, quasi immédiatement, les clichés RHEED deviennent pointés, la croissance de type Volmer-Weber se faisant par nucléation et croissance d'îlots tridimensionnels. Très rapidement, cette rugosité s'accompagne d'un développement rapide de facettes sur ces îlots. En outre, après avoir déposé une cinquantaine d'angströms, la qualité cristalline se détériore rapidement et on peut voir apparaître sur l'écran RHEED des structures additionnelles sans doute liées à la présence d'antimoine en excès à la surface. Il semble donc nécessaire d'augmenter la température du substrat pour éliminer l'excès éventuel d'antimoine et améliorer la qualité cristalline ainsi que la morphologie de la surface des couches. Nous avons donc étudié l'influence de la température sur la croissance de NiMnSb.

La Figure 2.15 présente l'étude du mode de croissance de NiMnSb(001) sur buffer de V(001) en fonction de la température. On a représenté l'évolution pendant la croissance de l'intensité du pic spéculaire de la raie (00) de l'azimut [100] de NiMnSb en fonction de la température de substrat.

On peut distinguer sur cette figure différents régimes de croissance. A basse température, comme nous l'avons évoqué, la croissance est de type Volmer-Weber et l'on n'observe pas d'oscillations d'intensité RHEED. Autour de 250°C, les premiers stades de la croissance commencent à être bidimensionnels, mais avec une transition rapide (au dessus de 2 plans atomiques) vers un mode de croissance 3D. A 350°C, l'extension du régime bidimensionnel atteint 10 plans atomiques. Une fois encore, ce régime est suivi d'une transition vers une croissance 3D accompagnée d'un développement de facettes aux fortes épaisseurs. En augmentant d'avantage la température, la transition vers le régime tridimensionnel se fait plus tôt, et au dessus de 550°C, le transitoire 2D disparaît purement et simplement. Ainsi, pour obtenir un début de croissance couche par couche et obtenir le meilleur recouvrement de la couche tampon de vanadium, il est nécessaire de débiter la croissance à 350°C. Ces 10 premiers plans forment une couche continue sur le buffer, permettant ainsi un meilleur mouillage du reste du dépôt et favorisant une morphologie finale plane de la couche préparée.

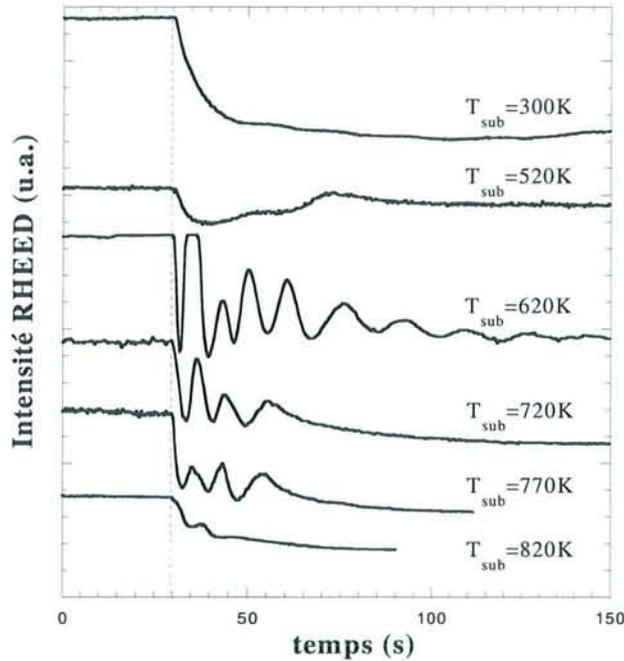


Figure 2.15 : Evolution de l'intensité RHEED au cours de la croissance de NiMnSb/V(001) pour différentes températures de substrat.

b- Evolution en cours de croissance :

Détaillons maintenant l'évolution de la croissance typique d'une couche de NiMnSb sur vanadium à 350°C. Comme nous venons de le voir, la croissance est de type Stransky-Krastanov avec une transition d'un mode de croissance plan par plan vers un mode 3D au delà de 10 monocouches. Notons qu'à cette température, les mesures RHEED de paramètre dans le plan de croissance montrent que la relaxation plastique du film de NiMnSb intervient rapidement dès le deuxième plan atomique déposé. Après une dizaine de monocouches on observe donc des clichés RHEED pointés caractéristiques d'une certaine rugosité (figure 2.16-a). Les premiers stades de croissance de NiMnSb présentent en RHEED une surstructure diffuse en (2*2) qui disparaît rapidement. Au delà de 10 monocouches, la rugosité augmente progressivement jusqu'au développement de facettes à la surface autour de 15 à 20 monocouches. Ces facettes sur les îlots tridimensionnels se manifestent sur les clichés RHEED par la présence de raies obliques partant des nœuds du réseau réciproque 3D en formant des chevrons (figure 2.16-b).

Ce type de diagrammes RHEED a déjà pu être observé précédemment lors de la croissance en plots 3D de InAs ou InGaAs sur GaAs(001) [70-72] et Ge/Si(001) [73]. Ces raies obliques proviennent de l'intersection des bâtonnets du réseau réciproque du plan de la facette avec la sphère d'Ewald. On peut donc à partir de l'angle d'ouverture des chevrons dans les différents azimuts (figure 2.17) remonter aux différentes familles de plan cristallographiques qui forment les facettes des îlots à la surface. Ainsi, on observe dans la direction [100] des chevrons avec une ouverture de 90° correspondant à des facettes [0 $\bar{1}$ 1] et [011]. De la même façon, dans l'azimut [110] les chevrons forment un angle de 110° et correspondent à des facettes [1 $\bar{1}$ 1] et [$\bar{1}$ 11].

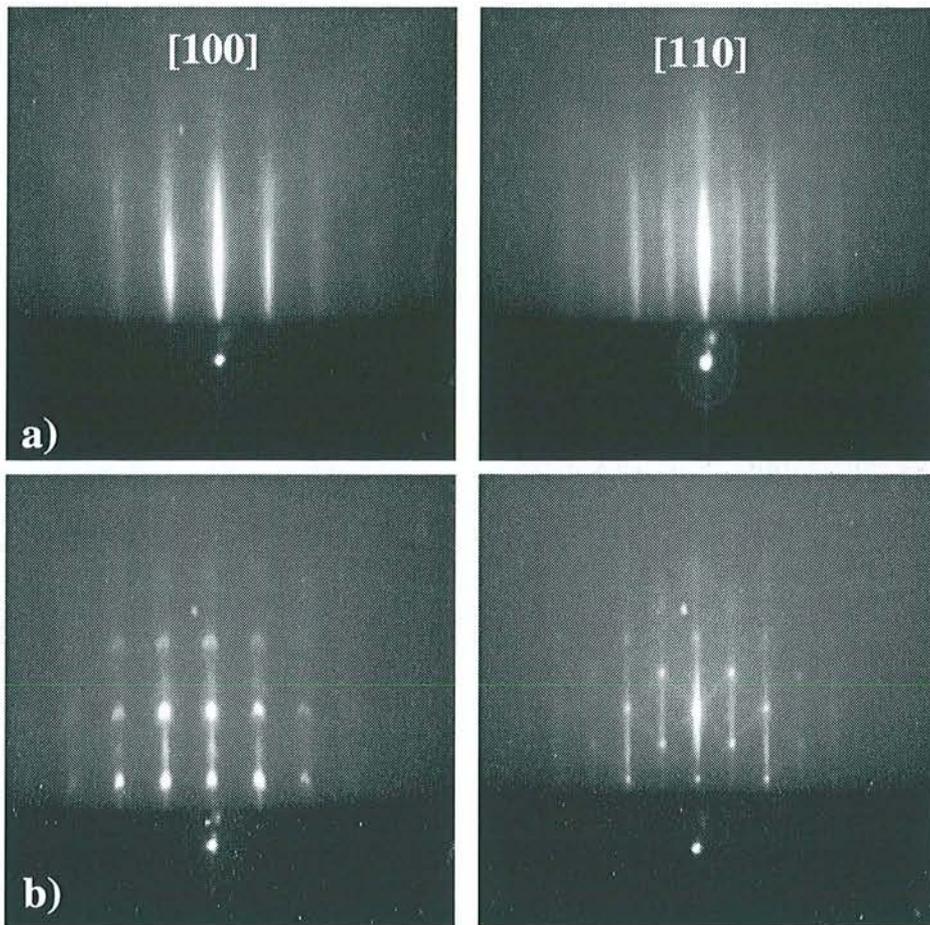


Figure 2.16 : Clichés RHEED obtenus sur la surface de NiMnSb déposé à 350°C sur V(001) pour des épaisseurs de : a) 8 monocouches, b) 25 monocouches. On notera la présence d'une reconstruction en (2×2) diffuse à 8 monocouches et le développement de facettes au delà de 25 monocouches.

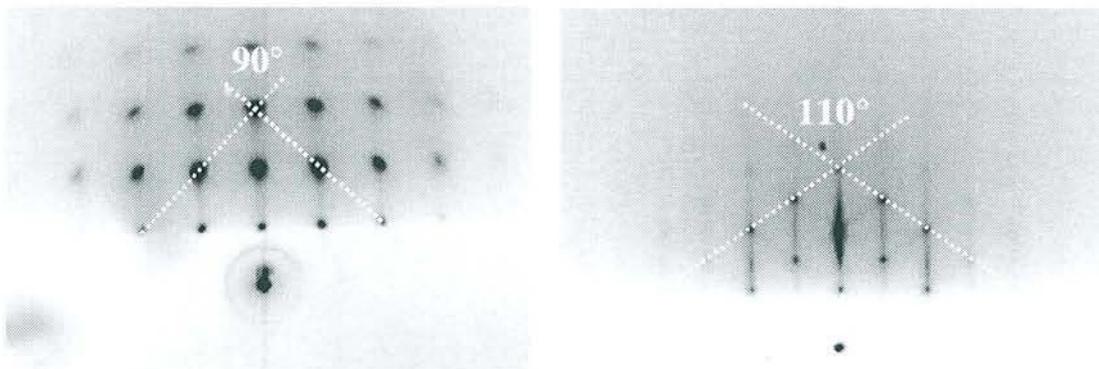


Figure 2.17 : Analyse géométrique des facettes observées en RHEED dans les azimuts [100] (à gauche) et [110] (à droite).

Pour éliminer cette rugosité et ces facettes, on augmente la température du substrat au cours du dépôt. En effet, un recuit post croissance ne permet pas de lisser la surface, les facettes étant thermodynamiquement favorisées, et il est donc impératif de recuire sous flux. Lors de ce recuit progressif en fin de dépôt, les raies de diffraction réapparaissent pendant que l'intensité des nœuds de diffraction 3D s'atténue. Notons que les facettes de type $[1\bar{1}1]$ disparaissent les premières lors du recuit, avant la disparition de celles de type $[011]$. Toutefois, à 600°C , la surface est encore légèrement rugueuse et il est impossible de recuire davantage sous peine de faire diffuser le vanadium de la couche tampon dans le film de NiMnSb. On préfère alors travailler sur des dépôts très fins de vanadium sur MgO (typiquement 30\AA) jouant le rôle de couche de germination ("seed layer").

En continuant alors à recuire sous flux, on observe à l'échelle de mesure du RHEED un lissage complet de la surface autour de 625°C . Ce changement brutal de morphologie sert de point fixe pour estimer les décalages de l'échelle des températures mesurées au thermocouple. On observe alors l'apparition d'une reconstruction de surface stable dans un domaine très restreint de température de substrat (typiquement sur une plage de 25°C). La figure 2.18 présente les clichés RHEED correspondant à cette surstructure en $(3*3)$ dans les deux directions cristallographiques principales de la surface.

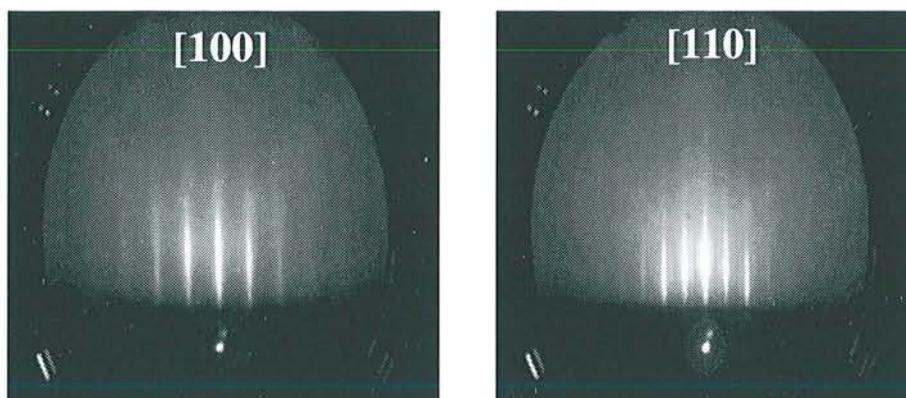


Figure 2.18 : Clichés RHEED obtenus sur la surface de NiMnSb reconstruite en $(3*3)$ au voisinage immédiat de 625°C .

En augmentant légèrement la température du substrat et en continuant le dépôt, la surstructure en $(3*3)$ disparaît très rapidement entre 625 et 650°C . Elle cède alors sa place à une seconde reconstruction en $(4*4)$ apparaissant lors du retour à froid (figure 2.19-a), qui cette fois est stable sur une gamme de température plus importante (jusque 700°C environ). On notera dans l'azimut $[100]$ la présence de raies de diffraction courbes et symétriques similaires à celles observées sur la reconstruction en $(5*1)$ du vanadium (001) (cf première partie). La surstructure en $(4*4)$ doit donc être formée de deux domaines reconstruits en $(4*1)$ et $(1*4)$, tournés de 90° l'un par rapport à l'autre et présentant un certain désordre. Au dessus de 700°C on observe une nouvelle évolution de l'ordre à la surface avec la disparition de la $(4*4)$ et une transition vers une reconstruction en $(2*2)$, présentant une fois encore deux domaines $(2*1)$ et $(1*2)$ à 90° . L'analyse par spectroscopie Auger ne révèle pas de variation de la composition chimique de la surface en cours de recuit, ce qui semble indiquer que les reconstructions observées $(3*3)$, $4*4$, $2*2$ seraient intrinsèques à la surface de NiMnSb(001).

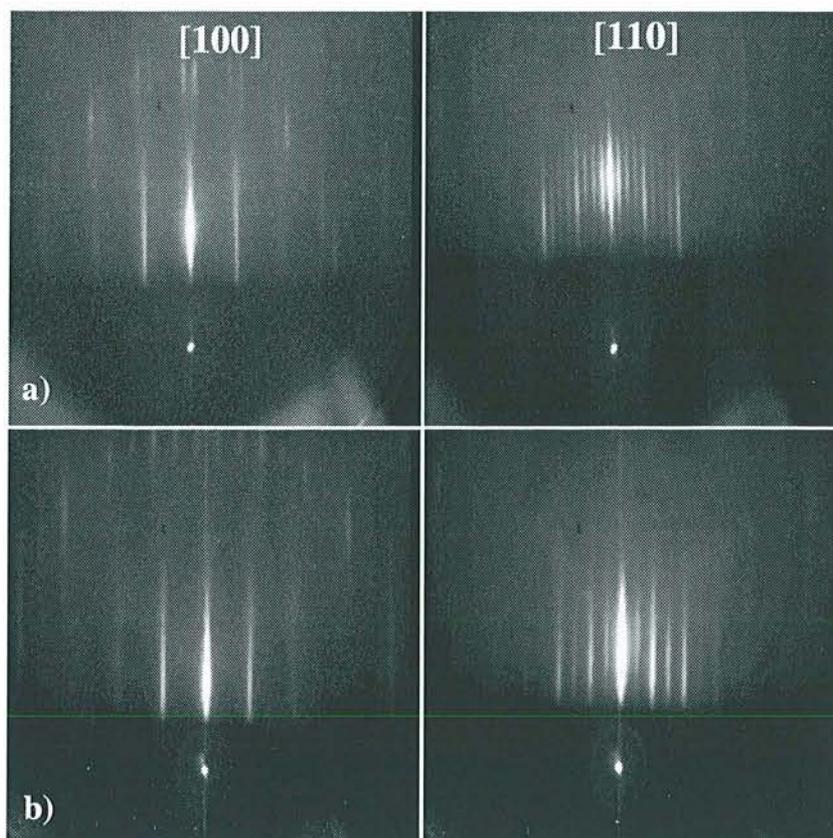


Figure 2.19 : Clichés RHEED obtenus sur les reconstructions a) en (4×4) de NiMnSb entre 625 et 700°C, b) en (2×2) au dessus de 700°C.

Si après l'apparition de la (2×2) on continue à chauffer en déposant, on observe autour de 750°C une détérioration morphologique de la surface avec une réapparition de points sur les raies de diffraction correspondant à un développement de la rugosité à la surface. A partir de cet instant, un recuit supérieur est inopérant pour lisser à nouveau la surface, même jusque 950°C. La seule alternative pour retrouver un diagramme RHEED bidimensionnel consiste à redescendre autour de 500°C, de déposer quelque temps et de recuire ensuite comme précédemment sous flux sans dépasser 700°C.

Comme nous venons de le voir, on peut observer autour de 625°C la disparition complète des facettes développées à basse température. Ce lissage correspond également à une évolution sensible des intensités relatives des raies de diffraction dans l'azimut $[110]$. Rappelons que pour cette direction d'observation, l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque de surface conduit en théorie à des raies de diffraction présentant des intensités différentes (cf figure 2.14). On doit en effet observer pour une structure de NiMnSb avec une surface chimiquement ordonnée un cliché RHEED où les raies d'ordre ± 1 présentent une intensité sensiblement plus faible que les raies d'ordre ± 2 . Or, l'observation attentive du diagramme RHEED dans l'azimut $[110]$ en cours de croissance révèle une évolution particulièrement intéressante. Ainsi, en dessous de 625°C, on ne note pas de différence d'intensité flagrante entre les raies de diffraction d'ordre 1 et 2. En revanche, au voisinage de la température de lissage de la surface on observe un changement spectaculaire dans les intensités relatives des raies : on peut voir nettement sur l'écran RHEED les raies d'ordre ± 1 s'éteindre et parallèlement une augmentation de l'intensité des raies d'ordre ± 2 , et ceci à chaud. Ce

changement d'intensité n'est pas lié à l'apparition de la surstructure en (4×4) , puisqu'à cette température, celle-ci n'est pas stable mais n'apparaît sur l'écran RHEED que lors de la redescente en température de l'échantillon.

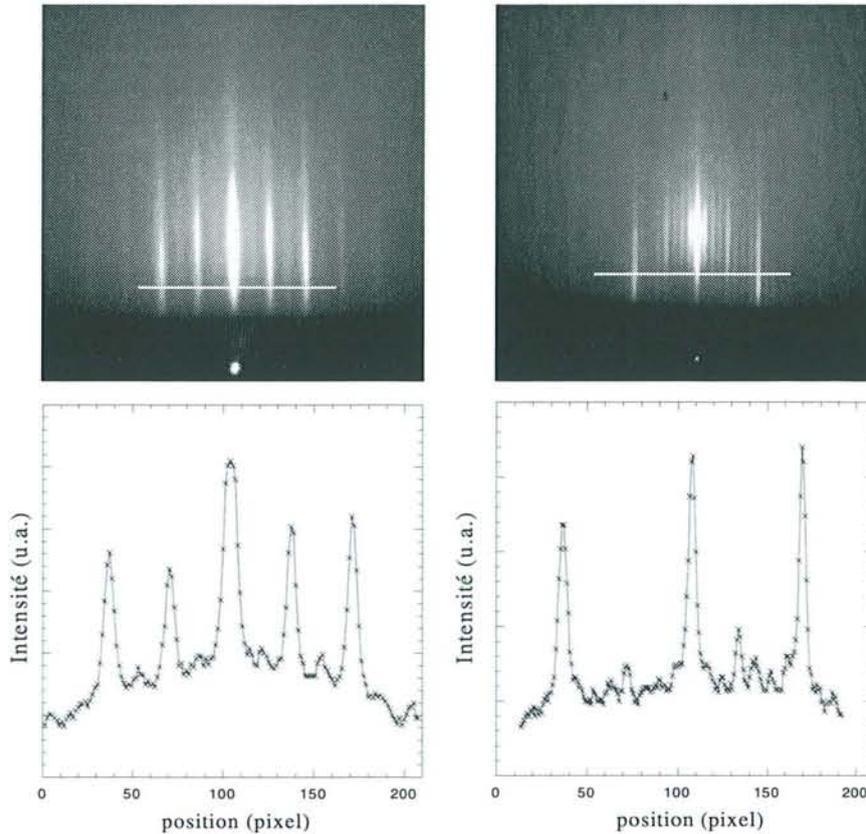


Figure 2.21 : Apparition de l'ordre chimique à la surface : diagrammes RHEED obtenus dans l'azimut $[110]$ sur des films de NiMnSb préparés à 350°C (à gauche) et 650°C (à droite). En bas profils en intensité extraits mettant en évidence l'évolution relative des intensités des raies d'ordre 1 et 2.

Ainsi, la figure 2.21 présente un comparatif des clichés RHEED obtenus dans cet azimut $[110]$ sur un même échantillon, en début de croissance à 350°C et en fin de croissance à 650°C avec la surstructure (4×4) . On peut sur ces clichés nettement distinguer cette évolution des intensités relatives entre les deux étapes de la croissance. Cette évolution soudaine du diagramme de diffraction peut s'interpréter comme un changement structural à cette température, avec une transition d'une surface de NiMnSb chimiquement désordonnée vers une maille ordonnée conduisant au bon facteur de structure et aux bonnes intensités relatives. Notons que cette apparition de l'ordre chimique à la surface autour de 625°C se fait à une température supérieure à la température d'ordre dans le massif [34].

Pour conclure, le protocole expérimental donnant des échantillons de NiMnSb avec la meilleure qualité de surface consiste à débiter la croissance à température modérée (350°C) pour favoriser le mouillage. On élimine en suite la rugosité et le facettage et on favorise l'ordre chimique de la surface en recuisant sous flux en fin de dépôt entre 625 et 700°C . Suivant la température de recuit dans cette gamme, on observe différentes reconstructions de surface qui sont stables sur un domaine plus ou moins grand en température. La figure 2.20 présente une synthèse de cette évolution de la surface de NiMnSb en cours de croissance dans les conditions optimales.

