

Diffusion réactive Mn-Ge à l'échelle nanométrique

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de notre travail sur la diffusion réactive entre le manganèse et le germanium, notamment la formation des germaniures de manganèse par réaction d'un film de 50 nm de Mn déposé sur un substrat de Ge, l'influence de l'interface sur cette formation, et présenterons une étude des mécanismes de diffusion du Mn dans le Ge monocristallin.

La séquence des phases qui se forment par diffusion réactive sera déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X *in-situ* lors de recuits en rampes de température, et le coefficient de diffusion du Mn dans le Ge sera mesuré grâce à des mesures SIMS.

1) Etude de la séquence de formation des phases Mn-Ge

1.1. Dépôt et caractérisation après dépôt

Pour étudier la diffusion réactive entre le Mn et le Ge, nous avons commencé par une étude de la réaction entre une couche de 50 nm de Mn déposée sur une couche de Ge amorphe de 150 nm d'épaisseur. Les substrats utilisés sont issus de plaques de silicium oxydées « SiO₂/Si(100) », ayant une épaisseur de 120 nm de SiO₂, cet oxyde ayant pour but d'éviter les interactions entre le Ge et le substrat de Si monocristallin, et de pouvoir faire croître une couche de Ge amorphe. Les substrats sont nettoyés selon la méthode mentionnée dans le paragraphe II.1.1 puis introduits dans la chambre de dépôt de l'évaporateur (paragraphe II.1.2), la figure 3.1 schématise l'échantillon préparé par évaporation sous vide, et présente un diagramme de réflectivité des rayons X réalisé sur l'échantillon après dépôt.

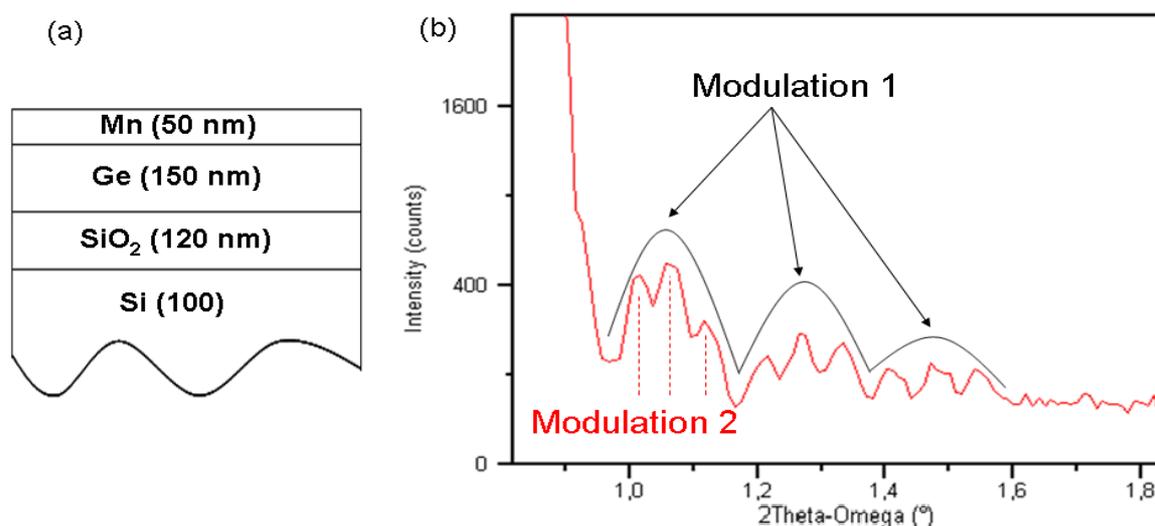


FIGURE 3.1 (a) Schéma de l'échantillon et (b) diagramme de RRX réalisé après dépôt.

Nous avons alors caractérisé l'échantillon juste après les dépôts de Ge et de Mn, leurs épaisseurs ayant été contrôlées par une balance à quartz, par RRX, DRX et AFM afin de connaître l'état initial du système. La figure 3.1 (b) montre un diagramme de réflectivité des rayons X qui confirme la présence de deux couches, indiquées par deux modulations, la petite modulation correspondant à l'épaisseur du film de Ge : $153 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$, et la grande modulation correspondant à l'épaisseur du film de Mn : $48 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

