
Effet du carbone sur la réaction Mn-Ge

Nous avons étudié dans le chapitre précédent la diffusion réactive entre le Mn et le Ge. Parmi les résultats que nous avons obtenus, nous avons montré que la formation des germaniures de Mn est séquentielle, la phase Mn_5Ge_3 qui a un caractère ferromagnétique étant la première à se former, avant l'apparition de la phase $M_{11}Ge_8$. Pour les applications en spintronique, il est essentiel de conserver la phase Mn_5Ge_3 . De plus, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe I.4.3, il est nécessaire d'étendre le domaine ferromagnétique de cette phase à des températures supérieures à $100^\circ C$, afin de pouvoir réaliser des dispositifs spintroniques réalistes. L'une des solutions consiste à incorporer un élément dopant dans la matrice du composé Mn_5Ge_3 . Il a été notamment montré que l'introduction d'une certaine quantité de carbone dans la phase Mn_5Ge_3 peut augmenter la température de Curie du composé jusqu'à une température proche de celle visée pour les applications (paragraphe I.4.3).

C'est ainsi que, dans ce chapitre, nous présentons une étude détaillée de l'effet du carbone sur la réaction entre le Mn et le Ge, en allant du dépôt jusqu'aux propriétés physiques et magnétiques des couches après recuit. Nous avons étudié par RHEED l'influence du carbone sur la structure du film de Mn déposé, la DRX *in-situ* nous a permis de suivre la séquence de formation des phases Mn(C)-Ge lors des recuits isochrones, alors que la redistribution à l'échelle atomique du carbone dans un échantillon $Mn_5Ge_3C_{0,6}$ a été étudiée par sonde atomique tomographique.

1) Effet du carbone sur le dépôt du Mn

1.1. Calibration de la cellule du carbone

Afin d'étudier l'effet du carbone sur la diffusion réactive entre le Mn et le Ge, nous avons élaboré des films minces de Mn avec différentes concentrations en C, sur deux types de substrats : Ge amorphe et Ge monocristallin. Les concentrations atomiques de C que nous avons choisies vont de 2% à 8%, des taux qui permettent d'augmenter la température de Curie du Mn_5Ge_3 de $30^\circ C$ à $130^\circ C$, comme le montrent les travaux de Spiesser *et al.* [164].

Dans un premier temps, nous avons calibré précisément la cellule de carbone présente dans la chambre MBE (paragraphe II.1.3). La cellule de sublimation du carbone, différente de celles utilisées pour le Mn et le Ge, est constituée d'une charge de graphite traversée par un filament (avec un courant atteignant 75 A), et elle produit un flux constant de carbone avec des flux de dépôts relativement lents ($< 0,5 \text{ \AA}/\text{min}$). La microbalance utilisée n'est pas

suffisamment sensible pour permettre de calibrer le dépôt de C à faible flux. Trois méthodes sont donc utilisées pour calibrer le flux de carbone. Il est à noter que ces trois méthodes ont permis d'obtenir des résultats cohérents entre eux à $\pm 5\%$.

La première méthode consiste à exposer à 600°C une surface propre de Si(001) reconstruite (2×1) à un flux de carbone. Dès que le dépôt de carbone atteint 0,4 monocouche, la surface de Si(001) présente une nouvelle reconstruction de surface $c(4\times 4)$ [140].

La deuxième méthode consiste à corréliser le courant de sublimation de la source à une température donnée avec des calibrations fournies par le constructeur. Ces calibrations se font sur une courbe de "delta-doping" dans le GaAs en fonction du courant de la cellule.

La troisième méthode est basée sur des mesures AES qui permettent d'avoir le taux du recouvrement d'un substrat de Si(100), en fonction de l'intensité du signal Auger du Si (92 eV).

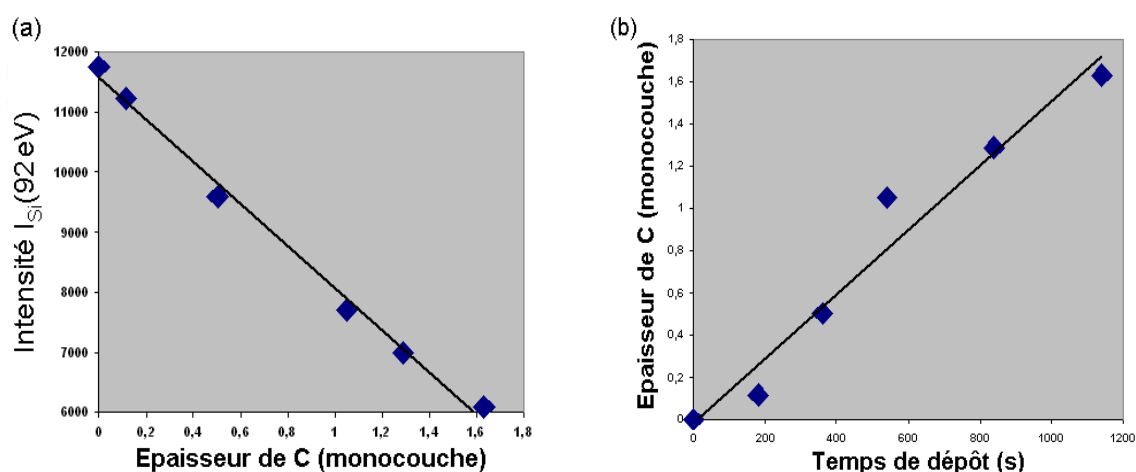


FIGURE 4.1 (a) Evolution de l'intensité du signal Auger du pic Si (92 eV) en fonction de l'épaisseur de C déposé, et (b) l'épaisseur en monocouche de C en fonction du temps du dépôt correspondant.

Dans la figure 4.1 (a), nous présentons la variation de l'intensité du pic Auger du Si (92 eV) en fonction de l'épaisseur de C déposé. Cette intensité est déterminée [166] à l'aide de l'équation suivante :

$$I_{Si} = (1 - \theta) \left[\exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Si} \cos \gamma}\right) \right]^{n-1} I_{Si-ref} + \theta \left[\exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Si} \cos \gamma}\right) \right]^n I_{Si-ref} \quad (4.1)$$

où θ est le taux de recouvrement en C, I_{Si-ref} est l'intensité du signal de la surface Si propre (avant dépôt du C), n est le nombre de couches de C déposées, d est le rayon de van der

Waals du C (150 pm), λ_{Si} est le libre parcours moyen des électrons éjectés du Si vers la couche du C et γ est l'angle entre la normale à la surface et l'analyseur Auger [167]. A partir des valeurs déterminées ci-dessus, nous avons tracé une courbe de calibration (figure 4.1 (b)), qui permet d'évaluer l'épaisseur de la couche de C en fonction du temps du dépôt. Différents dépôts de C sur Si(001) ont été effectués, pour différentes températures de la cellule : 1630°C, 1640°C et 1650°C. Les flux correspondant de C à ces températures sont déduits en corrélant les trois méthodes. Les flux de Mn et de C, sont alors fixés, d'une façon permettant de contrôler la concentration du C dans les films de Mn. Cinq concentrations ont été choisies de sorte que l'on obtienne un composé $Mn_5Ge_3C_x$, avec $x = 0,2, 0,25, 0,3, 0,4$ et $0,6$. C'est ce paramètre x que nous utiliserons par la suite, pour identifier les différentes concentrations.

1.2. Dépôt sur Ge amorphe

Avant d'étudier l'effet du carbone sur la séquence des phases, il est important d'avoir une idée de la nature et de la structure du film de Mn dopé C, déposé sur un substrat de Ge amorphe. Nous avons essayé de garder les mêmes conditions de dépôt, mais pour avoir une couche de 50nm de Mn avec différentes concentrations de C (donc un flux de matière suffisant), il a fallu changer les températures des cellules, et les temps de dépôt. Il est à noter que, la température de la cellule du C atteignant parfois 1650°C pour certains dépôts, la surface des échantillons n'était plus à température ambiante ($\sim 150^\circ\text{C}$).

Dans la figure 4.2 nous présentons les clichés RHEED correspondant aux co-dépôts de Mn et de C, avec différentes valeurs de x : 0,3, 0,4 et 0,6.

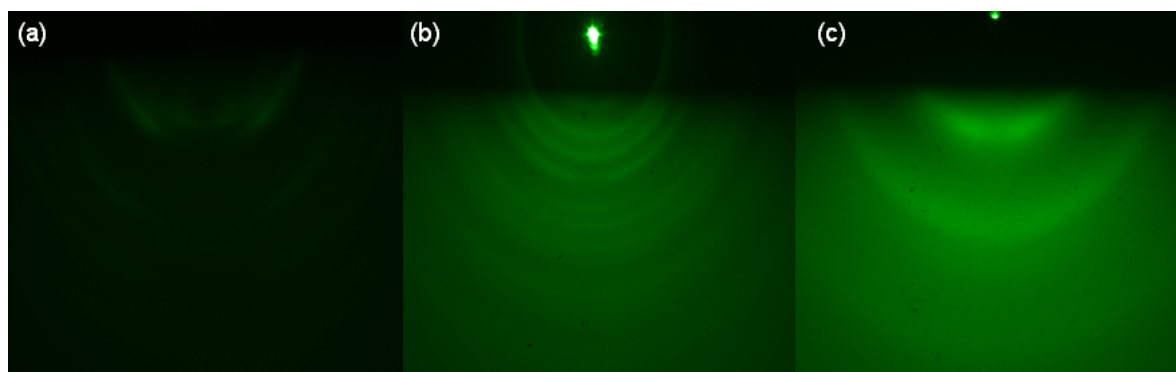


FIGURE 4.2 Clichés RHEED après le dépôt de 50 nm de Mn(C) sur Ge amorphe pour différentes concentrations (a) $x = 0,3$, (b) $x = 0,4$ et (c) $x = 0,6$.

Les clichés RHEED montrent que les films déposés sont différents, le film présentant un caractère polycristallin, jusqu'à une valeur de $x = 0,4$. Les clichés RHEED pour les

concentrations $x = 0,2$ et $x = 0,25$, que nous ne présentons pas ici, sont similaires à ceux de la figure 4.2 (a) : apparence floue, mais présentant des anneaux de diffraction. Pour $x = 0,6$, le cliché RHEED est caractéristique d'un film amorphe (figure 4.2 (c)). Nous avons vérifié par des mesures de diffraction de rayons X l'état cristallin ou amorphe de ces échantillons, (figure 4.3).