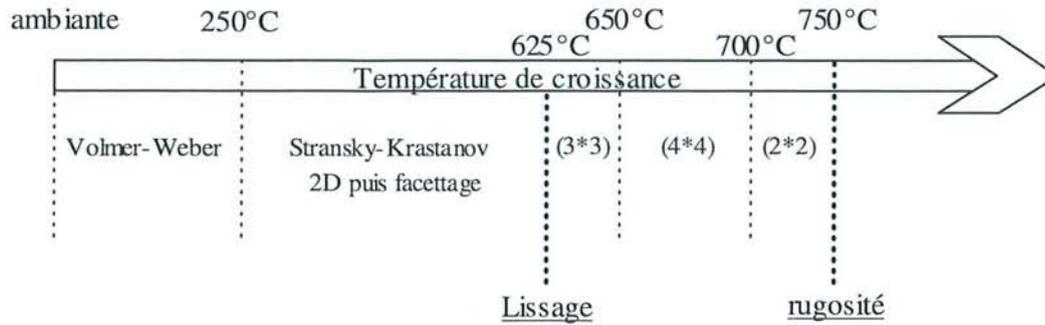


Figure 2.20 : Synthèse de l'évolution de la surface de NiMnSb en cours de croissance en fonction de la température du substrat.

c- Etude de la surface de NiMnSb :

Nous avons vu précédemment en diffraction d'électrons rapides que la surface de NiMnSb présentait des évolutions importantes en fonction de la température de recuit (rugosité, reconstructions...). Dans l'optique d'intégrer à moyen terme des films de NiMnSb dans des dispositifs de type vannes de spin ou jonctions tunnel magnétiques, il est indispensable de travailler sur des couches présentant des interfaces planes pour limiter les diffusions électroniques avec retournement de spin. Dès lors, il est indispensable de recuire en fin de dépôt les films préparé au dessus de 625°C pour éliminer le facettage important observé en RHEED. Nous avons donc étudié en microscopie champ proche des surfaces de NiMnSb recuites au dessus de 625°C afin d'optimiser les conditions expérimentales en cherchant la meilleure morphologie de surface des échantillons.

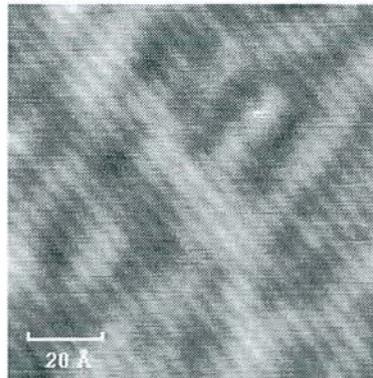


Figure 2.21 : Image STM d'une surface de NiMnSb(001) recuite à 650°C sans trempe thermique. On peut observer la surstructure en (4*1) et des inhomogénéités chimiques à courte distance.

Les premières mesures STM ont mis en évidence des surfaces présentant de grandes inhomogénéités chimiques à une échelle du nanomètre. Ainsi, la figure 2.21 présente une image STM réalisée sur une surface de NiMnSb recuite à 650°C présentant la surstructure en (4*1). Sur cette image, on observe nettement un contraste chimique à petite échelle se manifestant par un contraste clair/sombre désordonné, témoignant de grandes inhomogénéités chimiques à la surface. Après ces observations, nous avons donc dû reconsidérer une partie du protocole

expérimental pour s'affranchir de ces inhomogénéités de surface. Une étude STM nous a permis de vérifier qu'une trempe thermique immédiate à la fin du dépôt permettait de préparer des surfaces de NiMnSb homogènes chimiquement, ne présentant plus en microscopie champ proche de contrastes chimiques marqués. Notons que cette modification de la dernière étape de la croissance n'affecte pas les domaines de stabilité des diverses reconstructions de surface.

Nous avons alors pu examiner la morphologie de la surface de NiMnSb sur une échelle microscopique. La figure 2.22 présente deux images à grande échelle ($1.2\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$ soit la taille maximale de balayage du scanner du STM) d'une surface de NiMnSb recuite à 675°C .

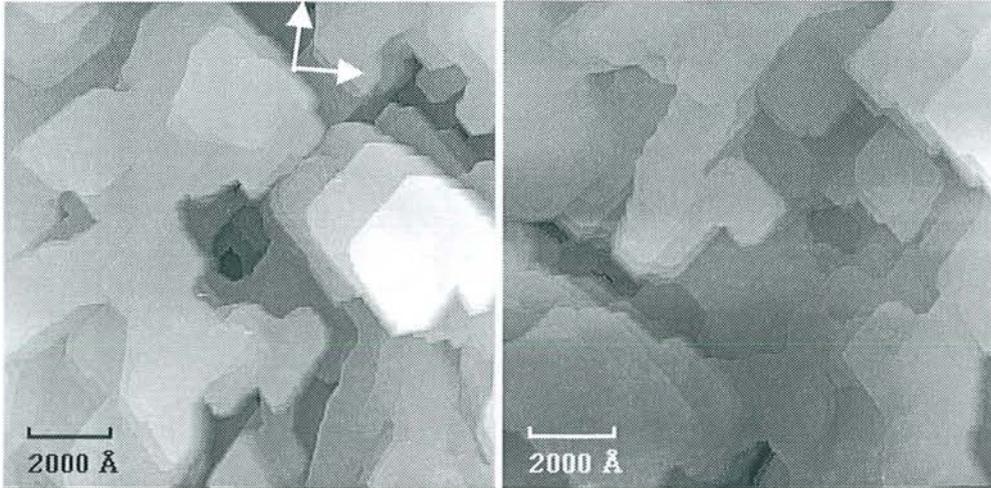
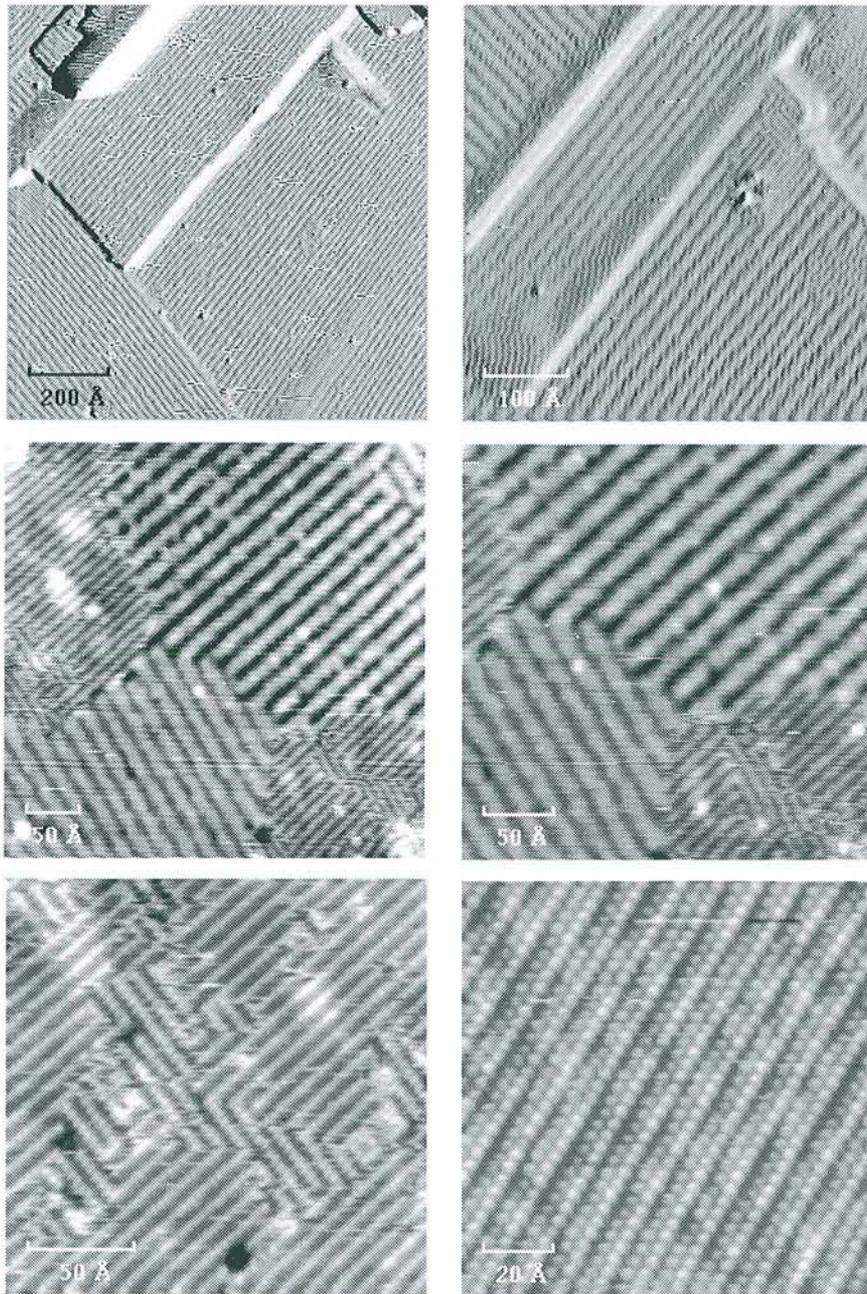


Figure 2.22 : Images STM (1.2×1.2) μm^2 d'une surface de NiMnSb recuite à 675°C . Les flèches représentent les directions $[100]$ et $[010]$.

On peut observer la présence de terrasse atomiques de grande taille (jusqu'à plusieurs milliers d'angströms) de formes géométriques. Fréquemment, ces terrasses sont empilées les unes sur les autres et forment des accumulations de marches conduisant à des dénivellations abruptes de typiquement 1 à 2 nanomètres. La direction des bords de marche est préférentiellement parallèle aux directions $[110]$ et $[\bar{1}10]$ mais l'on peut également noter la présence minoritaire de marches parallèles à $[100]$ et $[010]$. La direction de ces bords de marches est en fait un témoignage de l'histoire morphologique de la surface. En effet, les bords de marches parallèles à $[110]$ et $[\bar{1}10]$ proviennent de la disparition lors du recuit des facettes de type $[1\bar{1}1]$, alors que les facettes de type $[011]$ ont elles donné naissance en disparaissant à une accumulation de marches parallèles à $[100]$. Les facettes $[1\bar{1}1]$ ayant disparu les premières, on retrouve logiquement une majorité de bords de marche parallèles à $[110]$ et $[\bar{1}10]$.

Nous avons ensuite étudié la surface des échantillons à une échelle moindre et nous nous sommes penchés particulièrement sur les reconstructions de surface de NiMnSb. Nous n'avons toutefois pas pu imager en STM la structure en (3×3) en raison de la difficulté expérimentale à reproduire avec les porte-échantillons Omicron les conditions précises de température permettant son observation. La figure 2.23 présente l'évolution d'une surface de NiMnSb(001) en fonction de la température de recuit utilisée en fin de dépôt. On observe déjà sur cette figure des surfaces de NiMnSb homogènes, confirmant l'efficacité de la trempe post-croissance sur l'homogénéité chimique de la surface.



*Figure 2.23 : Evolution de la surface de NiMnSb en fonction de la température de recuit en fin de croissance. De haut en bas, recuit à 650°C, 675°C, 700°C et passage progressif d'une reconstruction (4*4) à (2*2).*

Les reconstructions sont formées de lignes atomiques parallèles à $[110]$ et $[\bar{1}10]$ apparaissant comme surélevées, distantes de deux ou quatre distances interatomiques. Nous avons donc pu vérifier dans l'espace direct que les différentes reconstructions observées étaient constituées, comme le laissait supposer l'observation des clichés RHEED, de deux domaines reconstruits tournés de 90° . En outre, on retrouve bien l'évolution morphologique de la surface

observée précédemment en diffraction d'électrons rapides : la (4*4) observée à 650°C évolue progressivement vers une (2*2) à 700°C. Entre ces deux températures, les deux surstructures coexistent avec des poids respectifs variables.

d- Conclusions :

Nous avons réalisé par MBE des films minces monocristallins de NiMnSb(001) sur substrat de MgO(001) recouvert de vanadium. Nous avons porté une attention particulière à l'étude de la croissance épitaxiale de NiMnSb (les papiers de Tanaka [37] et Van Roy [58] ne présentent en effet aucun détail de croissance). La croissance a été analysée par RHEED et STM puis optimisée pour obtenir de façon reproductible des films présentant de larges terrasses, une faible rugosité à grande échelle et une surface homogène chimiquement. Les premiers stades de croissance sont bidimensionnels, suivi d'un régime 3D avec apparition de facettes. Un recuit sous flux permet de lisser la surface et de développer de grandes terrasses atomiques. Le film est continu, mais garde la mémoire du régime facetté par la présence d'accumulations de marches à la surface à l'origine de la rugosité à grande échelle (de 1 à 2 nanomètres sur 1.2 micron). Sur les terrasses, diverses reconstructions de surface peuvent être observées suivant la température de recuit employé. Ces reconstructions ne présentent semble-t-il pas de différence d'ordre chimique et pourraient donc être intrinsèques à la surface de NiMnSb(001). Si la surface ne présente pas de changements chimiques lors du recuit sous flux, une température excessive (>750°C) conduit à une détérioration morphologique de la surface. Les conditions optimales de croissance consistent donc en un dépôt à température initiale modérée (350°C) suivi par un recuit progressif sous flux en fin de dépôt jusque environ 650°C.

III-2 Structure des films minces de NiMnSb :

Nous savons donc réaliser des films minces épitaxiés de NiMnSb(001) présentant en RHEED et en diffraction X une structure compatible avec celle de l'alliage ordonné. Passé cette étape cruciale de croissance, il nous a semblé absolument nécessaire d'analyser finement l'ordre structural en volume des films ainsi préparés. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, le caractère demi-métallique est particulièrement sensible à tout désordre dans la maille [28], qu'il soit purement structural (défauts cristallins) ou simplement chimique (échanges entre espèces chimiques sur les différents sites dans la maille). Nous avons donc pris le temps d'analyser la qualité de l'ordre structural en volume des échantillons, à longue comme à courte distance, en fonction des conditions de préparation.

III-2-1 Ordre à longue distance : HRTEM

Nous avons étudié l'ordre cristallin à longue distance dans nos films par microscopie électronique en transmission à haute résolution, en collaboration avec Etienne Snoeck au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse. Les échantillons sont coupés en deux suivant la directions [100] du substrat de MgO(001), soit suivant la direction [110] de l'alliage demi-Heusler, puis collés face à face. L'ensemble est aminci par polissage mécanique. Ensuite, l'amincissement final jusqu'à atteindre la transparence aux électrons est réalisé par bombardement ionique à l'argon à 5kV et 5mA, à la température de l'azote liquide. Les images sont ensuite réalisées dans un microscope Philips CM30/ST sous une tension d'accélération de

300kV, autorisant une résolution de 1.9Å. Les négatifs sont enregistrés avec une caméra CCD puis traitée informatiquement pour éliminer le bruit de fond et isoler les fréquences principales correspondant aux périodes spatiales (transformée de Fourier, filtrage et transformée de Fourier inverse).

Nous avons réalisé deux échantillons épais de NiMnSb(001) sur une couche tampon de 1000Å de vanadium, l'un étant préparé à la température ambiante, et l'autre à une température de substrat de 550°C, afin d'étudier l'ordre structural dans ces films en fonction de la température. La figure 2.24 présente l'image haute résolution obtenue sur le premier échantillon préparé à température ambiante. On distingue nettement les deux couches cristallines, la couche tampon de vanadium épitaxiée sur le substrat de MgO en bas, et la couche de NiMnSb(001) déposée par dessus. La couche de vanadium est d'une grande qualité cristalline et présente très peu de défauts cristallins. Dans le plan d'observation, la distance interatomique [110] du vanadium (001) peut être mesurée, et est égale à 2.15Å, en accord avec le paramètre du vanadium massif. L'interface avec NiMnSb particulièrement abrupte, confirmant l'absence d'interdiffusion à cette température de croissance. Il y a doublement de paramètre cristallin à l'interface et la relation d'épitaxie $[110]_{\text{NiMnSb}}/[220]_{\text{V}}$ est parfaitement identifiable. Si l'on s'intéresse maintenant au film de NiMnSb en lui même, les images mettent en évidence une structure de l'alliage assez perturbée, avec des grains colonnaires d'orientation similaire. La différence structurale entre ces grains provient de la présence ou non d'une surstructure en 1/3 de la direction [111] visible sur les clichés de diffraction, et/ou la présence de micromacles. Ces différences d'un grain à l'autre pourraient s'expliquer par des modulations de composition d'un grain à l'autre, et notamment par l'existence de zones présentant un excès d'antimoine. Cette hypothèse est corroborée par les observations réalisées en RHEED lors de la croissance de NiMnSb à température ambiante. Pour mémoire, rappelons que à cette température, les diagrammes RHEED présentent rapidement en cours de dépôts des structures additionnelles attribuées à l'accumulation d'antimoine à la surface. L'incorporation d'une partie de cet antimoine excédentaire pourrait être à l'origine des surstructures observées par microscopie électronique dans certaines zones du film.

Le second échantillon étudié présente la même architecture que le précédent, mais a lui été réalisé avec une température de substrat beaucoup plus élevée (550°C) et conduisant à des diagrammes RHEED de bonne qualité. La figure 2.25 présente l'image de microscopie électronique haute résolution en coupe transverse réalisée sur cette couche. L'interface NiMnSb/V est une fois encore d'excellente qualité, abrupte et plane à grande échelle, sans dislocations de misfit visibles. La couche de vanadium, préparée dans les mêmes conditions que précédemment présente les mêmes qualités structurales. Le film de NiMnSb a lui radicalement changé structurellement en augmentant la température. On observe cette fois une structure monocristalline parfaitement homogène dans le film, qui correspond à une phase C_{1b} parfaite avec un paramètre cristallin de 5.91Å. Ainsi, une croissance à une température supérieure ou égale à 550°C assure l'obtention de films épais de NiMnSb structurellement ordonnés en volume.



Figure 2.24 : Image de microscopie électronique haute résolution en coupe transverse d'une couche de NiMnSb(001) épitaxiée à température ambiante sur une couche tampon de vanadium (001).

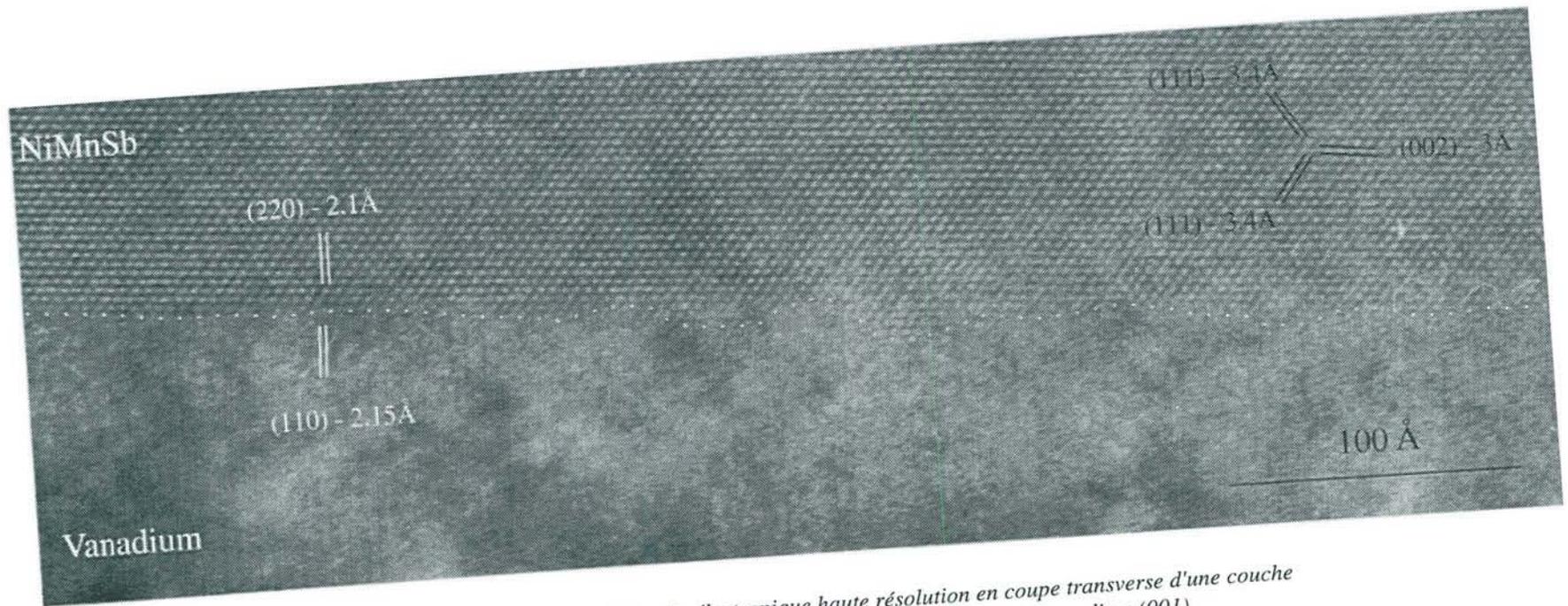


Figure 2.25 : Image de microscopie électronique haute résolution en coupe transverse d'une couche de NiMnSb(001) épitaxiée à 550°C sur une couche tampon de vanadium (001).

III-2-2 Ordre à courte distance : EXAFS

Nous venons de voir grâce à la microscopie électronique qu'une température de substrat de 550°C permettait d'obtenir des films épitaxiés de NiMnSb(001) où les atomes occupent dans la maille les sites conduisant à un ordre structural de type demi-Heusler. Cet ordre structural en volume à grande distance n'est toutefois pas suffisant pour garantir la bonne structure électronique du film et l'apparition du caractère demi-métallique. Il est en effet capital d'avoir un désordre chimique réduit au minimum à l'intérieur de la maille, les échanges entre espèces chimiques sur les différents sites atomiques conduisant très rapidement soit au déplacement du niveau de Fermi à l'extérieur du gap dans la direction de spin down, soit à la fermeture pure et simple de ce gap [28]. Nous avons donc cherché à caractériser l'ordre chimique local dans la maille cristalline de nos films. Pour ce type de caractérisation, l'EXAFS est un outil particulièrement puissant, puisqu'il permet de sonder successivement l'environnement des différents éléments chimiques dans la maille, en ayant à la fois une information structurale (via les différents chemins de diffusion) et chimique (via l'amplitude de diffusion et le déphasage).

Nous avons donc étudié en EXAFS un film épitaxié de 1000Å de NiMnSb préparé à 550°C. Les expériences ont été menées au LURE sur la ligne D42 de l'anneau DCI (énergie 1.85GeV, intensité du faisceau autour de 300mA). Nous avons mesuré l'absorption du film de NiMnSb aux seuils K du nickel (8333eV) et du manganèse (6539eV), ainsi qu'au seuil L_I de l'antimoine (4698eV). Dans les deux premiers cas, le monochromateur utilisé est un channel cut taillé dans du silicium (111), dans le dernier cas on utilise un monochromateur de type "deux cristaux" en silicium (111). Notons que la mesure du signal EXAFS au seuil L_I de l'antimoine n'est pas aisée compte tenu d'abord de sa position en énergie, à la limite inférieure de la gamme accessible au monochromateur, et ensuite, par la proximité des seuils L_{III} et L_{II} dont la fin des oscillations recouvrent celles du seuil L_I.

