

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-Annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER : Ingénierie des Surfaces

THEME :

**ETUDE DE LA FORMATION DES GERMANIURES DE
COBALT PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN
TRANSMISSION**

Présenté(e) par : Mlle ZAOUALI Khaoula

Encadré(e) par : Dr TEXIER Michaël

Dr HOUMMADA Khalid

Dr BENOUDIA Mohamed-Cherif

Membres du jury : Pr CHADLI Hacène

Président

Mme LEMBOUB Samia

Rapporteur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à cheval entre l'équipe Réactivité et Diffusion aux Interfaces (RDI) et Contrainte Mécaniques dans des Objets de petites dimensions (CMO) à l'IM2NP sur le site de Aix Marseille Université.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont donc à Monsieur Rachid BOUCHAKOUR Directeur de l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence ainsi qu'à Olivier THOMAS directeur adjoint et responsable du département matériaux, pour leur accueil au sein de l'institut.

Un grand merci à Mr. Hacène CHADLI, Directeur de notre école ENSMM, et Mr. Mohamed RETIMA, Directeur des études de ENSMM.

Ma gratitude toute particulière à mes deux encadreurs Khalid HOUMMADA et Michael TEXIER pour leurs accueil chaleureux, le temps qu'ils m'ont accordé, les nombreuses discussions ainsi que leurs conseils avisés. J'ai énormément appris à leurs côtés.

Toute ma reconnaissance à Mohamed Cherif BENOUDIA pour sa bienveillance, son soutien continu ainsi que ses précieux conseils.

Je remercie également Carine PERRIN-PELLEGRINO pour la formation DRX et Alain PORTAVENCE pour la formation AFM.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes que j'ai côtoyés au sein des deux équipes auxquelles j'ai appartenu et avec qui j'ai passé d'agréables moments lors des pauses café, Maxime BERTOGLIO, Marion DESCOINS, Dominique MANGELINCK, Nelly BURLE, Marc GAILHANOU et Stephanie ESCOUBAS.

J'ai bien évidemment une pensée amicale pour l'ensemble des thésards et stagiaires, grâce à qui je garderai un excellent souvenir de ces quatre mois plus particulièrement mes deux co-bureau Jacque PERRIN et Gregory DA ROSA.

Très chaleureusement je présente mes remerciements à mes parents, mes deux frères et mes amis qui m'ont soutenu et aidé tout au long de mon parcours universitaire.

Table des matières

Remerciements	I
Table des matières	II
Index des figures	IV
Index des tableaux	V
I. Introduction	1
II. La microscopie électronique en transmission	2
II.1. Principe de fonctionnement.....	2
II.1.1 La source d'électron	3
II.1.2 Le système d'illumination.....	4
II.1.3 Le système objectif	4
II.1.4 Le système de projection	4
II.2. Formation de l'image : la loi de Bragg	6
II.2.1 Imagerie haute résolution corrigée (HRTEM)	8
II.3. Microscopie en contraste de Z (STEM-HAADF)	10
II.4. Limitations de l'analyse par TEM	12
II.5. Préparation des lames TEM	13
III. Résultats et discussion	17
III.1. Caractérisation de l'échantillon $\text{CoGe}_{15\%at.}$ après co-déposition	17
III.2. Caractérisation après recuit isotherme à 400 °C pendant 12h	20
III.3. Caractérisation après recuit à 600 °C pendant 2h	23
IV. Conclusion	29
Références	30

Index des figures

II. La microscopie électronique en transmission

- Figure II.1– a) Schéma de fonctionnement d’une source d’électrons de type FEG. b) Schéma de principe du système d’illumination d’un TEM permettant l’obtention d’un faisceau parallèle sur l’échantillon. Certains microscopes sont équipés d’une troisième lentille condenseur (C_3) permettant de contrôler indépendamment l’intensité, la convergence et l’étendue du faisceau illuminant l’échantillon. C’est le cas du microscope FEI Titan utilisé dans cette étude3
- Figure II.2– Schéma du principe de fonctionnement du système de projection a) en mode image, b) en mode diffraction..... 5
- Figure II.3 – Représentation de l’impact de l’aberration de sphéricité sur la caustique du faisceau. En raison de la présence d’aberration de sphéricité, l’image la plus nette n’est pas obtenue dans le plan de Gauss mais dans le plan de moindre confusion.....6
- Figure II.4 – Représentation schématique du correcteur d’aberrations CETCOR. Les défectrices et stigmatiseurs sont indiqués en bas, les hexapoles et lentilles circulaires en haut. Ce détecteur permet de corriger les aberrations géométriques jusqu’à l’ordre 36
- Figure II.5 – Construction d’Ewald. La loi de Bragg est vérifiée lorsqu’un nœud du réseau réciproque est situé sur la sphère. D’après J.P. Morniroli 7
- Figure II.6 – Fonction de transfert du FEI Titan 80-300 sans correction des aberrations ($U=300$ kV, $C_3=1,2$ mm, $C_c=1,7$ mm) à la défocalisation a) de Scherzer $\Delta f_{\text{Scherzer}}=-58$ nm ou b) de Lichte $\Delta f_{\text{Lichte}}=-545$ nm.....9
- Figure II.7 – Fonction de transfert du FEI Titan 80-300 corrigé des aberrations géométriques ($U=300$ kV, $C_3=6,8$ mm, $C_c=1,7$ mm). C_3 et C_1 ont été optimisés en utilisant la méthode LSO et valent respectivement $-7,5$ μm et $+4$ nm10
- Figure II.8 – Système d’illumination en mode STEM. Le faisceau est focalisé sur l’échantillon et un système de défectrices permet de scanner la surface à l’aide de cette sonde11
- Figure II.9 - collage face à face des morceaux de l’échantillon14
- Figure II.10 - (a) schéma représentatif du dispositif Tripod et (b) microscope optique inversé 14
- Figure II.11 - schéma représentatif de (a) échantillon aminci collé sur une grille de microscopie et (b) le bombardement ionique de la lame mince 15

Figure II.12 – Méthode de fabrication des lames TEM par usinage FIB : a) dépôt de la couche protectrice de Pt, b) pré-amincissement de la lame ; c) et d) lame en fin de préparation respectivement en vue latérale et de dessus.....16

III. Résultats et discussion

Figure III.1 – Image TEM réalisée à faible grandissement, qui montre l'étendue du film au milieu, à gauche la colle et le substrat à droite.....17

Figure III.2 – Image HRTEM réalisée à un grandissement intermédiaire.....18

Figure III.3 – Image TEM à haute résolution montrant un détail de la couche18

Figure III.4 – Détail d'un grain proche de la surface observé dans la couche déposée.19

Figure III.5 – Exemples d'images TEM réalisées à faible grandissement sur l'échantillon après recuit à 400°C pendant 12h19

Figure III.6 – Détail d'un grain témoignant de la présence de nombreux défauts étendus.....20

Figure III.7 – Exemples d'images STEM-HAADF de l'échantillon recuit à 400 °C pendant 12h.21

Figure III.8 – Images HRTEM de la couche après recuit à 400 °C. À gauche : image non filtrée d'un grain contenant de nombreux défauts plans. À droite : même image filtrée (filtre : Average Back Scattered Filter)22

Figure III.9 – FFT (Fast Fourier Transformation) de la zone encadrée dans l'image HRTEM précédente22

Figure III.10 – Exemples d'images TEM réalisées à faible grandissement sur l'échantillon après recuit à 600 °C pendant 2h.....24

Figure III.11 – Détail d'un petit grain limité par deux joints de grains plans.....25

Figure III.12 – Image HAADF montrant la différence de contraste entre les grains.25

Figure III.13 – Exemples d'images STEM-HAADF réalisées sur des joints de grains.....26

Figure III.14 – Images HRTEM témoignant de la présence de très nombreux défauts étendus dans les grains de la couche.....26

Figure 15 – Images HRTEM d'un joint de grain : à gauche image non filtrée et à droite avec l'application du filtrage (filtre : Average Back Scattered Filter).27

Figure III.16 – Transformées de fourrier appliqués sur les deux zones encadrées de l'image HRTEM précédente ; à gauche la FFT de la zone A de l'image HRTEM et à droite FFT de la zone B de l'image HRTEM.27

Index des tableaux

III. Résultats et discussion

Tableau III.1 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la figure 9 comparées avec les données de la littérature (phase CoGe monoclinique ; orientation $[-1\ 5\ -2]$)23

Tableau III.2 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la zone A de l'image HRTEM précédente comparées avec les données de la littérature (phase Co_5Ge_2 hexagonale ; orientation $[2\ -2\ 0\ 1]$)28

Tableau III.3 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la zone B de l'image HRTEM précédente comparées avec les données de la littérature (phase CoGe monoclinique ; orientation $[1\ 7\ -4]$)28

I. Introduction

La barrière idéologique qui a été établie depuis toujours entre le monde de la recherche appliquée et celui de la recherche fondamentale n'existe plus. Aujourd'hui ces deux approches sont complémentaires ; la recherche appliquée se nourrit de la recherche fondamentale, et la recherche fondamentale ne peut progresser sans s'appuyer sur les progrès de la recherche appliquée.

Dans le cadre de ma formation ingénieur-chercheur à l'école nationale supérieure des mines et métallurgie, j'ai donc choisi d'effectuer mon stage de Master II dans un laboratoire de recherche (IM2NP) au sein de l'équipe Contrainte Mécaniques dans des Objets de petites dimensions (CMO).

L'objectif initial de l'étude qui a été envisagé dans le cadre de ce stage était de partir d'un alliage de Co(Ge) pour lequel le pourcentage de germanium dans le cobalt est en dessous de sa limite de solubilité et d'essayer de coupler des phénomènes de ségrégation et de transformation de phase aux joints de grains afin d'obtenir une structure formée de nanocristaux de cobalt décoré aux joints de grains par une phase de germaniure.

L'analyse nanométrique de ce système et le suivi de son évolution microstructurale au cours des différents traitements effectués, impliquent la combinaison de diverses techniques de caractérisation. Dans une première étape, nous avons utilisé la diffraction de rayons X (*in situ* et *ex situ*) et la microscopie à force atomique (rapport d'ingénieur). Mais l'analyse moyennée obtenue par DRX et le peu d'informations structurales que nous avons obtenues à partir des imageries de surface effectuées par AFM, nous ont amené à choisir d'utiliser dans une seconde étape, une technique qui offre une grande variété d'informations à l'échelle nanométrique. La présente étude se base donc sur l'utilisation de la microscopie électronique en transmission. Cette technique permettra de fournir les informations nécessaires s'agissant de la chimie, la structure et la morphologie de notre système à une échelle nanométrique et alors de faire une analyse plus approfondie d'un côté et de confirmer ou infirmer les résultats obtenus par DRX d'un autre côté.

Dans une première partie de ce rapport, le microscope électronique en transmission, son principe de fonctionnement ainsi que la méthode de préparation des lames minces qui a été utilisée sont décrits. La seconde partie reporte quant à elle les divers résultats obtenus et leurs interprétations. Une conclusion générale de ce stage est présentée à la fin du rapport.

II. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique très utilisée pour l'étude structurale et chimique des matériaux. Elle se caractérise par une résolution spatiale inégalée (jusqu'à la résolution atomique) et offre un très large panel de méthodes d'analyses permettant de caractériser de nombreux paramètres physiques selon le système étudié. Dans le cadre de cette étude, l'imagerie par TEM a été réalisée suivant deux méthodes distinctes : l'imagerie haute résolution en illumination cohérente (HRTEM) et l'imagerie en contraste de Z, appelée aussi STEM-HAADF (pour Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark Field). Ce chapitre décrit brièvement la structure d'un microscope électronique ainsi que le principe de l'imagerie HRTEM et STEM-HAADF. De nombreux ouvrages sont consacrés à la théorie et à la pratique de la microscopie électronique en transmission [1–6]. Les éléments décrits ci-dessous reprennent pour partie les rappels théoriques et techniques détaillés par Anthony De Luca dans le manuscrit de sa thèse de doctorat d'Université [7].

II.1 Principe de fonctionnement

Dans le cas d'un microscope optique, la résolution spatiale est limitée par le critère de Rayleigh :

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{Eq. (1)}$$

Où δ est la distance minimale observable par le microscope, n l'indice de réfraction du milieu λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé en nm, et α l'angle d'ouverture du faisceau. On comprend donc facilement qu'une meilleure résolution peut être obtenue par exemple en réduisant la longueur d'onde du rayonnement. En 1924, Louis de Broglie propose son hypothèse de dualité onde-corpuscule pour l'électron. Celle-ci permet d'associer à l'électron de masse m et de charge e , une onde électromagnétique de longueur d'onde λ . Cette longueur d'onde (relativiste) est donnée par :

$$\lambda_r = \frac{hc}{\sqrt{(eU + mc^2)^2 - m^2c^4}} \quad \text{Eq. (2)}$$

où h est la constante de Planck, c la célérité de l'onde (dans le vide), et U la tension d'accélération. On obtient ainsi une relation directe entre la longueur d'onde et la tension d'accélération. Ainsi, on peut améliorer la résolution du microscope en augmentant la tension d'accélération des électrons. À titre d'exemple, pour $U=300$ kV, la longueur d'onde associée

aux électrons est de 1,969 pm. De même qu'en optique photonique, des lentilles permettent de contrôler les caractéristiques du faisceau électronique. Les lois de l'optique géométrique utilisées en optique photonique peuvent être en première approximation appliquées aux faisceaux d'électrons déviés par des lentilles électromagnétiques.