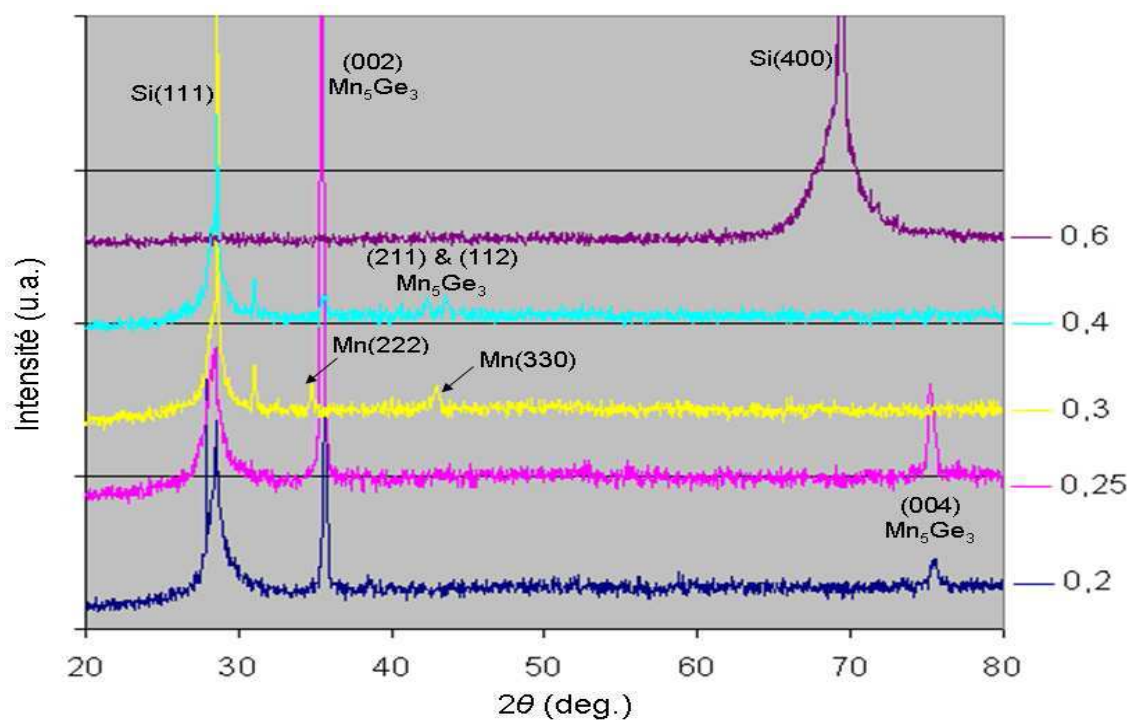


FIGURE 4.3 Caractérisation par DRX des échantillons de 50 nm de Mn(C)/a-Ge pour différentes concentrations de C ($x = 0,2, 0,25, 0,3, 0,4$ et $0,6$), avec 2θ entre 20° et 80° .

La différence la plus flagrante entre le diagramme de DRX des échantillons pour $x = 0,6$ et pour $x < 0,6$ tient dans le fait que pour $x = 0,6$ on observe uniquement un pic de Si (du substrat) mais aucun pic caractéristique du Mn, ni des phases Mn-Ge. Ceci confirme les résultats RHEED suggérant que la couche de Mn est amorphe pour $x = 0,6$, et que la forte concentration de carbone est probablement à l'origine de cet effet. Pour $x = 0,4$, nous observons trois pics de Mn_5Ge_3 suivant les directions (002), (211) et (112) à respectivement $35,5^\circ$, $42,3^\circ$ et $43,6^\circ$. La longue durée d'exposition de l'échantillon face à la cellule de C peut expliquer la formation de cette phase, de même que pour $x = 0,2$ et $x = 0,25$. Rappelons que le temps d'exposition est lié à la durée du dépôt, à la température des cellules du Mn et du C, et aux conditions initiales de dépôt. Pour le cas de $x = 0,3$, nous avons pu éviter la formation de Mn_5Ge_3 car nous avons minimisé ce temps d'exposition. Nous observons alors des pics Mn(222) à $34,8^\circ$ et Mn(330) à 43° . Pour le cas des faibles concentrations de C ($x = 0,2$ et

$x = 0,25$), nous remarquons que les pics de Mn_5Ge_3 correspondent aux familles de plans (002) et (004) comme dans le cas de la formation de Mn_5Ge_3 sur Ge(111) (paragraphe II.2.3) : pour ces taux de C, une texturation de la phase Mn_5Ge_3 apparaît suivant ces plans particuliers. Nous avons choisi de caractériser l'un de ces deux échantillons par TEM après dépôt ($x = 0,25$), pour une meilleure compréhension des premiers stades de formation de la phase $Mn_5Ge_3C_x$.

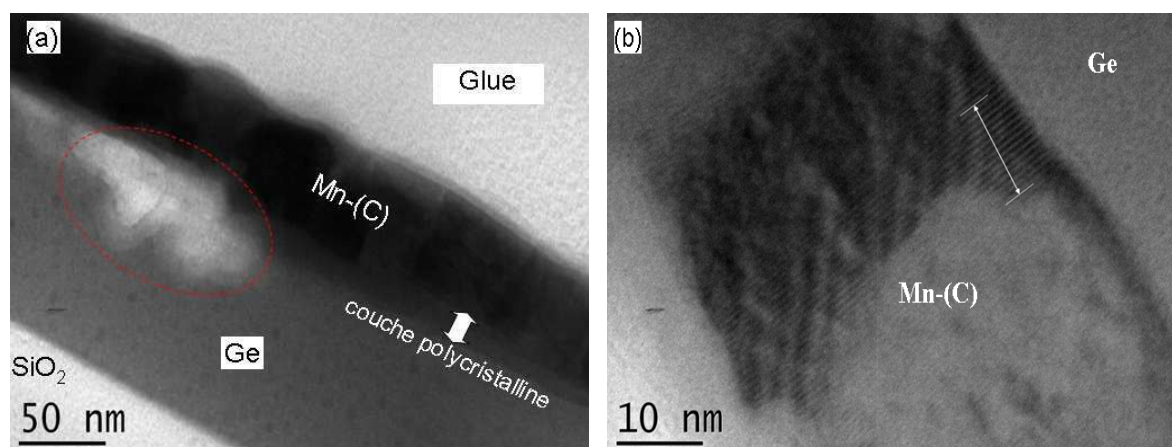


FIGURE 4.4 Images TEM de (a) la structure de l'échantillon après le dépôt de Mn(C)/a-Ge et (b) observation d'un grain proche de la surface.

Dans la figure 4.4 (a), mise à part la couche de SiO_2 et la couche de Ge (le substrat), aucune autre zone amorphe n'est observable dans l'échantillon. La couche polycristalline proche de la surface, d'épaisseur ~ 48 nm correspond probablement à la couche de Mn(C). Cette couche est constituée de grains colonnaires, avec une taille latérale d'environ 40 nm. Par exemple, le grain observé dans la figure 4.4 (b) présente une distance $d_{hkl} = 6,3$ Å identique à la distance interréticulaire de la famille de plans (110) du Mn qui est de 6,3 Å. Les plans de cette couche que nous observons en TEM (figure 4.4 (b)) peuvent correspondre aux plans (110) du Mn, dont le pic de diffraction ($2\theta \sim 14^\circ$) ne peut pas être observé dans notre fenêtre angulaire ($20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$). La couche de Mn est donc probablement très texturée selon des orientations, (dont la direction (110)), ayant des pics de diffraction à l'extérieur de la fenêtre angulaire que nous avons choisie, ce qui explique que nous ne la détectons pas en DRX. Entre la couche de Ge amorphe et la couche de Mn polycristalline, nous observons une couche continue polycristalline d'épaisseur variable (9,8 à 22 nm), ainsi que des clusters (grains cristallins $\varnothing \sim 20$ nm) ayant un contraste plus clair (zone entourée en rouge sur la figure 4.4 (a)). Observant uniquement la phase $Mn_5Ge_3C_x$ en DRX, et connaissant la

séquence de formation des phases Mn-Ge, nous pouvons conclure que la couche continue entre le Mn et le Ge (couche polycristalline figure 4.4 (a)), ainsi que les clusters correspondent probablement à la phase Mn_5Ge_3C orientée différemment. Afin de confirmer la présence de la phase $Mn_5Ge_3C_x$ juste après dépôt, et de caractériser ses propriétés magnétiques, nous avons caractérisé cet échantillon par SQUID.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'incorporation d'une certaine quantité de C dans les films de Mn_5Ge_3 permet d'augmenter leur température de Curie [111,165]. Dans la figure 4.5 (a) nous présentons une comparaison entre l'aimantation de l'échantillon $Mn_5Ge_3C_x$ et celle de l'échantillon Mn_5Ge_3 sur Ge amorphe que nous avons étudié dans le paragraphe III.2.4.

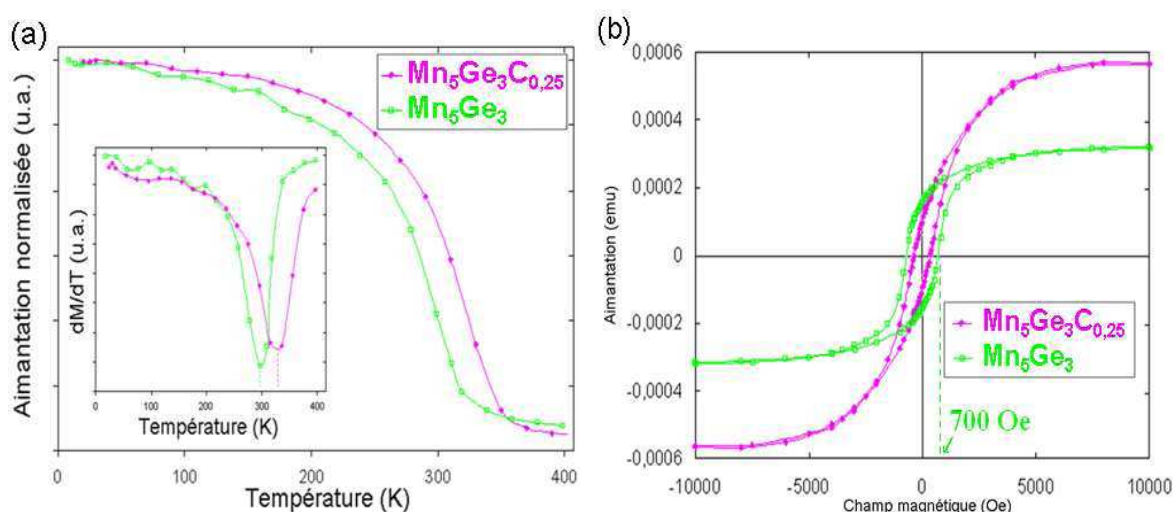


FIGURE 4.5 Comparaison des propriétés magnétiques entre $Mn_5Ge_3C_{0.25}$ et Mn_5Ge_3 sur a-Ge mesurées par SQUID : (a) aimantation normalisée en fonction de la température avec un champ magnétique de 0,5 T appliqué dans le plan de l'échantillon (en insert la dérivée de l'aimantation en fonction de la température) et (b) aimantation en fonction du champ magnétique parallèle à 10 K.

L'ajout du C ($x = 0,25$) améliore la stabilité ferromagnétique avec une augmentation de la température de Curie T_C de 297 K (24°C) à 325 K (52°C), (insert dans figure 4.5 (a)). La figure 4.5 (b) montre les cycles d'hystérésis obtenus à 10 K sur les deux échantillons : nous remarquons que le champ coercitif de la couche sans C (700 Oe) est inférieur à celui de la couche avec C (325 Oe) ce qui est en accord avec les travaux de Spiesser *et al.* [165]. Cependant, à la différence des observations faites par Spiesser *et al.*, nous obtenons une aimantation à saturation pour le film avec C supérieure à celle de l'échantillon sans C, bien que la valeur de l'aimantation à saturation que nous mesurons dans notre échantillon polycristallin sans C soit équivalente à celle mesurée par Spiesser *et al.* ($\sim 1200 \text{ emu/cm}^3$).