La mesure de l'absorption se fait en mesurant les électrons de conversion sous flux d'hélium. L'échantillon est monté sur un porte-échantillon placé dans une chambre sous atmosphère d'hélium. Lors de l'absorption du rayonnement X par l'échantillon, les électrons émis à la surface peuvent alors ioniser les atomes d'hélium créant des paires électrons-ions. Une électrode collectrice placée au dessus de l'échantillon permet d'appliquer une différence de potentiel pour multiplier ces électrons et les collecter. On mesure alors le courant d'ionisation I(E) qui dépend de l'énergie des photons incidents. Le signal obtenu en divisant I(E) par le courant ionique de référence mesuré en amont de l'échantillon est simplement proportionnel au coefficient d'absorption du matériau.

a-Isotropie :

Dans un premier temps, nous avons extrait des spectres d'absorption les oscillations EXAFS aux seuils des trois éléments en utilisant le logiciel développé par A. Michalowicz [74] et nous nous sommes penchés sur l'étude de l'isotropie de la structure du film. En théorie, NiMnSb possède une structure cubique, avec donc un paramètre cristallin isotrope dans les trois directions de l'espace. Toutefois, pour un film mince épitaxié, les contraintes épitaxiales dans le plan de croissance peuvent conduire à des distorsions de la maille cristalline, la rendant anisotrope. En utilisant la polarisation du rayonnement synchrotron, on peut alors mettre en évidence en EXAFS cette anisotropie éventuelle. La figure 2.26 présente une comparaison entre les oscillations EXAFS obtenues sur un même échantillon aux seuils K du nickel et du manganèse, en plaçant successivement la polarisation du champ électrique des photons incidents parallèle puis perpendiculaire au plan de l'échantillon.

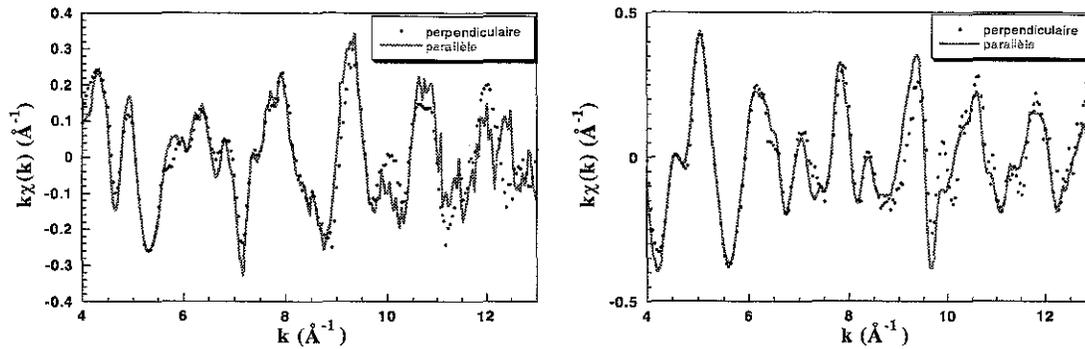


Figure 2.26 : Oscillations EXAFS aux seuils K du nickel (à gauche) et du manganèse (à droite), avec la polarisation parallèle ou perpendiculaire au plan du film de NiMnSb.

On peut observer sur cette figure des oscillations EXAFS tout à fait similaires avec les deux directions de polarisation. Les amplitudes des oscillations et les positions des maxima sont similaires, ce qui démontre que les distances entre voisins sont semblables dans et hors du plan de la couche. La structure du film est donc parfaitement isotrope et le dépôt de NiMnSb totalement relaxé. Ceci n'est pas vraiment surprenant compte tenu du faible désaccord paramétrique du système étudié et de la forte épaisseur du film. En effet, si pour des systèmes métalliques fortement désaccordés, le film épitaxié peut rester sensiblement contraints pour des épaisseurs déposées dépassant largement la valeur de l'épaisseur critique de relaxation, pour un système à faible désaccord paramétrique comme NiMnSb/V(001), les contraintes élastiques emmagasinées dans le film disparaissent rapidement après la relaxation.

b- Traitement en diffusion simple :

Après cette première information déduite de l'observation des spectres, nous avons analysé les oscillations EXAFS en effectuant le traitement classique (voir section II-2) des oscillations EXAFS. Pour cela, la fonction de distribution radiale, a été calculée par transformation de Fourier des oscillations EXAFS. On a isolé ensuite le premier pic de cette distribution radiale et déterminé par transformée de Fourier inverse la contribution aux oscillations EXAFS des voisins les plus proches de l'atome absorbeur. Cette composante des oscillations EXAFS est ensuite ajustée numériquement à l'aide de la formule (9). Ce traitement a pu être appliqué avec succès aux seuils K du manganèse et du nickel, mais pas au seuil L_I de l'antimoine, les seuils L_{II} et L_{III} situés à plus basse énergie étant à l'origine d'oscillations se superposant au signal provenant du L_I . Cette perturbation conduit à l'apparition de fréquences parasites dans les oscillations EXAFS, parasites que l'on retrouve aux faibles distances dans la fonction de distribution radiale rendant impossible l'isolement correct de la contribution des premiers voisins.

Pour une maille de NiMnSb parfaite, un atome de manganèse à 4 premiers voisins nickel à une distance de 2.56\AA , et 6 seconds voisins antimoine à une distance de 2.95\AA . Ces distances entre l'atome absorbeur et ses premiers et seconds voisins étant proches, on ne sépare pas dans la transformée de Fourier des oscillations EXAFS les deux types de voisins. Pour ajuster les oscillations EXAFS après filtrage, il est donc nécessaire de considérer deux sphères de coordinations distinctes correspondant à ces deux types de voisins. Les paramètres principaux d'ajustement sont alors les distances entre l'atome absorbeur et les différents types de voisins, le nombre de chaque type de voisins et leur facteur de Debye-Waller. Les amplitudes et les phases de diffusion du photoélectron par les différents types d'atomes sont calculées numériquement par le logiciel McKale. En pratique, on a procédé de la façon suivante. On a

d'abord ajusté les facteurs de Debye-Waller des différents voisins ainsi que le décalage en énergie sur la position du seuil, en gardant fixes les paramètres géométriques (nombre et distances des voisins). Ceci permet d'approcher une solution réaliste assurant ainsi une convergence rapide du fit par la suite. Dans un second temps, on libère les paramètres géométrique et on affine l'ajustement pas à pas. La figure 2.27 présente la comparaison entre l'ajustement optimum obtenu et l'expérience.

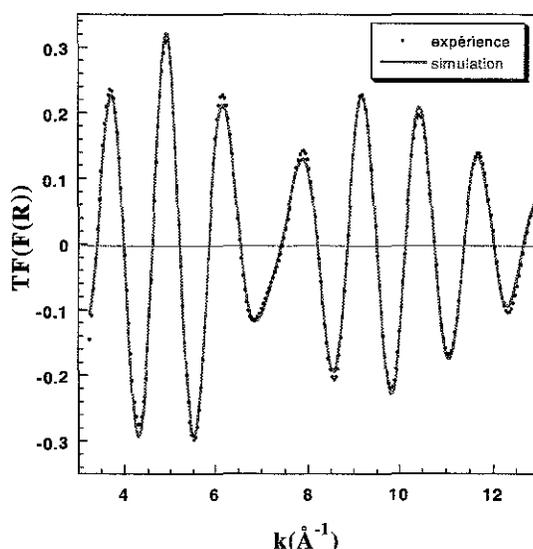


Figure 2.27 : Contribution de premiers et seconds voisins aux oscillations EXAFS au seuil K de Mn et ajustement numérique.

Les paramètres employés pour arriver à cet ajustement ont été rassemblés dans le tableau 2. Un excellent accord entre le spectre simulé et le spectre déduit de la mesure d'absorption X est observé. Les paramètres de l'ajustement utilisé sont en bon accord avec ceux correspondant à la maille de NiMnSb parfaite, démontrant l'existence d'un très bon ordre chimique à l'intérieur de la maille dès 550°C.

	N_{Ni}	$R_{Ni}(\text{Å})$	σ_{Ni}	N_{Sb}	$R_{Sb}(\text{Å})$	σ_{Sb}
Ajustement expérience	3.55 ± 0.45	2.59 ± 0.20	0.05	6.41 ± 0.44	2.97 ± 0.24	0.07
théorie	4	2.56		6	2.95	

Tableau 2 : Paramètres de l'ajustement des oscillations au seuil du manganèse réalisé figure 2.27 et valeur théoriques pour une maille de NiMnSb parfaite.

On a procédé de la même façon pour traiter les oscillations EXAFS au seuil du nickel. Cette fois, dans la maille parfaite de NiMnSb, un atome de nickel est entouré d'une sphère de coordination à 2.56Å comportant 4 atomes d'antimoine et 4 atomes de manganèse. Comme précédemment, on a ajusté la contribution de ces premiers voisins au signal EXAFS. La

comparaison entre la simulation et l'expérience est donnée figure 2.28, et les résultats de l'ajustement sont rapportés au tableau 3. On retrouve une fois encore un excellent accord entre expérience et théorie.

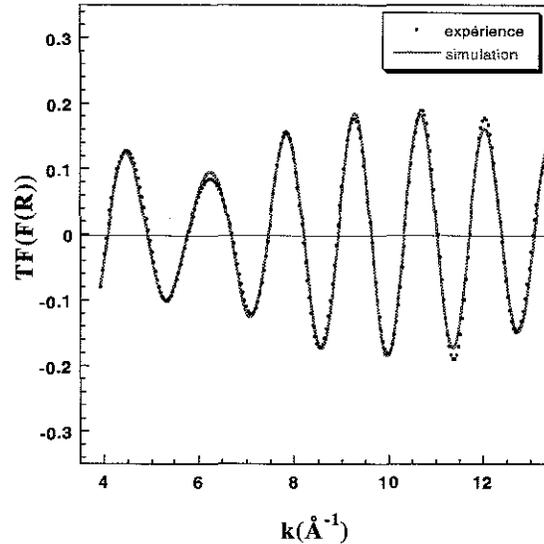


Figure 2.28 : Contribution de premiers et seconds voisins aux oscillations EXAFS au seuil K de Ni et ajustement numérique.

	N_{Mn}	$R_{Mn}(\text{Å})$	σ_{Mn}	N_{Sb}	$R_{Sb}(\text{Å})$	σ_{Sb}
Ajustement expérience	4.24 ± 0.46	2.55 ± 0.15	0.01	3.71 ± 0.41	2.56 ± 0.25	0.04
théorie	4	2.56		4	2.56	

Tableau 3 : Paramètres de l'ajustement des oscillations au seuil du nickel réalisé figure 2.28 et valeur théoriques pour une maille de NiMnSb parfaite.

Ces premiers dépouillements des spectres EXAFS semble donc indiquer un excellent ordre chimique dans la maille. En outre, on imagine fort bien que la technique est très sensible au désordre, particulièrement pour l'analyse au seuil K du manganèse, où l'atome diffuseur est entouré par 4 atomes de nickel et 6 d'antimoine. Ces deux atomes Ni et Sb, très éloignés dans la classification périodique, présentent des amplitudes et des phases de diffusion radicalement différentes. Par conséquent, les oscillations EXAFS mesurées au seuil du manganèse sont particulièrement sensibles à des éventuels permutations entre sites d'atomes de nickel et d'antimoine.

c- Traitement en diffusion multiple :

Si le traitement en diffusion simple donne déjà une idée assez précise de l'ordre à l'intérieur de la maille, il s'avère toutefois assez complexe à mettre en œuvre dans le cas de NiMnSb, du fait de la relative complexité de la maille et de la proximité des premiers et seconds voisins. Ceci conduit à l'utilisation d'un nombre relativement important de paramètres libres lors de l'ajustement. Dans ce type de cas de figure, l'utilisation d'une approche plus complète en diffusion multiple permet de comparer directement les oscillations EXAFS expérimentales à un spectre complet calculé en prenant en compte tous les chemins principaux de diffusion du photoélectron dans le matériau, et non plus seulement des chemins à un seul atome diffuseur.

Nous avons donc comparé les oscillations EXAFS aux seuils K du nickel et du manganèse, ainsi qu'au seuil L_1 de l'antimoine à celles obtenues à l'aide du code FEFF à partir de la structure cristalline parfaite de NiMnSb (groupe d'espace, paramètre de maille et positions atomiques). La figure 2.29 rassemble le comparatif entre expériences et simulations en diffusion multiple aux trois seuils d'absorption.

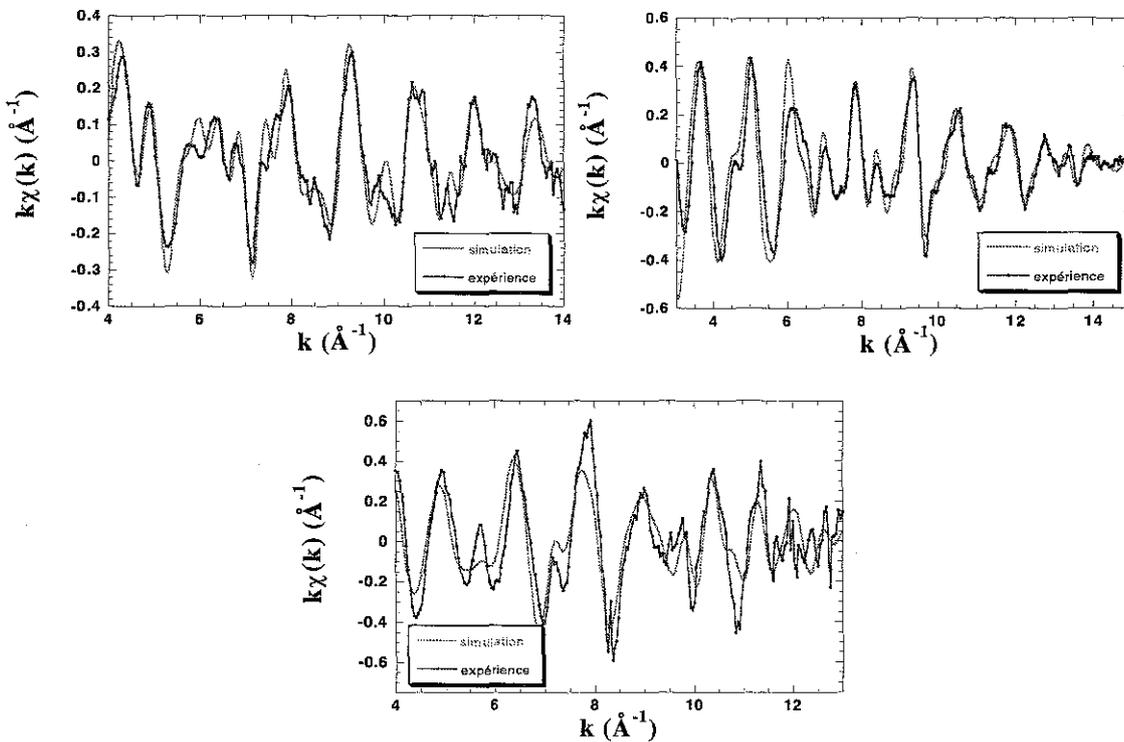


Figure 2.29 : Oscillations EXAFS mesurées et calculées en diffusion multiple aux seuils K du nickel (en haut à gauche) et du manganèse (en haut à droite) et au seuil L_1 de l'antimoine (en bas).

On peut constater pour les trois seuils un très bon accord entre les mesures et les simulations. Les spectres calculés l'ont été en jouant sur deux variables libres, la valeur du paramètre de maille et de la température de Debye du matériau. Les meilleurs accords avec l'expérience présentés figure 2.29 correspondent à un paramètre cristallin de 5.91\AA , soit le paramètre du matériau massif, et une température de Debye de 270K , à comparer à la valeur estimée entre 195 et 240K dans NiMnSb à l'état massif [34]. La simulation rend compte sur une gamme étendue en k des structures fines observées expérimentalement, avec des amplitudes

réalistes et de bonnes positions pour les principales oscillations. Compte tenu de la complexité de la structure, l'accord observé lors de la comparaison entre les mesures réalisés sur les échantillons et le signal EXAFS théorique calculé a priori à partir d'une maille cristalline parfaite de NiMnSb est tout à fait remarquable et nous permet de conclure à un très bon ordre chimique dans les films épitaxiés préparés à 550°C.

En conclusion, les films minces épitaxiés de NiMnSb préparés par MBE avec une température de recuit supérieure à 550°C présentent une structure de type C_{1b} parfaite à longue distance, avec à courte distance un excellent ordre chimique dans la maille.

III-3 Propriétés magnétiques :

Disposant de films minces épitaxiés de NiMnSb présentant les bonnes caractéristiques structurales, nous nous sommes penchés sur l'étude de leur propriétés magnétiques, celles-ci pouvant être des manifestations plus ou moins directes du caractère demi-métallique du matériau. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés macroscopiques de nos échantillons à l'aide de techniques de magnétométrie classiques. Puis nous avons pu, grâce à la sélectivité chimique du dichroïsme circulaire magnétique des rayons X, déterminer quels atomes dans la maille portaient l'aimantation.

III-3-1 Propriétés magnétiques macroscopiques :

a- Magnétométrie :

La figure 2.30 présente un cycle d'hystérésis obtenu par magnétométrie SQUID et les mesures de susceptibilité alternative correspondantes, mesurés à température ambiante sur un film épais de NiMnSb(001) épitaxié sur une couche tampon de vanadium. Pour cette mesure, le champ magnétique a été appliqué dans la direction (100). On observe sur cette figure un cycle quasi-rectangulaire, avec un champ coercitif faible de 15 Oe correspondants aux pics de susceptibilité. Cette valeur de champ coercitif à température ambiante est parfaitement reproductible d'un échantillon à l'autre. En utilisant une fine couche d'accrochage de vanadium plutôt qu'un buffer épais, cette valeur de champ coercitif augmente autour de 50 Oe. En outre, nous ne détectons pas d'anisotropie magnétocristalline marquée entre les deux directions principales de symétrie dans le plan de la couche.

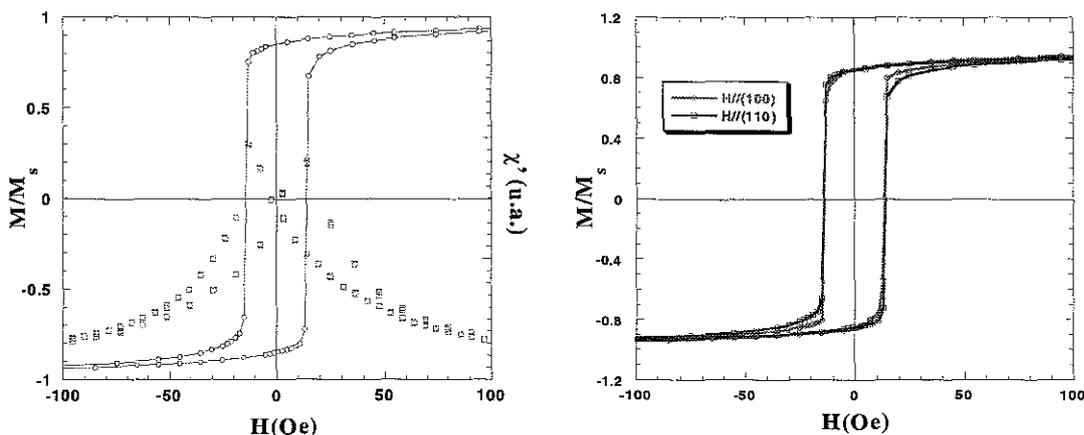


Figure 2.30 : Cycle d'hystérésis et susceptibilité alternative mesurés à 300K sur une couche épaisse de NiMnSb(001) épitaxiée sur couche tampon de vanadium (à gauche) et comparaison des cycles obtenus en plaçant le champ suivant les directions (100) et (110) (à droite).

L'aimantation à saturation calculée à partir des mesures de l'aimantation macroscopique, de l'épaisseur de la couche et de la surface de l'échantillon est égale à 3.9 ± 0.3 magnétons de Bohr par formule unité de NiMnSb, en bon accord avec les $4\mu_B$ prévus par les calculs de structure de bande. Ce nombre entier de magnétons de Bohr est une première caractéristique propre aux demi-métaux. Notons que pour toutes ces mesures à faibles champs et température ambiante, il n'est pas nécessaire de corriger le signal magnétique des contributions diamagnétiques et paramagnétiques provenant du substrat de MgO, celles-ci étant très largement inférieures au signal provenant de la couche de NiMnSb.

Les cycles d'hystérésis mesurés sur les couches minces de NiMnSb évoluent peu avec la température comme le montre la figure 2.31. Ainsi, la valeur du champ coercitif ne varie que faiblement en diminuant la température, atteignant 50 Oe à 5K. Ceci confirme la bonne qualité cristalline des échantillons et la faible quantité de défauts cristallins dans la couche susceptibles de bloquer l'aimantation à basse température.

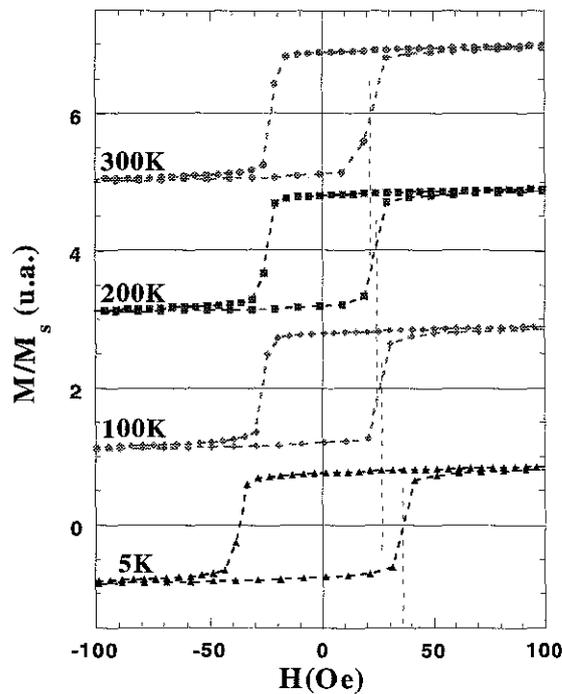


Figure 2.31 : Evolution d'un cycle d'hystérésis mesuré sur une couche simple de NiMnSb(001) en fonction de la température.

b- Excitations magnétiques :

Le caractère demi-métallique de NiMnSb peut être mis en évidence de façon indirecte grâce à l'étude en fonction de la température des excitations magnétiques existant dans le matériau. En effet, la présence d'un gap au niveau de Fermi pour une des deux directions de spin conduit à des excitations magnétiques particulières, véritables signatures de l'état demi-métallique. Il est possible de caractériser les excitations magnétiques présentes dans un matériau à partir de mesures de diffusion inélastique de neutrons [75-76], ou plus simplement au laboratoire en étudiant les variations en température de grandeurs physiques macroscopiques dépendant étroitement de ces excitations magnétiques, comme l'aimantation à saturation ou la résistivité.

A basse température NiMnSb est un demi métal ferromagnétique de type Heisenberg, les moments magnétiques étant fortement localisés sur les atomes de manganèse. Le caractère demi-métallique de NiMnSb est dû à la présence d'un gap en énergie dans la sous-bande des spins minoritaires, traversé par le niveau de Fermi à basse température. En augmentant la température, l'aimantation diminue provoquant la diminution du décalage d'échange Δ (de l'ordre de 2eV à basse température) entre les bandes de spin up et down (figure 2.32). Cette diminution du décalage d'échange peut alors entraîner, au delà d'une certaine température T^* inférieure à la température de Curie, la fermeture du gap demi-métallique δ défini comme l'écart en énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction des spins down. Dès que δ devient nul, il existe au niveau de Fermi des états accessibles pour les deux directions de spin, et le matériau n'est plus totalement polarisé en spin. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons semblent montrer également à cette température T^* une transition vers un état ferromagnétique itinérant classique [75-77].