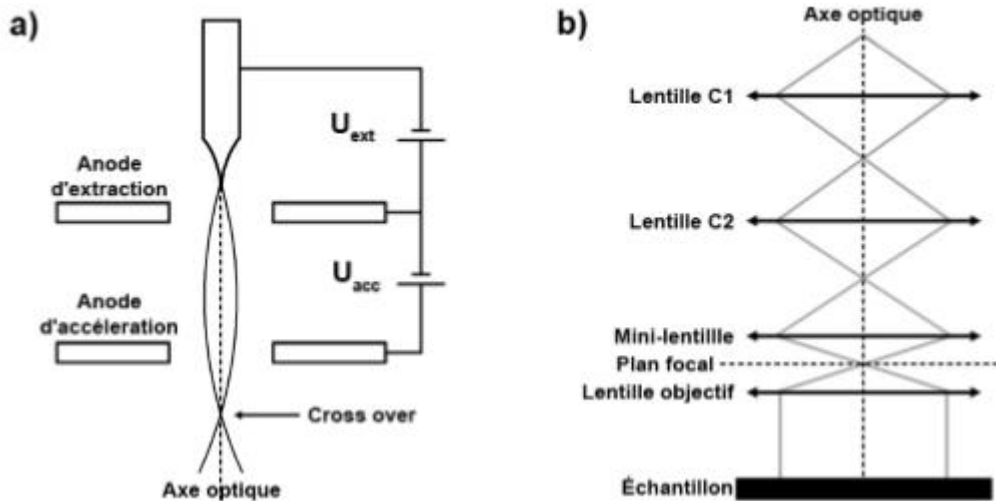


Figure II.1– a) Schéma de fonctionnement d'une source d'électrons de type FEG. b) Schéma de principe du système d'illumination d'un TEM permettant l'obtention d'un faisceau parallèle sur l'échantillon. Certains microscopes sont équipés d'une troisième lentille condenseur (C_3) permettant de contrôler indépendamment l'intensité, la convergence et l'étendue du faisceau illuminant l'échantillon. C'est le cas du microscope FEI Titan utilisé dans cette étude.

Un microscope électronique en transmission comporte 5 parties principales de fonctions distinctes : la source d'électrons, le système d'illumination, le système de formation de l'image, le système de projection et pour finir, le système d'acquisition. Les modèles de microscopes les plus récents peuvent également posséder un correcteur d'aberration en mode image ou en mode sonde (parfois les deux).

II.1.1 La source d'électrons

Les deux principaux types de sources électroniques sont : les canons thermoélectroniques et les canons à effet de champ (FEG). Le microscope que nous avons utilisé possédant une source de type FEG, seul ce dernier sera détaillé (cf. Fig.1a). La source électronique est constituée d'un cristal de tungstène taillé sous forme d'aiguille très effilée et de deux électrodes. Une différence de potentiel de quelques milliers de volts est appliquée entre le cristal (la cathode) et une anode d'extraction située à l'extrémité de la pointe. Du fait du très faible rayon de courbure de la pointe, un champ électrique intense est créé à l'extrémité de la pointe, ce qui va abaisser la barrière de potentiel en surface de la pointe, pour permettre l'émission d'électrons

par effet tunnel. Néanmoins, les électrons émis n'ont qu'une faible énergie cinétique en sortie de la pointe. Une seconde différence de potentiel (tension d'accélération) est donc appliquée entre l'anode d'extraction et l'anode d'accélération pour augmenter la vitesse des électrons, et diminuer la longueur d'onde. Cette anode a également pour but de créer un point de croisement du faisceau (cross-over). Ce point, de diamètre très réduit, définit alors la source virtuelle du faisceau d'électrons pour le système optique situé après.

II.1.2 Le système d'illumination

Le système d'illumination (ou système condenseur) est positionné après la source électronique et en amont de l'échantillon. Cette partie du microscope a pour fonction de contrôler les caractéristiques (étendue, convergence, intensité) du faisceau électronique atteignant l'échantillon ; elle est généralement constituée de deux lentilles condenseur C_1 et C_2 , d'une mini-lentille condenseur, de la lentille-objectif supérieure et d'un diaphragme condenseur (Fig.1b). Ces différentes lentilles permettent de contrôler la taille de la sonde ("spot size") et l'angle de convergence α du faisceau sur l'échantillon. Le diaphragme condenseur a pour but de réduire l'ouverture angulaire, augmentant ainsi la cohérence du faisceau. En focalisant le faisceau dans le plan focal objet de la lentille objectif supérieure, on obtient un faisceau parallèle ($\alpha < 0,1\text{mrad}$) qui illumine l'échantillon. La mini-lentille permet de modifier l'angle de convergence du faisceau sans avoir à changer de diaphragme condenseur selon le mode d'illumination choisi (TEM/STEM). Le microscope Titan est équipé d'un système condenseur muni d'une troisième lentille condenseur C_3 , qui permet d'ajuster l'angle de convergence α sans modifier l'intensité du faisceau et l'étendue de la zone illuminée.

II.1.3 Le système objectif

Le système objectif est la partie dans laquelle est positionné l'échantillon. Elle est constituée de deux lentilles : la lentille objective supérieure et la lentille objective inférieure. L'échantillon doit être positionné dans le plan focal objet de la lentille objectif inférieure. Cette dernière lentille créant la première image de l'échantillon, tout écart de l'échantillon au plan objet modifie très sensiblement les caractéristiques de l'image fermée et son interprétation. La distance focale du système objectif peut être modifiée en faisant varier le courant circulant dans les lentilles, ce qui permet de réaliser des séries focales. Le système objectif comprend une série de diaphragmes (diaphragmes de contraste ou diaphragme objectif) qui permettent éventuellement de sélectionner les faisceaux (transmis ou diffractés) utilisés pour former l'image.

II.1.4 Le système de projection

Le dernier groupe de lentilles situé après l'échantillon est constitué des lentilles intermédiaires et de projection (Fig.2). Les lentilles intermédiaires permettent de basculer entre mode image (Fig.2a) et mode diffraction (Fig.2b), en conjuguant le plan objet de la lentille de projection, respectivement, avec le plan image ou le plan focal de la lentille objectif. Ainsi, en basculant d'un mode à l'autre, on obtient l'image soit de l'échantillon, soit de son réseau réciproque. L'image ou le diffractogramme formé est ensuite agrandi et projeté par la lentille de projection sur le détecteur (écran fluorescent, caméra CCD, GIF, ...). Des diaphragmes de sélection d'aire permettent de limiter l'étude en diffraction à une zone réduite de l'échantillon. C'est le mode SAED (selected area electron diffraction).

Correcteur d'aberrations sphériques en mode image :

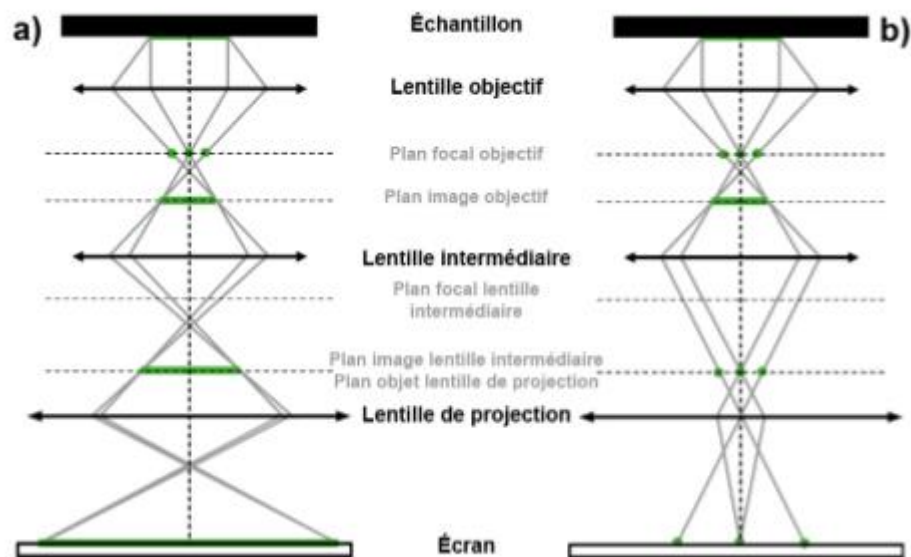


Figure II.2– Schéma du principe de fonctionnement du système de projection a) en mode image, b) en mode diffraction.

Les différentes lentilles présentées dans les paragraphes précédents n'étant pas des lentilles parfaites mais réelles, elles présentent des aberrations qui ont un impact sur le faisceau et donc, sur l'image obtenue. La lentille objectif est la lentille dans le système de formation de l'image qui a la distance focale la plus courte. Or, les aberrations des lentilles augmentant fortement avec l'angle du faisceau par rapport à l'axe optique. Par conséquent, les aberrations de la lentille objectif affectent particulièrement la qualité de l'image formée. La Fig.3 montre l'impact de l'aberration de sphéricité (C_s) sur la caustique (enveloppe) du faisceau. L'image la plus nette n'est pas obtenue dans le plan de Gauss mais dans le plan de moindre confusion. Grâce à l'ajout

d'un correcteur d'aberrations géométriques entre la lentille objectif et le système de projection, les performances optiques des microscopes sont grandement améliorées. Dans notre cas, le correcteur utilisé est un modèle CETCOR fabriqué par la société CEOS (Fig.4). Ce correcteur à hexapoles se divise en deux parties.

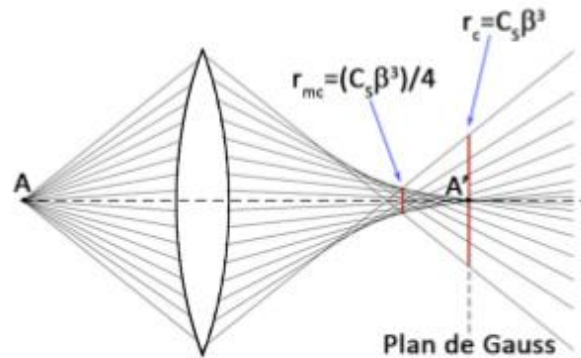


Figure II.3 – Représentation de l'impact de l'aberration de sphéricité sur la caustique du faisceau. En raison de la présence d'aberration de sphéricité, l'image la plus nette n'est pas obtenue dans le plan de Gauss mais dans le plan de moindre confusion.

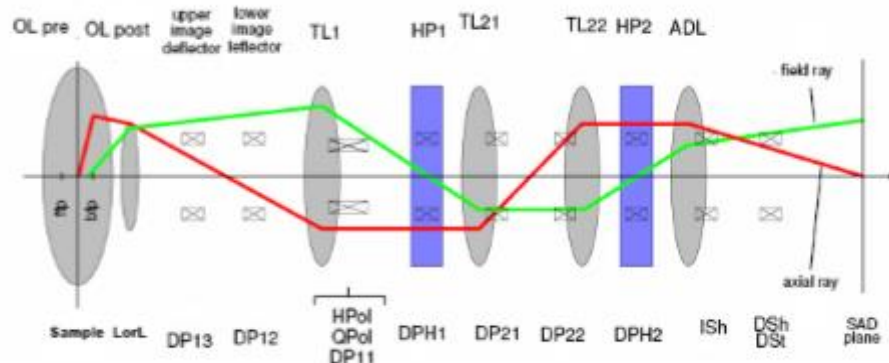


Figure II.4 – Représentation schématique du correcteur d'aberrations CETCOR. Les déflectrices et stigmatiseurs sont indiqués en bas, les hexapoles et lentilles circulaires en haut. Ce détecteur permet de corriger les aberrations géométriques jusqu'à l'ordre 3.

La première est constituée d'une lentille de transfert (TL1), qui permet de conjuguer le plan image de la lentille objective libre d'aberration de type coma, avec celui de l'hexapole (HP1), et d'un quadrupole (QPol) qui permet de corriger les composantes d'astigmatisme de premier et second ordres A1 et A2. La deuxième partie est constituée de deux hexapoles (HP1 et HP2), d'un doublet de lentilles de transfert (TL21 et TL22) et d'une lentille adaptatrice (ADL). En plus de ces différents éléments, des déflectrices permettent de translater et d'incliner le faisceau. Les deux hexapoles permettent de corriger la forme du front d'onde en sortie de la lentille objective et de corriger les aberrations géométriques jusqu'au 3ème ordre. Pour cela, les

aberrations jusqu'à l'ordre 5 sont mesurées par la méthode de Zemlin [8] et l'excitation des différents éléments est modifiée en fonction de la correction souhaitée.