La diffraction de rayons X révèle la présence d'un pic qui correspond à l'orientation (330) du Mn, comme montré sur la figure 3.2 (a). La couche de Mn est donc polycristalline avec une texturation principale selon la direction (330). Du fait de l'état amorphe du Ge, cette texturation ne peut pas être attribuée à l'influence du substrat sur le dépôt de Mn. A l'exception du pic de diffraction correspondant à l'orientation du substrat de Si, nous n'avons pas observé de pic de diffraction correspondant à la présence du Ge, ni à d'autres phases. Cette observation est en accord avec l'existence d'une couche de Ge dans l'état amorphe. L'absence de pics correspondant à d'autres phases, peut être due soit à leur absence (pas de formation de phases Mn-Ge pendant le dépôt), ou bien au fait que des phases se sont formées soit sous l'état amorphe, soit sous l'état cristallin mais avec des épaisseurs trop faibles ($\sim 2\text{-}3 \text{ nm}$) pour être détectées par notre diffractomètre de rayons X.

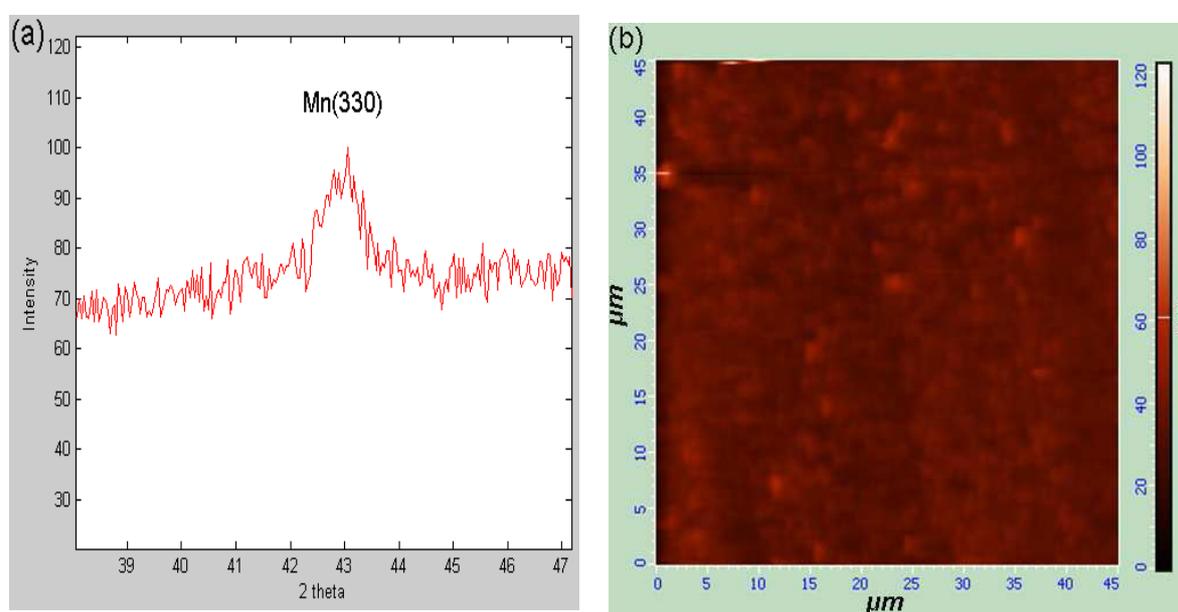


FIGURE 3.2 Caractérisation d'un échantillon de 50 nm de Mn/a-Ge/SiO₂/Si(100) après dépôt : (a) diagramme de DRX pour 2θ entre 38° et 47° et (b) image AFM de la surface de l'échantillon $45 \times 45 \mu\text{m}^2$.

La figure 3.2 (b) présente une image obtenue par microscopie à force atomique sur l'échantillon après dépôt. Cette image montre que la surface de l'échantillon n'est pas tout à fait plane. Des îlots présentant une hauteur d'environ 100 nm et une taille latérale d'environ 1 μm sont présents. La rugosité moyenne (RMS – Root Mean Square) de l'échantillon, est de 1,9 nm.

1.2. Caractérisation par DRX *in-situ*

Afin de connaître la séquence des phases au cours de la réaction d'un film de Mn sur un substrat de Ge amorphe, des mesures de DRX *in-situ* ont été réalisées. Ces mesures comprennent plusieurs diffractogrammes, chaque diffractogramme correspond à une température et à un temps de recuit donné. Dans notre cas, nous enregistrons un diffractogramme tous les 5°C, en utilisant une rampe de montée en température de 5°C/min. Dans la figure 3.3 (a) nous présentons des diagrammes de DRX obtenus à des températures précises, alors que dans la figure 3.3 (b) nous présentons tous les diagrammes de DRX enregistrés en utilisant une représentation 2D (vue planaire), avec sur l'axe des abscisses l'angle de diffraction, sur l'axe des ordonnées la température, et en couleur l'intensité des pics de diffraction. Ces mesures ont été obtenues dans la chambre basse température du diffractomètre (présentée dans le chapitre II, paragraphe 2.1.2).