De plus, la température de Curie mesurée par Spiesser *et al.* ($T_C \sim 340$ K) est supérieure à celle que nous avons obtenue ($T_C \sim 325$ K). On remarquera que les mesures faites par Spiesser *et al.* ont été réalisées sur une couche $Mn_5Ge_3C_{0,25}$ monocristalline en épitaxie sur Ge(111), d'épaisseur ~ 70 nm, formée après un recuit à 450°C , alors que dans notre cas, nos mesures correspondent à une couche $Mn_5Ge_3C_{0,25}$ polycristalline relaxée, formée lors du dépôt de Mn(C) sur a-Ge, ayant une épaisseur variable comprise entre 10 et 20 nm. Par conséquent, les différentes propriétés magnétiques observées entre notre échantillon et celui fabriqué par Spiesser *et al.* pourraient être le résultat d'une différence de concentration de C incorporé dans $Mn_5Ge_3C_x$ et/ou un effet des contraintes d'épitaxie.

Nous avons étudié l'effet du co-dépôt Mn-C sur la couche Mn(C) dans le cas d'un substrat de Ge amorphe, dans la partie suivante nous présentons l'effet de ce co-dépôt dans le cas d'un substrat de Ge monocristallin.

1.3. Dépôt sur Ge(111)

Dans le cas des dépôts sur Ge(111), nous avons gardé les mêmes conditions que celles des dépôts sur Ge amorphe. Ainsi, nous avons utilisé les mêmes temps d'exposition face à la cellule de C et les mêmes flux de Mn et de C, afin de former une couche de 50 nm de Mn(C) avec les cinq différentes concentrations en C : $x = 0,2, 0,25, 0,3, 0,4$ et $0,6$.

Dans la figure 4.6 nous présentons les clichés RHEED correspondant aux co-dépôts de Mn et C sur Ge(111), pour différentes valeurs de x : $0,3, 0,4$ et $0,6$.

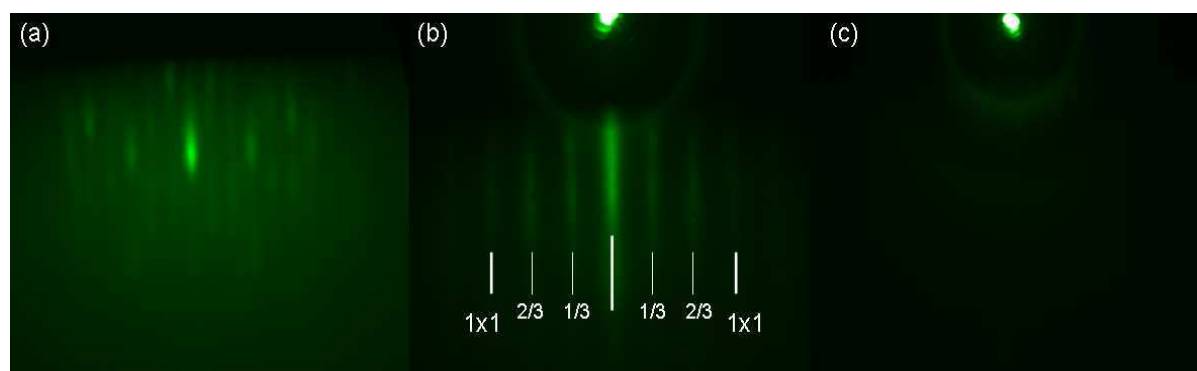


FIGURE 4.6 Clichés RHEED suivant la direction $[11-2]$, après dépôt de 50 nm de Mn-C sur Ge(111) pour différentes concentrations de C : (a) $x = 0,3$, (b) $x = 0,4$ et (c) $x = 0,6$.

Les clichés RHEED obtenus pour les concentrations $x = 0,2$ et $x = 0,25$, qui ne sont pas présentés ici, sont similaires à ceux obtenus pour $x = 0,3$ sur la figure 4.6 (a). Cette figure présente un cliché caractéristique d'une couche de α -Mn polycristalline. Pour $x = 0,4$, nous

observons sur la figure 4.6 (b) un cliché RHEED suivant la direction [11-2], le cliché suivant la direction [1-10] (non montré ici) présentant des tiges 1×1 , ceci correspondant à une reconstruction de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Cette reconstruction est caractéristique de la phase Mn_5Ge_3 épitaxiée sur Ge(111) [168]. Elle est confirmée par le cliché de diffraction électronique obtenu *in-situ* en TEM (figure 3.22 (b)), dans lequel nous avons marqué les taches correspondant à cette reconstruction par des flèches. Dans le cas d'une concentration en C plus forte ($x = 0,6$), le cliché RHEED (figure 4.6 (c)) est comme dans le cas d'un co-dépôt Mn(C)/a-Ge, caractéristique d'une couche de Mn amorphe. Dans la figure 4.7 nous présentons les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur les échantillons Mn(C)/Ge(111) après dépôt. Ces mesures montrent l'absence de pics du Mn et de Mn_5Ge_3 pour le cas de $x = 0,6$, en accord avec les résultats RHEED, ainsi qu'avec les résultats obtenus pour le cas du co-dépôt Mn-C sur Ge amorphe.

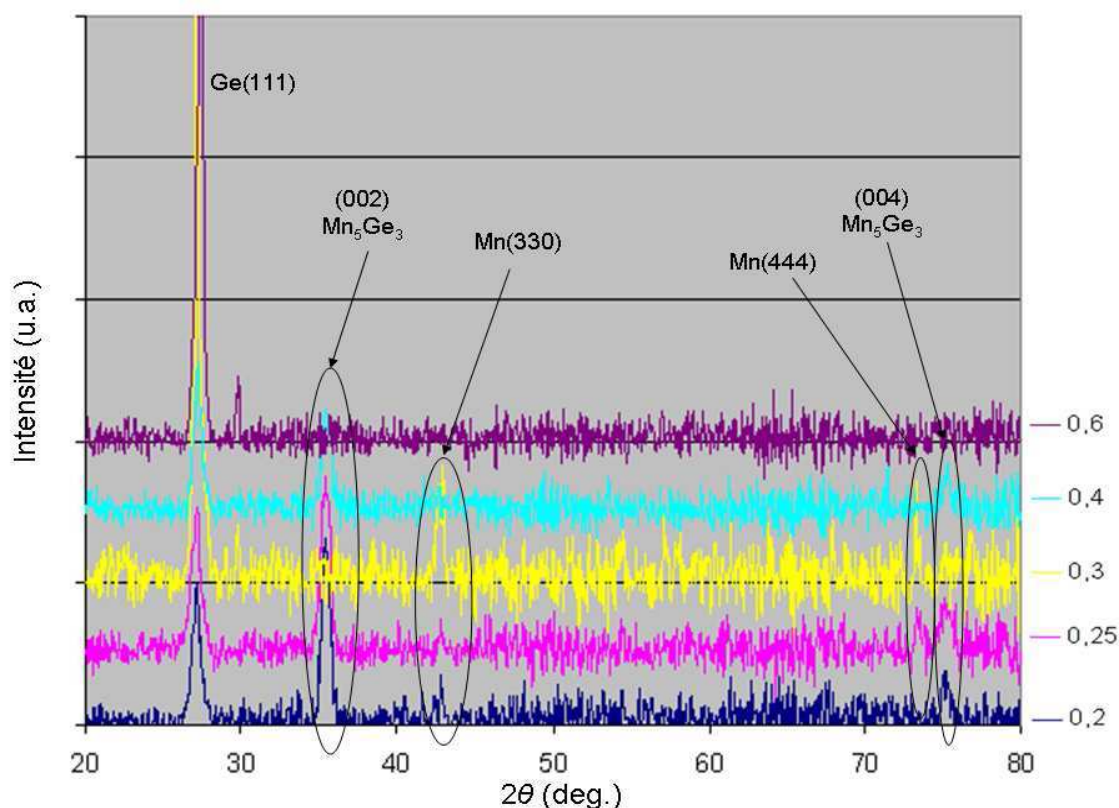


FIGURE 4.7 Diagrammes DRX *ex-situ* en géométrie Bragg-Brentano ($2\theta \in [20^\circ, 80^\circ]$), des échantillons de 50 nm de Mn(C)/Ge(111) avec différentes concentrations de C ($x = 0,2, 0,25, 0,3, 0,4$ et $0,6$).

Dans le cas d'une concentration de C plus faible : $x = 0,4$, nous observons deux pics de Mn_5Ge_3 suivant les directions (002) et (004) à respectivement $35,5^\circ$ et $75,3^\circ$, nous

n'observons pas des pics de Mn ni ceux d'autres phases, confirmant les mesures RHEED. Pour $x = 0,3$, seuls deux pics correspondant au Mn sont observés à 43° pour la direction (330), et à $73,5^\circ$ pour la direction (444), en accord aussi avec les observations RHEED. Dans le cas des concentrations les plus faibles ($x = 0,2$ et $x = 0,25$) nous détectons simultanément la présence des pics correspondant au Mn et à la phase Mn_5Ge_3 .

Ainsi, quelle que soit la nature du substrat, amorphe ou monocristallin, nous avons obtenu des résultats identiques aux mêmes concentrations en C, c'est-à-dire la présence de Mn et Mn_5Ge_3 pour $x = 0,2$ et $x = 0,25$, une couche polycristalline de Mn pour $x = 0,3$, une couche de Mn_5Ge_3 pour $x = 0,4$ et une couche amorphe pour $x = 0,6$. C'est donc le taux du carbone qui a un effet sur l'état du film déposé, et non pas le substrat. Nous nous attendons, dans ce cas, à ce que l'état du dépôt puisse avoir une influence sur la séquence de formation des phases et/ou sur leurs cinétiques de formation. Nous étudierons alors dans le paragraphe suivant la séquence de formation des phases Mn(C)-Ge à différentes concentrations de C.

2) Etude de la séquence de formation des phases Mn(C)-Ge

2.1. Caractérisation par DRX *in-situ*

Afin d'étudier l'effet du carbone sur la séquence de formation des phases Mn-Ge, nous avons caractérisé par DRX *in-situ* la réaction à l'état solide entre une couche de 50 nm de Mn contenant différentes concentrations de C, et le Ge amorphe. Une série d'expériences à été réalisée avec des recuits par paliers similaires à ceux utilisés pour le cas sans C (paragraphe III.2.2, rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$), nous présentons dans les figures 4.8, 4.9 et 4.10, l'ensemble des résultats résumant les observations obtenues sur le système Mn(C)/a-Ge.

Pour la concentration la plus faible en C ($x = 0,2$), nous observons une formation séquentielle de deux phases, la phase Mn_5Ge_3 puis la phase $Mn_{11}Ge_8$ (figure 4.8 (a)). Cette séquence est similaire à celle que nous avons mise en évidence dans le paragraphe II.1.4 pour le cas du Mn sans C. Elle est aussi observée dans la figure 4.8 (b) pour une composition $x = 0,25$: lors de la consommation de la phase Mn_5Ge_3 , nous observons des pics de $Mn_{11}Ge_8$ observés précédemment, et également l'apparition d'un pic $Mn_{11}Ge_8$ (633) à $72,4^\circ$ et d'un pic " η " à $31,7^\circ$. Ce dernier, peut correspondre à l'orientation (313) de $Mn_{11}Ge_8$, mais le fait que ce pic disparaisse à plus haute température laisse à penser que soit la phase $Mn_{11}Ge_8$ change de texture pendant sa croissance, soit qu'il peut résulter d'une autre phase : $Mn_{5,11}Ge_2(206)$ et/ou $Mn_{15}C_4(202)$.