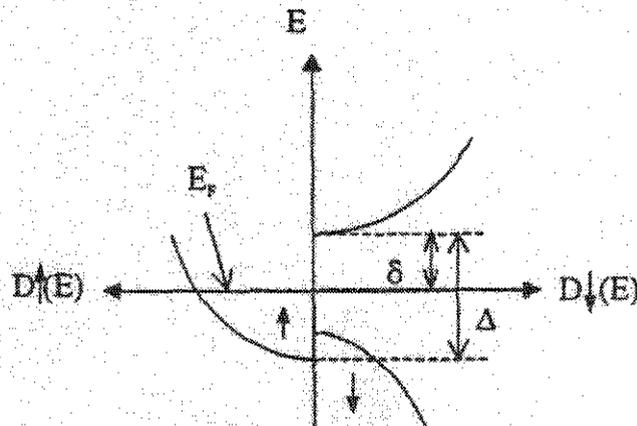


Figure 2.32 : Structure de bande de NiMnSb, décalage d'échange Δ et gap demi-métallique δ . (d'après [77])

Revenons maintenant rapidement sur les différents types d'excitations magnétiques observées dans le cas de NiMnSb en fonction de la température. A basse température, dans l'état demi-métallique, les excitations magnétiques avec renversement de spin (excitations de type Stoner) doivent avoir une énergie minimale δ , valeur minimale de l'énergie pour retourner un spin. Compte tenu de la valeur de δ , ces excitations avec retournement de spin ne peuvent donc exister à basse température, et ne peuvent apparaître que lorsque l'énergie thermique kT devient du même ordre de grandeur que $\delta(T)$, au voisinage de T^* . La disparition de δ se caractérise donc par l'apparition de ces excitations magnétiques de type Stoner, inexistantes dans la phase demi-métallique.

Expérimentalement, l'apparition des excitations avec retournement de spin se manifeste par des anomalies au voisinage de T^* dans les mesures d'aimantation et de résistivité en fonction de la température [77]. Tout d'abord, la mesure de l'aimantation en fonction de la température présente deux régimes distincts. A haute température, NiMnSb se comporte comme un matériau ferromagnétique itinérant pour lequel la diminution de l'aimantation avec la température suit une loi de type $M^2 = M_s^2 (1 - \alpha(T/T_c)^2)$. Ainsi on attend à haute température une variation linéaire du carré de l'aimantation avec le carré de la température. C'est effectivement ce que nous pouvons observer expérimentalement à haute température sur la figure 2.33-a, où l'on a mesuré les variations de l'aimantation avec la température, sous un champ magnétique appliqué de 1000 Oe assurant la saturation de l'aimantation. Pour ce type de mesures, il est cette fois important de

corriger l'aimantation des contributions paramagnétiques et diamagnétiques provenant du substrat de MgO, celles-ci devenant non négligeable à basse température. On note clairement le changement de régime au voisinage de $T^*=100\text{K}$, en excellent accord avec les observations faites sur des échantillons de NiMnSb massif [76] ou sur des films monocristallins préparés par pulvérisation cathodique [56]. Au dessous de 100K, on constate un écart sensible à la loi en T^2 , avec une augmentation de l'aimantation par rapport à cette loi. Ceci s'explique par l'apparition du caractère demi-métallique en dessous de cette température, qui conduit comme nous l'avons évoqué à la disparition des excitations avec retournement de spin. Dans ces conditions, seules les ondes de spin excitées thermiquement contribuent à la diminution de l'aimantation suivant une loi de la forme $M=M_s(1-\beta T^{3/2})$.

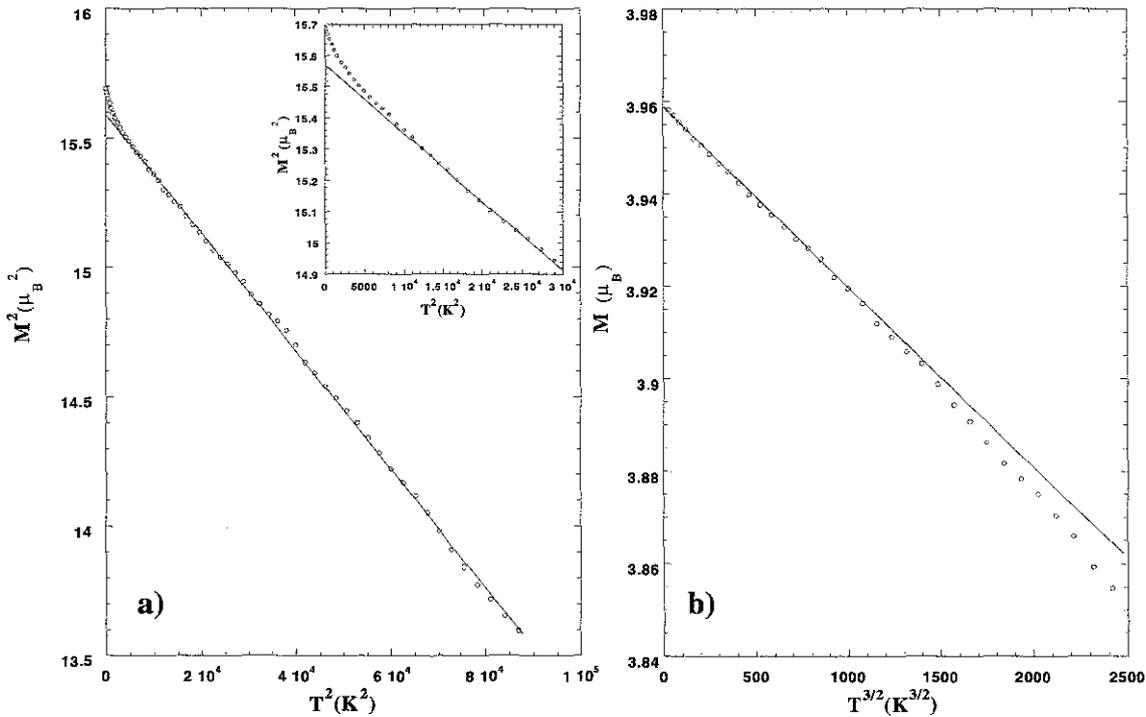


Figure 2.33 : Evolution de l'aimantation d'un film de NiMnSb en fonction de la température : a) à haute température (à gauche), b) à basse température (à droite).

On observe effectivement sur nos mesures d'aimantation une variation linéaire de l'aimantation avec $T^{3/2}$ en dessous de $T^*=100\text{K}$ (figure 2.33-b). Ce type de comportement de l'aimantation a pu être également observé à basse température pour un autre demi-métal, CrO_2 [78]. Ainsi, les mesures des variations d'aimantation avec la température révèlent la présence d'une transition au voisinage de 100K attribuée à la fermeture du gap demi métallique δ . Cette anomalie est la première manifestation indirecte du caractère demi-métallique de NiMnSb à basse température.

De la même façon, les mesures de résistivité comportent une trace de la disparition du gap demi-métallique. La figure 2.34 présente l'évolution en température de la résistivité d'une couche de NiMnSb déposée sur quelques angströms de vanadium, afin d'éliminer la contribution parasite de la couche tampon lors de la mesure. On peut observer un changement de comportement de la résistivité une fois encore au voisinage de la température de 100K. Au dessus de cette valeur remarquable, la résistivité suit une loi en $T^{1.55}$, mais s'en écarte en dessous de 100K pour suivre une loi en T^2 , avec des valeurs inférieures à celles données par l'ajustement

à haute température. Ce changement de régime à basse température avec diminution de la résistivité peut s'interpréter comme la signature de la disparition d'un mécanisme de diffusion des électrons de conduction [75-77]. Ce phénomène est alors explicable si le film de NiMnSb devient demi-métallique à basse température, puisque dans ce cas, en dessous de T^* , il y ne peut plus y avoir de processus de diffusion des électrons avec retournement de spin, faute d'états finals accessibles. Dans ces conditions, en dessous de 100K, la contribution principale à la résistivité provient des ondes de spin excitées thermiquement, la contribution de phonons étant négligeable à basse température. Cette contribution doit alors donner une résistivité variant en T^2 , ce que nous observons expérimentalement. A haute température, en revanche, la résistivité est due à la fois aux ondes de spin ($\sim T$), aux phonons ($\sim T$) et aux fluctuations de spin ($\sim T^{5/3}$). On attend alors une variation de la résistivité avec la température avec une valeur d'exposant intermédiaire [77]. Pour nos films, on observe effectivement une variation de la résistivité avec un exposant égal à 1.55, compatible avec les observations réalisées sur des polycristaux à l'état massif, des films minces polycristallins ou sur films monocristallins [56,75,79,80].

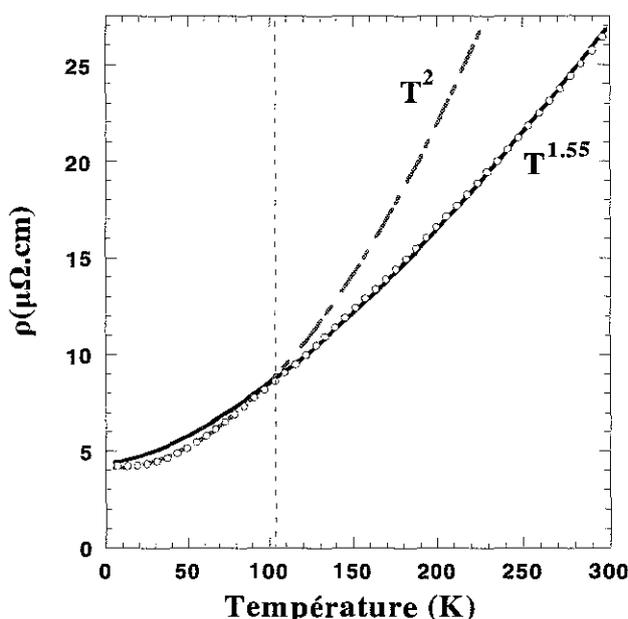


Figure 2.34 : Evolution de la résistivité d'un film mince épitaxié de NiMnSb en fonction de la température.

En conclusion, les films minces épitaxiés de NiMnSb(001) présentent des propriétés magnétiques macroscopiques compatibles avec les calculs théoriques de structure électronique. Les études en température de l'aimantation et de la résistivité électrique indiquent la présence d'une anomalie autour de 100K associée à la disparition du gap demi-métallique à cette température. Notons que tous les résultats exposés ici sont en remarquable accord avec ceux reportés dans la littérature, montrant une grande cohérence entre les matériaux préparés par différentes techniques dans différentes équipes.

III-3-2 Propriétés magnétiques microscopiques :

Passées ces observations macroscopiques, nous nous sommes penchés sur les propriétés magnétiques de chaque élément de la maille de NiMnSb, en tirant parti de la sélectivité chimique du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Les expériences ont été réalisées

sur la ligne SU23 de l'anneau Super-ACO au LURE à Orsay, avec l'aide de G. Krill, E. Foy puis C. Téodorescu. Nous avons utilisé pour les mesures magnétique le montage d'analyse 1 Tesla, permettant d'appliquer des champs amplement suffisant pour notre étude. Ce montage est en outre équipé d'un cryostat permettant de faire varier la température de l'échantillon entre 10 et 300K. Nous avons étudié différents types d'échantillons.

a- Couches nues de NiMnSb :

Tout d'abord, nous avons préparé des couches épaisses de NiMnSb(001) dans le bâti MBE couplé à la ligne SU23. Cette enceinte ultra-vide offre des possibilités de croissance et d'analyse des surfaces comparables à celles disponibles au laboratoire. Les films sont épitaxiés sur des couches tampon de vanadium sur MgO(001) préparées à Nancy, rentrées sous vide à Orsay et nettoyées par des cycles de bombardement ionique et recuits. Il s'est avéré particulièrement difficile de recréer en un temps limité des conditions de croissance de NiMnSb identiques à celles du laboratoire. Toutefois, nous sommes finalement parvenu à préparer un échantillon de NiMnSb de qualité comparable à ceux préparés à Nancy. Nous avons dans une première étape cherché à mesurer les signaux dichroïques aux seuils L_{23} du manganèse et du nickel afin simplement de déterminer qualitativement comment est répartie l'aimantation entre ces deux espèces chimiques dans la maille. Dans la mesure où nous ne nous livrons à aucun traitements quantitatifs, les signaux dichroïques présentés sont des signaux bruts, sauf indication contraire, simplement normalisés à la valeur du saut au seuil L_{III} . Ils ne sont donc pas corrigés du taux de polarisation de la ligne (mesuré à 52% sur une couche de fer étalon).

La figure 2.35 présente les spectres d'absorption obtenus à basse température aux seuils L_{23} du nickel et du manganèse, successivement avec le champ magnétique parallèle puis antiparallèle au vecteur d'onde des photons X incidents. On a également tracé le signal dichroïque correspondant, obtenu en calculant la différence des deux spectres. Dans toutes les expériences, nous avons pris soin d'appliquer un champ magnétique très supérieur au champ coercitif de la couche de NiMnSb, garantissant ainsi la saturation de l'échantillon.

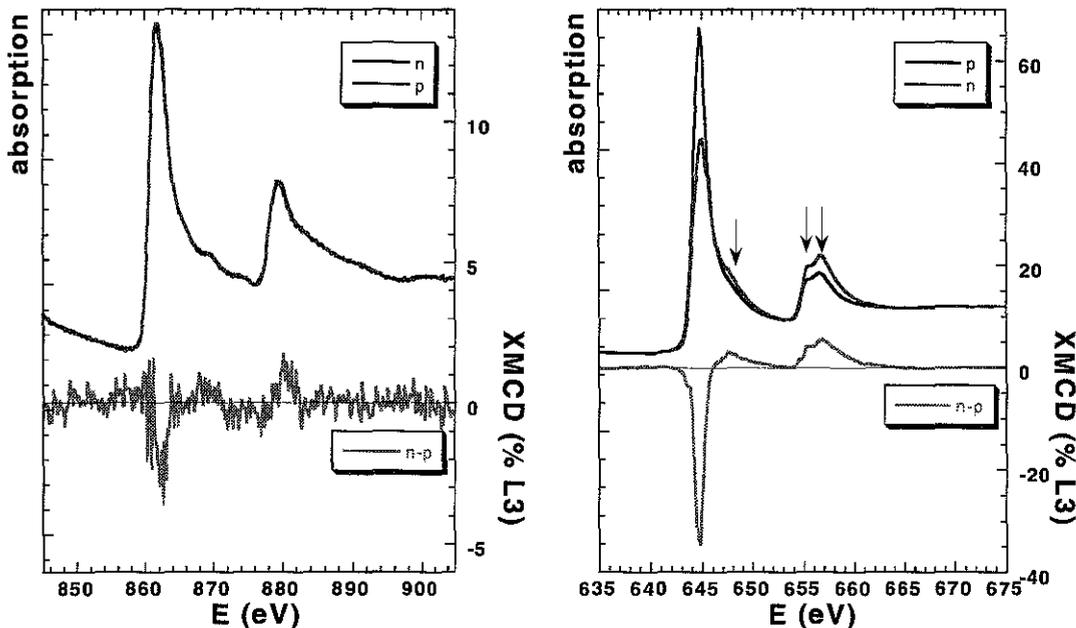


Figure 2.35 : Spectres d'absorption et signaux dichroïques mesurés sur une couche nue de NiMnSb aux seuils L_{23} du nickel (à gauche) et du manganèse (à droite), à $T=20K$ et $H=\pm 1T$.

L'expérience révèle d'abord des signaux dichroïques d'amplitudes extrêmement différentes pour les deux éléments. En effet, si le manganèse présente un dichroïsme spectaculaire (35% avec une polarisation du faisceau de 52%, soit 70% pour une polarisation totale), les atomes de nickel présentent eux un signal très faible (2%), à la limite de sensibilité de l'appareillage. Ceci démontre que la quasi totalité de l'aimantation est portée par les atomes de Mn dans la maille, les atomes de nickel ne portant qu'un moment très limité, voire nul. D'autre part, les deux signaux dichroïques étant de même signe, les moments sur les atomes de nickel sont couplés ferromagnétiquement avec ceux portés par les atomes de manganèse. Ces observations sont en excellent accord avec les différents calculs de structure de bandes [16,25,81], qui prédisent un moment voisin de $3.76\mu_B$ sur le manganèse contre seulement $0.25\mu_B$ pour le nickel et $-0.07\mu_B$ sur l'antimoine. Des expériences de diffraction de neutrons polarisés [24] réalisées sur des échantillons massifs ont confirmé ces résultats. Notons enfin que nos résultats sur couches minces sont compatibles avec les mesures faites par Kimura *et al.* [82] sur des échantillons massifs de NiMnSb, pour lesquelles des spectres d'absorption de formes identiques à ceux mesurés sur nos échantillons sont observés. Toutefois, si Kimura observe comme nous un signal très faible sur le nickel, notons un désaccord sur l'amplitude du signal dichroïque mesuré au seuil du manganèse, Kimura mesurant un signal de 50% avec une polarisation totale des photons incidents, contre 35% sur nos échantillons avec 52% de polarisation (correspondant à 70% pour une polarisation complète). Cette perte d'aimantation dans les échantillons massifs pourrait s'expliquer par la présence d'autres phases (aucune information structurale n'est donnée), ou par la contribution au signal de la partie non clivée de l'échantillon.

Si sur la figure 2.35 on observe en détail les spectres d'absorption au seuil L_{23} du manganèse, on peut constater que la forme du seuil n'est pas semblable à celle d'un seuil de manganèse métallique [83], mais présente des seuils L_2 et L_3 fortement structurés, caractéristiques d'états finals d'électrons localisés. Ces multiplets ont déjà pu être observés sur NiMnSb à l'état massif [82]. Ceci n'est pas le fait d'une oxydation du manganèse, les échantillons étant préparés sous ultra-vide et aussitôt mesurés. En outre, le seuil d'absorption du manganèse dans un échantillon de NiMnSb oxydé a une forme radicalement différente, comme le montre la figure 2.36. Les multiplets observés au seuil du manganèse peuvent être interprétés comme la manifestation de la forte hybridation entre les orbitales 3d du manganèse et 5p de l'antimoine dans la maille de NiMnSb. Cette hybridation conduit à une forte localisation des états finals accessibles, donnant lieu à des spectres d'absorption à caractère atomique et des seuils structurés en multiplets.

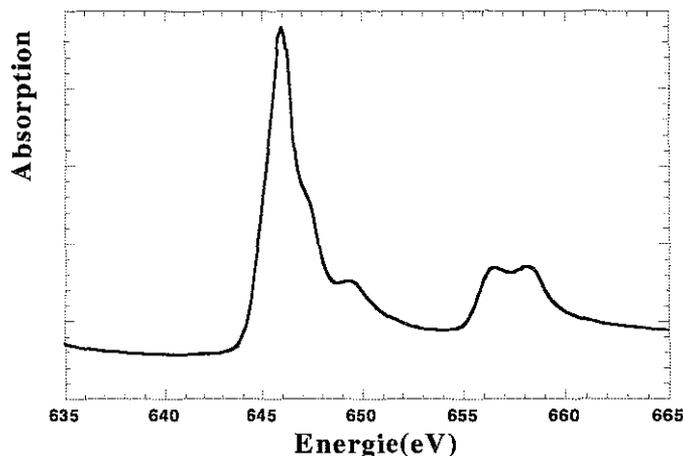


Figure 2.36 : Seuil L_{23} de manganèse mesuré sur un échantillon de NiMnSb oxydé.

Le très fort signal dichroïque mesuré sur nos échantillons est un signe indiscutable de la présence d'un fort moment magnétique sur les atomes de manganèse. Toutefois, la détermination à partir des spectres de dichroïsme de la valeur du moment magnétique du manganèse est assez problématique. Une approche théorique réaliste a été proposée par Wu et Freeman [84-86] pour déterminer le moment magnétique du manganèse métallique à partir des mesures XMCD. Pour ce faire, le signal dichroïque est simulé en prenant en compte une bande 3d métallique d'états finaux. Cette approche conduit à un signal dichroïque de 30% pour un moment de $3.26\mu_B$ par atome de manganèse. Dans notre cas, l'application de ce modèle de manganèse métallique à nos mesures donnerait un moment magnétique supérieur à $7\mu_B$ par atome de Mn pour 70% de signal dichroïque. Ce résultat absurde confirme bien que le manganèse dans la maille de NiMnSb n'est pas métallique. Dans ces conditions, et compte tenu du caractère localisé des états finaux observé sur les spectres d'absorption, il semble préférable de se tourner vers une approche atomique du mécanisme d'absorption et donc utiliser les règles de somme. Si ces règles de sommes ne sont en général pas valable dans le cas du manganèse en raison d'un couplage spin-orbite trop faible, Galanakis *et al.* [81] ont récemment montré que l'application des règles de somme au signal dichroïque calculé du manganèse dans NiMnSb conduisait à une valeur du moment en bon accord avec celle calculée directement à partir de la structure de bandes du composé. Pour vérifier si l'on retrouve un tel bon accord sur des spectres expérimentaux, nous avons donc cherché à appliquer les règles de somme aux mesures de dichroïsme au seuil du manganèse de la figure 2.35. Le calcul conduit à un moment orbital moyen de $0.2\mu_B$ et un moment de spin moyen de $2.7\mu_B$ par atome de manganèse. On est donc assez loin des $3.9\mu_B$ de moment total par atome mesurés macroscopiquement sur nos échantillons. Ceci semble confirmer qu'utiliser les règles de somme pour déterminer la valeur du moment porté par le manganèse donne une mesure erronée. En effet, en raison du faible couplage spin-orbite, il y a un mélange de transitions électroniques entre les seuils L_3 et L_2 , rendant les règles de somme caduques, ou en tous cas, conduisant à une valeur du moment sous-estimée [83]. Nous nous trouvons donc ici dans un cas critique où le manganèse étudié n'est clairement pas métallique, et où les règles de somme sont également non valables, rendant impossible une détermination fiable de l'aimantation à partir du signal dichroïque.

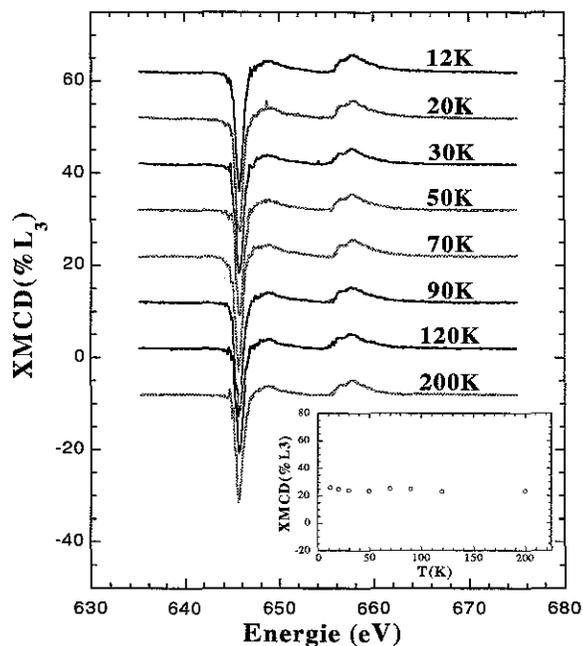


Figure 2.37 : Evolution en température du signal dichroïque au seuil L_{23} du manganèse.