II.2. Formation de l'image : la loi de Bragg

Lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière, différents types d'interactions sont possibles, donnant lieu à différents signaux. Dans notre cas, l'information qui nous intéresse (structure, chimie) peut être extraire de l'analyse des électrons ayant subi des interactions élastiques ou inélastiques et qui traversent l'échantillon, et plus particulièrement les électrons diffusés. Lorsque l'échantillon traversé est cristallin on parle de diffraction (diffusion cohérente). La diffraction d'une onde plane par un cristal est régie par la loi de Bragg. Pour qu'une famille de plans de distance réticulaire d_{hkl} donne lieu à une interférence constructive, il faut que ce plan satisfasse la relation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. (3)}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, et n l'ordre de la diffraction. Le faisceau est alors diffracté selon un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Pour représenter plus facilement le phénomène de diffraction, il est commode d'introduire la construction d'Ewald (Fig.5).

Cette construction associe le réseau direct ainsi que son réseau réciproque dans une représentation schématique simple : l'échantillon est placé au centre (O) d'une sphère de rayon $R = 1/\lambda$, le faisceau incident d'électrons étant représenté par le segment AO. L'origine du réseau réciproque se trouve alors en O* qui est le symétrique de A par rapport à O. Les vecteurs \mathbf{g}_{hkl} du réseau réciproque sont définis comme :

$$\mathbf{g}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad \text{Eq. (4)}$$

avec $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ les vecteurs de base du réseau réciproque. À l'extrémité de ces vecteurs se trouvent les nœuds hkl du réseau réciproque. La loi de Bragg est vérifiée lorsqu'un nœud du réseau réciproque est situé sur la sphère d'Ewald.

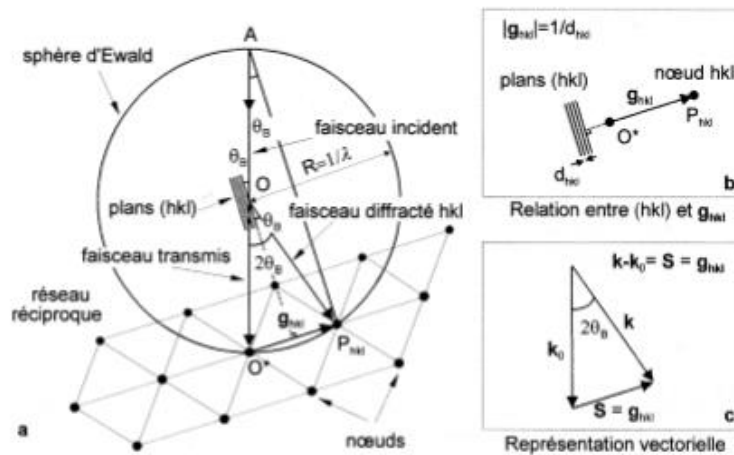


Figure II.5 – Construction d'Ewald. La loi de Bragg est vérifiée lorsqu'un nœud du réseau réciproque est situé sur la sphère. D'après J.P. Morniroli [2].

Dans le cas où le cristal présente une orientation quelconque par rapport au faisceau d'électrons incident, la probabilité qu'un nœud du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald est faible. L'obtention des conditions exactes de Bragg est donc difficile dans un cristal étendu. Toutefois, on observe un relâchement des conditions de Bragg due à deux particularités de la diffraction électronique : i) le rayon de la sphère d'Ewald étant égal à $1/\lambda$ et la longueur d'onde λ associée aux électrons étant très petite devant les distances interatomiques, le rayon de courbure R est donc très grand, ii) les échantillons ayant une faible épaisseur (inférieure à 100 nm), ceci a pour effet d'étirer les nœuds du réseau réciproque selon la direction de plus faible épaisseur. Les nœuds du réseau réciproque sont donc décorés par des "bâtonnets" dont le maximum d'intensité est situé au centre des nœuds. Ces deux phénomènes permettent d'observer une diffraction pour des plans qui ne sont pas en conditions exactes de Bragg. Les plans qui sont loin des conditions de Bragg ne donnant pas lieu à des interférences constructives, ils ne donnent lieu à une intensité diffractée nulle ou négligeable.

Au moyen d'un diaphragme de contraste placé dans le plan focal arrière de la lentille objectif, il est possible de sélectionner le faisceau qui va nous permettre de réaliser une image. Si le faisceau sélectionné est le faisceau transmis, on obtient une image dite en "champ clair", et si le faisceau choisi est un faisceau diffracté, on obtient une image en "champ sombre". L'intensité du faisceau transmis sera d'autant réduite que le nombre de faisceaux diffractés est important. Ainsi, en champ clair, l'image obtenue présente une intensité élevée dans les domaines qui ne diffractent pas (amorphe), les domaines riches en éléments légers ou encore, les zones cristallines loin de toute position de Bragg. En champ sombre, l'image obtenue présente au contraire une intensité plus forte dans les régions pour lesquelles certains plans sont en position

de Bragg. Ce mode d'imagerie est très utilisé pour imager les défauts (dislocations, macles, joints de grains...) qui modifient localement l'écart aux conditions de Bragg. Lorsqu'on réalise une image à l'aide de plusieurs faisceaux simultanément (avec ou sans diaphragme de contraste), l'image obtenue est une image d'interférences entre les différents faisceaux diffractés, qui correspond donc à la superposition des ondes diffractées par l'ensemble des plans en conditions de Bragg. C'est ce mode d'imagerie, et plus particulièrement en mode haute résolution, qui sera développé dans la partie suivante.

II.2.1 Imagerie haute résolution corrigée (HRTEM)

Le contraste des images en microscopie électronique à transmission haute résolution est influencé par les paramètres expérimentaux ainsi que par les caractéristiques de l'échantillon. En fonction de l'épaisseur et de la composition chimique de l'échantillon, l'interaction entre l'onde électromagnétique portée par les électrons et l'échantillon peut être décrite en termes de modulation d'amplitude et de phase. Dans les échantillons épais ou constitués d'éléments lourds, le contraste est principalement dû à la modulation en amplitude, et permet, dans certaines conditions, de reproduire la structure atomique de l'échantillon. Toutefois, une faible variation d'épaisseur ou désorientation du cristal peut entraîner une forte perturbation du contraste d'amplitude, rendant très difficile l'étude chimique du contenu de chaque colonne.

La limite de résolution spatiale est donc essentiellement affectée par les paramètres intrinsèques du microscope : les instabilités électriques et le coefficient d'aberration chromatique.

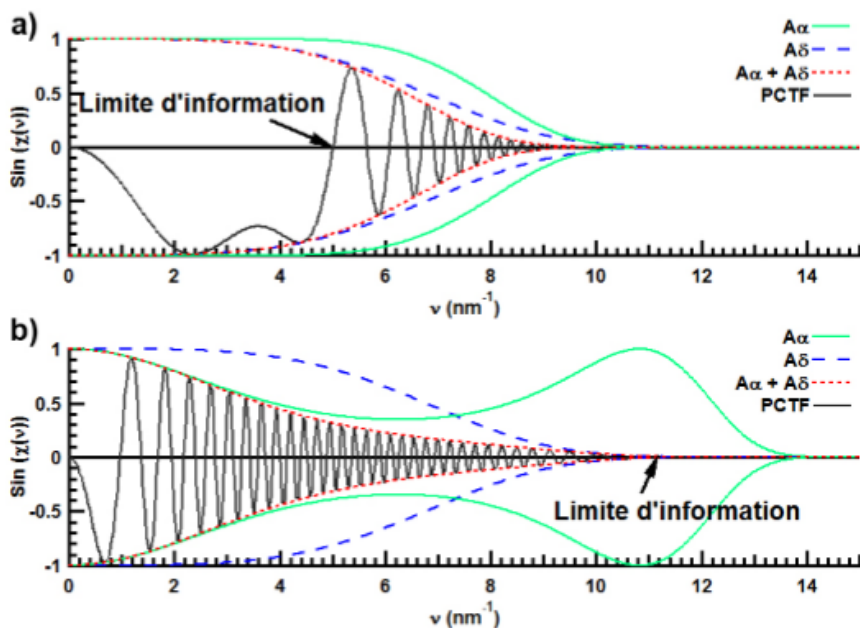


Figure II.6 – Fonction de transfert du FEI Titan 80-300 sans correction des aberrations ($U=300$ kV, $C_3=1,2$ mm, $C_c=1,7$ mm) à la défocalisation a) de Scherzer $\Delta f_{\text{Scherzer}}=-58$ nm ou b) de Lichte $\Delta f_{\text{Lichte}}=-545$ nm

Avec le microscope Titan FEI 80-300 doté d'un correcteur d'aberrations en image CETCOR, il est possible de corriger les aberrations jusqu'à l'ordre 3. Ainsi, la constante d'aberration de sphéricité C_3 peut être ajustée positivement ou négativement de sorte à compenser les effets des termes CSA d'ordres plus élevés. Le terme d'ordre 5 devient alors le facteur limitant, définissant ainsi une nouvelle fréquence maximale [9] :

$$v_{max} \leq 1.66\lambda^{-5/6}C_5^{-1/6} \quad \text{Eq. (5)}$$

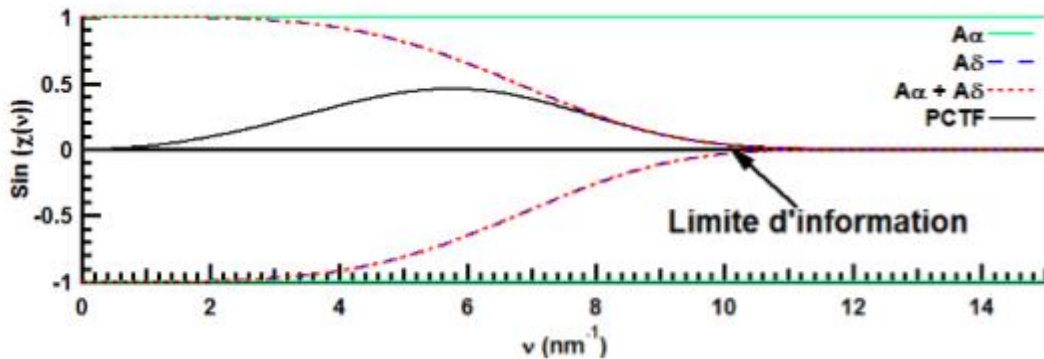


Figure II.7 – Fonction de transfert du FEI Titan 80-300 corrigé des aberrations géométriques ($U=300$ kV, $C_5=6,8$ nm, $C_c=1,7$ nm). C_3 et C_1 ont été optimisés en utilisant la méthode LSO et valent respectivement $-7,5$ μm et $+4$ nm.

Grâce à la correction des aberrations géométriques du microscope FEI Titan 80-300, il est possible d'atteindre une résolution spatiale de 90 pm à 300 keV en utilisant ces conditions d'imagerie (cf. Fig.7).

II.3 Microscopie en contraste de Z (STEM-HAADF)

Dans les parties précédentes, nous nous sommes intéressés aux électrons ayant interagis élastiquement avec l'échantillon. L'intensité observée dans les images TEM est due à l'interférence des ondes associés à ces électrons diffractés aux petits angles ($<20-22$ mrad). Les électrons diffusés aux grands angles ne participent pas au contraste des images TEM mais présentent toutefois un intérêt non négligeable. En effet, lors de l'interaction électrons-atomes, ces électrons sont diffusés (diffusion Rutherford) selon un angle proportionnel à la masse des atomes. Ainsi, lors de leur interaction avec les atomes lourds, les électrons sont diffusés aux grands angles. En utilisant un détecteur annulaire permettant de ne détecter que ces électrons (HAADF, High Angle Annular Dark Field), on obtient une intensité qui est proportionnelle à la masse des atomes. On parle alors de microscopie en contraste de Z.

Pour réaliser des images à l'aide de ces électrons diffusés aux grands angles, le système de balayage d'un microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscope SEM) est

combiné au système d'illumination du TEM. On obtient alors un microscope électronique en transmission à balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscope) (Fig.8). Dans ce mode, les courants des lentilles condenseurs C1 et C2 sont adaptés pour obtenir un faisceau d'électrons parallèle en sortie de C2. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide de la lentille objective supérieure, formant ainsi une sonde ayant un demi-angle de convergence α .

Le faisceau est balayé sur l'échantillon en utilisant un système de lentilles défectrices situées entre la lentille condenseur C2 et la lentille-objectif. Pour éliminer les électrons situés loin de l'axe optique, et donc limiter l'impact des aberrations chromatique et géométrique, on utilise un diaphragme condenseur. Le diamètre d_s de la sonde est limité par différentes caractéristiques du microscope [10] :

$$d_s \sim \sqrt{(d_c^2 + d_{c_s}^2 + d_d^2)} \quad \text{Eq. (6)}$$

où d_c est le diamètre du faisceau à la sortie du canon (1er cross-over), d_{c_s} est liée à l'aberration sphérique induite par les lentilles du système condenseur et d_d est due à la diffraction du faisceau par le diaphragme condenseur.