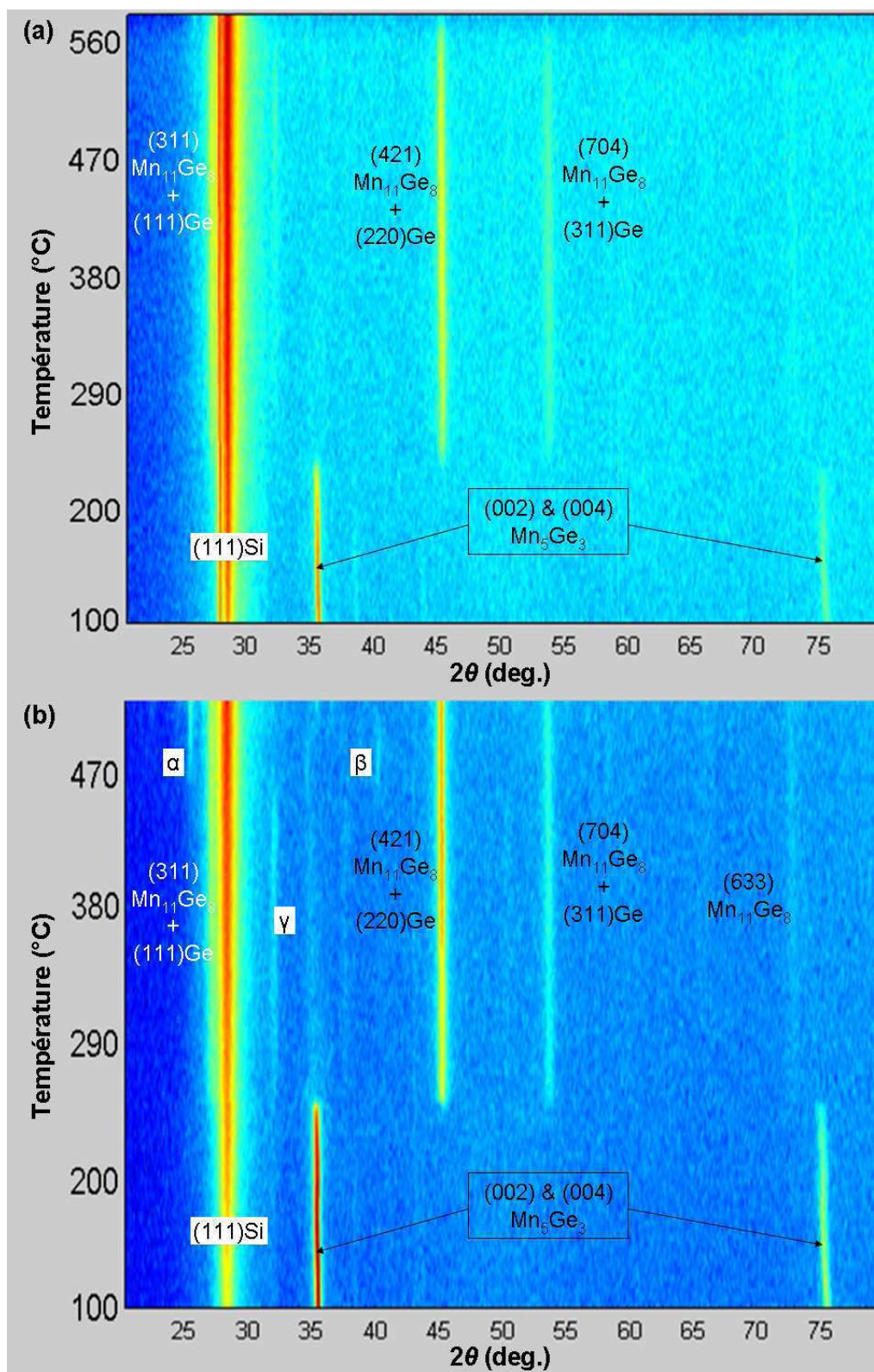


FIGURE 4.8 Diagrammes de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone (5°C/min) pour 50 nm de Mn(C)/Ge amorphe pour différentes compositions en C : (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,25$.

La présence d'une phase Mn-Ge n'est pas en accord avec une formation séquentielle des phases, mais plutôt avec une formation simultanée. Cependant il a été montré que l'ajout d'une impureté peut modifier le caractère séquentiel de l'apparition des phases et provoquer la coexistence de plusieurs phases lors de la diffusion réactive à l'échelle nanométrique [169]. La présence d'une phase Mn-C est aussi envisageable, mais à cause du faible taux de C, le volume de cette phase n'est probablement pas assez grand pour que celle-ci soit détectée par le diffractomètre. Un changement de la texturation de la phase $Mn_{11}Ge_8$ à haute température nous semble par conséquent plus probable. Deux autres pics " α " et " β " apparaissent à environ $470^\circ C$. Le premier à $25,5^\circ$ peut correspondre à $Mn_7C_3(020)$, cette phase étant favorisée pour des concentrations $x \geq 0,5$ [165]. Le deuxième pic est à $40,2^\circ$, il correspond à une phase ternaire Mn_3GeC suivant la direction (202). En effet, il a été montré que cette phase présente un état ferromagnétique stable, mais sa température de Curie n'a pas été déterminée [170]. Ce pic est observé aussi dans la figure 4.9 (a) à la fin du recuit par paliers, dans le cas où $x = 0,3$.

Dans ce cas ($x = 0,3$), une consommation du Mn allié ("Mn-C") pour former Mn_5Ge_3 est observée, suivie de la formation de $Mn_{11}Ge_8$, puis d'une diminution d'intensité de cette dernière phase à une température proche de $620^\circ C$, qui coïncide avec l'apparition de la phase ternaire Mn_3GeC ferromagnétique.

Pour $x = 0,4$ (figure 4.9 (b)), comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce chapitre, l'échantillon présente un caractère polycristallin avec la présence de certains pics correspondant à la phase Mn_5Ge_3 au début du recuit. Pour ce type d'échantillon, nous ne remarquons que des pics de $Mn_{11}Ge_8$ après la consommation de la première phase.

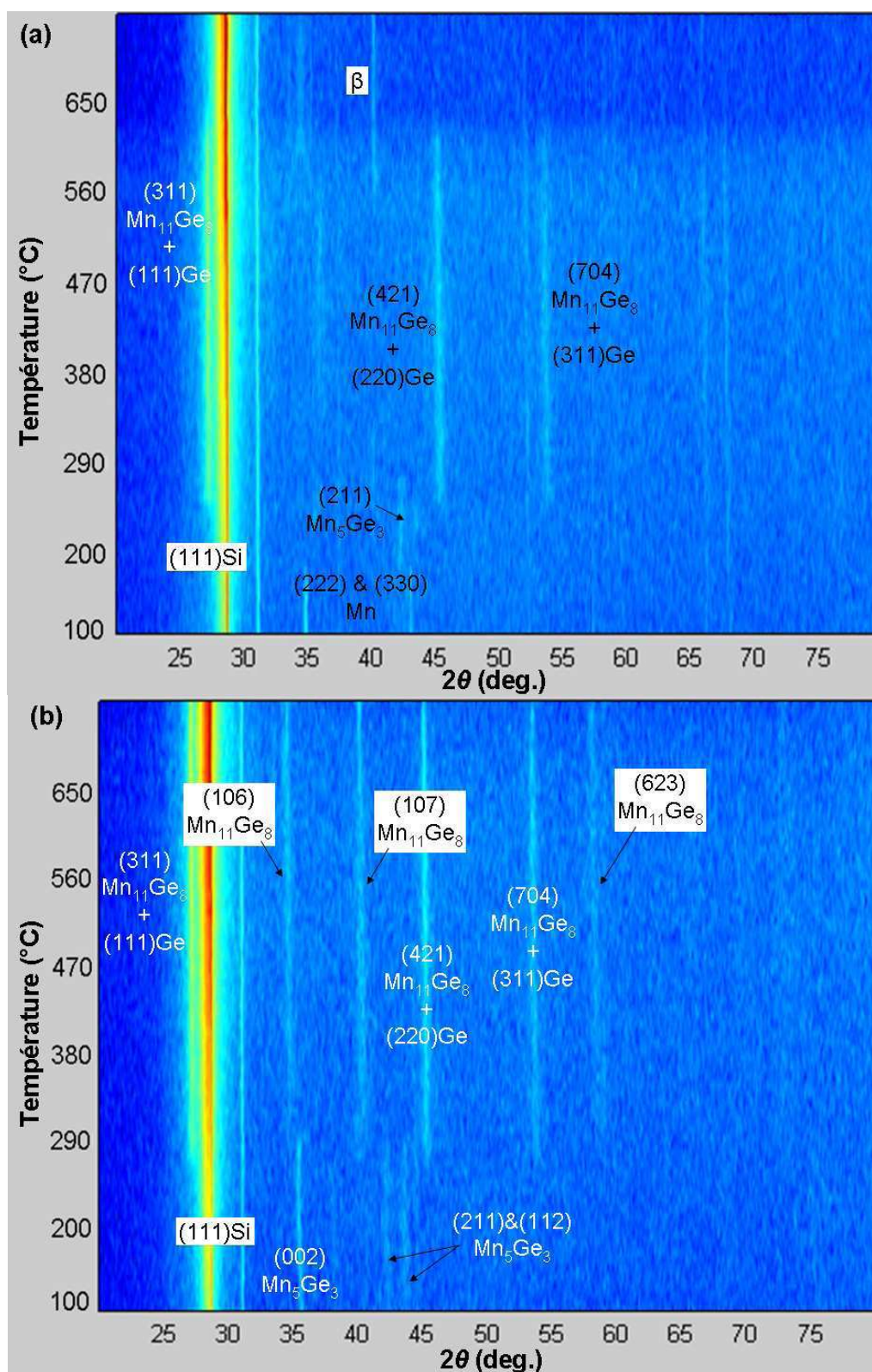


FIGURE 4.9 Diagrammes de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone (5°C/min) pour 50 nm de Mn(C)/Ge amorphe pour des compositions en C : (a) $x = 0,3$ et (b) $x = 0,4$.

Dans le cas d'une concentration encore plus élevée en C ($x = 0,6$), nous remarquons dans la figure 4.10, l'apparition de la phase Mn_5Ge_3 sans observer de pics correspondant au Mn, le film de Mn(C) étant amorphe à cause du co-dépôt Mn-C. Après consommation de Mn_5Ge_3 , on observe la croissance de $Mn_{11}Ge_8$ en même temps, ou proche, de la cristallisation du Ge. Ce phénomène a déjà été observé précédemment, cette cristallisation étant toujours amorcée par la formation de Mn_5Ge_3 . A une température proche de $610^\circ C$, nous observons la consommation de la phase $Mn_{11}Ge_8$ et la formation de nouvelles phases, avec l'apparition de trois pics " δ ", " β " et " ϵ " à respectivement $34,6^\circ$, $40,2^\circ$ et 58° . Le pic " δ " correspondrait à $Mn_{11}Ge_8(106)$, ce qui n'exclut pas la possibilité d'un changement d'orientation au sein de la phase même par un effet thermique. Le pic " β " est le même que celui évoqué dans les cas $x = 0,25$ et $x = 0,3$, correspondant à Mn_3GeC . Le pic " ϵ " peut correspondre soit à $Mn_{11}Ge_8(623)$, soit à $Mn_{15}C_4(224)$, soit à $Mn_5C_2(222)$. La formation de cette dernière phase a aussi été suggérée par d'autres auteurs pour les concentrations supérieures à $x = 0,5$ [165].