Dans un second temps, nous avons étudié l'évolution en température du signal dichroïque au seuil L_{23} du manganèse. L'idée est ici de rechercher une anomalie dans l'évolution de l'amplitude du signal dichroïque au voisinage de 100K, associée à l'apparition du caractère demi-métallique. En effet, la disparition d'états vides accessibles au niveau de Fermi pour les électrons de spin down entraîne la suppression de transitions électroniques possibles à plus haute température dans le processus d'absorption. On peut donc espérer un changement progressif (amplitude et/ou forme) dans le dichroïsme entre NiMnSb à l'état demi-métallique et à l'état normal. La figure 2.37 présente l'évolution du signal dichroïque au seuil du manganèse entre 200K et 10K. Sur cette figure, on n'observe pas de variation significative du dichroïsme dans la gamme de température explorée. Notons toutefois la difficulté technique importante que présente l'expérience du fait de la relative instabilité de la ligne de lumière sur la durée de l'acquisition (intensité, polarisation). Cette instabilité est à l'origine des fluctuations observées sur l'amplitude du signal au seuil L_{III} , et pourrait masquer une éventuelle évolution en température. Dans ces conditions, cette expérience n'a pas permis de confirmer la température d'apparition du caractère demi-métallique.

b- Couches de NiMnSb recouvertes de vanadium :

Nous avons également mesuré des couches de NiMnSb réalisées au laboratoire. Ces couches étant amenées à « voir » l'air au cours des transferts d'une chambre à l'autre, doivent donc être protégées. Pour ce faire, nous avons cherché à encapsuler ces films de NiMnSb par une couche mince d'un autre matériau, faisant office de barrière à l'oxydation. Le candidat idéal à une telle fonction doit former un film continu sur NiMnSb, ne pas interdiffuser et présenter de bonnes qualités de résistance à l'oxydation. Notre choix s'est porté sur le vanadium en raison de sa croissance de bonne qualité sur NiMnSb et des propriétés de protection contre l'oxydation avérées d'un film d'une trentaine d'angströms de vanadium sur un film métallique. Notons que nous avons testé une encapsulation par un film d'antimoine épais, présentant l'avantage de pouvoir être désorbé sous vide par la suite, restaurant ainsi une surface nue de NiMnSb. Néanmoins, cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants jusqu'à présent.

Après avoir préparé une couche épaisse de NiMnSb, on dépose à 300°C la couche protectrice de 30Å de vanadium. La croissance du vanadium sur NiMnSb à cette température est tout à fait remarquable. On observe en effet une croissance couche par couche superbe, comme le prouvent les belles oscillations d'intensité RHEED mesurées pendant le dépôt (figure 2.38). On a ainsi la garantie d'avoir une couche protectrice de vanadium continue et régulière, garantissant une protection efficace contre l'oxydation.

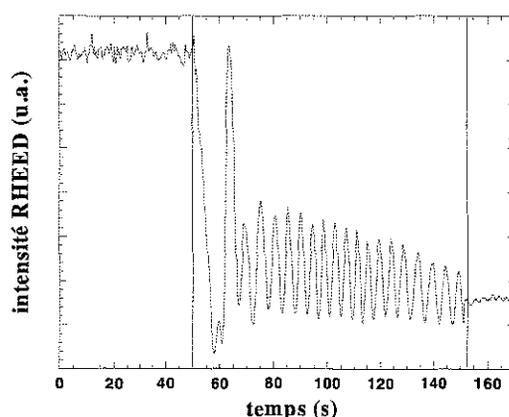


Figure 2.38 : Evolution de l'intensité RHEED pendant la croissance épitaxiale de 30Å (soit 20 plans atomiques) de vanadium sur un film épais de NiMnSb à 300°C.

La croissance bidimensionnelle très belle (elle reste en effet 2D jusque 40 plans atomiques!) du vanadium sur NiMnSb à une température de substrat modérée est tout à fait surprenante. L'analyse par spectroscopie Auger de la surface de l'échantillon après croissance du vanadium donne un élément d'explication permettant de comprendre ce phénomène. La figure 2.39 présente les spectres en mode comptage et dérivée obtenus. Si l'on ne mesure qu'un faible signal provenant du manganèse et du nickel, confirmant la continuité du film, on distingue nettement hormis les pics du vanadium, les pics Auger de l'antimoine à 454 et 462eV démontrant la présence conjointe à la surface des deux espèces chimiques. Ainsi, la croissance du vanadium sur une couche épaisse de NiMnSb s'accompagne d'une ségrégation assez prononcée d'antimoine. Cet antimoine flottant sur le dépôt de vanadium pendant la croissance agit alors comme un surfactant et explique la croissance couche par couche superbe du vanadium sur NiMnSb observée.

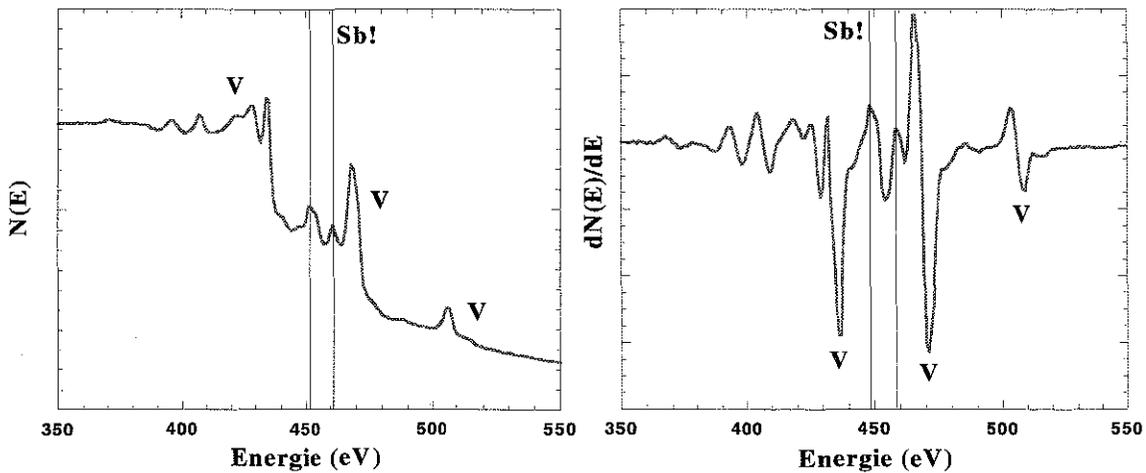


Figure 2.39 : Spectres Auger en mode comptage (à gauche) et dérivée (à droite) obtenus après croissance de 30Å de vanadium sur NiMnSb à 300°C.

Ainsi protégés, les films de NiMnSb sont transportés sous vide primaire à Orsay, puis réintroduits sous ultra-vide. On ne pratique aucun traitement particulier sur ces échantillons qui peuvent être mesurés en dichroïsme directement, la perte de signal liée à l'absorption de la couche de vanadium étant minimale. Cette méthode permet donc un gain de temps de mesure au synchrotron tout à fait appréciable.

Nous avons donc procédé sur ces échantillons couverts de vanadium à la mesure à température ambiante des spectres d'absorption X au seuil L_{23} du manganèse pour les deux directions de polarisation, et calculé le signal dichroïque correspondant (cf figure 2.40). On peut observer sur ces échantillons de grands changements à la fois sur la forme des seuils et l'amplitude du signal dichroïque mesuré par rapport aux expériences menées sur les couches non recouvertes de NiMnSb. En effet, on peut constater tout d'abord la disparition complète des multiplets aux seuils L_3 et L_2 . On obtient donc cette fois des seuils d'absorption purement métalliques et non structurés. Cette changement de forme des seuils s'accompagne d'une diminution spectaculaire du dichroïsme, l'amplitude du signal au seuil L_3 étant divisée par un facteur 3. Cette perte conséquente de dichroïsme traduit une diminution importante du moment magnétique porté par le manganèse à l'interface V/NiMnSb.

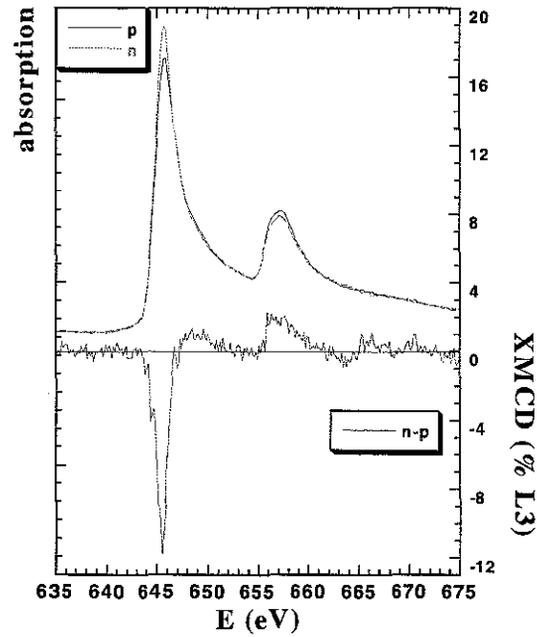


Figure 2.40 : Seuils L_{23} d'absorption du manganèse et signal dichroïque mesurés sur un échantillon épais de NiMnSb recouvert de 30Å de vanadium, à $T=300K$ et $H=\pm 0.5T$.

Comment expliquer cette évolution inattendue des propriétés magnétiques de NiMnSb lorsqu'on le couvre de vanadium? L'antimoine observé en spectroscopie Auger peut provenir soit d'une ségrégation à partir de l'excès de Sb accumulé à la surface de NiMnSb, soit de l'appauvrissement de la surface de la couche de NiMnSb elle-même, conduisant à une sous-stoechiométrie du film en Sb à l'interface V/NiMnSb. Au vu des changements radicaux des propriétés magnétiques de la surface de NiMnSb après dépôt du vanadium, nous pouvons sans conteste affirmer que l'antimoine flottant sur le vanadium provient bel et bien de la couche de NiMnSb elle-même. Dans ces conditions, on a appauvri l'interface du film de NiMnSb en antimoine. Ce manque d'antimoine conduit à une concentration importante en atomes de manganèse non-hybridés avec l'antimoine à l'interface, expliquant la disparition de la structure en multiplets et les seuils métalliques observés. Dès lors, la baisse du moment magnétique à l'interface s'explique également parfaitement, le manganèse non hybridé étant antiferromagnétique et ne contribuant plus au signal magnétique. On peut donc même estimer grossièrement à 60% la proportion d'atomes de manganèse non hybridés, le signal dichroïque étant divisé par 3 par rapport à la surface stoechiométrique de NiMnSb.

Cette observation expérimentale est particulièrement intéressante pour plusieurs raisons. D'abord cela démontre la grande sensibilité des propriétés magnétiques de surface et d'interface, et *a fortiori* du caractère demi-métallique, de NiMnSb à tout changement de stoechiométrie. En outre, la réalisation de dispositifs magnétorésistifs passant nécessairement par la réalisation d'hétérostructures à base de NiMnSb, le problème des propriétés magnétiques d'interfaces risque de s'avérer épineux du fait de la possibilité de ségrégation d'un des trois constituants de l'alliage (surtout l'antimoine) lors de la croissance de ces hétérostructures. Ainsi, après ces observations, on peut exclure l'utilisation du vanadium comme espaceur non-magnétique pour la réalisation de vannes de spins de type NiMnSb/V/NiMnSb, même si ce système semblait idéal sur le plan de la structure. Dans l'avenir, il sera capital de vérifier soigneusement les propriétés magnétiques à l'interface entre NiMnSb et chacun des matériaux constitutifs de l'hétérostructure, vanne de spin comme jonction tunnel.

III-4 Conclusions :

Nous avons développé un protocole expérimental permettant la réalisation par MBE de films minces épitaxiés de NiMnSb(001) sur substrat de MgO, par coévaporation des trois éléments constitutifs. La croissance a été étudiée puis optimisée pour obtenir des films monocristallins ordonnés, avec un bon état de surface, tant sur le plan morphologique que chimique. Les films ainsi préparés présentent un très bon ordre structural en volume, à longue et à courte distance, avec l'ordre chimique C_{1b} attendu entre les différents éléments à l'intérieur de la maille. Les propriétés magnétiques des couches simples de NiMnSb montrent un comportement compatible avec une polarisation en spin totale des électrons de conduction en dessous de 100K. L'étude de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X nous a permis de vérifier que l'aimantation était quasi totalement portée par les atomes de manganèse et a montré la grande sensibilité des propriétés magnétiques de NiMnSb (et donc du caractère demi-métallique) à l'interface avec un autre matériau.

Arrivés à ce stade, l'étape suivante consiste à intégrer une ou plusieurs électrodes de NiMnSb dans des hétérostructures de type NiMnSb/isolant/ferromagnétique dans l'optique de réaliser des jonctions tunnel magnétiques entièrement épitaxiées à base de demi-métal. Ces hétérostructures sont en effet susceptibles de présenter un grand intérêt dans les différentes applications technologiques mentionnées dans l'introduction. Toute une nouvelle problématique apparaît alors concernant le choix de la barrière isolante, et sa croissance sur NiMnSb qui doit répondre à un cahier des charges strict. La barrière doit en effet être continue, homogène électriquement à une échelle microscopique, et donc faiblement rugueuse. En outre, elle ne doit pas affecter les propriétés magnétiques de l'alliage à l'interface, et permettre une reprise d'épitaxie d'un matériau ferromagnétique, ou mieux, de NiMnSb lui-même. La résolution de ces différentes difficultés fait l'objet de la quatrième partie.

IV Réalisation d'hétérostructures NiMnSb/isolant/NiMnSb :

IV-1 Choix de la barrière :

Disposant d'une électrode de NiMnSb, la première étape pour la réalisation de tricouches de type NiMnSb/isolant/NiMnSb consiste à choisir le matériau qui constituera la barrière isolante. Notre objectif étant de réaliser un système modèle entièrement épitaxié, la tâche s'avère assez délicate. Le matériau idéal devra en effet pouvoir former une couche continue, homogène et de faible épaisseur (typiquement 2 nanomètres) sur l'alliage demi-Heusler. En outre, il doit permettre une reprise de croissance d'un matériau ferromagnétique pour former la seconde électrode, ou mieux l'épitaxie de NiMnSb. La recherche de ce candidat idéal à la réalisation de la barrière s'est avérée assez longue et difficile.

Notre première idée était d'utiliser une barrière semi-conductrice de GaSb(001), comme nous l'avait suggéré J.P. Nozières. En effet, ce matériau semblait *a priori* indiqué en raison du très bon accord structural avec NiMnSb. GaSb cristallise en effet dans le même groupe d'espace, et avec un paramètre cristallin voisin (6.09Å) de celui de NiMnSb. Malgré une étude complète de l'influence des différents paramètres expérimentaux, la croissance de GaSb sur NiMnSb s'est avérée un échec. Les tous premiers stades de croissance sont systématiquement tridimensionnels, puis se dégradent vers une croissance polycristalline d'un film non continu, les diagrammes RHEED laissant encore voir la surface de NiMnSb, même pour des épaisseurs

importantes. De plus, nous avons clairement observé une interdiffusion de Ga dans NiMnSb, résultat qui nous a fait définitivement abandonner cette voie.

Nous avons donc dû nous tourner vers des solutions plus classiques, c'est à dire l'utilisation d'oxydes. Nous avons d'abord étudié la faisabilité d'une barrière en oxyde de vanadium. Pour cela, on procède au dépôt d'un film mince de vanadium métallique sur l'électrode de NiMnSb et on cherche ensuite à l'oxyder. Différentes méthodes d'oxydation ont été testées. Nous avons étudié l'oxydation *in situ* du film par introduction d'oxygène moléculaire à chaud. Rapidement, nous avons pu observer que cette méthode ne conduisait qu'à une oxydation superficielle de la couche de vanadium, le premier plan atomique oxydé passivant le film contre l'oxydation en volume. Nous avons ensuite essayé une solution plus radicale consistant à remettre à l'air l'échantillon pour oxyder naturellement la barrière. Cette solution permet une oxydation en volume du vanadium, mais conduit à la formation d'un polycristal. Toutefois, nous avons pu vérifier qu'un tricouche NiMnSb/V_{ox}/Co préparée par oxydation du vanadium à l'air et dépôt d'une électrode de cobalt polycristalline était magnétiquement découplée. Nous avons néanmoins rapidement abandonné cette voie, en raison d'une part de l'absence de contrôle de l'oxydation de la barrière et de la difficulté à caractériser les nombreux oxydes de vanadium existant, et d'autre part de la découverte du changement des propriétés magnétiques du NiMnSb à l'interface avec le vanadium (cf III-3).

Après ces deux tentatives infructueuses, notre attention s'est portée sur un troisième candidat potentiellement intéressant, l'oxyde de magnésium MgO. MgO présente en effet toutes les qualités requises : un faible désaccord paramétrique avec NiMnSb, ainsi que de bonnes propriétés de mouillage sur les métaux pouvant conduire à des croissances bidimensionnelles, comme c'est par exemple le cas sur le fer [87]. En outre une barrière épitaxiée de MgO offrirait la possibilité de croissance de secondes électrodes magnétiques variées.

Nous avons pour commencer cherché à oxyder après croissance sur NiMnSb un film fin de magnésium. On peut assez facilement contrôler dans ce cas le degré d'oxydation du magnésium en suivant en spectroscopie Auger les pics du magnésium. Ceux ci changent en effet radicalement de forme en cours d'oxydation (figure 2.41) passant de Mg métallique à Mg⁺. En fin d'oxydation les pics Auger du magnésium sont semblables à ceux mesurés sur substrat de MgO, témoignant de l'oxydation complète de la barrière.

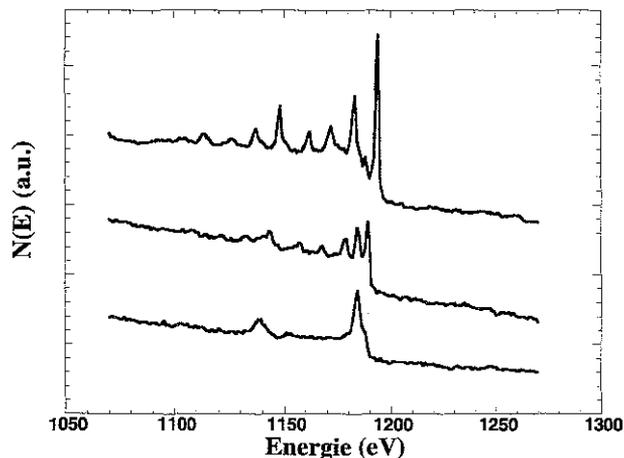


Figure 2.41 : Oxydation (à $T_{sub}=200^{\circ}C$ et $P_{O_2}=10^{-7}$ Torr) d'un film de 30Å de Mg déposé sur NiMnSb. Evolution des spectres Auger : après croissance (en haut), après 10' d'oxydation (au milieu), après 20' d'oxydation (en bas).

Si il est possible ainsi de contrôler convenablement l'oxydation du magnésium, la barrière préparée est polycristalline. Nous avons donc cherché à améliorer le protocole pour obtenir une couche épitaxiée de MgO. Pour cela, nous nous sommes tourné vers deux méthodes alternatives : l'oxydation en cours de croissance du magnésium, puis l'évaporation directe de l'oxyde à partir de MgO massif.

L'oxydation en cours de croissance permet déjà une nette amélioration de la qualité cristalline du film [88]. Pour obtenir des films de MgO monocristallins de qualité satisfaisante, une approche originale consiste à tirer parti de la faible température de sublimation de magnésium [89]. Pour cela, on procède de la façon suivante : le substrat est maintenu à une température supérieure au point de sublimation du magnésium (typiquement $T_{\text{sub}}=550^{\circ}\text{C}$ à 10^{-10} Torr). Le cache de la cellule de magnésium est alors ouvert. Les atomes de Mg incidents ne s'adsorbent pas sur la surface de NiMnSb, la température étant trop élevée. On introduit alors dans la chambre une pression partielle d'oxygène moléculaire voisine de 10^{-7} Torr. Il y a alors oxydation du magnésium au voisinage de la surface et croissance de MgO. Tout le magnésium non oxydé désorbant, on s'affranchit ainsi de la présence de magnésium métallique dans la barrière. Ce type de dépôt a effectivement permis de préparer des couches très fines monocristallines de MgO sur NiMnSb. Toutefois, notre chambre d'évaporation n'étant pas adaptée à l'introduction d'oxygène au voisinage immédiat de la surface, le rendement d'oxydation du magnésium et donc la vitesse de croissance de l'oxyde restent dramatiquement faibles. Ainsi, il faut attendre plus d'une heure pour pouvoir observer une évolution du diagramme RHEED en cours de croissance du MgO, soit pour déposer le premier plan atomique. Pour augmenter le rendement de l'opération, nous avons augmenté le flux de magnésium et la pression d'oxygène moléculaire, sans effet visible. Nous avons donc abandonné cette méthode, qui pour fonctionner efficacement, aurait nécessité des évolutions techniques assez lourdes de l'enceinte d'évaporation. Nous avons préféré nous tourner vers une méthode de dépôt de MgO alternative, plus facile à mettre en œuvre et ayant déjà fait ses preuves : l'évaporation directe de MgO par bombardement électronique.

La croissance de MgO par évaporation à partir d'une charge de MgO massif est possible par bombardement électronique. Les films ainsi préparés sont stœchiométriques [90,91]. Ceci s'explique par la très forte énergie de liaison entre le magnésium et l'oxygène, supérieure à 10eV, conduisant à un véritable flux de molécules Mg^+-O . Ainsi cette méthode de préparation de films minces de MgO, compatible avec une enceinte MBE-métal classique, est particulièrement attractive pour la réalisation de barrières isolantes dans des jonctions tunnel magnétiques. En outre, MgO est susceptible de présenter une croissance 2D sur de nombreuses surfaces métalliques, son énergie de surface (1.16J/m^2 [92]) étant sensiblement inférieure à celle de la plupart des métaux. C'est par exemple le cas sur le fer [87,93], ce qui a permis la réalisation de jonctions tunnel épitaxiées Fe/MgO/FeCo parfaitement caractérisées, présentant une forte magnétorésistance à température ambiante [94]. Nous avons donc procédé à l'étude de la croissance de la barrière de MgO sur NiMnSb par bombardement électronique.

IV-2 Croissance de MgO/NiMnSb :

Nous avons étudié la croissance de film minces de 30\AA de MgO sur NiMnSb en fonction de la température du substrat pendant le dépôt. La croissance est menée à une vitesse de dépôt voisine de 0.1\AA/s . Pendant le dépôt, la pression dans l'enceinte reste inférieure à 10^{-9} Torr. La figure 2.42 présente l'évolution avec la température de croissance des clichés RHEED observés après dépôt sur la surface du film de MgO, dans les deux directions principales de symétrie du réseau cristallin de surface.