Nous avons réalisé des mesures dans les deux chambres du diffractomètre, basse et haute température, pour étudier de façon précise les transformations de phases sur une grande gamme de températures (paragraphe II.2.1.2). Il est à noter que les diagrammes en vue planaire sont réalisés grâce à un programme Matlab développé par M. Dominique Mangelinck.

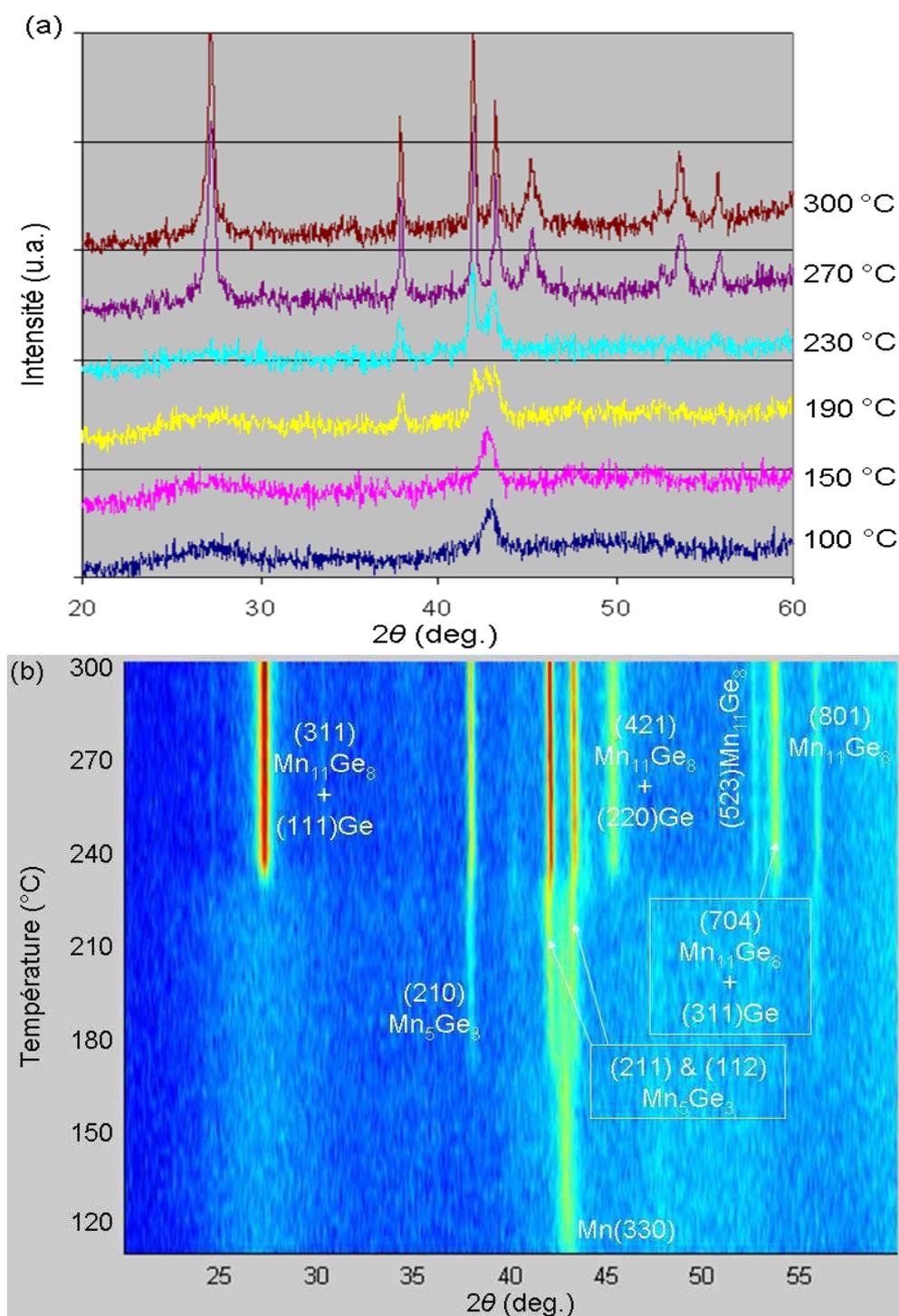


FIGURE 3.3 DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone (5°C/min) réalisé sur un échantillon de 50 nm de Mn/a-Ge/SiO₂/Si(100) sur une gamme angulaire entre 20° et 60° (a) diagrammes de DRX pour certaines températures et (b) diagramme de mesures DRX en vue planaire.