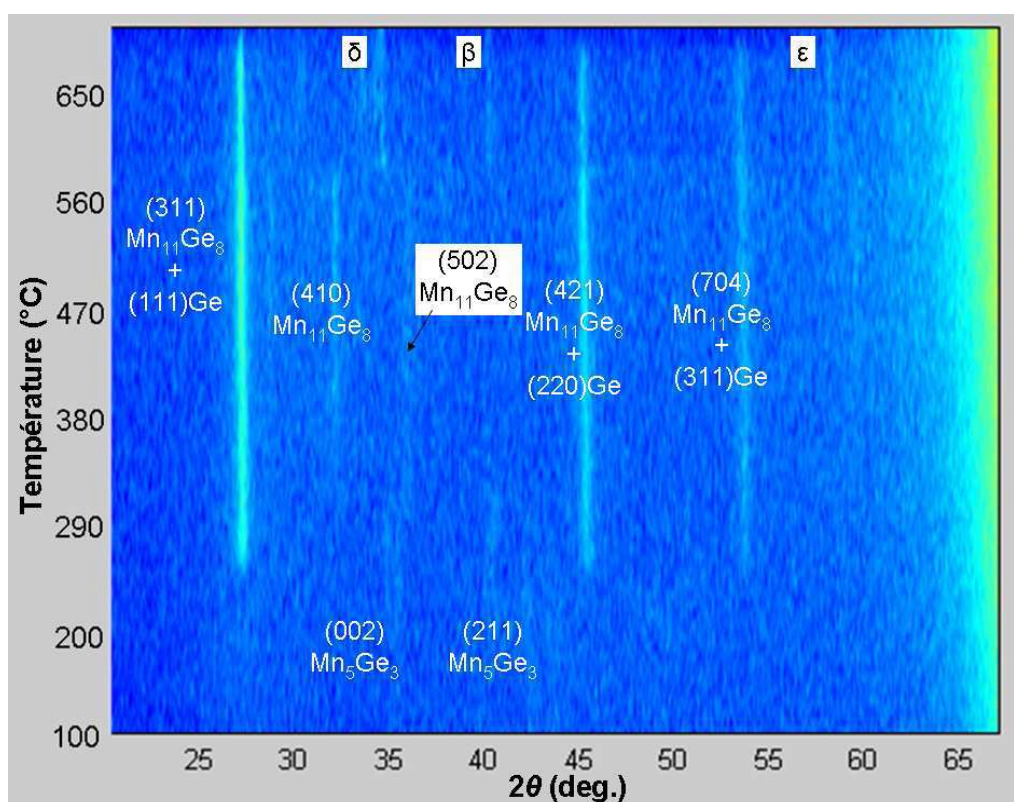


FIGURE 4.10 Diagramme de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone ($5^\circ C/min$) pour 50 nm de Mn(C)/Ge amorphe pour une composition en C : $x = 0,6$.

2.2. Influence de la concentration de C sur la réaction Mn-Ge

Nous avons vu que l'ordre d'apparition des principales phases Mn_5Ge_3 et $Mn_{11}Ge_8$, n'a pas été modifié par l'ajout de carbone. Ainsi la séquence comportant ces deux phases est maintenue quelle que soit la concentration de C. Dans la figure 4.11 (a), nous présentons la séquence de formation des phases en fonction de la température lors de la réaction entre un film mince de Mn et le Ge amorphe, pour des concentrations de C différentes. Les températures de formation de Mn_5Ge_3 pour les concentrations $x = 0,2$, $x = 0,25$ et $x = 0,4$ ont été estimées en considérant les températures atteintes dans la chambre de dépôt, et en tenant compte de l'intensité des pics de DRX avant et lors des recuits. Nous reportons la présence d'un pic que nous avons noté " β " pour trois concentrations différentes de C, ce pic correspond à une phase ternaire Mn_3GeC , et apparaît à hautes températures. D'autres pics correspondant à des composés Mn-C ont été observés, ceci est en accord avec les résultats présentés dans le paragraphe III.1.4, où nous avons observé que les atomes de C et de Mn présentent une attraction chimique non négligeable dans la matrice de Ge. Nous remarquons qu'à faible taux de carbone, la phase Mn_5Ge_3 commence à se former à des températures plus faibles par rapport à celles observées pour l'échantillon sans C : ceci est peut être dû à une diffusion plus rapide du Mn dans le Ge, (rappelons que la solubilité limite du C dans le Mn est environ 6% à $T \sim 200^\circ C$).

Dans la figure 4.11 (b), nous présentons la température de formation totale (T_{fo}) de la phase Mn_5Ge_3 et les plages de température correspondant à sa formation (ΔT_{fo}) et à sa consommation (ΔT_{co}) en fonction de la concentration de C. T_{fo} correspond à la température pour laquelle le pic de DRX de la phase Mn_5Ge_3 atteint son maximum (pour $x = 0$: $T_{fo} = 230^\circ C$, figure 3.19 (b)). La température T_{fo} de la phase Mn_5Ge_3 est indiquée par un trait dans la figure 4.11 (a). La différence de température entre l'apparition de la phase Mn_5Ge_3 et T_{fo} correspond à ΔT_{fo} , alors que celle entre T_{fo} et la disparition de Mn_5Ge_3 correspond à ΔT_{co} . Après une diminution de la température T_{fo} de Mn_5Ge_3 à faibles concentrations de C, de $230^\circ C$ à environ $190^\circ C$, celle-ci ré-augmente pour des taux de C plus élevés. De plus, la courbe de ΔT_{fo} suit assez bien celle de T_{fo} . Ceci pourrait être interprété par une diminution de la barrière de germination de Mn_5Ge_3 en présence de C (Mn_5Ge_3 apparaissant plus tôt avec C) et à une diminution de la cinétique de diffusion dans les joints de grains à cause du C (ΔT_{fo} augmentant avec x).

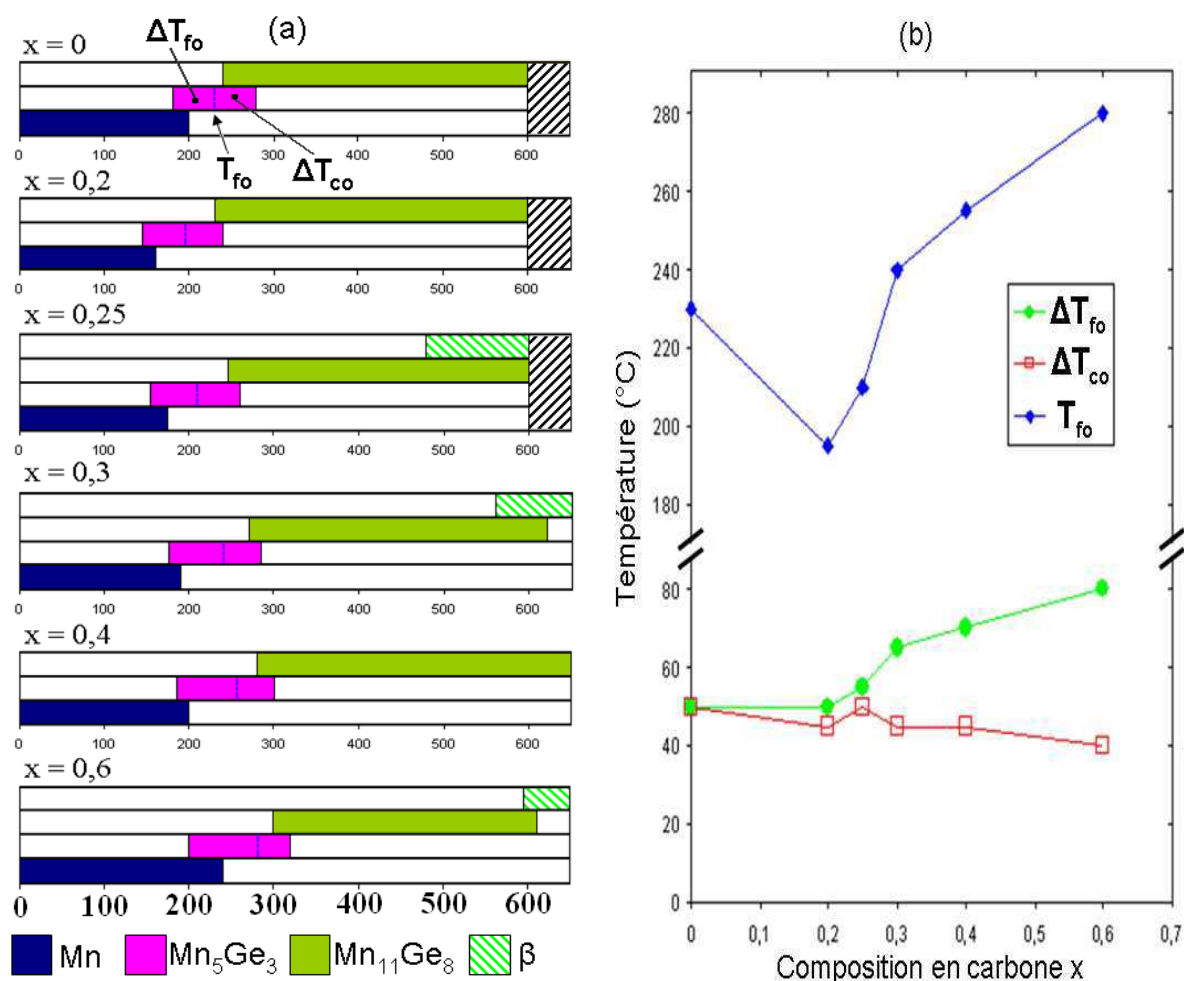


FIGURE 4.11 (a) Séquence de formation des phases en fonction de la température pour un film de 50 nm de Mn/a-Ge pour différentes concentration (x) du carbone. (b) variations de la température de formation totale (T_{fo}) de la phase Mn_5Ge_3 et variations des plages de températures de croissance (ΔT_{fo}) et de disparition (ΔT_{co}) de Mn_5Ge_3 en fonction de la composition en C.

Nous pouvons aussi remarquer que ΔT_{fo} passe graduellement d'une valeur de 50°C sans C, à une valeur de 80°C pour une proportion en C correspondant à $x = 0,6$, alors que ΔT_{co} est presque constante avec une valeur $\sim 45^\circ\text{C}$ dans tous les cas. Lorsque la concentration de C augmente, la phase Mn_5Ge_3 met donc plus de temps pour croître, alors que sa cinétique de consommation pendant la croissance de $Mn_{11}Ge_8$ ne varie pas. Ceci veut dire que le C influe sur les cinétiques de réaction et de diffusion lors de la formation de Mn_5Ge_3 , mais ne joue aucun rôle sur la cinétique de formation de $Mn_{11}Ge_8$. La cinétique de formation de $Mn_{11}Ge_8$ étant dépendante des cinétiques d'autodiffusion dans Mn_5Ge_3 , les résultats semblent indiquer que le principal effet du C réside sur la réaction Mn-Ge pendant la croissance de Mn_5Ge_3 , en diminuant la cinétique de réaction.