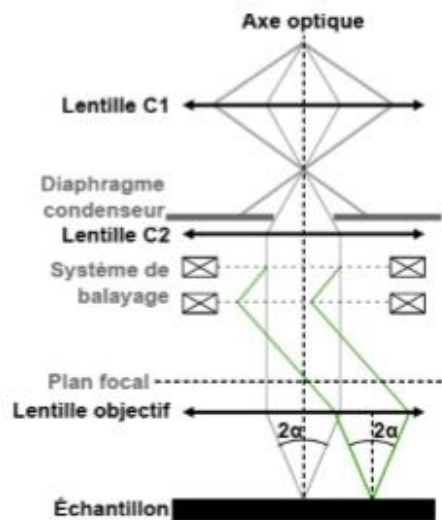


Figure II.8 – Système d'illumination en mode STEM. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon et un système de défectrices permet de scanner la surface à l'aide de cette sonde.

Ces trois termes sont fonction du demi-angle de convergence α . Sur le microscope FEI Titan 80-300, le diamètre de sonde minimal est voisin de 1,5 Å.

Comme expliqué précédemment, l'intensité mesurée est proportionnelle à la masse des atomes, et évolue en Z^γ , où γ varie entre 1,5 et 2 [11]. Toutefois, cette dépendance n'est valable que pour les échantillons de très faible épaisseur (quelques nanomètres) [12]. En effet, pour des

échantillons épais, les électrons peuvent subir de multiples interactions lorsqu'ils traversent l'échantillon. Ainsi chaque couche d'échantillon diffuse les électrons avec un angle dépendant de la masse des atomes constituant cette couche. L'intensité du faisceau d'électrons diffusés selon un angle inférieur à l'angle de collecte du détecteur HAADF (θ_{min}) est défini comme :

$$I' = I_0 \exp(-\mu t), \text{ avec } \mu = n\sigma \quad \text{Eq. (7)}$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, n le nombre d'atomes par unité de volume, σ la section efficace de diffusion Rutherford à des angles supérieurs à θ_{min} , et t , l'épaisseur de l'échantillon. μ est également défini comme le coefficient d'atténuation et est égal à l'inverse du libre parcours moyen entre les événements de diffusion. L'intensité mesurée par le détecteur HAADF étant complémentaire à I_0 , I est défini comme [12]:

$$I = I_0 - I' = I_0(1 - \exp(-\mu t)) \approx I_0 \mu t - \frac{1}{2}(\mu t)^2 \quad \text{Eq. (8)}$$

Cette équation nous montre que pour de faibles épaisseurs, l'intensité évolue linéairement avec l'épaisseur. Pour de fortes épaisseurs, le second terme n'est plus négligeable et entraîne une atténuation du signal. Cette atténuation est connue sous le nom d'artefact "cupping" [12]. Du fait de ces différentes incertitudes, l'analyse quantitative en STEM-HAADF se limite à l'étude d'objets minces. Cette méthode reste toutefois toujours intéressante dans les échantillons plus épais pour obtenir des informations qualitatives (présence de contaminant à une interface, répartition ...).

II.4 Limitations de l'analyse par TEM

Un microscope électronique en transmission est un équipement très polyvalent de part ses différents modes d'utilisation. Toutefois, il présente certaines limitations et artefacts qu'il faut prendre en compte lors d'une analyse.

- L'interaction du faisceau d'électrons avec la matière peut créer de l'endommagement comme l'amorphisation de la surface de la lame mais également, lors d'interactions plus fortes, la création de défauts ponctuels et étendus. Cet endommagement dû à l'impact balistique des électrons (*knock-on effect*) peut être limité en réduisant l'énergie cinétique des électrons, c'est-à-dire en abaissant la tension d'accélération. Par exemple, le seuil d'endommagement du silicium sous faisceau d'électron se situe à environ 160 kV. Cette réduction a toutefois pour effet de réduire la longueur d'onde des électrons, et donc, la résolution du microscope. La réduction de la tension d'accélération s'accompagne également d'une augmentation de la section efficace des atomes et peut aussi

s'accompagner d'effets indésirables. C'est le cas notamment pour certains matériaux sensibles à l'irradiation électronique tels que les minéraux. Un compromis doit être trouvé entre résolution et endommagement. Lors d'observations prolongées, il est également possible de décomposer les molécules organiques présentes dans la colonne et sur l'échantillon, créant ainsi une couche de carbone sur la lame;

- Sous l'effet des contraintes mécaniques, les lames peuvent se courber (notamment à proximité des interfaces de couches contraintes) rendant l'étude et l'interprétation du contraste des images difficiles ;
- Du fait des nombreux paramètres expérimentaux influant sur l'image obtenue par microscopie (épaisseur, orientation, défocalisation, aberrations ...), il est souvent nécessaire de simuler les images obtenues à l'aide d'un logiciel ad hoc tel que le logiciel JEMS (java electron microscopy software) [13] par exemple;
- Lorsque plusieurs structures cristallines se superposent dans l'épaisseur de la lame (par exemple un précipité cristallin dans une matrice cristalline) le faisceau d'électrons est diffracté plus d'une fois, créant ainsi des faisceaux diffractés non centrés sur l'axe optique du microscope. L'image obtenue résultant de l'interférence (constructive ou destructive) de ces faisceaux, on obtient ainsi une figure de moirés dont il peut être difficile d'extraire les informations structurales du précipité et de la matrice;
- Le mode HAADF nécessitant de scanner l'échantillon, l'image obtenue présente des artefacts de balayage dus à la dérive non-monotone de l'échantillon durant le balayage. Ces artefacts induisent une déformation de l'image qu'il est difficile de corriger.

II.5 Préparation des lames TEM

Diverses méthodes d'observation permettent de procéder à des analyses TEM, selon différentes configurations : en vue plane, en coupe transverse et en coin, dont le choix dépend de l'objet à étudier. Dans le cadre de cette étude, la méthode d'observation en vue transverse, la plus adaptée à l'étude des interfaces, a été privilégiée. Différentes méthodes de préparation des lames TEM peuvent être utilisées, notamment l'amincissement mécanique par polissage tripode et l'amincissement ionique par faisceau d'ions focalisé (FIB pour focused ion beam). Les lames TEM analysées dans cette étude ont été réalisées par polissage tripode qui suit la procédure suivante :

- Deux morceaux de $2 \times 1 \text{ mm}^2$ sont prélevés de l'échantillon à l'aide d'une scie à fil. Ces deux morceaux sont alors collés entre eux face contre face coté film métallique, la surface étant alors protégée par l'échantillon lui faisant face. Les échantillons sont collés

à l'aide d'une résine M-Bond 610 qui est fluide à température ambiante et qui cristallise en 24 heures à température ambiante ou en 1 heure à 150 °C.

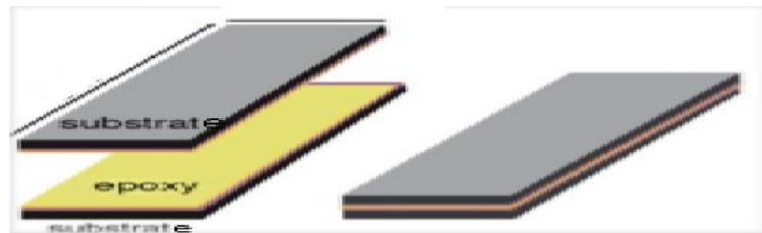


Figure II.9 - collage face à face des morceaux de l'échantillon

- Une fois la résine cristallisée, le *sandwich* formé par les deux morceaux collés est aminci de moitié à l'aide d'une polisseuse mécanique (~1 mm), cette étape permet aussi de rendre les faces du *sandwich* parallèles.
- Cet empilement est ensuite collé sur un dispositif tripode qui permet de réaliser un amincissement parallèle [14]. Lors du polissage, des disques en diamant de granularité décroissante de 30 μm jusqu'à 0,1 μm sont utilisés dans le but de faire disparaître les rayures présentes sur la tranche de l'échantillon, jusqu'à l'obtention d'une surface polie. L'échantillon est ensuite retourné pour réaliser l'amincissement de la deuxième face jusqu'à une épaisseur d'environ 20 μm . L'épaisseur du *sandwich* est mesurée grâce à un microscope optique inversé.

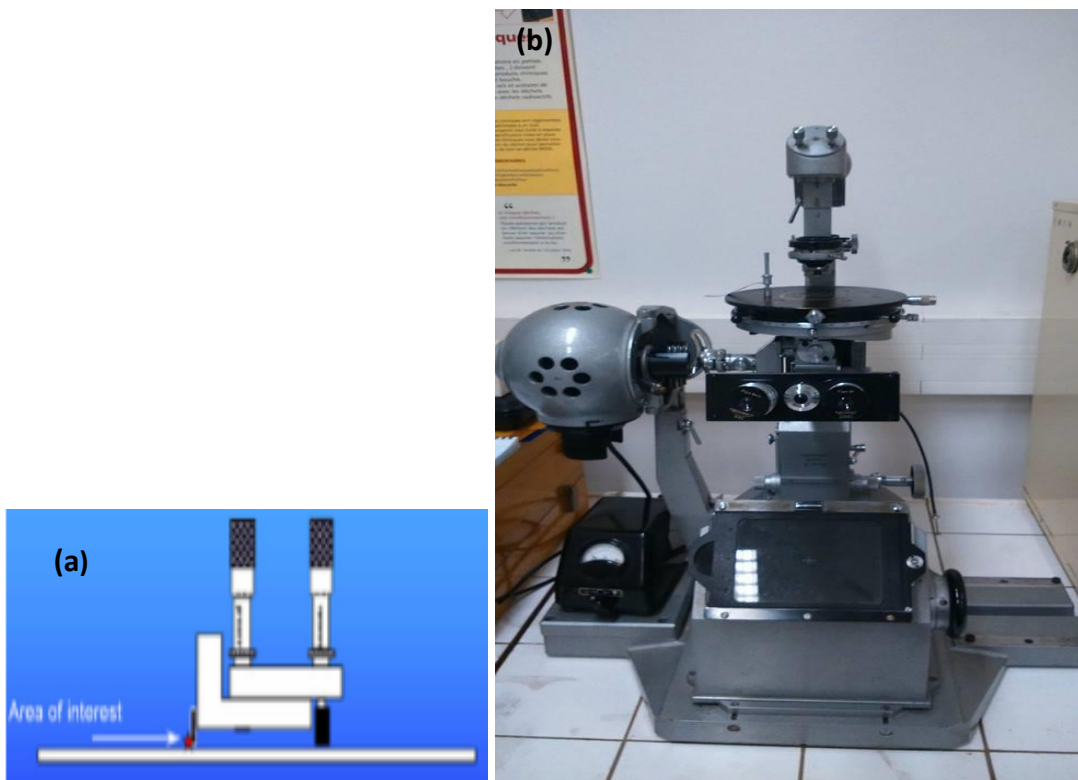


Figure II.10 - (a) schéma représentatif du dispositif Tripod et (b) microscope optique inversé

- Durant les diverses étapes, le *sandwich* est collé sur les supports d'échantillons avec une résine qui se fluidifie à 50 °C. Certains échantillons nécessitent une préparation excluant toute élévation, même faible, de température ; les sandwiches sont alors collés sur les supports d'échantillons avec une colle Quick Bond (colle à base de cyanoacrylate) qui cristallise à température ambiante et peut être dissoute dans l'acétone.
- Le sandwich est ensuite collé sur une grille de microscopie en cuivre présentant une ouverture ovale de 3 mm de diamètre avec de la colle M-Bond 610. Lorsque la colle est cristallisée, l'échantillon est ré-amincé par bombardement ionique à l'aide d'un dispositif Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) Mod. 691. Celui-ci permet d'accélérer des ions argon sous une faible tension (entre 0,5 kV et 5 kV) et le faisceau d'ions est focalisé au centre de l'échantillon. À la fin de la préparation, des zones transparentes aux électrons, et donc observables sont localisées au voisinage du trou créé à l'interface.

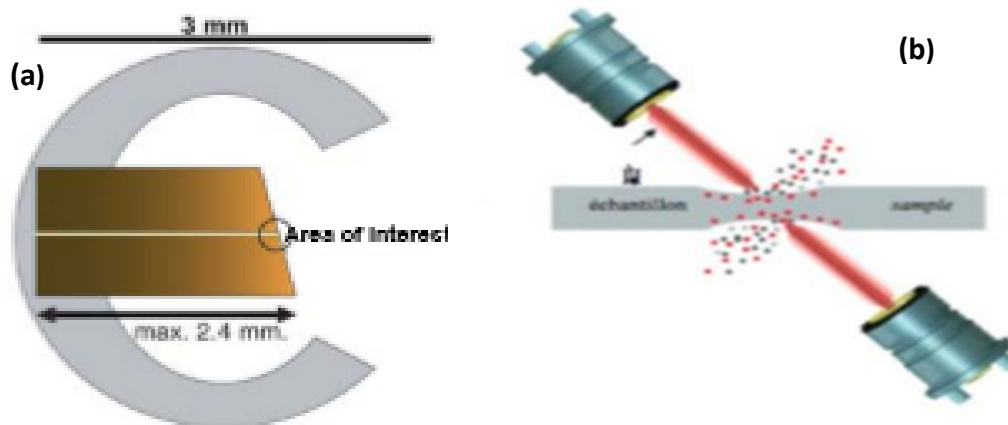


Figure II.11 - schéma représentatif de (a) échantillon aminci collé sur une grille de microscopie et (b) le bombardement ionique de la lame mince

La préparation de lames par amincissement mécanique permet d'obtenir de larges zones transparentes aux électrons, mais malheureusement, il n'est pas possible de cibler précisément une zone particulière de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, une autre méthode consiste à préparer des lames par usinage FIB. Ce type de microscope est équipé d'une colonne électronique combinée à la colonne ionique permettant d'associer imagerie SEM et gravure ionique. Les étapes de préparation sont détaillées en Fig.12 et suivent la procédure suivante :

- La délimitation initiale de la zone d'intérêt, ainsi que la protection de la surface, se fait par le dépôt d'une couche de Pt d'environ 2 μm d'épaisseur et $2 \times 14 \mu\text{m}^2$ de dimension latérale.