Pour les recuits isochrones effectués dans la chambre basse température jusqu'à 300°C (rampe de 5°C/min), nous avons commencé à enregistrer les diffractogrammes à partir de

100°C, car pendant la rampe de montée en température, aucun changement n'est observé dans le diagramme de diffraction de RX de la température ambiante jusqu'à 100°C. Le pic du Mn selon l'orientation (330) est présent pour $2\theta = 43^\circ$ dès le début de la rampe, il commence à disparaître lorsque trois autres pics commencent à apparaître, pour $T \sim 190^\circ\text{C}$. Ces trois pics correspondent à la phase Mn_5Ge_3 suivant les orientations (210), (211) et (112) à respectivement $38,2^\circ$, $42,3^\circ$ et $43,6^\circ$. Après la disparition totale du pic du Mn, d'autres pics apparaissent lorsque $T \sim 240^\circ\text{C}$, dont trois à $27,2^\circ$, $45,3^\circ$ et $53,6^\circ$ qui peuvent correspondre à la fois au Ge suivant les orientations (111), (220) et (311) et à la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ suivant les orientations (311), (421) et (704). Deux pics correspondant aussi à la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ apparaissent plus tard ($T \sim 250^\circ\text{C}$) à $52,8^\circ$ et $55,9^\circ$ correspondant aux orientations (523) et (801). Les pics de Mn_5Ge_3 ne disparaissent pas à la fin du recuit ($T = 300^\circ\text{C}$).

Dans la chambre haute température (figure 3.4 (a)), le pic du Mn (330), comme dans le cas précédent, commence à disparaître lorsque les pics de Mn_5Ge_3 (210), (211) et (112) commencent à apparaître ($T \sim 200^\circ\text{C}$). Une fois que le pic du Mn a disparu, trois pics apparaissent à $27,2^\circ$, $45,3^\circ$ et $53,6^\circ$ ($T \sim 280^\circ\text{C}$) correspondant aux Ge (111), (220) et (311) et/ou $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (311), (421) et (704), ainsi que trois autres pics à $34,6^\circ$, $40,3^\circ$ et $58,4^\circ$ correspondant respectivement aux familles de plans (106), (107) et (327) de la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ($T \sim 300^\circ\text{C}$). D'autres pics sont aussi présents dans la fenêtre angulaire enregistrée, ces pics à $47,6^\circ$, $54,5^\circ$ et $56,2^\circ$ sont identifiés comme étant des pics parasites dus au porte échantillon. Nous avons réalisé un fit Gaussien des pics de diffraction correspondant à chaque phase, afin de suivre la séquence de formation de celles-ci. La figure 3.4 (b) montre ainsi, la variation de l'aire normalisée (A/A_{max} avec A l'aire du pic calculée à partir de son intensité et de sa largeur à mi-hauteur), en fonction de la température du recuit, de quatre pics Mn (330), Mn_5Ge_3 (210), $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (106) et Ge (220) et/ou $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (421). L'aire d'un pic de diffraction peut être considérée comme étant proportionnelle au volume, suivant cette orientation de diffraction, de la phase à qui il appartient.