En plus des variations de cinétiques observés lors de la formation séquentielle des phases Mn_5Ge_3 et $Mn_{11}Ge_8$, le C provoque, dans certains cas, l'apparition de composés Mn-C, mais surtout la formation d'une nouvelle phase à plus haute température (pic de DRX noté β). Cette phase correspond à une phase ternaire Mn-Ge-C et consomme la phase $Mn_{11}Ge_8$ pendant sa croissance. Avec le C, la séquence de formation des phases devient alors $Mn + Ge \rightarrow Mn + Mn_5Ge_3 + Ge \rightarrow Mn_5Ge_3 + Ge \rightarrow Mn_5Ge_3 + Mn_{11}Ge_8 + Ge \rightarrow Mn_{11}Ge_8 + Ge \rightarrow Mn_{11}Ge_8 + Mn_3GeC + Ge$.

3) Influence de l'interface sur la séquence de formation des phases

3.1. Caractérisation par DRX *in-situ*

Après avoir étudié l'effet du carbone sur la séquence de formation des phases dans le cas d'un substrat de Ge amorphe, nous présentons dans cette partie les résultats dans le cas d'un substrat Ge(111). Pour ce faire, des échantillons de 50 nm Mn(C) sur Ge(111) ont été élaborés, avec différentes concentrations de C. L'état structural de ces échantillons a été étudié dans le paragraphe IV.1.3, où nous avons montré que l'interface ne joue pas un rôle important dans l'établissement de la structure cristalline du film déposé, mais que c'est plutôt le taux de C qui est le principal acteur. Ainsi, nous verrons si l'état de l'interface peut agir sur la séquence de formation des phases Mn(C)-Ge. Nous avons donc étudié la séquence de formation des phases par DRX *in-situ*, lors de recuits isochrones avec une rampe de température de 5°C/min. Dans les figures 4.12, 4.13 et 4.14, nous présentons les différents diagrammes de DRX en vue planaire obtenus lors de la réaction entre le film Mn(C) et le Ge monocristallin.

Dans le cas de faibles concentrations ($x = 0,2$ et $x = 0,25$), nous avons vu qu'après dépôt les échantillons contiennent du Mn polycristallin ainsi que la phase Mn_5Ge_3 (figure 4.7). Dès le début du recuit, les intensités des pics correspondant au Mn commencent à décroître jusqu'à consommation totale (figures 4.12 (a) et (b)). En même temps, on observe la formation de Mn_5Ge_3 . Ensuite, après que Mn_5Ge_3 ait terminé sa croissance (intensité maximale des pics), nous observons la consommation de cette phase accompagnée par une augmentation de l'intensité du pic correspondant à l'orientation $Mn_{11}Ge_8(311)$ (ce pic correspond aussi à l'orientation du substrat de Ge(111)). L'absence d'autres directions cristallographiques de la phase $Mn_{11}Ge_8$ peut être expliquée par une texturation préférentielle de cette phase suivant la direction énoncée, voire même par une épitaxie de cette phase sur le Ge(111). En effet, il a été montré qu'une faible concentration de C, peut engendrer une épitaxie de la phase

Mn₁₁Ge₈ sur Ge(111) lors d'un co-dépôt Mn-C à 450°C, l'incorporation de C favorisant la formation de ce composé [141].

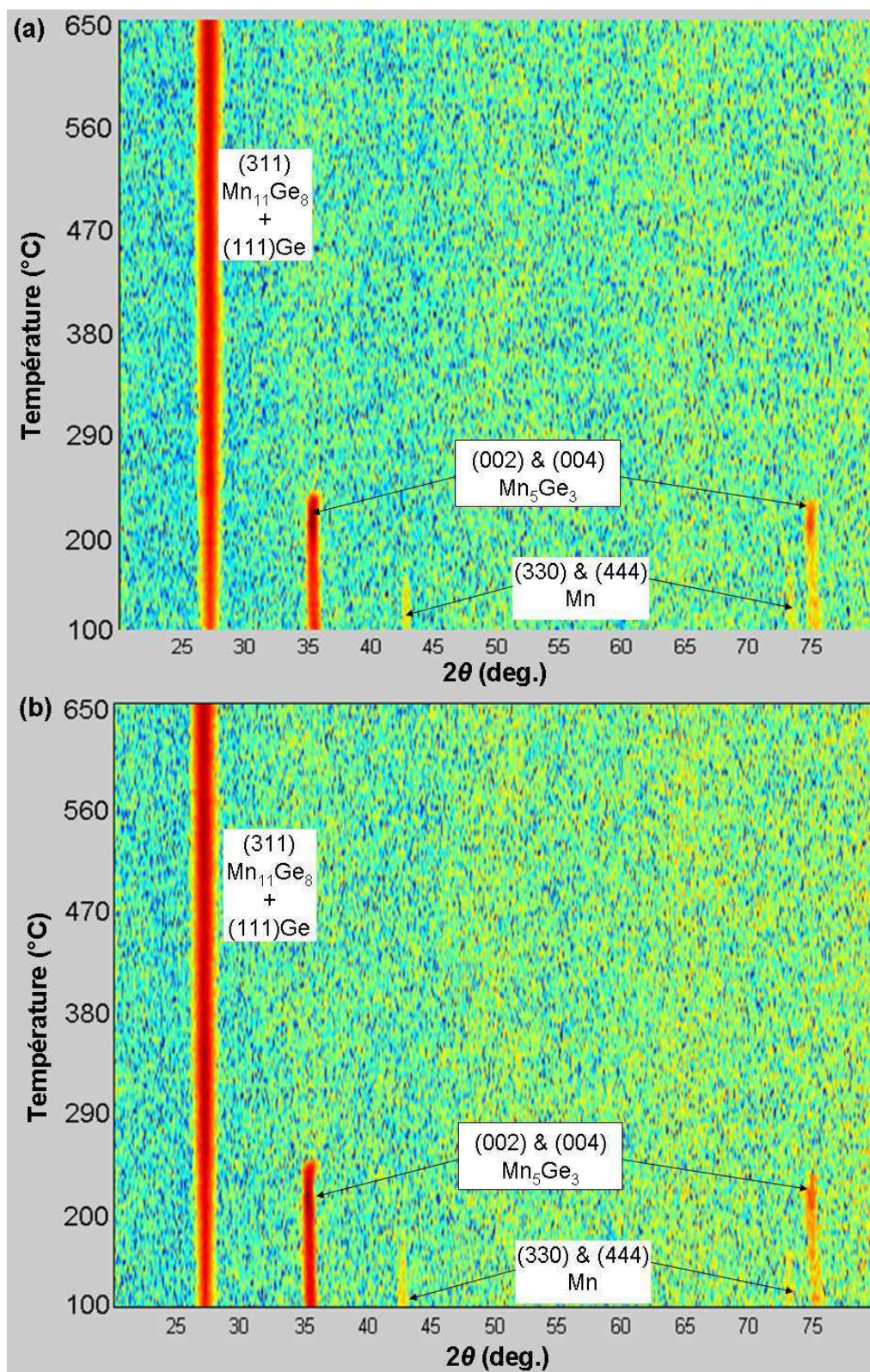


FIGURE 4.12 Diagrammes de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone (5°C/min) d'échantillons 50 nm de Mn(C)/Ge (111) pour différentes compositions en C : (a) $x = 0,2$ (b) $x = 0,25$.

Dans le cas d'une composition $x = 0,3$ (figure 4.13 (a)), nous avons au début du recuit une couche polycristalline de Mn, la consommation de cette couche correspondant à la croissance de la phase Mn_5Ge_3 . Toutefois, nous observons aussi l'apparition simultanée de deux pics supplémentaires " η " et " ζ ". Le pic à $31,7^\circ$ que nous avons noté " η ", a été reporté dans le cas de la réaction Mn(C) sur Ge amorphe, et peut correspondre à $Mn_{5,11}Ge_2(206)$, $Mn_{15}C_4(202)$ et $Mn_{11}Ge_8(313)$. Quant au pic " ζ ", il se trouve à $66,4^\circ$ et peut correspondre à $Mn_{5,11}Ge_2(4,0,12)$, $Mn_5C_2(-712)$ et $Mn_{11}Ge_8(626)$. Cependant, du fait que le pic " ζ " apparaît à basse température et qu'il ne suit pas du tout la cinétique d'apparition du pic $Mn_{11}Ge_8(311)$, il semble qu'il ne corresponde pas à la phase $Mn_{11}Ge_8$. Si c'est la phase $Mn_{5,11}Ge_2$ qui est présente, alors nous avons une formation simultanée de cette phase avec Mn_5Ge_3 . Cependant, ces deux pics pourraient correspondre aussi à la phase Mn_5Ge_3 suivant des orientations non répertoriées. La présence de clusters Mn-C peut aussi avoir lieu, nous n'avons pas détecté ces pics pour d'autres concentrations de C ; il se peut donc qu'à cette concentration, la phase Mn_5Ge_3 favorise la formation de grains Mn-C avec une texturation précise. Après la consommation de Mn_5Ge_3 et la formation de $Mn_{11}Ge_8$, nous observons l'apparition d'un pic à $34,8^\circ$ que nous avons noté " π ". Il peut correspondre à la famille de plans (222) du Mn, mais à ce point de la réaction, nous ne pensons pas que le Mn puisse réapparaître, par contre ces deux pics apparaissant à 35° et $34,6^\circ$ peuvent aussi correspondre respectivement à $MnO_2(301)$ et à $Mn_{11}Ge_8(106)$, ce qui impliquerait soit la formation d'un oxyde de Mn, soit une réorientation du $Mn_{11}Ge_8$.

Pour une concentration de C correspondant à $x = 0,4$ (figure 4.13 (b)), nous observons à la différence des cas précédents (plus faibles concentrations de C), que la formation de la phase $Mn_{11}Ge_8$ ne présente pas une texturation particulière. Plusieurs familles de plans sont observées, suggérant qu'à partir de cette concentration, $Mn_{11}Ge_8$ croît sans épitaxie sur Ge(111). Deux autres pics notés " β " et " ψ " sont aussi observés, le pic " β " qui a été précédemment trouvé dans le cas de la réaction Mn(C)-Ge amorphe, alors que le pic " ψ " à $51,9^\circ$ peut correspondre aux directions (711) de $Mn_{11}Ge_8$ et (116) de $Mn_{15}C_4$. L'apparition de ce pic " ψ " peut s'expliquer par la formation de clusters Mn-C et/ou du composé ternaire Mn_3GeC .