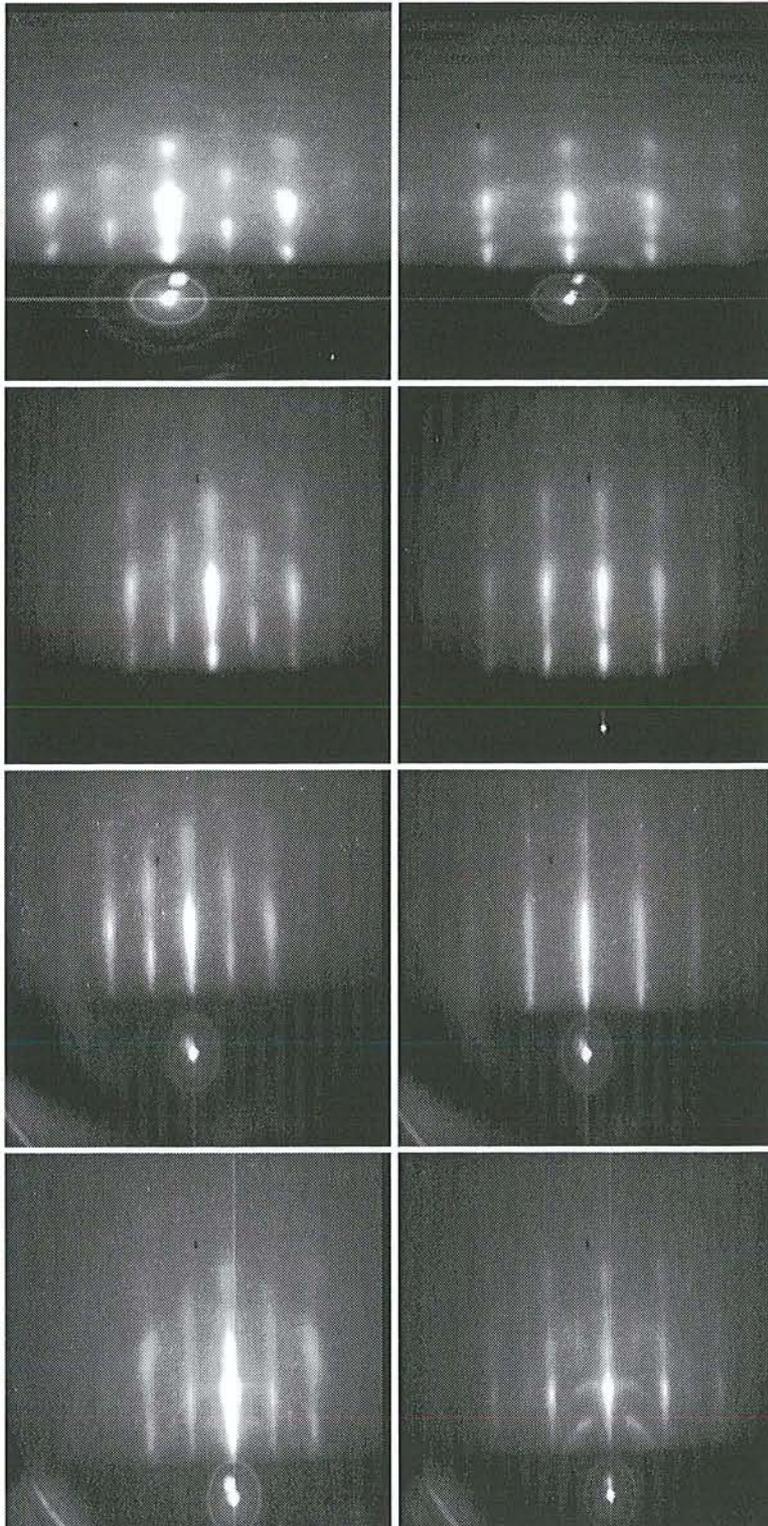


Figure 2.42 : Evolution des clichés RHEED obtenus sur un film de 30Å de MgO(001) épitaxié sur NiMnSb(001) à une température de substrat de 20°C, 200°C, 500°C et 600°C de haut en bas (à gauche l'azimut [110], à droite l'azimut [100]).

A température ambiante, la croissance de MgO est épitaxiale, mais les clichés RHEED sont en partie pointés, témoignant d'une croissance tridimensionnelle. En outre, on observe sur l'écran fluorescent un très fort fond diffus, et les azimuts cristallographiques sont mal définis. En augmentant la température du substrat, cette rugosité diminue sensiblement, les raies de diffraction s'affinent et l'intensité diffuse baisse progressivement. A 500°C, les meilleurs clichés RHEED sont obtenus, avec des directions cristallographiques principales bien résolues, des raies fines, un fond diffus faible, et des lignes de Kikuchi témoignant de la bonne qualité cristalline du film. Si la température de croissance est augmentée au delà de 500°C, les raies de diffraction s'affinent encore, mais des zones polycristallines de MgO se forment à la surface, comme en témoigne la présence d'anneaux sur les images RHEED. Notons que quelle que soit la température de croissance entre l'ambiante et 600°C, la croissance de MgO sur NiMnSb n'est pas bidimensionnelle, puisqu'aucune oscillation d'intensité RHEED n'a pu être mise en évidence en cours de dépôt. Sur le plan chimique, on ne détecte pas par spectroscopie Auger de ségrégation d'un ou plusieurs des constituants de l'alliage NiMnSb à la surface de MgO, en dessous de la température de croissance de 600°C. En revanche, au delà 600°C il semble qu'une ségrégation d'antimoine assez nette intervienne pendant la croissance.

Du point de vue de la qualité structurale et de la morphologie de la surface, le meilleur compromis pour la croissance de MgO sur NiMnSb semble donc être obtenu pour une température de substrat de 500°C. A cette température, même si la croissance est tridimensionnelle, un film de 30Å est continu, comme le montrent les spectres Auger enregistrés sur ces surfaces, où l'on n'observe que le signal du magnésium et de l'oxygène, et pas de pics provenant de l'antimoine ou du manganèse (figure 2.43). Pour expliquer cette continuité assez surprenante au vu du mode de croissance de type Volmer-Weber, il doit y avoir une percolation rapide en cours de dépôt des îlots de MgO formés à la surface. Cette hypothèse semble en effet confirmée par les observations des premiers stades de la croissance de MgO sur NiMnSb par microscopie champ proche.

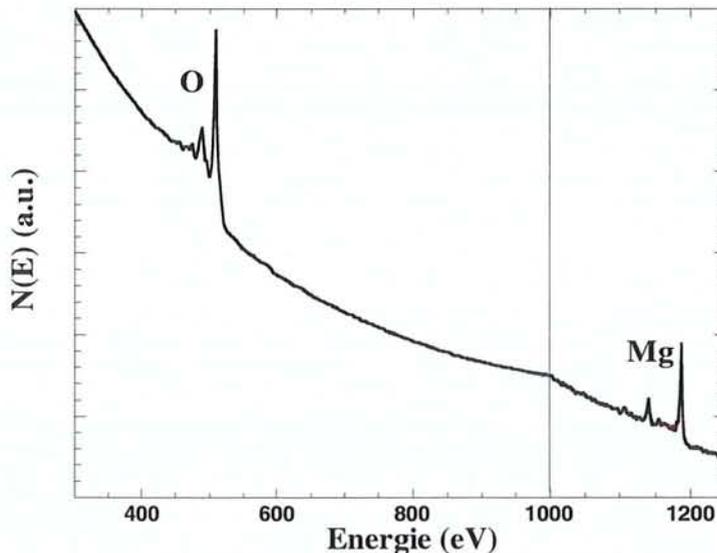


Figure 2.43 : Spectre Auger d'un film de 30Å de MgO épitaxié à 500°C sur NiMnSb. On devine très difficilement les pics Auger du manganèse.

La figure 2.44 présente une image STM à échelle intermédiaire ($0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$) d'un dépôt d'épaisseur nominale de 10\AA de MgO sur NiMnSb, réalisé à 500°C . Sur cette image, le film apparaît discontinu, la surface étant formée d'îlots tridimensionnels de MgO d'une hauteur moyenne de 15\AA , avec entre ces îlots une terrasse nue de NiMnSb.

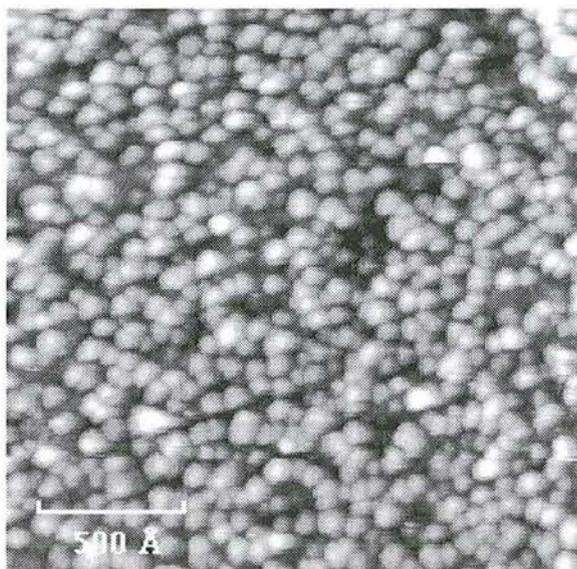


Figure 2.44 : Image STM réalisée sur un dépôt de 10\AA de MgO épitaxié sur NiMnSb à 500°C .

La distance entre îlots de MgO est très faible, et le dépôt d'une épaisseur supérieure conduit à la coalescence rapide du film de MgO qui devient continu, couvre totalement la surface du film de NiMnSb, avec en outre une faible rugosité (figure 2.45). A grande échelle, le film de MgO conserve la mémoire de la morphologie de la couche de NiMnSb sous-jacente (grande terrasses de plusieurs milliers d'angströms), mais à petite échelle développe sa morphologie propre, avec des terrasses ovoïdales de typiquement 300\AA de côté.

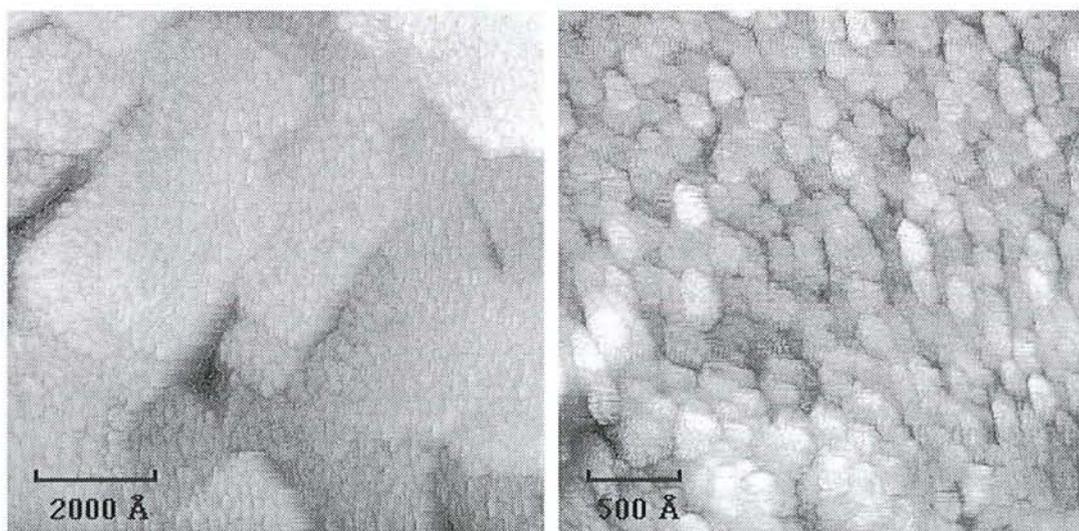


Figure 2.45 : Images STM d'un dépôt de 30\AA de MgO épitaxié sur NiMnSb à 500°C .

En conclusion, il est possible de préparer une barrière épitaxiée de MgO sur NiMnSb, avec une bonne qualité cristalline. Malgré une croissance 3D, les films de MgO déposés sur NiMnSb à 500°C sont continus pour une épaisseur supérieure à une valeur limite située entre 20 et 30Å.

IV-3 Propriétés de l'interface MgO/NiMnSb :

L'étude de la croissance de MgO sur NiMnSb a montré que la barrière de MgO préparée par bombardement électronique remplissait les premières conditions essentielles en formant un film continu et homogène en épaisseur sur la première électrode magnétique. Nous allons maintenant nous attacher à caractériser les propriétés structurales et magnétiques de NiMnSb à l'interface avec la barrière d'oxyde, afin de vérifier que celles-ci n'ont pas été altérées par rapport aux couches simples.

a- Propriétés structurales :

Aller caractériser finement la structure d'un matériau à une interface n'est pas chose facile. La microscopie haute résolution en transmission peut apporter des informations précieuses sur la structure cristalline à l'interface. Dans notre cas, il nous faut également extraire l'information concernant l'ordre chimique dans la maille de NiMnSb au voisinage immédiat de la barrière, afin de vérifier si l'on ne détecte pas une zone désordonnée qui conduirait à une perte de la polarisation en spin des électrons de conduction avant même qu'ils aient passé la barrière isolante par effet tunnel. Encore une fois, l'EXAFS est une technique très performante pour estimer le degré d'ordre dans la maille. Toutefois, l'EXAFS classique est une sonde de volume qui ne permet *a priori* pas d'accéder à l'ordre au voisinage d'une interface. Il faudrait donc utiliser cette fois le SEXAFS (EXAFS de surface) sur des couches de NiMnSb préparées *in situ* et couvertes de quelques plans de MgO. Compte tenu de la difficulté technique majeure que représente la préparation de ces échantillons, nous avons opté pour une autre solution beaucoup plus facile à mettre en œuvre. Il est en effet possible de tirer profit de la méthode particulière de mesure de l'absorption X en EXAFS classique, pour transformer cette technique de volume en une technique sensible à une interface.

En EXAFS classique, la mesure de l'absorption des photons X est faite indirectement en mesurant le courant électronique de conversion sous flux d'hélium. L'échantillon est placé à la masse, dans une chambre où circule du gaz hélium à pression atmosphérique. Au dessus de l'échantillon se trouve une plaque métallique collectrice, à un potentiel de 40V. Lors de l'absorption du rayonnement X par l'échantillon, les électrons émis à la surface peuvent ioniser le gaz hélium, si leur énergie cinétique est suffisante, créant ainsi des paires électrons/ions. Les électrons sont accélérés par le champ électrique et sont multipliés puis collectés par l'électrode polarisée. Le courant électronique mesuré est alors proportionnel au coefficient d'absorption du matériau [95].

Voyons maintenant pour un seuil K quels sont les électrons qui contribuent au signal d'absorption déduit de la mesure du courant électronique de conversion. Lors de l'absorption des photons par la matière, il y a émission d'électrons dits primaires qui sont de deux types, les photoélectrons et les électrons Auger. Ces électrons sont ensuite diffusés dans la matière et créent des électrons secondaires avec un spectre en énergie étendu. Du fait de ces électrons secondaires qui peuvent être créés loin de l'atome absorbeur, il est particulièrement difficile de déterminer quelle est la contribution au signal total d'une tranche de matière située à une profondeur x de la couche du matériau A étudié. Différents modèles, atomistiques ou

phénoménologique ont été développés [96], et permettent de calculer la probabilité $P(x)$ pour qu'un événement d'absorption ayant eu lieu à la profondeur x dans un échantillon semi-infini du matériau A contribue au courant électronique mesuré. A partir de ces modèles, on peut montrer que pour un seuil K, les électrons Auger sont largement prépondérants dans le signal d'absorption mesuré expérimentalement. Connaissant alors la profondeur d'échappement D de ces électrons Auger dans un second matériau B donné, il est possible en couvrant l'échantillon A par couche de B d'épaisseur voisine de D de mesurer un signal EXAFS provenant du voisinage de l'interface A/B.

La figure 2.46 présente ainsi la variation du produit $D\rho$ (profondeur d'échappement des électrons Auger multiplié par la densité volumique du matériau B) en fonction de l'énergie des électrons Auger du matériau A. Dans notre cas, il s'agit de déterminer l'épaisseur de MgO dont il faut couvrir NiMnSb pour pouvoir étudier la structure de l'alliage à l'interface NiMnSb/MgO. Au seuil K du manganèse, les électrons Auger LMM du manganèse sont excités, et ont une énergie cinétique entre 550 et 600eV, correspondant sur la figure 2.46 à un produit $D\rho$ de environ 500 nm.g/cm³. Avec une densité du MgO de 3.58 g/cm³, la profondeur d'échappement des électrons Auger LMM du manganèse à travers MgO est de 140 nm environ. Si on reproduit ce même calcul pour les électrons Auger du nickel, on arrive à une profondeur d'échappement de 220 nm.

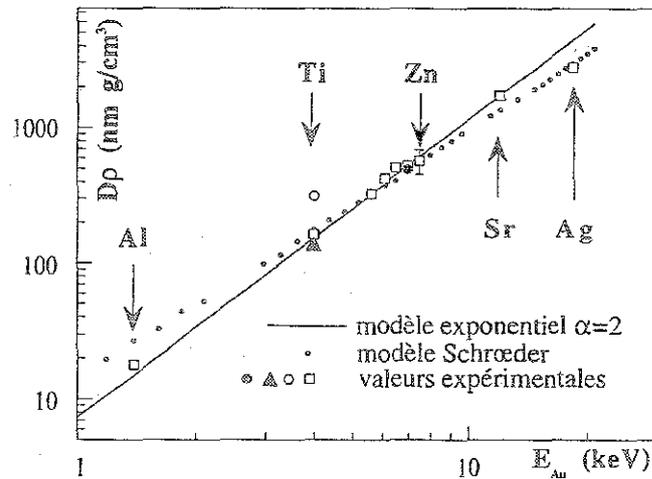


Figure 2.46 : Evolution du produit $D\rho$ en fonction de l'énergie des électrons Auger créés par le processus d'absorption des photons X (voir texte) (d'après [95]).

Nous avons donc préparé un échantillon de NiMnSb recouvert de 1500Å de MgO pour étudier l'ordre cristallin près de la barrière. Avec cette épaisseur de couverture, comme nous l'avons vu, le signal EXAFS mesuré au seuil K du manganèse provient du voisinage de l'interface MgO/NiMnSb. Nous avons également étudié sur ce même échantillon les oscillations EXAFS au seuil K du nickel. Dans ce dernier cas, l'information structurale provenant de l'interface, bien que partiellement mélangée avec une contribution du volume, contribue de façon accentuée au signal mesuré. Un désordre important à l'interface devrait donc également affecter sensiblement les oscillations EXAFS au seuil du nickel.

La figure 2.47 présente le comparatif entre les oscillations EXAFS mesurées sur un échantillon de NiMnSb avec une fine couche de protection et sur l'échantillon fortement recouvert de MgO. Cette figure permet donc de comparer l'ordre structural du NiMnSb à l'interface avec MgO avec l'ordre dans le volume de la couche. On peut observer que les oscillations EXAFS pour les deux seuils sont tout à fait identiques en volume et au voisinage de

l'interface. Ainsi, la présence de la barrière épitaxiée de MgO n'introduit pas de changements structurels majeurs dans l'alliage au voisinage de l'interface. Dans cette zone du film, l'ordre chimique dans la maille est donc semblable à celui obtenu en volume sur des couches simples de NiMnSb. Notons pour conclure que l'information recueillie comportant à la fois une contribution d'interface et de volume (même si l'interface prend un poids accru dans le signal), cette technique n'est pas suffisamment sensible pour détecter dans les oscillations EXAFS l'effet de la réduction du nombre de voisins dans le dernier plan atomique de la couche de NiMnSb.

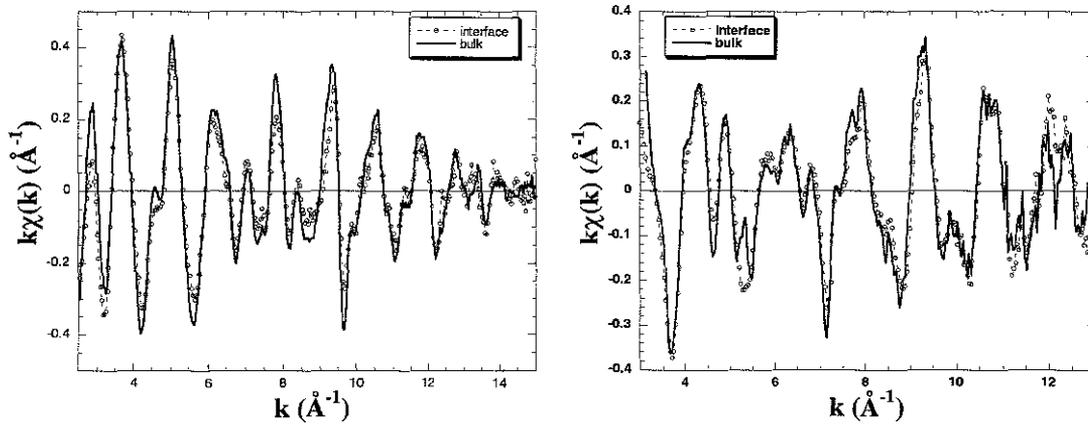


Figure 2.47 : Oscillations EXAFS mesurées au seuil K du manganèse (à gauche) et du nickel (à droite). Comparaison entre la contribution de volume et d'interface dans une bicouche NiMnSb/MgO.

b- Propriétés magnétiques :

Comme nous l'avons vu avec le cas du vanadium, les propriétés magnétiques de NiMnSb à une interface avec un autre matériau peuvent être radicalement changées par rapport au massif, dès que la composition chimique à l'interface est affectée. Pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques, les propriétés électroniques du métal ferromagnétique au voisinage immédiat de la barrière jouent de manière décisive sur la magnétorésistance. Dès lors, la question se pose de savoir si l'interface de NiMnSb avec l'oxyde se comporte magnétiquement comme une couche nue. On peut par exemple s'interroger sur une éventuelle oxydation partielle de l'alliage à l'interface avec MgO, et sur ses conséquences sur le caractère demi-métallique au voisinage de la barrière. Nous avons donc étudié par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X un échantillon de NiMnSb couvert de MgO, afin de caractériser magnétiquement l'interface NiMnSb/MgO.

La figure 2.48 présente les spectres d'absorption mesurés au seuil L_{23} du manganèse, avec les deux directions de polarisation, sur un film de 1000Å de NiMnSb couvert de 30Å de MgO. La mesure a été effectuée à 25K, avec un champ magnétique appliqué de 0.1 Tesla. Les spectres d'absorption mesurés ne sont comme précédemment pas métalliques : on retrouve les multiplets caractéristiques aux L_3 et au L_2 , avec une intensité qui n'a pas varié par rapport aux seuils obtenus sur une couche de NiMnSb nue. On peut donc d'ores et déjà conclure à l'absence d'oxydation de l'alliage à l'interface. En outre, le signal dichroïque brut mesuré est de même amplitude que sur les couches simples de NiMnSb : il n'y a donc pas de couche magnétiquement morte au voisinage de la barrière. Ainsi, résultat capital, l'interface de NiMnSb avec MgO est parfaitement inerte, chimiquement et magnétiquement. Les propriétés magnétiques de l'alliage demi-Heusler n'ayant pas évolué, la polarisation des électrons au niveau de Fermi, ne devrait pas être affectée par la couverture d'oxyde.