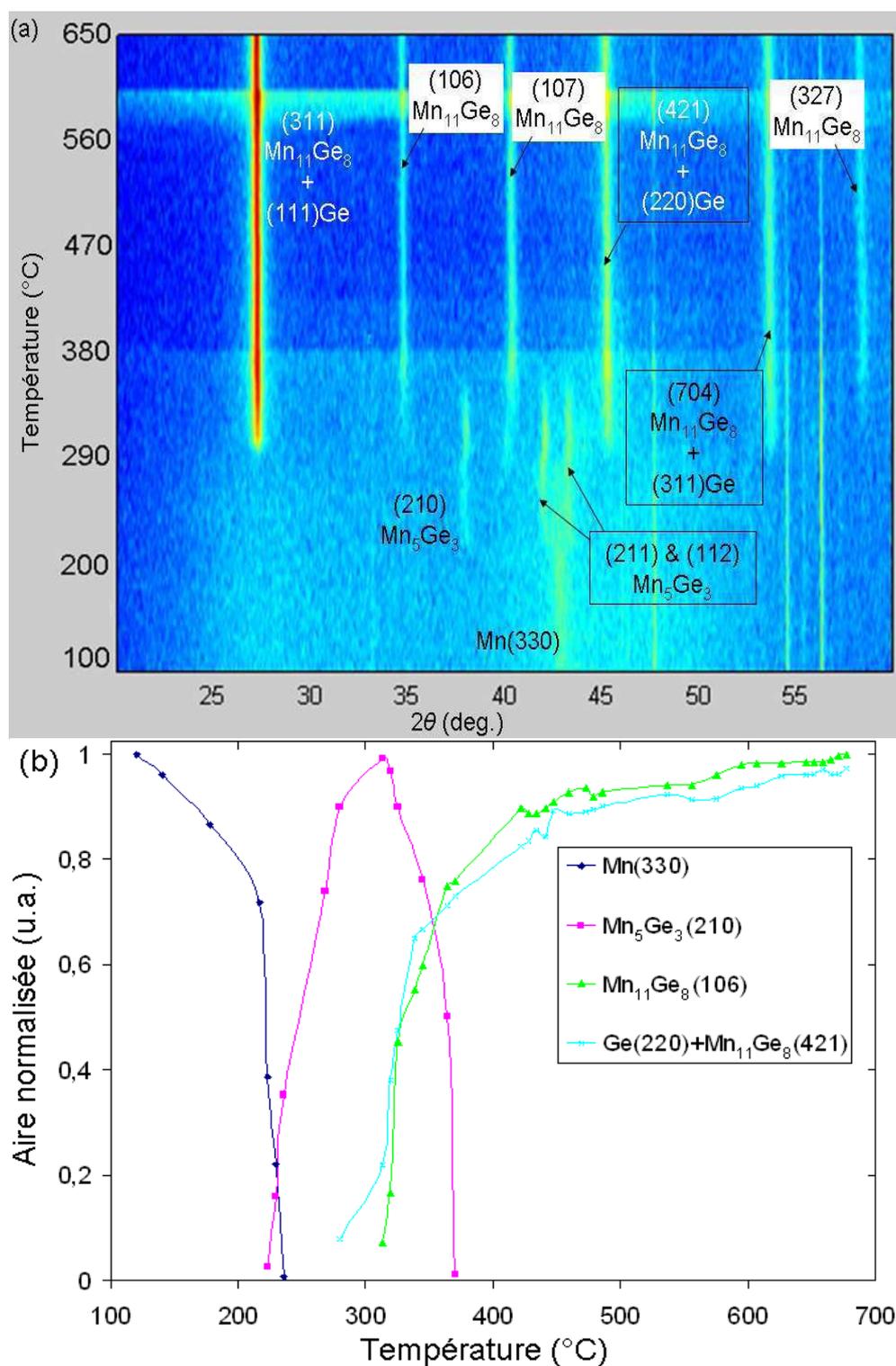


FIGURE 3.4 (a) Diagramme de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone (5°C/min) de 100°C à 650°C pour 2θ entre 20° et 60° et (b) représentation des aires normalisées de quatre pics de diffraction intéressants.

Sur la figure 3.4 (b) nous observons clairement que le Mn est consommé pour former la phase Mn_5Ge_3 , qui atteint son maximum à environ 290°C, après la consommation totale du

Mn. Vers 280°C, nous commençons également à observer les trois pics communs au Ge et à la phase $Mn_{11}Ge_8$ ainsi que les trois autres pics de $Mn_{11}Ge_8$ [(106), (107) et (327)] à environ 300°C. Il est à noter que, pour ne pas encombrer la lecture de la figure 3.4 (b), seuls deux pics sur six sont représentés. Les intensités de ces six pics augmentent lorsque celle du pic Mn_5Ge_3 (210) diminue, c'est-à-dire quand Mn_5Ge_3 se consomme pour former $Mn_{11}Ge_8$, phase présente jusqu'à la fin du recuit. La séquence d'apparition des phases lors de la réaction d'un film de Mn de 50 nm d'épaisseur avec un substrat de Ge amorphe, pendant une rampe de montée en température de 5°C/min, est par conséquent la suivante : $Mn + Ge \rightarrow Mn + Mn_5Ge_3 + Ge \rightarrow Mn_5Ge_3 + Ge \rightarrow Mn_5Ge_3 + Mn_{11}Ge_8 + Ge \rightarrow Mn_{11}Ge_8 + Ge$.