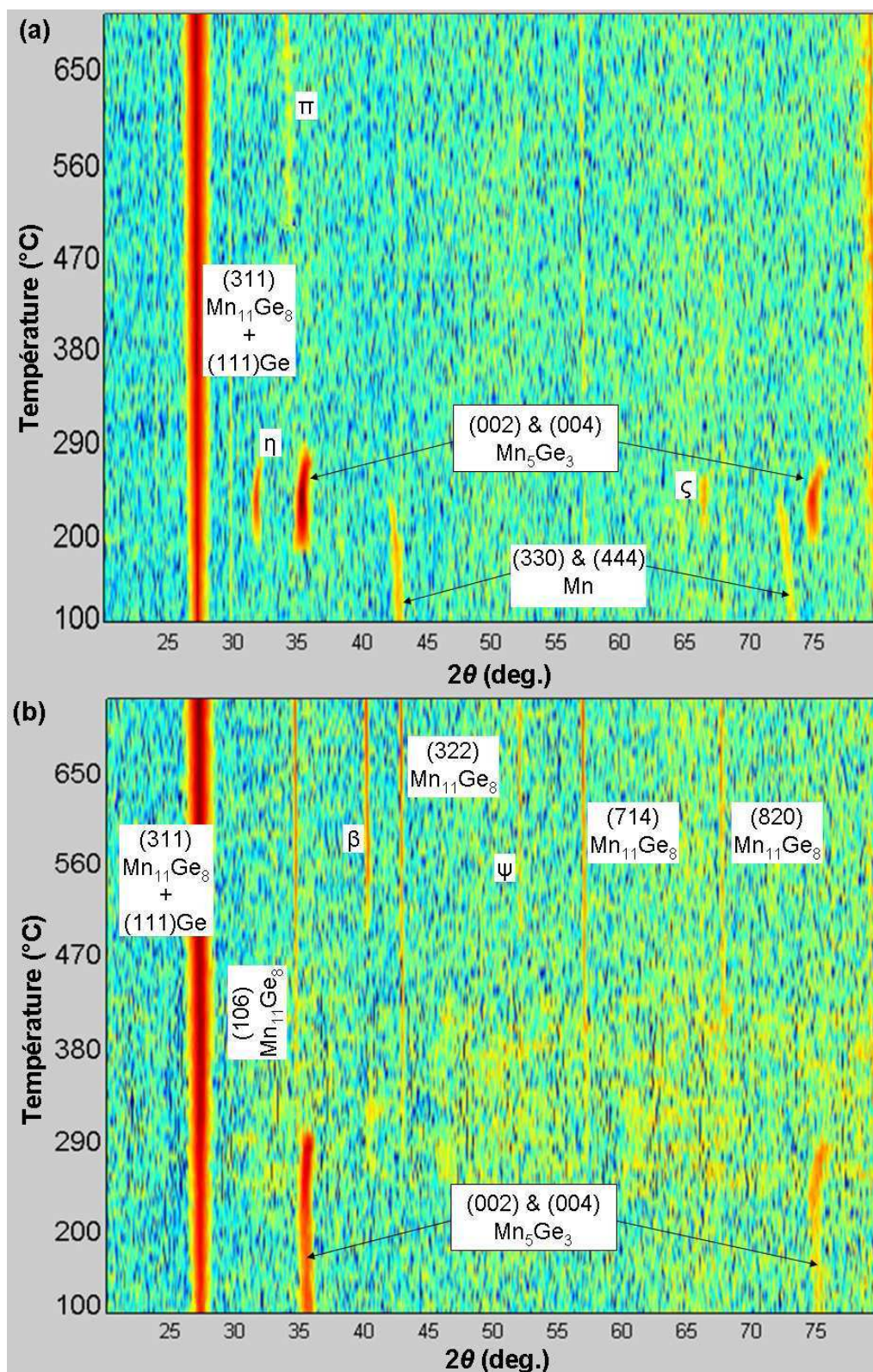


FIGURE 4.13 Diagrammes de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) d'échantillons 50 nm de Mn(C)/Ge (111) pour des compositions en C : (a) $x = 0,3$ et (b) $x = 0,4$.

Enfin, dans le cas de la concentration de carbone la plus élevée : $x = 0,6$, le Mn que nous avons déposé ne présente aucun pic de diffraction (figure 4.14). Nous remarquons pourtant la formation de la phase Mn_5Ge_3 , ce qui semble vouloir dire que le Mn amorphe réagit avec le substrat de Ge monocristallin. Après la formation totale de Mn_5Ge_3 , cette phase est consommée pour former $Mn_{11}Ge_8$, et on retrouve encore une texturation préférentielle de $Mn_{11}Ge_8$ suivant la seule orientation (311) alignée sur la direction du substrat de Ge. Plus tard, à plus haute température, nous observons que l'intensité du pic correspondant à $Mn_{11}Ge_8(311)$ augmente significativement avec l'apparition instantanée de deux autres pics " Ω " à $24,4^\circ$ et " μ " à $55,9^\circ$, le premier coïncidant avec l'orientation (111) de la phase Mn_7C_3 ou (013) de $Mn_{11}Ge_8$, et le deuxième pouvant correspondre aux familles de plans suivantes : $Mn_{11}Ge_8(801)$, $Mn_{2,3}Ge(1,2,12)$, $Mn_5C_2(-602)$ et $Mn_{15}C_4(313)$. La phase $Mn_{2,3}Ge$ n'existe pas dans le diagramme de phases, mais elle a été reportée dans la littérature [100]. Le taux de C étant faible, il est peu probable que l'on puisse observer la formation d'un composé binaire Mn-C comme Mn_7C_3 , Mn_5C_2 ou $Mn_{15}C_4$. Il est donc probable qu'après la formation de $Mn_{11}Ge_8$, on observe un changement de texture de $Mn_{11}Ge_8$ et/ou la formation d'une phase comme $Mn_{2,3}Ge$.

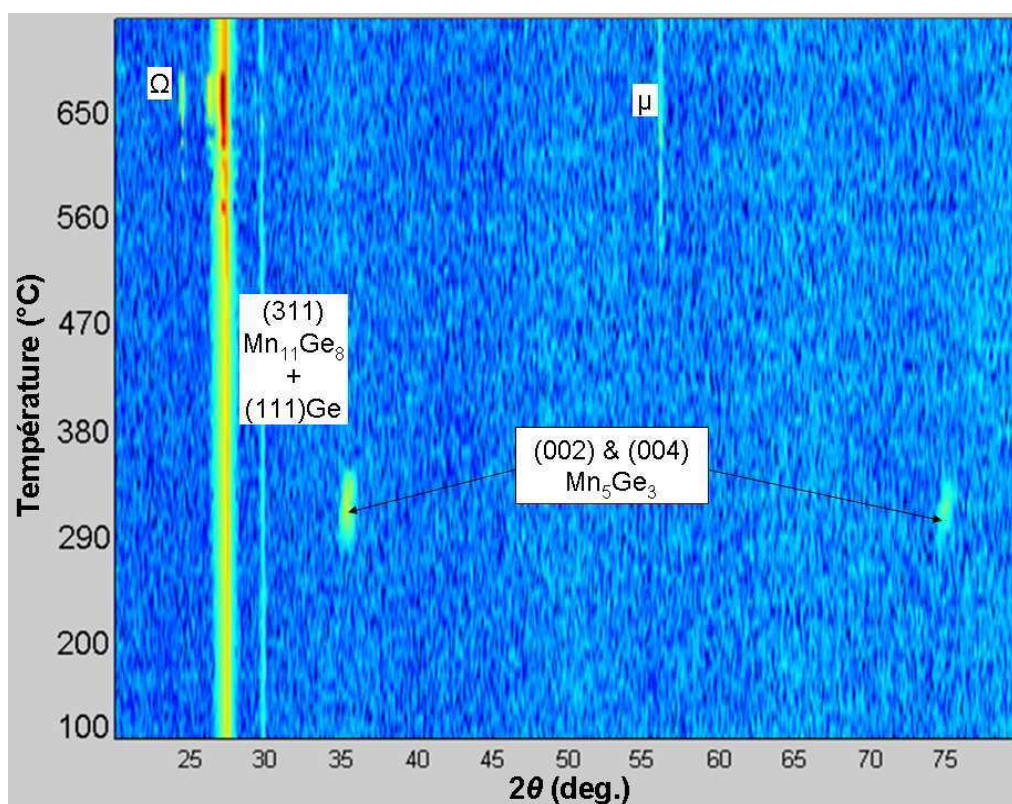


FIGURE 4.14 Diagramme de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) d'échantillons 50 nm de Mn(C)/Ge (111) pour une composition en C : $x = 0,6$.

3.2. Effet du carbone sur la réaction Mn-Ge(111)

Nous avons remarqué que la séquence de formation des phases est maintenue quelle que soit la composition en C (jusqu'à $x = 0,6$), et quel que soit le type du substrat utilisé (a-Ge ou Ge(111)). Cette séquence comporte deux phases Mn_5Ge_3 et $Mn_{11}Ge_8$.

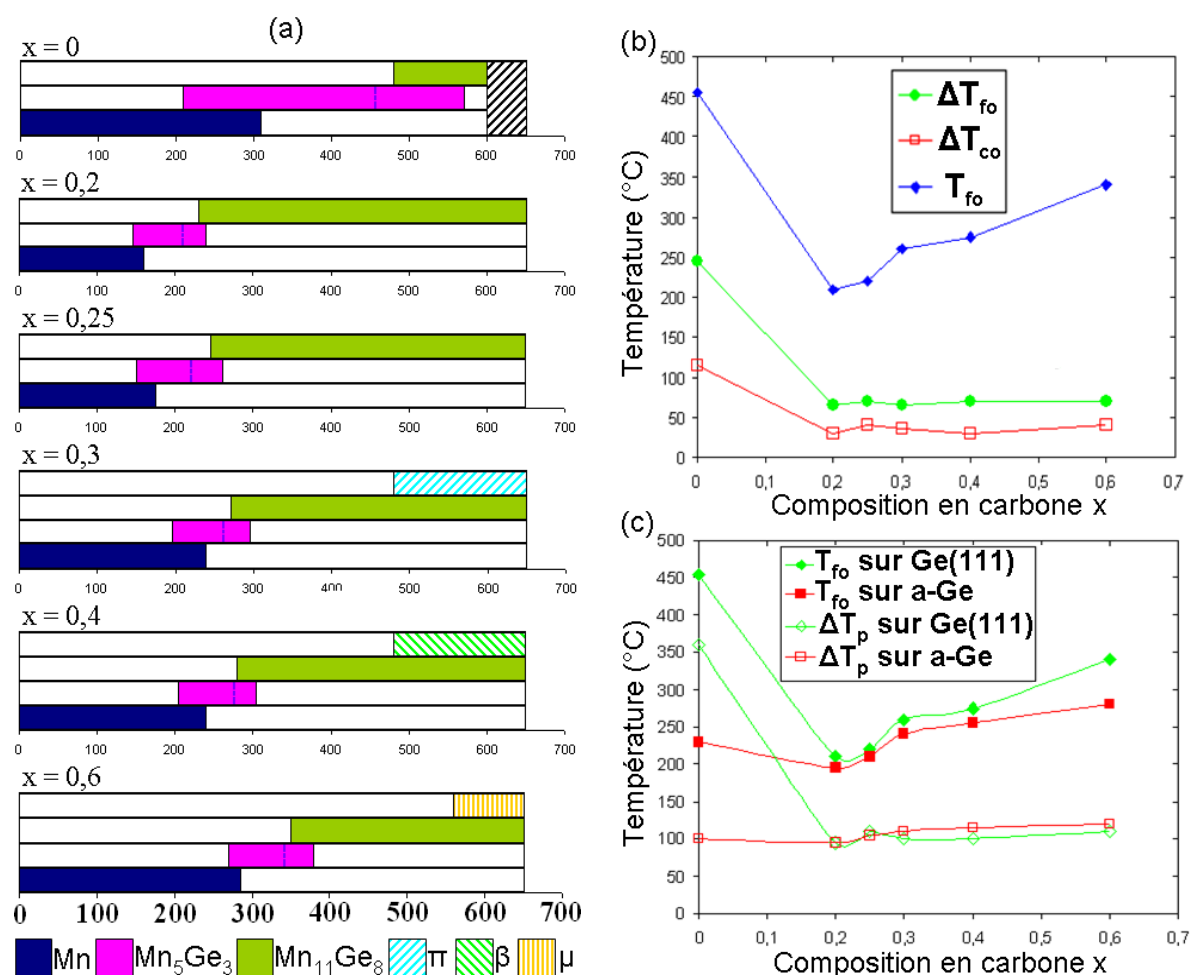


FIGURE 4.15 (a) Séquence de formation des phases au cours d'une même rampe de température en fonction de la concentration en C d'un film de 50 nm de Mn(C) sur Ge(111). (b) Température de croissance maximale (T_{fo}) de la phase Mn_5Ge_3 et les intervalles de températures correspondant à sa formation et à sa consommation (ΔT_{fo} et ΔT_{co}), en fonction de la composition en C. (c) Comparaison entre les températures de formation totale (T_{fo}) de Mn_5Ge_3 et les intervalles de températures de son existence (ΔT_p), dans les deux cas de substrats Ge(111) et a-Ge.