- Deux caissons sont ensuite creusés autour de cette zone, sur une profondeur d'environ 5 μm . La matière située entre les deux caissons est progressivement abrasée de sorte à former une lame.
- Une fois la lame assez fine (environ 1 μm), le fond de la lame est découpé pour permettre son prélèvement.
- On utilise alors un micro-manipulateur pour transférer la lame de l'échantillon vers un support en cuivre de type "demi-lune".
- Une fois la lame collée sur ce support, l'amincissement est poursuivi jusqu'à l'obtention, après de nombreuses itérations et en réduisant progressivement la tension d'accélération des ions et le courant ionique, d'une lame parallèle ayant une épaisseur comprise entre 20 nm et 80 nm.

La préparation par micro-usinage FIB présente toutefois certains désavantages : lors de la gravure, une certaine quantité d'ions gallium est inévitablement implantée dans l'échantillon, à une profondeur dépendant de la tension d'accélération utilisée. Cela entraîne une "contamination" qui peut influencer l'analyse chimique effectuée en STEM-HAADF. De plus, les zones superficielles des lames peuvent être amorphisées sur plusieurs nanomètres de profondeur, ce qui dégrade la qualité des images TEM en général.

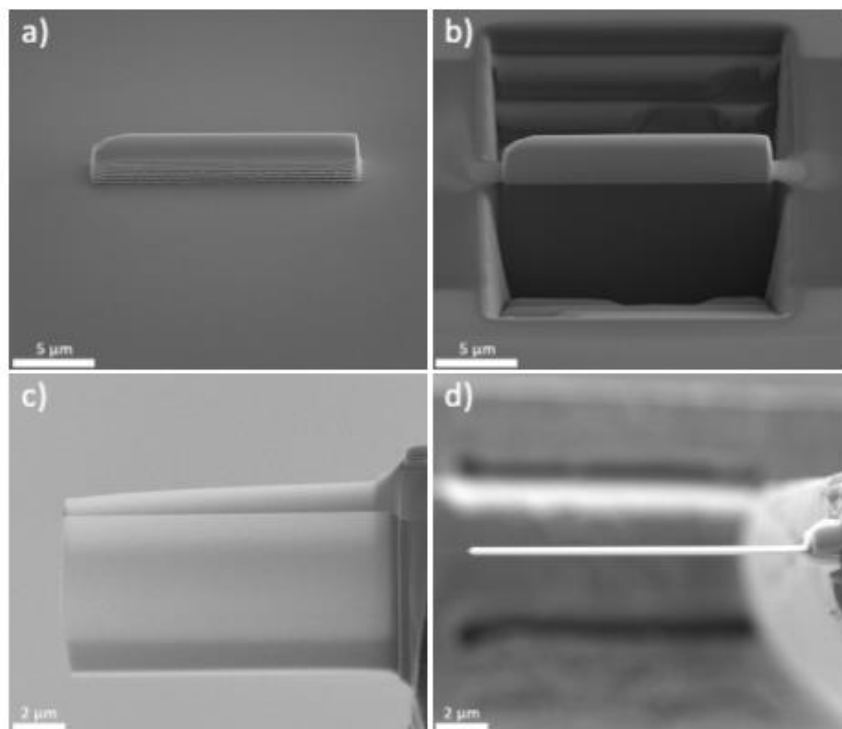


Figure II.12 – Méthode de fabrication des lames TEM par usinage FIB : a) dépôt de la couche protectrice de Pt, b) pré-amincissement de la lame ; c) et d) lame en fin de préparation respectivement en vue latérale et de dessus

III. Résultats et discussion

III.1 Echantillon $\text{CoGe}_{15\%at.}$ après co-déposition

Des observations TEM en vues transverses à différents grossissements ont été réalisées sur l'échantillon $\text{CoGe}_{15\%at.}$ juste après la co-déposition du film de 100 nm d'épaisseur afin de caractériser l'état initial de la couche déposée.

Les images TEM permettent de distinguer les différentes couches des échantillons étudiés : ceux-ci sont formés d'une couche de silicium utilisé comme substrat, d'une couche d'oxyde natif SiO_2 , et enfin d'une couche de l'alliage $\text{CoGe}_{15\%at.}$ déposée.

La présence de la couche d'oxyde natif permet de prévenir la réaction entre le système Co-Ge et le substrat de Si.

Figure III.1 présente une image TEM en champ clair obtenue à faible grossissement. Nous distinguons à gauche de l'image le film de colle utilisée pendant la préparation des sandwichs afin d'effectuer l'adhésion des deux faces de l'échantillon (**II.5**) L'épaisseur du film mesurée à partir de cette image est approximativement égale à 75 nm.

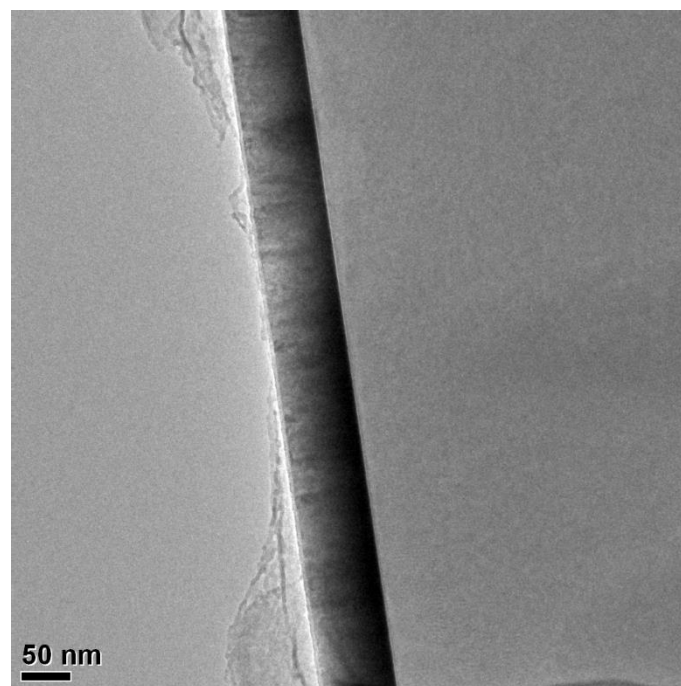


Figure III.1 – Image TEM réalisée à faible grossissement, qui montre l'étendue du film au milieu, à gauche la colle et le substrat à droite.

La **Figure III.2** montre à plus fort grossissement la microstructure de l'échantillon avant recuit. Sur cette image nous distinguons clairement de la droite vers la gauche le Si cristallin

observé suivant une orientation de type $\langle 110 \rangle$, puis la couche d'oxyde SiO_2 dont l'épaisseur est d'environ 2nm, et enfin la couche déposée.

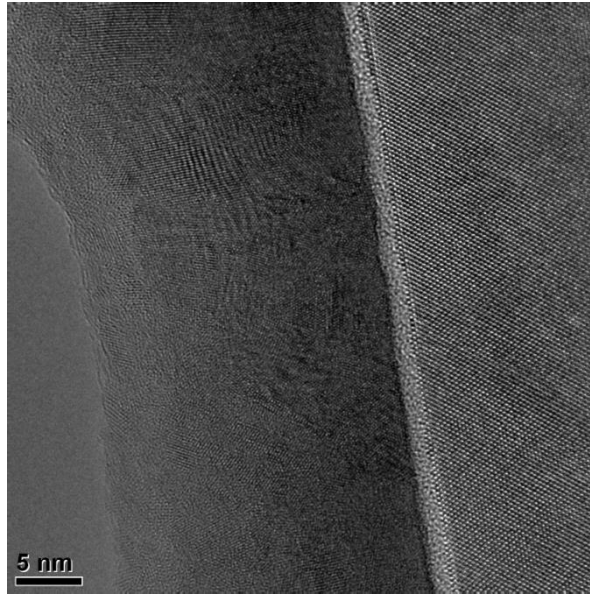


Figure III.2 – Image HRTEM réalisée à un grandissement intermédiaire.

Nous constatons qu'après le dépôt, la couche de l'alliage Co-Ge est formée de régions nano-cristallines. Il est toutefois à noter la présence d'un désordre cristallin important (désorientation des grains entre eux et de nombreux défauts étendus dans les grains).

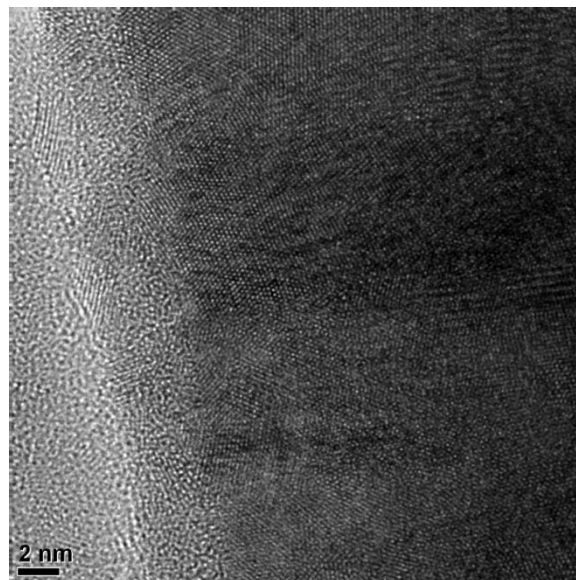


Figure III.3 – Image TEM à haute résolution montrant un détail de la couche.

L'échantillon a donc fait l'objet d'une cristallisation partielle de la couche au cours du dépôt caractérisé par un mélange de nanocristaux et de zones amorphes (cf. **Figure III.3** et **Figure III.4**). La croissance semble être colonnaire comme en témoignent les contrastes allongés observés sur certaines images HRTEM.

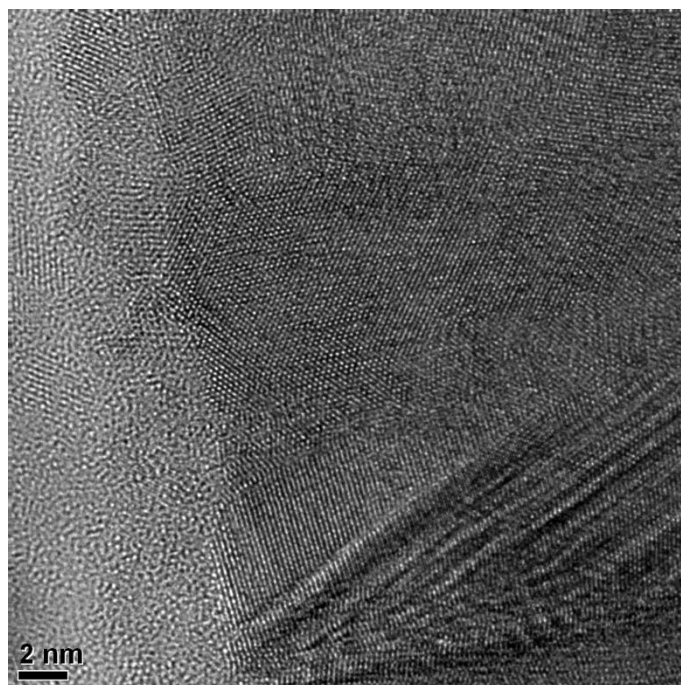


Figure III.4 – *Détail d'un grain proche de la surface observé dans la couche déposée.*

III.2 Echantillon CoGe_{15%at.} recuit à 400 °C pendant 12h

La microstructure de l'échantillon CoGe_{15%at.} ayant subi un recuit isotherme à 400 °C pendant 12h a ensuite été caractérisée par MET. Les premières images obtenues à faible grandissement sont reportées figure III.5. Nous remarquons sur ces différents exemples d'images TEM à faible grandissement que la couche est constituée de grains de plus grande taille ; ces grains présentent une largeur moyenne d'environ 169 nm et une épaisseur de 75 ± 5 nm traversant toute l'épaisseur de la couche. Quelques grains moins épais (60nm) sont parfois observés (cf. **III.5**). Les différents grains sont séparés par des joints de grains majoritairement plans. Ces joints de grains sont presque tous verticaux et perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