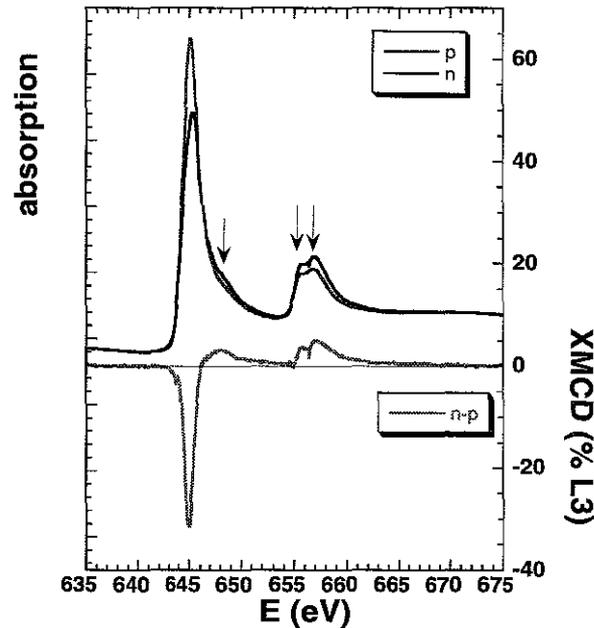


Figure 2.48 : Etude XMCD des propriétés magnétiques de l'interface NiMnSb/MgO.

IV-4 Tricouches épitaxiées NiMnSb/MgO/NiMnSb :

Nous disposons maintenant d'une demie jonction tunnel magnétique NiMnSb/MgO épitaxiée. La qualité cristalline de la barrière étant très bonne, il est possible de faire croître facilement une deuxième électrode magnétique monocristalline. Celle-ci pourra par exemple être en fer, nickel, en alliage FeNi ou FeCo... Tous ces matériaux peuvent s'épitaxier facilement sur MgO, et on pourra à loisir choisir telle ou telle électrode. Ceci permet sur le plan pratique de choisir librement l'extension de la gamme en champ magnétique où les deux électrodes de la jonction seront couplées antiferromagnétiquement, chaque matériau ayant un champ coercitif propre. Toutefois, dans le modèle de Juillièrre, la magnétorésistance de la jonction dépend de la polarisation en spin des deux électrodes (cf équation 3). L'idéal consiste donc à disposer de jonctions tunnel où les deux électrodes magnétiques sont totalement polarisées en spin. Un tel objet doit en théorie se comporter comme un interrupteur, laissant passer le courant seulement en configuration parallèle. Nous avons donc cherché à réaliser des tricouches épitaxiées de type NiMnSb/MgO/NiMnSb, dans l'optique de préparer dans l'avenir des jonctions tunnel avec deux électrodes demi-métalliques.

IV-4-1 Croissance de la seconde électrode :

Nous l'avons déjà évoqué, NiMnSb ne s'épitaxie pas directement sur substrat de MgO(001), faute d'un mouillage satisfaisant. Sur une couche mince de 30Å de MgO déposée sur la première électrode, la croissance de NiMnSb donne lieu à une épitaxie multidomaines, vraisemblablement orientés dans la direction (111). Pour pouvoir permettre la croissance épitaxiale de NiMnSb(001) sur la barrière, il est nécessaire une fois de plus de déposer quelques impuretés à la surface du MgO, qui vont servir de points d'ancrage lors du dépôt de l'alliage et

favoriser ainsi la direction de croissance (001). Ainsi, la croissance de la seconde électrode de NiMnSb se fait de façon assez similaire à la première.

La première étape consiste à déposer les impuretés d'accrochage sur la barrière. Pour cela, on dépose une quantité minimale de vanadium (typiquement un demi-plan atomique) à la surface du MgO, à température ambiante afin d'obtenir la plus grande densité de centres d'accrochage. On procède ensuite à la croissance épitaxiale de NiMnSb, en commençant à température ambiante pour favoriser le recouvrement de l'oxyde. Très rapidement, une quantité importante des facettes (111) se développent à la surface du film, donnant lieu à des diagrammes RHEED en chevrons très marqués. En fin de dépôt, pour faire disparaître ces facettes, la température du substrat est augmentée progressivement jusqu'au lissage de la surface, autour de 650°C. Notons que contrairement à la croissance de la première électrode de NiMnSb où l'on utilisait un seed-layer plus conséquent, il est parfois très difficile de lisser la surface, notamment si l'on dépose les impuretés de vanadium au dessus de la température ambiante.

Une fois la tricouche réalisée, il faut encore assurer le découplage magnétique des deux électrodes, celles-ci ayant toutes les deux les mêmes valeur de champ coercitif. NiMnSb étant un matériau doux, il est possible de bloquer la seconde électrode en déposant une simple couche de fer par dessus (il n'y a pas d'interdiffusion avec NiMnSb en dessous de 450°C). La couche de NiMnSb est alors couplée par échange avec le fer [7,8]. Généralement, les échantillons typiques préparés comportent alors une première couche de 500Å de NiMnSb, la barrière de 25Å de MgO, la deuxième électrode de 400Å de NiMnSb, puis la couche de blocage de 100Å de fer. Comme nous le verrons par la suite, une telle architecture conduit à un découplage magnétique satisfaisant des deux couches de NiMnSb, la seconde électrode jouant le rôle de couche magnétiquement dure.

IV-4-2 Structure des tricouches NiMnSb/MgO/NiMnSb :

Nous avons étudié en microscopie électronique en coupe transverse la structure et la morphologie des multicouches épitaxiales NiMnSb/MgO/NiMnSb/Fe. Les objectifs principaux de cette étude sont de vérifier à grande échelle la continuité et l'homogénéité en épaisseur de la barrière de MgO, et d'observer la morphologie de la seconde électrode de NiMnSb. Nous présenterons ici les résultats obtenus sur deux échantillons préparés dans des conditions expérimentales différentes, nous permettant ainsi d'étudier les conséquences de ces changements de protocole sur la morphologie des jonctions.

a- Réalisation de la 2ème électrode à haute température :

Le premier échantillon n'a pas été préparé dans les conditions optimales de croissance, mais selon la procédure suivante. La première électrode de NiMnSb, d'une épaisseur d'environ 600Å a été déposée selon le protocole standard décrit dans la section III-1. Toutefois, le recuit en fin de dépôt n'a pas été poussé, et les diagrammes RHEED de la couche après croissance présentent encore une certaine rugosité. La barrière de MgO a été déposée à 500°C et a une épaisseur nominale de 30Å. Sur cette barrière, nous avons déposé un demi-plan de vanadium à 500°C et effectué la croissance de la seconde électrode de NiMnSb à cette même température. En fin de dépôt, un recuit jusque 725°C n'a pas permis de lisser le surface et de faire disparaître les facettes. Enfin, 350Å de fer ont été déposés à température ambiante, puis une fine couverture de vanadium pour protéger la couche de l'oxydation.

La figure 2.49 présente les images obtenues à grande échelle d'observation. Sur l'image a, où l'on peut faire une double observation sur deux morceaux d'échantillons collés et amincis ensemble, on observe une morphologie générale de la multicouche assez tourmentée. La première électrode est assez fortement rugueuse, comme le laissent supposer les clichés RHEED. Son épaisseur moyenne varie de 500 Å à 700 Å, avec localement des dépressions assez prononcées correspondant vraisemblablement aux points de coalescence des îlots de NiMnSb facettés. La surface de la première électrode insuffisamment recuite garde donc une mémoire morphologique du régime de croissance tridimensionnelle et de ses facettes. En outre on peut observer dans cette couche un nombre assez important de fautes d'empilement (plans parallèles à (111)). La barrière de MgO suit elle remarquablement le relief tourmenté de la couche de NiMnSb, avec une épaisseur constante et sans discontinuité. La croissance de l'oxyde semble donc idéale puisqu'elle suit parfaitement la morphologie de la première électrode.

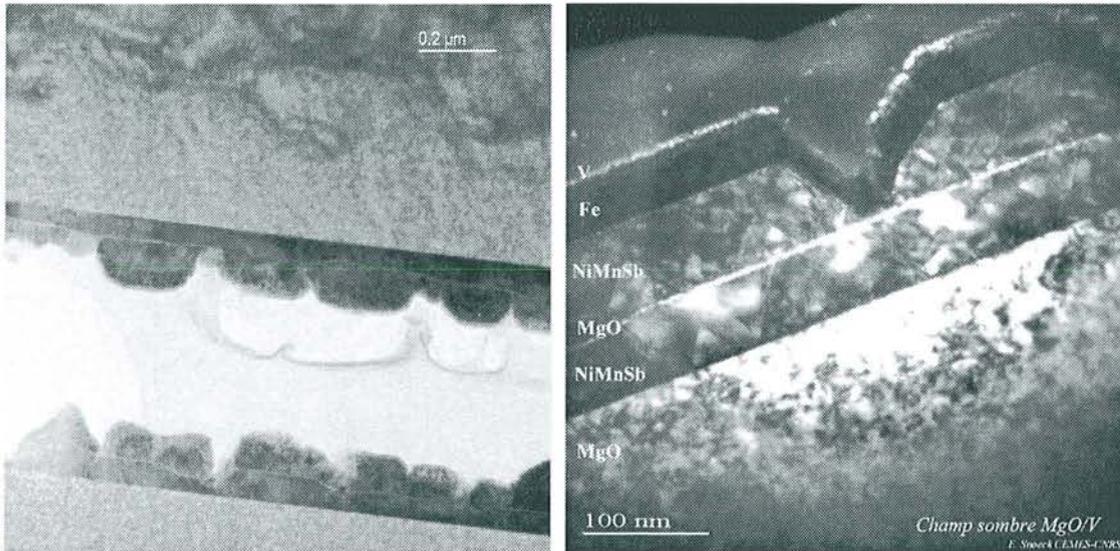


Figure 2.49 : Etude en microscopie électronique en transmission de la morphologie d'une multicouche NiMnSb/MgO/NiMnSb/Fe, préparée avec un protocole de croissance non-optimisé (voir texte) :
 a) à gauche, image à faible grossissement de la coupe transverse,
 b) à droite, image champ sombre du MgO à grossissement intermédiaire.

La seconde couche de NiMnSb déposée à 500°C sur le MgO n'a pas mouillé l'oxyde. Pendant la croissance il y a donc eu formation et croissance d'îlots importants de l'alliage, et ces îlots n'ont pas coalescé. Localement, il existe des zones de la barrière non recouvertes par NiMnSb, et la seconde électrode n'est donc pas continue. Sur une image en champ sombre du MgO à plus fort grossissement (figure 2.49-b), deux de ces îlots sont détaillés, dans une zone plate de la barrière. Une séparation d'une dizaine de nanomètres entre les deux îlots isolés est nettement visible. En outre, la morphologie de ces îlots tridimensionnels est fortement géométrique, ceux-ci développant préférentiellement des facettes (111) (îlot de gauche), mais aussi par endroits (321) (îlot de droite). Ces orientations préférentielles de facettes sont en très bon accord avec l'analyse géométrique faite à partir des chevrons sur le diagramme RHEED (cf section III-1). La couche de fer suit la morphologie de la seconde électrode, et peut atteindre la barrière de MgO dans les zones libres entre îlots de NiMnSb. Sous les îlots 3D de NiMnSb, à petite échelle, la barrière de MgO présente une très bonne qualité cristalline, avec de très belles interfaces avec les deux électrodes de NiMnSb (figure 2.50).

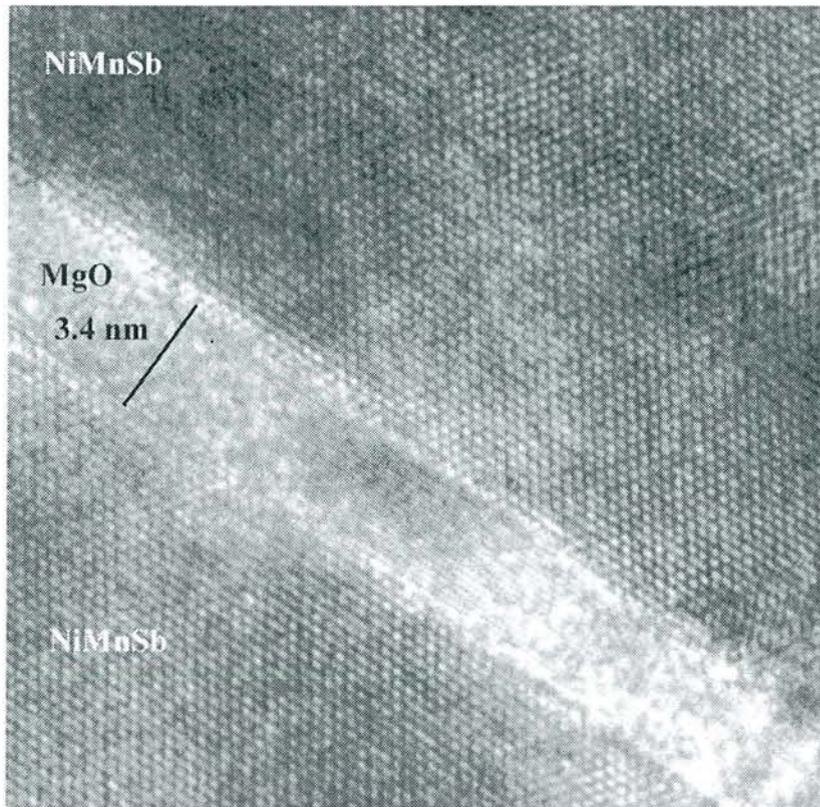


Figure 2.50 : Image à haute résolution de la barrière épitaxiée de MgO et des interfaces avec les deux électrodes de NiMnSb.

En résumé, l'observation de la morphologie de cet échantillon montre que la barrière de MgO est continue, même sur une électrode de NiMnSb rugueuse faute d'un recuit suffisant. En ce qui concerne la seconde électrode, on observe nettement une croissance de type Volmer-Weber. Cette morphologie de film discontinu est rédhibitoire pour la préparation de jonctions tunnel magnétiques, et doit donc être améliorée. Les îlots de NiMnSb ont vraisemblablement nucléé préférentiellement sur les zones comportant du vanadium. En effectuant le dépôt du vanadium à haute température, les zones d'accrochage sont vraisemblablement fortement éloignées les unes des autres, conduisant à des îlots de NiMnSb disjoints. Il est donc nécessaire de déposer les impuretés de vanadium à la température la plus basse possible pour augmenter la densité de sites d'accrochage, développer un grand nombre d'îlots de NiMnSb qui, après coalescence, pourraient former une couche continue sur la barrière.

b- Réalisation de la 2^{ème} électrode à température réduite :

Le second échantillon étudié a été réalisé dans des conditions de croissances améliorées par rapport au précédent. La première électrode de NiMnSb, d'une épaisseur de 500Å, a été cette fois recuite jusque 650°C et obtention de clichés RHEED bidimensionnels. Les images à grande échelle (figure 2.51) confirment cette bonne morphologie de la couche, avec cette fois une épaisseur homogène, une interface plane avec la barrière, et peu de défauts cristallins.

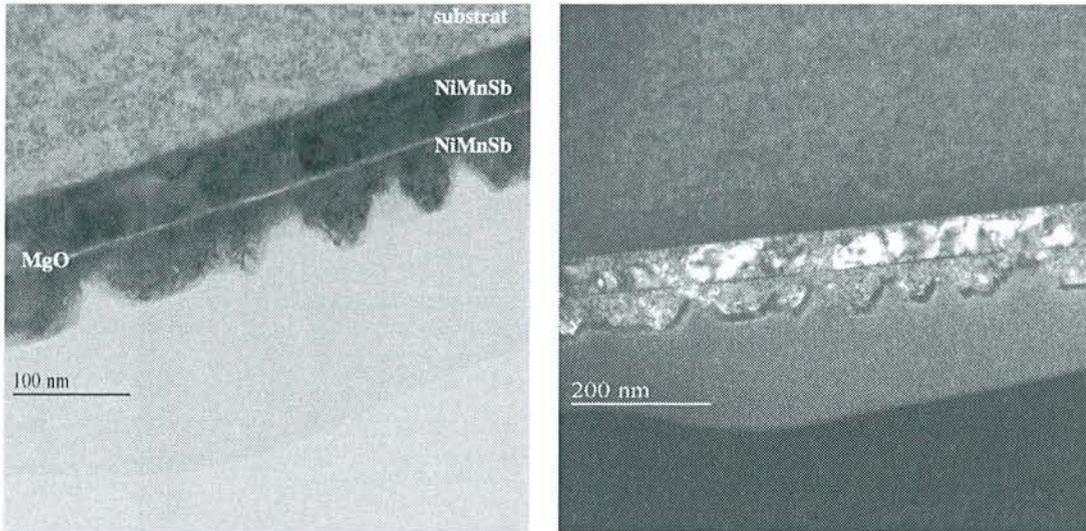


Figure 2.51 : Etude en microscopie électronique en transmission de la morphologie d'une multicouche NiMnSb/MgO/NiMnSb/Fe, préparée avec un protocole de croissance amélioré (voir texte) :
 a) à gauche, image de la coupe transverse, b) à droite, champ sombre du NiMnSb.

La barrière de MgO, déposée comme précédemment à la température de 500°C, est un peu plus fine (25Å), mais reste continue et homogène à grande échelle. En revanche, par dessus la couche de MgO, le demi-plan atomique d'accrochage de vanadium a cette fois été déposé à froid. La croissance de la seconde électrode a également été conduite à basse température (200°C), sans recuit en fin de dépôt, afin de favoriser la coalescence des îlots de NiMnSb en cours de croissance. Avec cette température de substrat modérée, les clichés RHEED en fin de croissance sont tridimensionnels. Toutefois, ce protocole contribue effectivement à améliorer la morphologie de la seconde électrode, puisque cette fois, la deuxième couche de l'alliage couvre bien l'oxyde, formant un film continu mais rugueux sur la barrière.

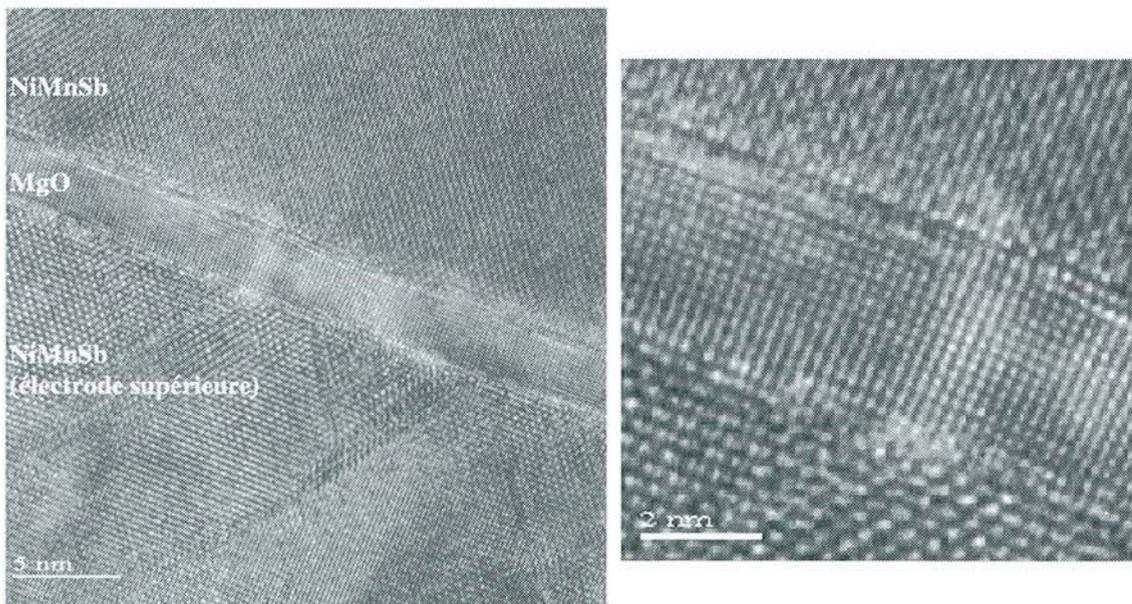


Figure 2.52 : Image haute résolution de la barrière de MgO et détail.

Les interfaces entre les deux électrodes de NiMnSb et le MgO sont particulièrement jolies (cf figure 2.52), mais l'électrode supérieure présente des fautes d'empilement dans la direction (111), peut-être liées à la faible température de croissance de la seconde électrode, ou à la coalescence des îlots tridimensionnels de NiMnSb en début de croissance.

Pour conclure, il est possible d'améliorer la morphologie de la seconde électrode épitaxiée de NiMnSb et d'obtenir un film continu en augmentant la densité de sites d'ancrage de l'alliage et en menant sa croissance à basse température. Cette difficulté majeure étant contournée, d'autres améliorations possibles sont encore à valider. Concernant la rugosité importante de la surface, un recuit en fin de dépôt pourrait sans doute contribuer à la diminuer, même si l'on risque de ne pouvoir faire coalescer les îlots tridimensionnels observés par dessus la couche continue de mouillage. L'emploi d'autres matériaux à la place du vanadium (comme le fer par exemple) peut également conduire à augmenter sensiblement la densité de sites d'ancrage et conduire à une moindre rugosité finale de la seconde électrode. En tout état de cause, même si toutes ces améliorations potentielles sont encore à tester, la possibilité technique de réaliser des tricouches épitaxiées NiMnSb/MgO/NiMnSb semble démontrée.

IV-4-3 Propriétés magnétiques des tricouches NiMnSb/MgO/NiMnSb :

Pour valider définitivement la compatibilité des tricouches préparées avec la réalisation future de jonctions tunnel magnétiques, la dernière étape consiste à étudier leurs propriétés magnétiques, et plus particulièrement à vérifier le découplage magnétique des deux électrodes à travers la barrière de MgO. Nous avons donc mesuré par magnétométrie SQUID la réponse magnétique sous champ d'une tricouche à l'architecture suivante : (500Å NiMnSb)/(25Å MgO)/(400Å NiMnSb)/(100Å Fe). La figure 2.53 présente les cycles d'hystérésis obtenus à 5K et à température ambiante, ainsi qu'un cycle mineur à 5K où seule l'aimantation de la couche douce (l'électrode inférieure de NiMnSb) est retournée. On observe sur cette figure un cycle caractéristique présentant deux sauts d'aimantation, l'un à bas champ, correspondant au retournement de l'aimantation de la couche libre de NiMnSb (électrode inférieure), l'autre à fort champ, correspondant au retournement de l'aimantation de la couche bloquée (électrode supérieure).