Nous présentons dans la figure 4.15 (a) la séquence de formation des phases Mn(C)-Ge, pour une même rampe de température ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), en fonction de la concentration en C d'un film de 50 nm de Mn sur Ge(111). Une fois encore, nous avons estimé les températures de formation de Mn_5Ge_3 pour $x = 0,2$, $x = 0,25$ et $x = 0,4$, en tenant compte des conditions

d'élaboration des échantillons, ainsi que des intensités enregistrées des pics avant et pendant les recuits. Par rapport à l'échantillon sans C, il est clair que la vitesse de consommation du Mn et la vitesse de formation de Mn_5Ge_3 augmentent avec l'ajout de C. En effet, la température de disparition du Mn passe de $310^\circ C$ pour $x = 0$, à environ $150^\circ C$ pour $x = 0,2$. Ce comportement est le comportement inverse de celui observé sur un substrat de Ge amorphe, où la croissance est pilotée par une diffusion dans les joints de grains. Il est difficile d'expliquer une augmentation de la diffusion du Mn et du Ge dans le composé Mn_5Ge_3C si le C est en site interstitiel. Par contre, si le Mn, le Ge et le C forment un composé ternaire $Mn_5Ge_3C_x$, la concentration de lacunes dans ce composé peut être supérieure à celle dans Mn_5Ge_3 , expliquant ainsi une auto-diffusion sur réseau plus rapide avec C. L'augmentation de la vitesse de croissance de Mn_5Ge_3C peut aussi être expliquée par une cinétique de réaction plus rapide aux interfaces en présence de C, qui peut avoir deux origines : soit la germination hétérogène est facilitée en présence de C (réduction de l'énergie d'interface), soit le composé ternaire $Mn_5Ge_3C_x$ est plus stable que le composé Mn_5Ge_3 .

Pour les faibles concentrations de C ($x = 0,2$ et $x = 0,25$), aucun pic pouvant correspondre à une phase Mn-C n'a été détecté, le C est probablement incorporé dans les phases formées et/ou a diffusé dans le Ge. Un pic, que nous avons nommé " π ", apparaît à haute température. Ce pic est peut être dû à une réorientation de la phase $Mn_{11}Ge_8$, ou bien à la formation de l'oxyde MnO_2 (pic $MnO_2(301)$, paragraphe IV.3.1) qui peut être dû à une erreur de nettoyage.

Nous retrouvons le pic " β " à une concentration $x = 0,4$, dû probablement à la formation d'une phase ternaire Mn_3GeC à haute température. Le pic " μ " apparaît lui aussi à hautes températures, et peut correspondre à des composés Mn-C, ce qui suggère la formation de clusters de carbures de manganèse, qui sont favorisés par une concentration élevée de C. Afin de comparer les températures de croissance totale de la phase Mn_5Ge_3 , et les gammes de températures nécessaires pour sa formation et sa consommation à différentes concentrations de C, nous présentons dans la figure 4.15 (b), l'évolution de ces températures en fonction de x . La température de formation de la phase Mn_5Ge_3 T_{fo} (indiquée par un trait dans la figure 4.15 (a)), diminue d'environ $250^\circ C$ entre $x = 0$ et $x = 0,2$, ce qui correspond à l'accélération de la consommation de Mn ou une accélération de la formation de Mn_5Ge_3 . Ensuite T_{fo} augmente pour des concentrations supérieures en C, jusqu'à atteindre environ $350^\circ C$ pour $x = 0,6$. Nous pouvons aussi remarquer que l'intervalle de température nécessaire pour former la phase Mn_5Ge_3 est toujours supérieur à celui de sa consommation.

En présence du C, les intervalles ΔT_{fo} et ΔT_{co} sont quasiment constants pour les différentes concentrations $x = 0,2-0,6$. Dans la figure 4.15 (c), nous comparons les températures de formation totale de Mn_5Ge_3 en présence de C, ainsi que les intervalles de températures correspondant à son existence ($\Delta T_p = \Delta T_{fo} + \Delta T_{co}$), dans le cas des réactions sur un substrat Ge(111) et sur un substrat de Ge amorphe.

Dans tous les cas, quelle que soit la concentration de C, T_{fo} sur Ge(111) est supérieure à T_{fo} sur Ge amorphe. Cependant, on remarque que pour $0,2 \leq x \leq 0,4$, T_{fo} est quasiment la même sur a-Ge et Ge(111) pour les mêmes concentrations de C. C'est seulement pour $x = 0,6$ que la différence de température entre a-Ge et Ge(111) est d'environ $60^\circ C$. Lorsque la concentration de carbone augmente (à partir de $x = 0,2$), alors la cinétique de croissance de la phase Mn_5Ge_3 ralentit de façon quasi-identique pour les deux types de substrat. On remarque aussi, que les variations de T_{fo} en fonction de la composition en C suivent la même tendance : un ajout de carbone ($x = 0,2$) diminue fortement T_{fo} , mais lorsque la quantité de C augmente ($x \rightarrow 0,6$) T_{fo} ré-augmente. La gamme d'existence en température de la phase Mn_5Ge_3 , à l'exception du cas sans C sur Ge(111), est presque constante autour de $100^\circ C$ pour les deux substrats et pour les différentes concentrations de C étudiées.

La figure 4.15 montre que l'incorporation du carbone joue un rôle important dans la cinétique de la réaction Mn-Ge. L'incorporation du C permet aussi l'amélioration des propriétés magnétiques de $Mn_5Ge_3/Ge(111)$, propriétés que nous présentons dans la figure 4.16, obtenues pour des concentrations $x = 0$, $x = 0,25$, $x = 0,4$ et $x = 0,6$.

La température de Curie suit une augmentation remarquable avec la composition en C (figure 4.16 (a)), elle passe de 297 K (à $24^\circ C$) pour un échantillon sans C, à 425 K (à $152^\circ C$) pour $Mn_5Ge_3C_{0,6}$. Il a été montré que cette température chute au-delà de $x = 0,6$ [165]. Dans la figure 4.16 (b), nous présentons l'aimantation à saturation (M_{sat}) et l'aimantation spontanée (M_s) en fonction de la composition en C.

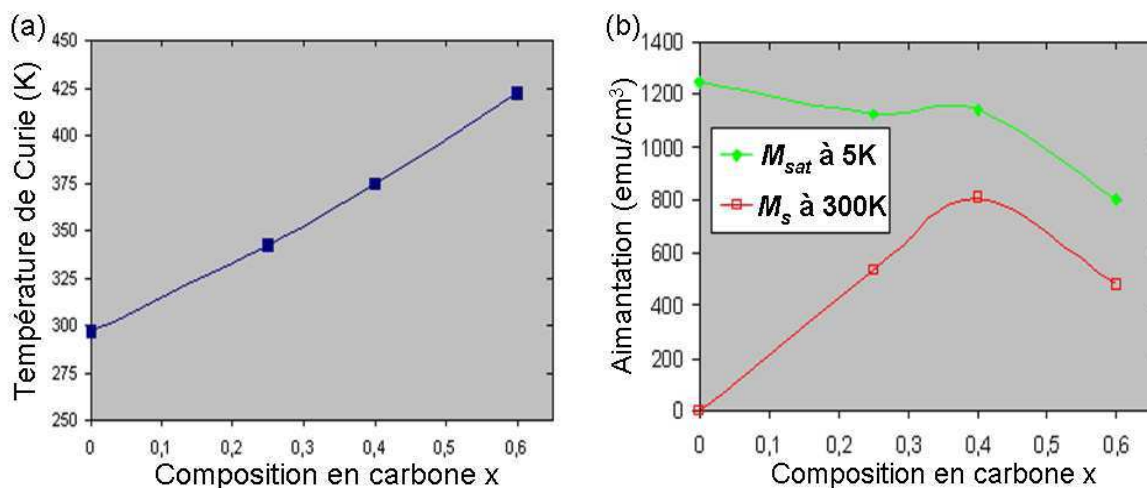


FIGURE 4.16 Evolution en fonction de la composition en carbone, de (a) la température de Curie des films Mn_5Ge_3 en épitaxie sur Ge(111) pour un champ externe de 0,5 T et (b) de l'aimantation à saturation et de l'aimantation spontanée de ces mêmes films, mesurées avec un champ appliqué parallèle aux échantillons.

L'aimantation à saturation qui correspond à un moment magnétique de $3 \mu_B$ /at. de Mn pour l'échantillon sans C, diminue lorsque la concentration de C augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que l'incorporation du C en site interstitiel dans Mn_5Ge_3 peut hybrider les niveaux atomiques du Mn, et diminuer son moment magnétique. Cette hybridation se fait entre les états 2p du C interstitiel et 3d du Mn_{II} , du fait de l'insertion d'un atome de C dans la liaison Mn_{II} - Mn_{II} [165]. L'aimantation rémanente (champ extérieur nul) à température ambiante (300 K), constitue un paramètre important pour l'injection du spin. Une extrapolation linéaire de l'aimantation à saturation permet d'avoir, à partir des mesures $M(H)$, une approximation de l'aimantation rémanente, qu'on nomme aimantation spontanée, après une première saturation de l'échantillon ferromagnétique. Nous remarquons l'augmentation de M_s jusqu'à une concentration de C $x = 0,4$, puis sa diminution pour des concentrations de C supérieures. Cette diminution peut être expliquée par la formation d'une phase Mn-C ou Mn-Ge-C qui utiliserait pour se former le C initialement incorporé dans Mn_5Ge_3 , responsable de l'effet magnétique. Cependant, la limite de solubilité de C dans Mn_5Ge_3 est généralement considérée égale à environ $x = 0,7$ [141]. Pour cette raison, nous avons décidé d'étudier la redistribution du carbone dans un échantillon $Mn_5Ge_3C_{0,6}$ qui présente une T_C supérieure et une aimantation inférieure au cas $x = 0,4$.