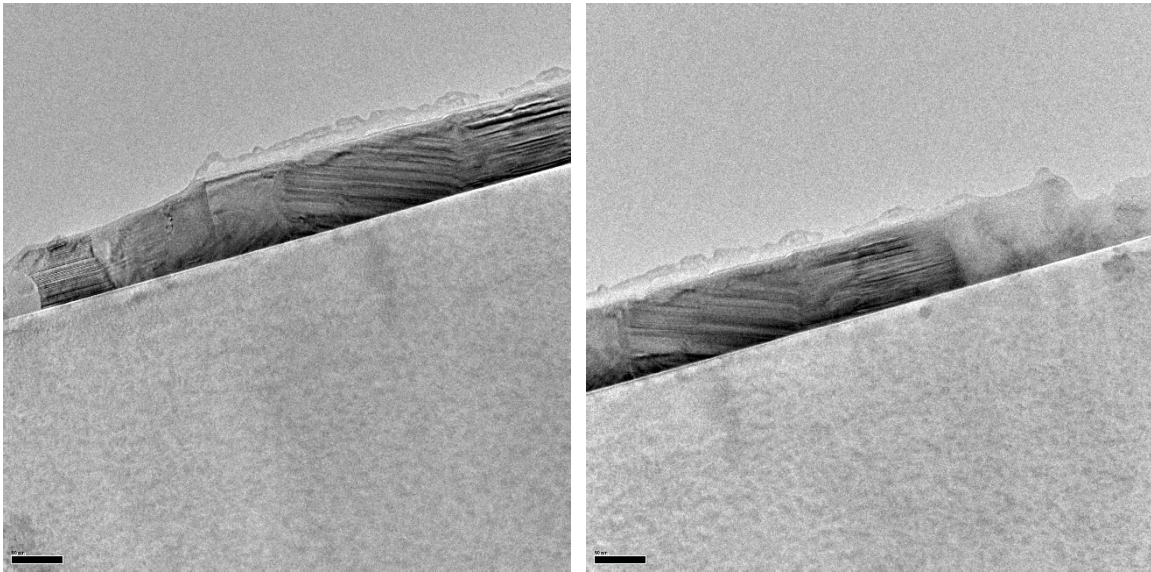


Figure III.5 – Exemples d’images TEM réalisées à faible grandissement sur l’échantillon après recuit à 400°C pendant 12h.

De nombreux défauts étendus sont également observés à l’intérieur des grains comme illustré par la **Figure III.6**.

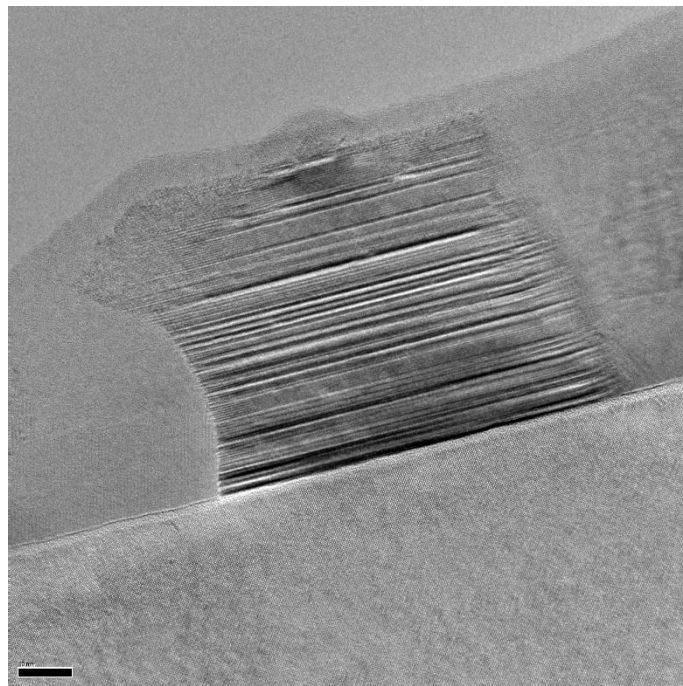


Figure III.6 – Détail d’un grain témoignant de la présence de nombreux défauts étendus.

La **Figure III.7** présente plusieurs images STEM-HAADF de l’échantillon. On note une forte variation du contraste observé à l’intérieur de la couche. Les variations de contrastes observées d’un grain à l’autre témoignent de compositions chimiques différentes des différents grains constituant la couche.

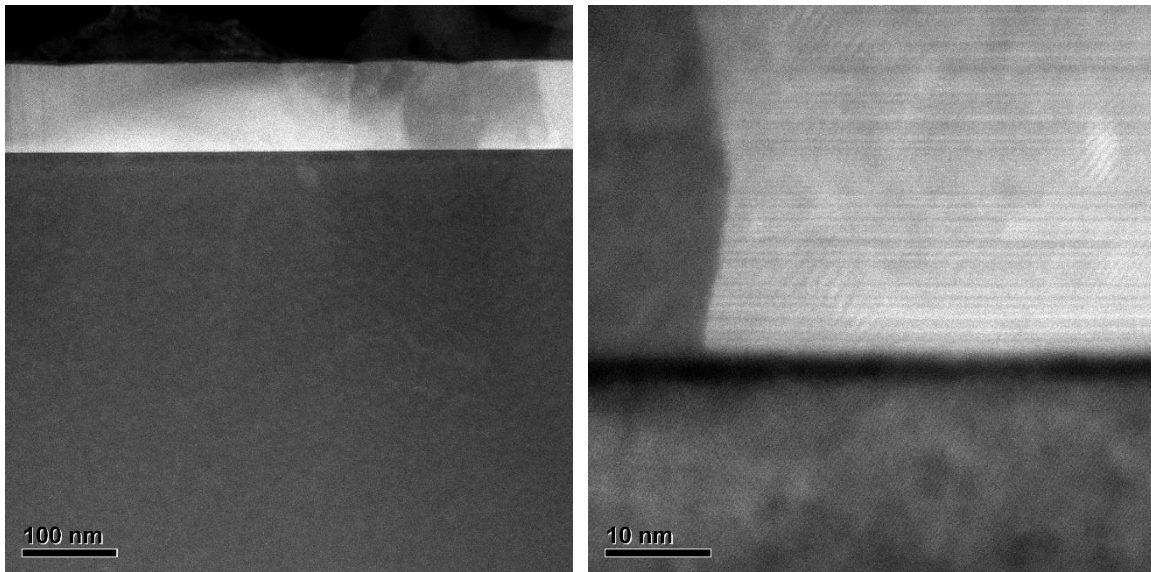


Figure III.7 – Exemples d’images STEM-HAADF de l’échantillon recuit à 400 °C pendant 12h.

Les défauts plans au sein des grains sont clairement visibles mais il n’est pas possible de conclure sur l’éventuelle décoration chimique potentielle de ces défauts à partir de ces seules images car le contraste en imagerie STEM-HAADF est généralement perturbé au voisinage des défauts structuraux en raison des déformations locales qu’ils engendrent.

Une analyse détaillée des images HRTEM a également été entreprise afin de tenter d’identifier la structure cristallographique des phases présentes dans le film recuit. Pour cela, des transformées de Fourier ont été calculées dans des zones choisies des images HRTEM, permettant de mesurer les distances interarticulaires de différentes familles de plans ainsi que les angles formés par ces différentes familles.

À titre d’exemple, la **Figure III.8** présente une image HRTEM expérimentale (à gauche) dans laquelle un grain orienté selon une direction de faible indice est bien visible, notamment sur l’image filtrée à l’aide du filtre Average Back Scattered Filter (à droite).

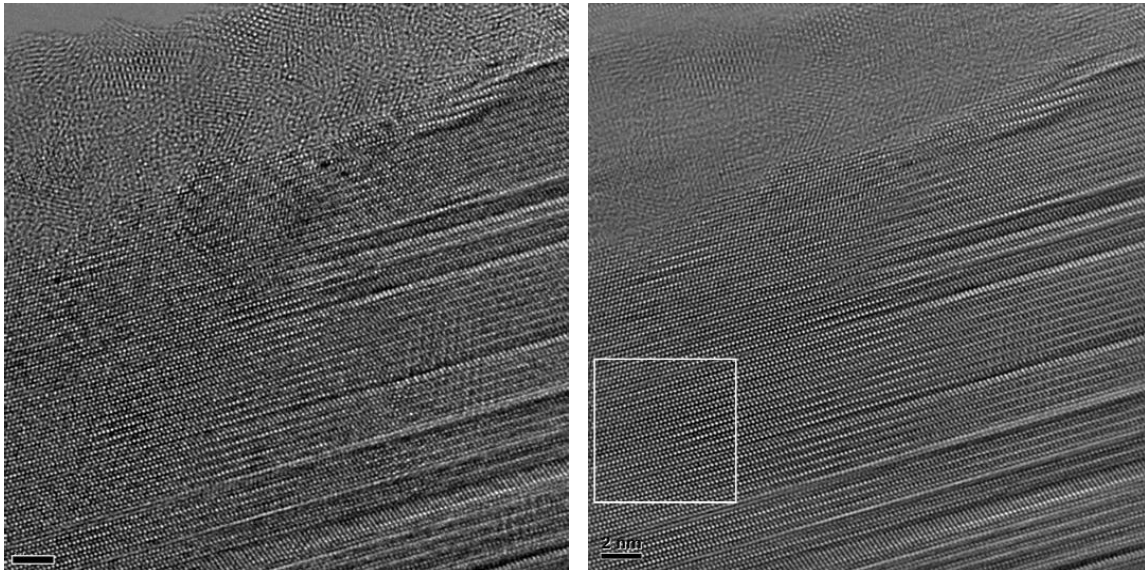


Figure III.8 – Images HRTEM de la couche après recuit à 400 °C. À gauche : image non filtrée d'un grain contenant de nombreux défauts plans. À droite : même image filtrée (filtre : Average Back Scattered Filter).

Le filtrage permet d'augmenter le rapport signal sur bruit mais ne modifie pas l'information contenue dans l'image. La **Figure III.9** présente la transformée de Fourier (FFT) de la zone encadrée sur la **Figure III.8**.

Les mesures effectuées sur cette FFT sont reportées dans le **Tableau III.1**.

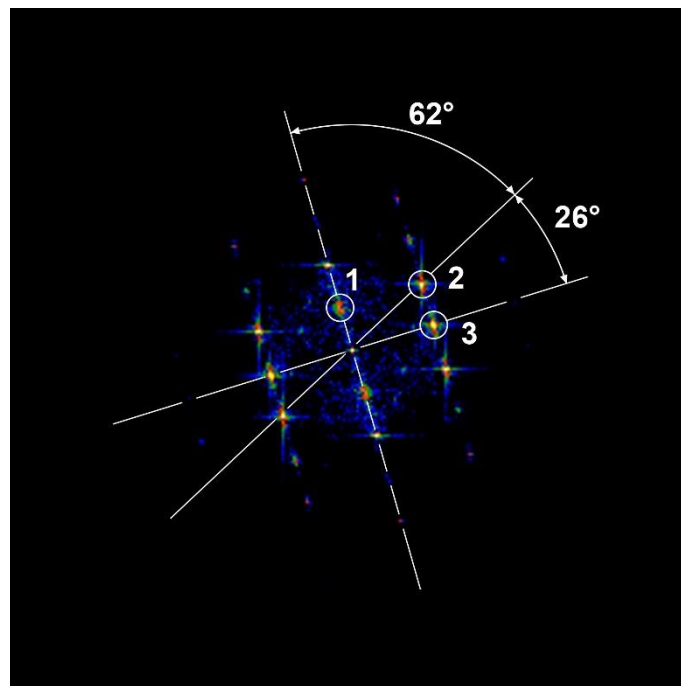


Figure III.9 – FFT (Fast Fourier Transformation) de la zone encadrée dans l'image HRTEM précédente.

La comparaison entre les données expérimentales et les valeurs cristallographiques tirées de la littérature nous a permis d'identifier la nature de la phase observée. Effectivement la structure de la zone observée vérifie bien la présence de la phase CoGe (structure monoclinique) observée selon la direction cristallographique [-1 5 -2].

g	Mesures expérimentales				CoGe (mono)	
	d* (nm ⁻¹)	Δd* (nm ⁻¹)	d (Å)	Δd (Å)	{hkl}	d (Å)
1	2,41	0,15	4,16	0,04	20-1	4,11
2	5,23	0,08	1,91	0,03	510	1,96
3	4,58	0,15	2,18	0,06	311	2,23
α	Angles entre les familles de plans					
1→2	62°				61,5°	
2→3	26°				28,5°	

Tableau III.1 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la figure 9 comparées avec les données de la littérature (phase CoGe monoclinique ; orientation [-1 5 -2]).

Notons que l'étude par DRX de cet échantillon avait révélé la présence de pics attribués à cette même phase monoclinique de CoGe. Cependant, ces premières analyses ne permettaient pas de conclure définitivement en raison du peu de réflexions détectables dans la configuration θ - 2θ utilisée. Les analyses réalisées par METHR permettent donc de conforter ces résultats.

III.3 Echantillon CoGe_{15%at.} recuit à 600 °C pendant 2h

Les imageries TEM réalisées à faible grandissement de l'échantillon CoGe_{15%at.} recuit cette fois à 600 °C pendant 2h révèlent que les grains constituant la couche ont une taille latérale moyenne de 170 nm (*cf.* **Figure III.10**). Cependant, la distribution de taille d'un grain a un autre semble plus hétérogène que pour l'échantillon ayant subi un recuit à 400 °C. L'épaisseur est également très variable d'un grain à un autre (entre 50 et 100 nm) ce qui confère une forte rugosité au film.