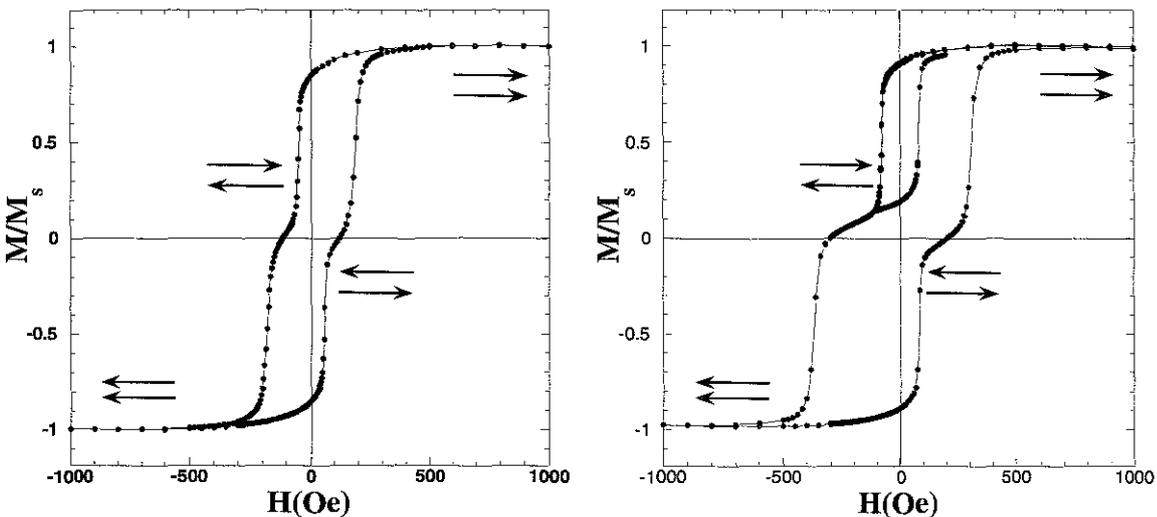


Figure 2.53 : Cycles d'hystérésis mesurés à 300K (à gauche) et à 5K (à droite) sur une tricouche NiMnSb/MgO/NiMnSb.

Il existe donc aux valeurs intermédiaire de champs une plage où les aimantations des deux électrodes sont alignées antiparallèlement. En ne faisant varier le champ magnétique que dans une gamme de champs magnétiques intermédiaires, on peut ne faire tourner que l'aimantation de la couche la plus douce, l'électrode supérieure restant bloquée. On décrit alors le cycle d'hystérésis classique d'une couche simple de NiMnSb (cycle mineur), prouvant ainsi le bon découplage magnétique des deux électrodes.

IV-5 Conclusions :

Nous avons montré dans cette section qu'il est possible d'épitaxier une barrière isolante de MgO sur NiMnSb. Cette barrière présente toutes les qualités nécessaires à la préparation de jonctions tunnel épitaxiées. En effet, nous avons pu vérifier en premier lieu que la présence de la couche d'oxyde n'altère pas les propriétés magnétiques ou structurales de NiMnSb à l'interface. En outre, la morphologie des couches minces de MgO sur NiMnSb est remarquablement adaptée, la barrière formant un film continu et homogène, même sur des surfaces de NiMnSb accidentées. Enfin, une fine couche de MgO intercalée entre deux électrodes magnétiques permet de les découpler magnétiquement. En conséquence, à partir de cette bicouche épitaxiée NiMnSb/MgO, il est possible de réaliser une grande variété de jonctions tunnel magnétiques monocristallines, en choisissant la seconde électrode parmi les nombreux métaux ferromagnétiques pouvant s'épitaxier facilement sur MgO. Pour notre part, nous avons cherché à préparer des tricouches épitaxiées avec deux électrodes demi-métalliques de NiMnSb. La difficulté majeure réside alors dans la croissance d'une deuxième électrode continue de NiMnSb, faute de mouillage sur l'oxyde. A ce stade, nous sommes néanmoins parvenus à des résultats préliminaires très encourageants, autorisant en tout cas le passage à l'étape technologique de mise en forme des jonctions tunnels par lithographie et gravure.

V Conclusion générale de la seconde partie :

NiMnSb est un matériau magnétique particulièrement attractif pour la préparation de dispositifs magnétorésistifs, du fait de la polarisation en spin totale à basse température de ses électrons de conduction. Toutefois, l'intégration d'électrodes de NiMnSb dans de tels dispositifs semble devoir nécessiter au préalable la réalisation de couches monocristallines ordonnées, bien caractérisées sur le plan structural. Nous avons préparés des films minces monocristallins de NiMnSb par épitaxie par jets moléculaires, sur substrat de MgO couvert de vanadium. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur la croissance de l'alliage a été étudiée *in situ* par diffraction d'électrons rapides et STM, et une méthode optimale de préparation des films a pu être mise au point. L'analyse des propriétés structurales des couches minces de NiMnSb ainsi préparées démontre un ordre cristallin remarquable à longue distance, avec un bon ordre chimique dans la maille cristalline, et une surface homogène et également ordonnée. L'étude des propriétés magnétiques macroscopique montre un comportement en très bon accord avec les études reportées sur le matériau à l'état massif ou en couches minces, et les calculs de structure électronique. Ainsi, la valeur de l'aimantation à saturation à basse température, égale à un nombre entier de magnétons de Bohr est caractéristique du caractère demi-métallique. En outre, l'étude en température de l'aimantation et de la résistivité des films montre la présence d'une anomalie au voisinage de 100K, compatible avec une transition au dessus de cette température de la phase demi-métallique vers la phase ferromagnétique normale. L'étude par

dichroïsme circulaire des propriétés magnétiques des échantillons montrent un comportement de surface similaire au volume, et confirment un confinement de l'aimantation sur les atomes de manganèse. En outre, nous avons pu vérifier la grande sensibilité des propriétés magnétiques de NiMnSb aux interfaces, liée à la forte propension du matériau à la ségrégation d'un de ses constituants.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à la préparation de tricouches entièrement épitaxiées de type NiMnSb/isolant/ferromagnétique pour la réalisation future de jonctions tunnel magnétiques à électrode(s) demi-métallique(s). Notre choix de barrière isolante s'est porté sur le MgO. Nous avons alors étudié la croissance épitaxiale de MgO sur NiMnSb, et nous sommes parvenus à obtenir des films minces monocristallins d'oxyde, présentant une morphologie adéquate. Après avoir vérifié que la présence de la barrière de MgO n'affectait pas les propriétés magnétiques et structurales de NiMnSb, nous avons finalement réalisé des tricouches épitaxiées NiMnSb/MgO/NiMnSb et démontré ainsi la possibilité technique de préparer des jonctions tunnel basées sur cette architecture.

De nombreuses perspectives s'ouvrent à la suite de notre travail. Pour ce qui est des couches simples de NiMnSb, un gros travail de caractérisation spectroscopique est à venir. Ainsi, nous allons à très court terme pouvoir étudier directement la polarisation en spin des électrons au niveau de Fermi dans nos échantillons de NiMnSb, grâce à des expériences de photoémission résolue en spin. Pour ce faire, nous allons travailler sur des échantillons recouverts d'une fine couche de MgO, afin de mesurer directement la polarisation en spin de NiMnSb lorsqu'il est couvert de la barrière. La polarisation mesurée de la sorte sera vraiment celle qui conditionne la magnétorésistance dans les jonctions tunnel à base de NiMnSb. Parallèlement, nous avons commencé au laboratoire les tests préliminaires à une étude par photoémission haute résolution de la structure de bande de l'alliage.

Nous envisageons également de préparer des couches de NiMnSb avec une direction de croissance suivant d'autres orientations cristallographiques. Ainsi, nous avons déjà pu vérifier qu'il est possible de préparer des films épitaxiés orientés suivant la face (110), en travaillant sur substrat de saphir. Nous voulons maintenant nous tourner vers la face (111) de NiMnSb qui semble particulièrement favorable sur le plan de la croissance cristalline et pourrait permettre la réalisation de tricouches NiMnSb/MgO/NiMnSb d'excellente qualité, et ce vraisemblablement plus facilement que dans la direction (001).

En ce qui concerne la réalisation de dispositifs magnétorésistifs, nous avons commencé les premiers essais de gravure de tricouches, avec les difficultés techniques que cela comporte. Nous nous focalisons en premier lieu sur des tricouches orientées (001) de type NiMnSb/MgO/Fe, pour lesquelles l'ensemble de la croissance est parfaitement maîtrisée, et NiMnSb/MgO/NiMnSb où nous cherchons encore à améliorer la croissance de la seconde électrode. Nous projetons également de réaliser des jonctions de type NiMnSb/MgO/supraconducteur, l'analyse des caractéristiques électriques de ce type de tricouche permettant d'accéder à la valeur de la polarisation en spin des électrons intervenant dans le transport tunnel.

Dès que le protocole de structuration des jonctions sera validé, un gros travail d'étude systématique des propriétés de transport sera nécessaire pour optimiser les caractéristiques de ces jonctions. La grande inconnue concerne évidemment les valeurs de magnétorésistance que nous mesurerons. Si celles-ci sont importantes, preuve d'une forte polarisation du NiMnSb, une foule d'études expérimentales variées concernant les mécanismes fondamentaux du transport électronique dépendant du spin et utilisant ce matériau en films minces sont envisageables.

Références bibliographiques de la seconde partie :

- [1] M. Jullière, Phys. Lett. 54A, (1975), 225.
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, (1988), 2472.
- [3] N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, (1935), 571.
- [4] H. Yamamoto, T. Okuyama, H. Dohnomae, T. Shinjo, J. Magn. Magn. Mater. 99, (1991), 243.
- [5] C. Dupas, P. Beauvillain, C. Chappert, J.P. Renard, F. Trigui, P. Veillet, E. Vélou, D. Renard, J. Appl. Phys. 67, (1990), 5680.
- [6] J. Barnas, A. Fuss, R.E. Camley, P. Grünberg, W. Zinn, Phys. Rev. B 42, (1990), 8110.
- [7] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri, Phys. Rev. B 43, (1991), 1297.
- [8] S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. 71, (1993), 1641.
- [9] D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, R. Loloee, J. Magn. Magn. Mater. 94, (1991), L1.
- [10] J.I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, Phys. Rev. B 5, (1972), 3609.
- [11] J.S. Helman, B. Abeles, Phys. Rev. Lett. 37, (1976), 1429.
- [12] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J.P. Contour, C. Fermon, A. Fert, Europhys. Lett. 39, (1997), 545.
- [13] F. Heusler, Verhandl. Deut. Physik. Ges., (1903), 219.
- [14] J.L. Moran-Lopez, R. Rodriguez-Alba, F. Aguila-Granja, J. Magn. Magn. Mater. 131, (1994), 417.
- [15] J. Kübler, Proc. Workshop on 3d metallic magnetism, ILL, (1983), 99.
- [16] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, (1983), 2024.
- [17] K. Schwartz, J. Phys. F Metal. Phys. 16, (1986), L211.
- [18] A. Yanase, K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn. 53, (1984), 312.
- [19] W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. B 53, (1996), 1146.
- [20] K. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. 29, (1970), 643.
- [21] P.J. Webster, R.M. Mankikar, J. Magn. Magn. Mater. 42, (1984), 300.
- [22] R.B. Helmholtz, R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Bushow, J. Magn. Magn. Mater. 43, (1984), 249.
- [23] M.J. Otto, H. Feil, R.A. van Woerden, J. Wijngaard, P.J. van der Valk, C.F. van Bruggen, C. Haas, J. Magn. Magn. Mater. 70, (1987), 33.
- [24] C. Hordequin, E. Lelièvre-Berna, J. Pierre, Physica B 234-236, (1997), 603.
- [25] S.J. Youn, B.I. Min, Phys. Rev. B 51, (1995), 10436.
- [26] E. Kulatov, I.I. Mazin, J. Phys. : Condens. Matter 2, (1990), 343.
- [27] M.C. Kautzky, F.B. Mancoff, J.F. Bobo, P.R. Johnson, R.L. White, B.M. Clemens, J. Appl. Phys. 81, (1997), 4026.
- [28] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, Phys. Rev. B 60, (1999), 13237.
- [29] G.L. Bona, F. Meier, M. Taborelli, E. Bucher, P.H. Schmidt, Solid State Comm. 56, (1985), 391.
- [30] K.E. Hanssen, P.E. Mijnarends, L.P. Rabou, K.H.J. Bushow, Phys. Rev. B 42, (1990), 1533.
- [31] K.E. Hanssen, P.E. Mijnarends, Phys. Rev. B 34, (1986), 5009.
- [32] S.W. Robey, L.T. Hudson, R.L. Kurtz, Phys. Rev. B 46, (1992), 11697.
- [33] F.B. Mancoff, B.M. Clemens, E.J. Singley, D.N. Basov, Phys. Rev. B 60, (1999), R12565.
- [34] C. Hordequin, thèse de l'université J. Fourier, Grenoble, 1997.

- [35] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, *Science* 282, (1998), 85.
- [36] R.J. Soulen Jr., M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, P.R. Broussard, S.F. Cheng, *J. Appl. Phys.* 85, (1999), 4589.
- [37] C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, (1999), 6239.
- [38] P.M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* 26, (1971), 192.
- [39] P.M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rep.* 238, (1994), 173.
- [40] D. Ristoiu, J.P. Nozières, C.N. Borca, T. Komesu, H.K. Jeong, P.A. Dowben, *Europhys. Lett.* 49, (2000), 624.
- [41] R. Kabani, M. Terada, A. Roshko, J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 67, (1990), 4898.
- [42] C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 81, (1996), 5515.
- [43] M.C. Kautzky, B.M. Clemens, *Appl. Phys. Lett.* 66, (1995), 1279.
- [44] J.F. Bobo, K. Bessho, F.B. Mancoff, P.R. Johnson, M.C. Kautzky, R.L. White, B.M. Clemens, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 475, (1997), 21.
- [45] J.F. Bobo, P.R. Johnson, M.C. Kautzky, F.B. Mancoff, E. Tuncel, R.L. White, B.M. Clemens, *J. Appl. Phys.* 81, (1997), 4164.
- [46] J.A. Caballero, Y.D. Park, A. Cabbibo, J.R. Childress, F. Petroff, R. Morel, *J. Appl. Phys.* 81, (1997), 2382.
- [47] J.A. Caballero, W.J. Geerts, J.R. Childress, F. Petroff, P. Galtier, J.U. Thiele, D. Weller, *Appl. Phys. Lett.* 71, (1997), 2740.
- [48] J.A. Caballero, W.J. Geerts, F. Petroff, J.U. Thiele, D. Weller, J.R. Childress, *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181, (1998), 1229.
- [49] J.A. Caballero, Y.D. Park, J.R. Childress, J. Bass, W.C. Chiang, A.C. Reilly, W.P. Pratt, F. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, (1998), 1801.
- [50] J.A. Caballero, A.C. Reilly, Y. Hao, J. Bass, W.P. Pratt, F. Petroff, J.R. Childress, *J. Magn. Magn. Mater.* 198-199, (1999), 55.
- [51] J.P. Schlomka, W. Press, M.R. Fitzsimmons, M. Lütt, I. Grigorov, *Physica B* 248, (1998), 140.
- [52] J.P. Schlomka, M. Tolan, W. Press, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000), 2005.
- [53] J.P. Schlomka, M. Tolan, W. Press, M.R. Fitzsimmons, R. Siebrecht, D.W. Schubert, P. Simon, *J. Appl. Phys.* 86, (1999), 5146.
- [54] C. Hordequin, J.P. Nozières, J. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* 183, (1998), 225.
- [55] D. Ristoiu, thèse de l'université J. Fourier, Grenoble, 2000.
- [56] D. Ristoiu, J.P. Nozières, L. Ranno, *J. Magn. Magn. Mater.* 219, (2000), 97.
- [57] D. Ristoiu, J.P. Nozières, C.N. Borca, B. Borca, P.A. Dowben, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000), 2349.
- [58] W. Van Roy, J. De Boeck, B. Brijs, G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* 77, (2000), 4190.
- [59] J.G. Miller, D.I. Bolef, *J. Appl. Phys.* 39, (1968), 4589 et 5815.
- [60] C.S. Lu, *J. Vac. Sci. Technol.* 12, (1975).
- [61] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, (1971), 1204.
- [62] E.A. Stern, *Phys. Rev. B* 10, (1974), 327.
- [63] F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* 11, (1975), 4825.
- [64] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* 11, (1975), 4836.
- [65] P. Le Fèvre, thèse de l'université Paris XI, Orsay, 1995.
- [66] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Phys. Rev. B* 41, (1990), 8139.
- [67] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* 113, (1991), 5135.
- [68] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* 68, (1992), 1943.
- [69] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 70, (1993), 694.
- [70] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 76, (1994), 347.

- [71] R.P. Mirin, J.P. Ibbetson, K. Nishi, A.C. Gossard, J.E. Bowers, *Appl. Phys. Lett.* 67, (1995), 3795.
- [72] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, P.C. Sercel, *Appl. Phys. Lett.* 72, (1998), 812.
- [73] C.E. Aumann, Y.W. Mo, M.G. Lagally, *Appl. Phys. Lett.* 59, (1991), 1061.
- [74] A. Michalowicz, *J. Phys. IV* 7, (1997), 2.
- [75] C. Hordequin, J. Pierre, R. Currat, *J. Magn. Magn. Mater.* 162, (1996), 75.
- [76] C. Hordequin, J. Pierre, R. Currat, *Physica B* 234, (1997), 605.
- [77] C. Hordequin, D. Ristoiu, L. Ranno, J. Pierre, *Eur. Phys. J. B* 16, (2000), 287.
- [78] A. Barry, J.M.D. Coey, L. Ranno, K. Ounadjela, *J. Appl. Phys.* 83, (1998), 7166.
- [79] M.J. Otto, R.A.M. van Woerden, J.P. van der Valk, J. Wijngaard, C.F. van Bruggen, C. Haas, *J. Phys. : Condens. Matter* 1, (1989), 2351.
- [80] J.S. Moodera, D.M. Mootoo, *J. Appl. Phys.* 76, (1994), 6101.
- [81] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreyssé, J.M. Willis, *Phys. Rev. B* 61, (2000), 4093.
- [82] A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou, S. Imada, T. Muro, S. Y. Park, T. Miyahara, T. Kaneko, T. Kanomata, *Phys. Rev. B* 56, (1997), 6021.
- [83] S. Andrieu, E. Foy, H. Fischer, M. Alnot, F. Chevrier, G. Krill, M. Picuch, *Phys. Rev. B* 58, (1998), 8210.
- [84] R.Q. Wu, D. Wang, A.J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* 71, (1993), 3581.
- [85] R.Q. Wu, D. Wang, A.J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* 73, (1994), 1994.
- [86] R.Q. Wu, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 51, (1995), 17131.
- [87] J.L. Vassent, M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, G. Patrat, *J. Appl. Phys.* 80, (1996), 5727.
- [88] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K.M. Schröder, H. Pfnür, *Appl. Surf. Sci.* 142, (1999), 129.
- [89] S.A. Chambers, Y. Gao, Y. Liang, *Surf. Sci.* 339, (1995), 297.
- [90] S. Yadavalli, M.H. Yang, C.P. Flynn, *Phys. Rev. B* 41, (1990), 7961.
- [91] L.S. Hung, L.R. Zheng, T.N. Blanton, *Appl. Phys. Lett.* 60, (1992), 3129.
- [92] P.W. Tasker, D.M. Duffy, *Surf. Sci.* 137, (1984), 91.
- [93] W. Wulfhekel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche, J. Kirschner, R. Urban, T. Monchesky, B. Heinrich, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001), 509.
- [94] M. Bowen, C. Boubeta, F. Güell, V. Cros, J.L. Costa-Krämer, J.V. Anguita, A. Cebollada, F. Petroff, F. Peiro, A. Cornet, J.M. de Teresa, L. Morellon, M. Ibarra, F. Briones, communication non publiée, 7^{ème} colloque Louis Néel, Couches Minces et Nanostructures Magnétiques, Mars 2001, Dourdan.
- [95] W. Gudat, C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* 29, (1972), 169.
- [96] O. Proux, Thèse de l'université de Poitiers, (1998).

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'épitaxie de films minces métalliques. La première partie est consacrée à l'étude de la relaxation élastique des contraintes épitaxiales pendant la croissance bidimensionnelle pseudomorphe. Les systèmes métalliques présentant un mode de croissance 2D poussent par nucléation, développement et coalescence d'îlots d'une hauteur atomique à la surface du film. Les atomes en lisière d'îlots ont une coordination réduite et peuvent alors partiellement et élastiquement relaxer les contraintes épitaxiales. Ces déformations élastiques des îlots à la surface du matériau peuvent être mises en évidence en cours de croissance en mesurant en cours de dépôt l'évolution du paramètre de surface par diffraction d'électrons rapides. Nous avons mis en évidence ce phénomène de relaxation élastique sur un grand nombre de systèmes métalliques hétéro et homoépitaxiés. La relaxation a été étudiée en fonction de l'état de contrainte du système. Des effets d'anisotropie du processus de relaxation ont pu être mis en évidence. Dans le cas de l'homoépitaxie où le désaccord paramétrique naturel est nul, des effets spectaculaires ont été observés sur les systèmes présentant des reconstructions de surface et/ou des contaminations, démontrant l'influence de ces deux facteurs sur le désaccord paramétrique effectif. Le cas de l'homoépitaxie du vanadium suivant la face (001) a été spécifiquement étudié. Nous avons alors pu pour ce système corrélérer l'amplitude de la relaxation élastique mesurée avec l'état de contrainte de la couche tampon qui dépend de la nature des reconstructions de surface observées. Finalement, nous avons développé un modèle analytique de la relaxation élastique et simulé l'évolution des raies de diffraction en cours de croissance. Les résultats théoriques montrent un bon accord qualitatif avec l'ensemble des données expérimentales.

La seconde partie de ce mémoire porte sur la préparation de films minces monocristallins de l'alliage demi-Heusler NiMnSb. Ce composé est particulièrement intéressant pour le développement de dispositifs magnétorésistifs du fait de sa température d'ordre élevée associée à son caractère demi-métallique qui lui confère une polarisation en spin complète des électrons au niveau de Fermi. La croissance épitaxiale de NiMnSb a été étudiée en détail par RHEED et STM, puis optimisée pour obtenir des films monocristallins de qualité souhaitée. L'ordre structural à longue distance et l'ordre chimique dans la maille de l'alliage ont été soigneusement caractérisés par EXAFS et HRTEM. Les propriétés magnétiques macroscopiques et de surface ont également été étudiées et sont remarquablement cohérentes avec les propriétés de l'alliage massif. Diverses signatures d'une transition depuis la phase demi-métallique vers la phase ferromagnétique normale autour de 100K ont pu être mises en évidence. Ces couches simples de NiMnSb ont ensuite été intégrées dans des hétérostructures de type NiMnSb/MgO/NiMnSb. La croissance de l'oxyde sur NiMnSb a été étudiée et optimisée pour obtenir des fines couches continues suivant la morphologie de l'alliage. Nous n'avons pas observé de modifications structurales ou magnétiques dans NiMnSb à l'interface avec la barrière de MgO. Une seconde électrode de NiMnSb a alors pu être déposée sur la barrière isolante et découplée magnétiquement de la première. Ces hétérostructures peuvent servir de base à la préparation de jonctions tunnel magnétiques avec deux électrodes demi-métalliques.

Mots clés

Croissance, Epitaxie, Relaxation, Diffraction d'électrons rapides
NiMnSb, Demi-métal, Jonctions tunnel magnétiques

Monsieur TURBAN Pascal

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIÈRE & DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 13 juillet 2001 n° 537

Le Président de l'Université