Pour cette température de recuit comme pour le recuit précédent, les joints de grains sont plans et verticaux et de nombreux défauts étendus sont présents dans les grains.

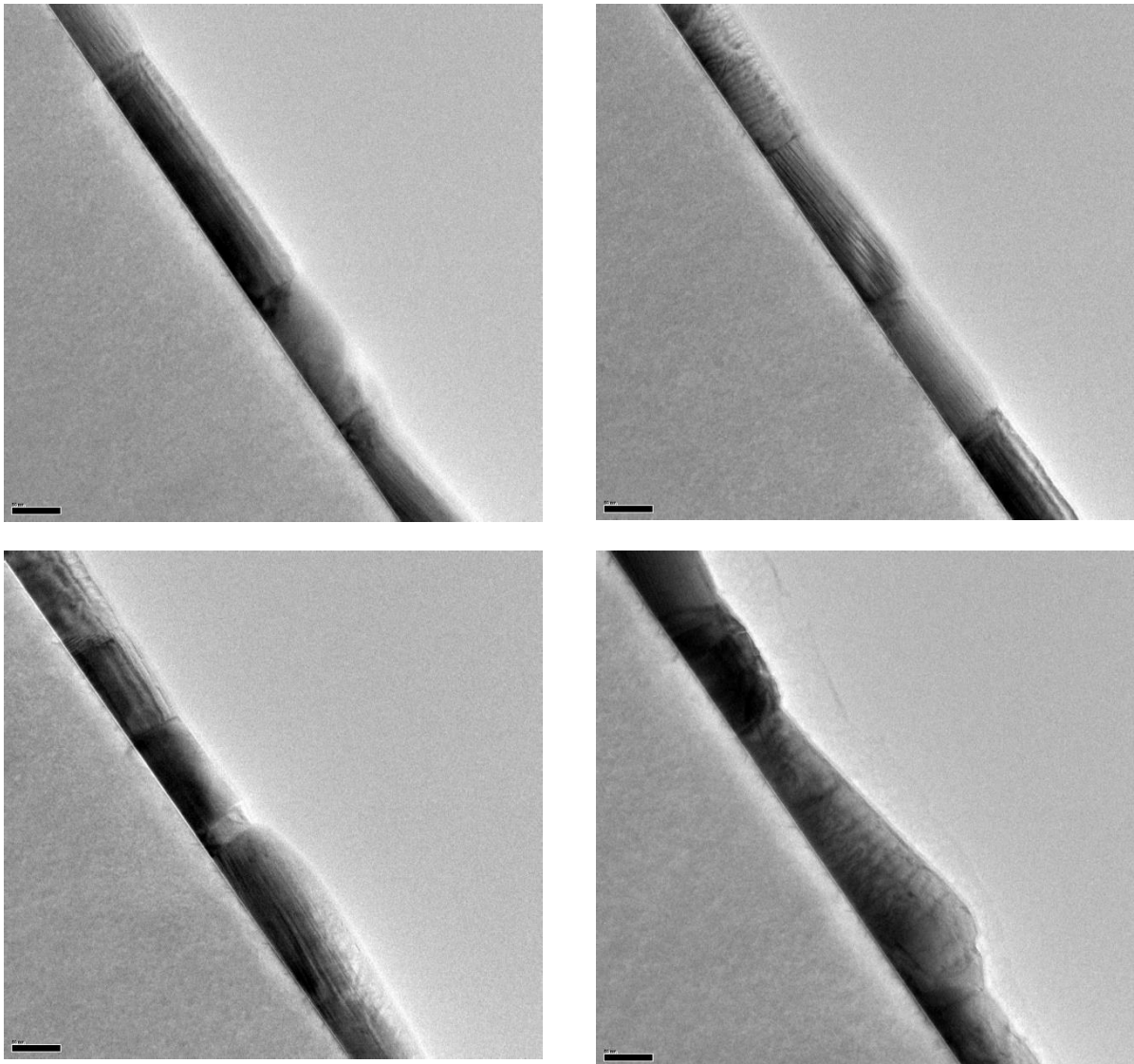


Figure III.10 – Exemples d'images TEM réalisées à faible grandissement sur l'échantillon après recuit à 600 °C pendant 2h.

La **Figure III.11** présente un détail d'un petit grain se trouvant dans la couche de l'alliage Co-Ge. Ce grain est limité par deux joints de grains plans qui sont parallèles entre eux et inclinés dans la lame.

Des franges de moirés sont visible également sur les bords du petit grain, signature de la superposition de deux structures cristallines différentes dans l'épaisseur de la lame TEM.

Nous notons sur cette figure la présence de défauts étendus dans le substrat de silicium. Cela s'explique probablement par les fortes contraintes qu'exerce la couche superficielle sur le substrat, favorisant ainsi la nucléation de défauts afin de relaxer les contraintes dans le film.

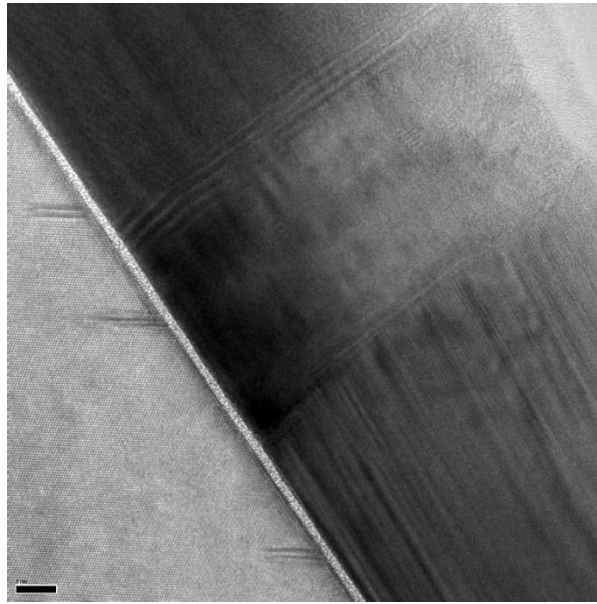


Figure III.11 – Détail d'un petit grain limité par deux joints de grains plans.

L'image obtenue par imagerie STEM haute résolution présentée sur la **Figure III.12** confirme les transformations de phases se déroulant au sein du film lors du recuit à plus haute température. En effet, les fortes différences de contraste observées témoignent de compositions chimiques différentes d'un grain à un autre.

Ceci est clairement visible sur les images STEM-HAADF réalisées au voisinage de joints de grains (*cf.* **Figure III.13**). Nous distinguons clairement sur ces images le substrat (orienté ici selon une direction $\langle 110 \rangle$), l'oxyde natif SiO_2 (zone noire), et les deux grains de compositions différentes séparés par une interface plane.

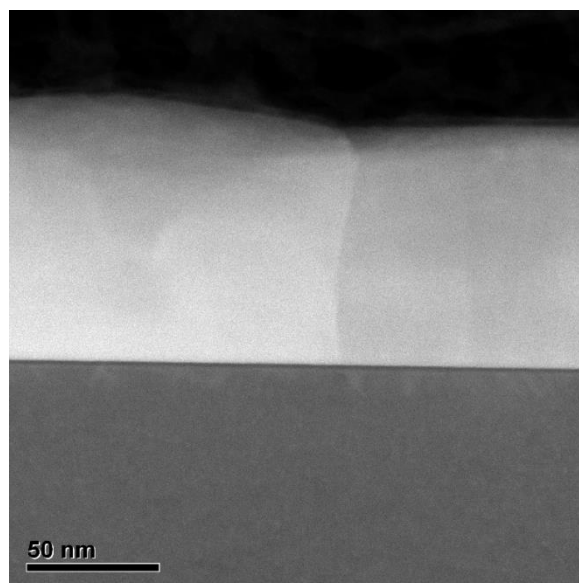


Figure III.12 – Image HAADF montrant la différence de contraste entre les grains.

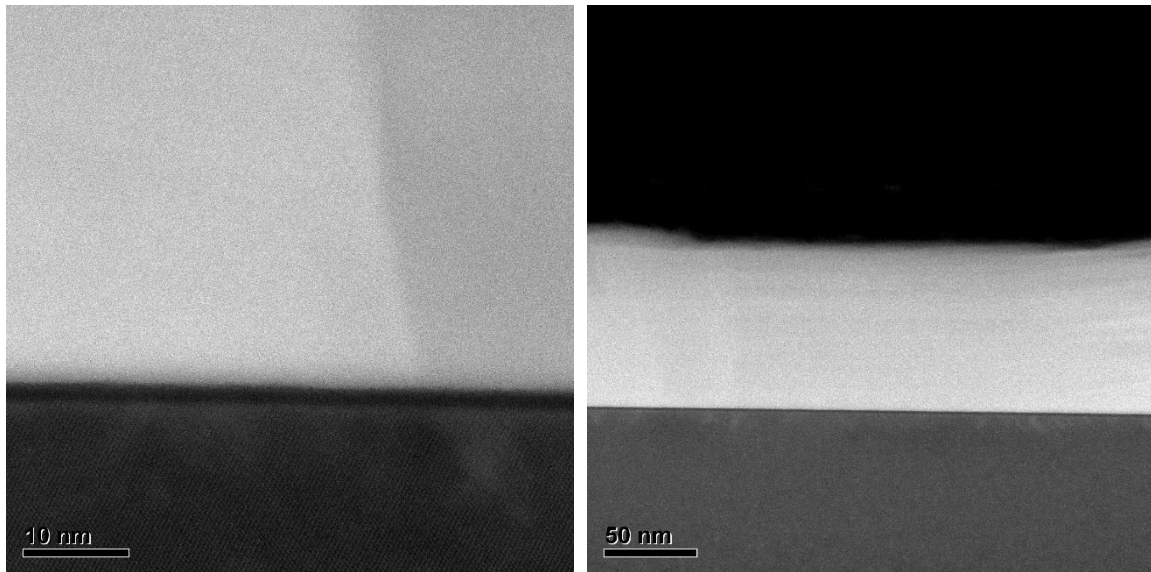


Figure III.13 – Exemples d’images STEM-HAADF réalisées sur des joints de grains.

Des images HRTEM réalisées à plus fort grandissement, ont permis de révéler des éléments caractéristiques de la microstructure de la couche. Quelques exemples d’images HRTEM sont présentés sur la **Figure III.14**, où nous notons la présence de nombreux défauts étendus dans les grains de la couche.

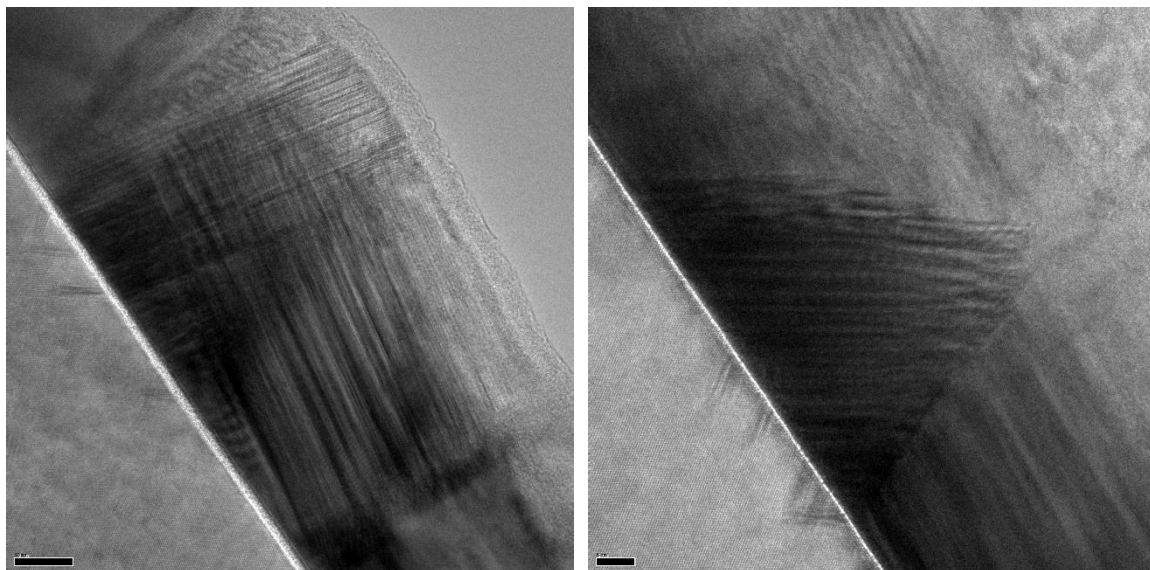


Figure III.14 – Images HRTEM témoignant de la présence de très nombreux défauts étendus dans les grains de la couche.

La nature des phases cristallographiques présentes a été identifiée par l’analyse des transformées de Fourier. L’image d’un joint de grains séparant 2 grains dont les orientations respectives permettent de déterminer leur structure est présentée en **Figure 15**.

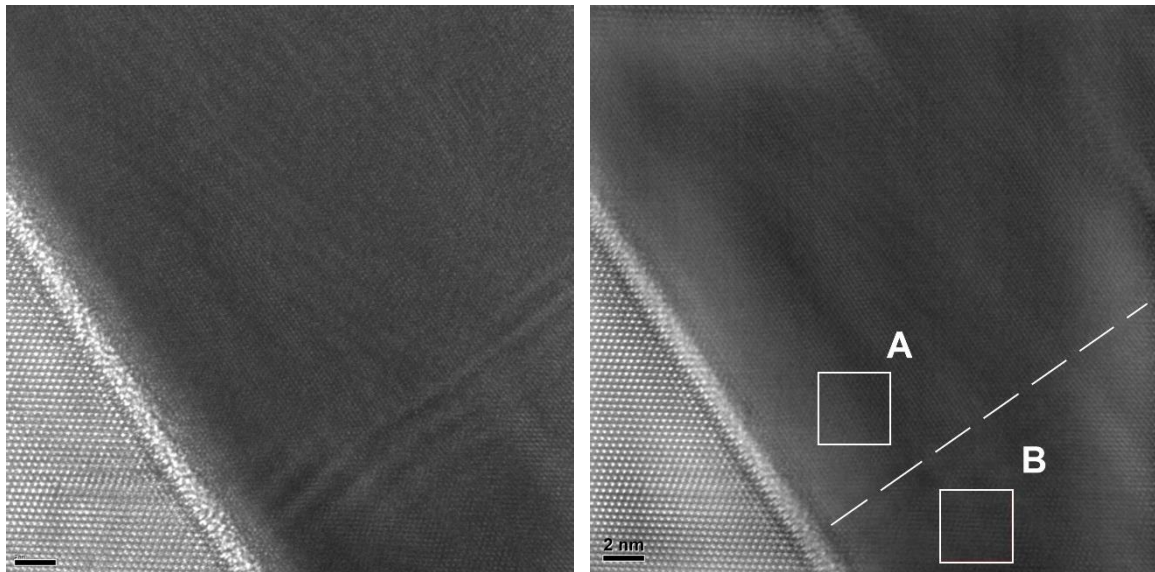


Figure 15 – Images HRTEM d'un joint de grain : à gauche image non filtrée et à droite avec l'application du filtrage (filtre : Average Back Scattered Filter).

Sur les zones encadrées de part et de l'autre du joint de grain, nous avons effectué deux transformées de fourier (cf. **Figure III.16**) qui nous ont permis de mesurer les distances interréticulaires et les angles entre les différentes taches de diffraction. La comparaison de ces résultats avec les données de la littérature est résumée dans les **Tableaux III.2** et **III.3**.

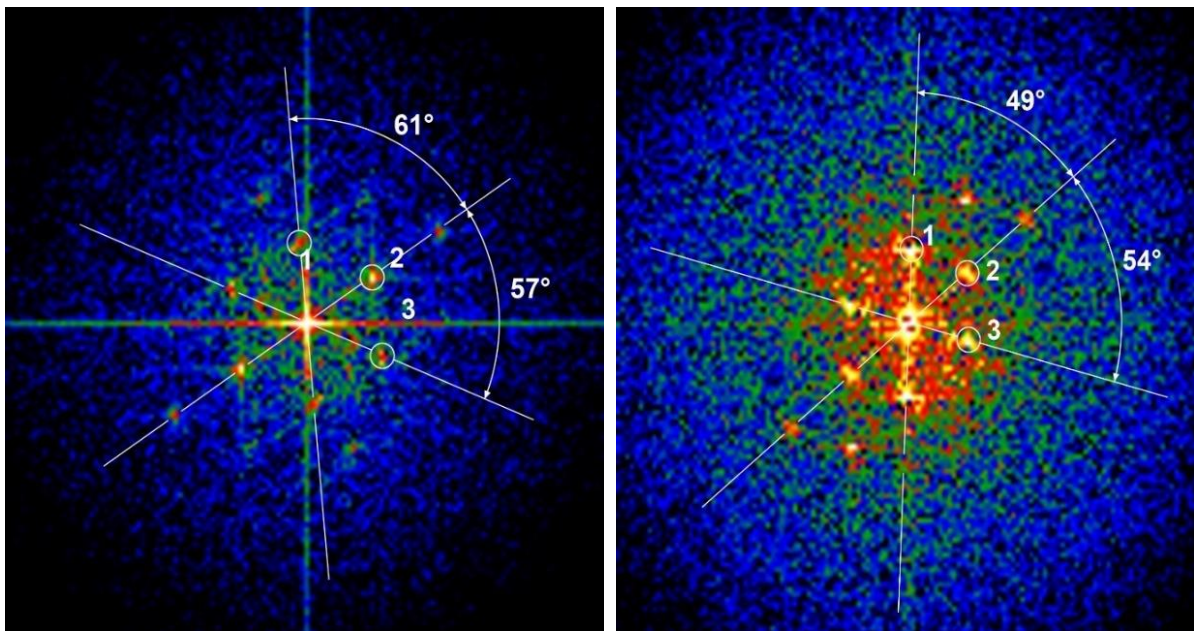


Figure III.16 – Transformées de fourrier appliqués sur les deux zones encadrées de l'image HRTEM précédente ; à gauche la FFT de la zone A de l'image HRTEM et à droite FFT de la zone B de l'image HRTEM.

g	Mesures expérimentales				Co ₅ Ge ₂ (hexa)	
	d* (nm ⁻¹)	Δd* (nm ⁻¹)	d (Å)	Δd (Å)	{hkil}	d (Å)
1	4,93	0,10	2,03	0,05	-1012	2,02
2	4,89	0,08	2,05	0,03	01-12	2,02
3	5,09	0,10	1,97	0,05	11-20	1,97
α	Angles entre les familles de plans					
1→2	61°				61,8°	
2→3	57°				59,1°	

Tableau III.2 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la zone A de l'image HRTEM précédente comparées avec les données de la littérature (phase Co₅Ge₂ hexagonale ; orientation [2 -2 0 1]).

g	Mesures expérimentales				CoGe (mono)	
	d* (nm ⁻¹)	Δd* (nm ⁻¹)	d (Å)	Δd (Å)	{hkl}	d (Å)
1	4,34	0,08	2,30	0,05	401	2,28
2	4,81	0,04	2,08	0,02	112	1,96
3	3,92	0,08	2,55	0,06	-311	2,50
α	Angles entre les familles de plans					
1→2	49°				49,1°	
2→3	54°				56,1°	

Tableau III.3 – Mesures effectuées sur la transformée de Fourier de la zone B de l'image HRTEM précédente comparées avec les données de la littérature (phase CoGe monoclinique ; orientation [1 7 -4]).

Les mesures réalisées sur les FFTs ont permis à la fois d'identifier les structures cristallographiques des grains voisins (CoGe monoclinique et Co₅Ge₂ hexagonale) et de mettre en évidence une relation d'orientation (topotaxie) entre ces deux grains. En effet l'indexation des réflexions visibles sur les deux FFTs montre une parfaite coïncidence des réflexions **-1104**_{Co₅Ge₂} (d=1,18 Å) et **513**_{CoGe} (d=1,16 Å). La relation topotaxique identifiée est la suivante :

$$\{-1104\}_{Co_5Ge_2} // (513)_{CoGe} \quad \text{et} \quad \langle 2-201 \rangle_{Co_5Ge_2} // [17-4]_{CoGe}$$

Cette relation d'orientation privilégiée entre la phase CoGe et la phase Co₅Ge₂ peut expliquer la présence de joints de grains plans tel qu'observé expérimentalement.

IV. Conclusion Générale

La réalisation de ce travail a nécessité le couplage de plusieurs techniques de caractérisation. La diffraction de rayons X et la microscopie à force atomique (rapport d'ingénieur) et la microscopie électronique en transmission dans le cadre du présent rapport. Les analyses faites par microscopie électronique en transmission ont permis d'apporter un complément aux informations déduites des expériences de DRX et AFM. C'est pourquoi, l'interprétation des résultats obtenus ici fait référence à ceux obtenus précédemment.

Le dépouillement des résultats TEM a permis de confirmer avec une grande fiabilité les suppositions faites à partir des analyses DRX et AFM. En effet, nous avons confirmé la présence de la phase CoGe de structure monoclinique à 400 °C et nous avons mis en évidence une transformation à plus haute température vers la phase Co₅Ge₂ hexagonale. La phase CoGe a une composition qui est loin de la composition nominale de notre alliage et donc sa formation ne correspond pas à l'état d'équilibre prévu par le diagramme de phases. Cependant un enrichissement local en germanium peut permettre la formation de cette phase, ce qui est compatible avec l'hypothèse d'une formation privilégiée au niveau des joints de grains. En augmentant la température, une seconde transformation de phase permet de rejoindre une phase de composition proche de celle de notre alliage.

Ces résultats ont également permis d'avoir des informations s'agissant de la morphologie des couches en corrélation avec les analyses de rugosité faites par AFM.

Par ailleurs, une relation d'orientation entre les grains à l'intérieur de la couche a été mise en évidence, ce qui peut favoriser l'apparition d'une texture particulière.

Ce stage effectué au sein de deux équipes qui ont des thématiques de recherche différentes a certes nécessité un double effort mais m'a également permis de renforcer mes connaissances en différentes matières : transport atomique, transformation de phase, cristallographie ...etc.

La confrontation à un milieu radicalement nouveau au sein d'un laboratoire de recherche m'a permis en premier lieu de me former à un grand nombre de techniques et de découvrir de nouvelles méthodologies de travail où l'esprit d'équipe a un rôle primordial pour mener à bien une étude scientifique. Et d'autre part, il a suscité en moi l'envie de poursuivre une activité dans ce monde de recherche.

Références

- [1] D. B. WILLIAMS et C. B. CARTER, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, New York : Plenum Press, 1996, ISBN : 0306452472.
- [2] J. P. MORNIROLI, *Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (LACBED): applications aux défauts cristallins*, Paris : Société Française des Microscopies, 1998, ISBN : 2901483038.
- [3] J. C. H. SPENCE, *Experimental high-resolution electron microscopy*, 2nd ed, *Monographs on the physics and chemistry of materials*, New York : Oxford University Press, 1988, ISBN : 0195054059.
- [4] J. W. EDINGTON, *Practical electron microscopy in materials science 1. The operation and calibration of the electron microscope*, Philips technical library, London : MacMillan, 1974, ISBN : 0333181336.
- [5] X. F. ZHANG et Z. ZHANG, *Progress in transmission electron microscopy*, t. 1, *Springer series in surface sciences 38-39*, Berlin ; New York : [Beijing] : Springer ; Tsinghua University Press, 2001, ISBN : 3540676813.
- [6] E. J. KIRKLAND, *Advanced computing in electron microscopy*, New York: Plenum Press, 1998, ISBN : 0306459361.
- [7] A. DE LUCA, Thèse de doctorat « Redistribution atomique de contaminants métalliques aux interfaces des structures de technologies CMOS » UNIVERSITÉ PAUL CEZANNE AIXMARSEILLE III, 2014
- [8] F. ZEMLIN, K. WEISS, P. SCHISKE, W. KUNATH et K. H. HERRMANN, "Coma-free alignment of high resolution electron microscopes with the aid of optical diffractograms", *Ultramicroscopy* 3 (1978), pp. 49–60, DOI : 10.1016/S0304-3991(78)80006-0.
- [9] M. TEXIER et J. THIBAUT-PÉNISSON, "Optimum correction conditions for aberration-corrected HRTEM SiC dumbbells chemical imaging", *Micron* 43 (4) (2012), pp. 516–523, DOI : 10.1016/j.micron.2011.09.014.
- [10] E. J. KIRKLAND, "On the optimum probe in aberration corrected ADF-STEM", *Ultramicroscopy* 111 (11) (2011), pp. 1523–1530, DOI : 10.1016/j.ultramic.2011.09.002.
- [11] P. LARA, M. J. CASANOVE, P. LECANTE, P. F. FAZZINI, K. PHILIPPOT et B. CHAUDRET, "Segregation at a small scale: synthesis of core-shell bimetallic RuPt nanoparticles, characterization and solid state NMR studies", *Journal of Materials Chemistry* 22 (8) (2012), p. 3578, DOI : 10.1039/c2jm14757b.
- [12] W. Van den BROEK, A. ROSENAUER, B. GORIS, G. MARTINEZ, S. BALS, S. VAN AERT et D. VAN DYCK, "Correction of non-linear thickness effects in

HAADF STEM electron tomography”, *Ultramicroscopy* 116 (2012), pp. 8–12, DOI : 10.1016/j.ultramic.2012.03.005.

- [13] P. STADELMANN, “EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science”, *Ultramicroscopy* 21 (2) (1987), pp. 131–145, DOI : 10.1016/0304-3991(87)90080-5.
- [14] J. BENEDICT, R. ANDERSON et S. J. KLEPEIS, “Recent Developments in the use of the Tripod Polisher for TEM Specimen Preparation”, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 254 (1991), pp. 121–140, DOI : 10.1557/PROC-254-121.