1.3. Caractérisation après recuit

Pour identifier les phases présentes après les recuits, et pour les caractériser, nous avons réalisé des mesures *ex-situ* en TEM, SQUID et APT.

D'abord, nous avons caractérisé un échantillon recuit *in-situ* dans la chambre TTK jusqu'à 300°C (5°C/min) par TEM. Cet échantillon préparé pour des observations en coupe transverse, présentait à la fin du recuit des pics de DRX correspondant à Mn_5Ge_3 , ainsi que des pics correspondant à $Mn_{11}Ge_8$.

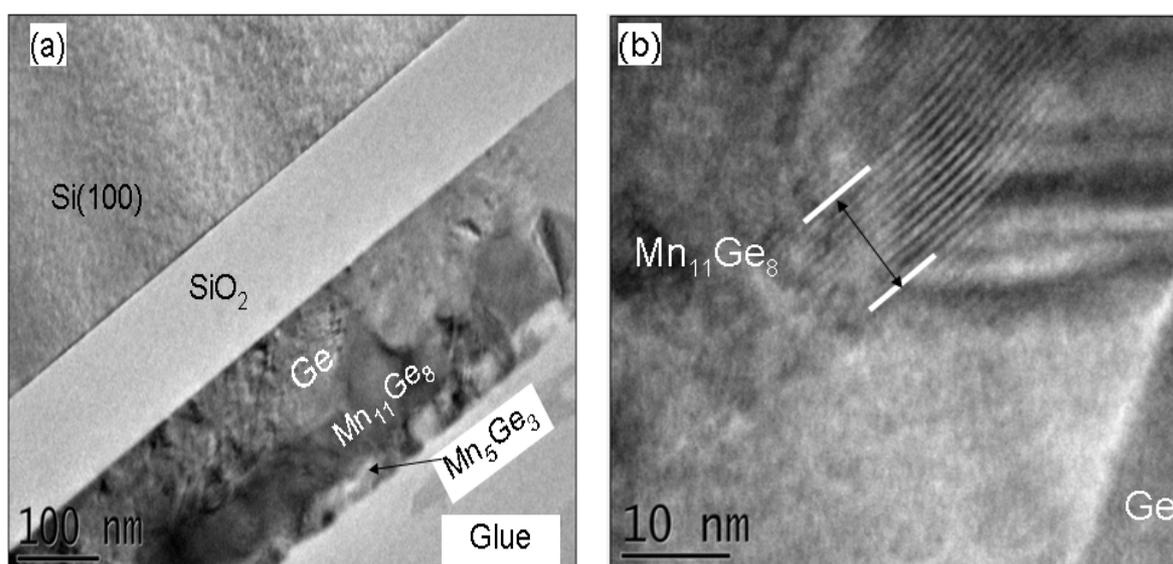


FIGURE 3.5 Images TEM en coupe transverse d'un échantillon après un recuit isochrone de la température ambiante jusqu'à 300°C (a) vue globale et (b) vue de l'interface entre les couches de Ge et de $Mn_{11}Ge_8$.

La figure 3.5 (a) met en évidence la présence de deux phases distinctes probablement Mn_5Ge_3 et $Mn_{11}Ge_8$ (en accord avec les expériences de DRX), ainsi qu'une couche de Ge polycristalline, qui n'a pas réagi avec le Mn. Le Ge s'est cristallisé pendant le recuit, ce qui peut expliquer l'apparition de pics de diffraction du Ge dans les diagrammes de DRX *in-situ* faits pendant les recuits. Il est intéressant de noter que les interfaces entre les phases en présence ne sont pas planes. La couche de surface, ayant un contraste clair sur l'image, apparaît discontinue avec des grains séparés par la phase de contraste plus foncé. La figure 3.5 (b) montre la présence de rangées atomiques séparées entre elles de 1,02 nm, soit d'une distance très proche de la distance interréticulaire de la famille de plans (101) de la phase $Mn_{11}Ge_8$ ($d = 10,14 \text{ \AA}$). Nous pouvons donc raisonnablement penser que la phase la plus sombre en contact avec le Ge est $Mn_{11}Ge_8$. Nous n'avons pas réussi à obtenir la résolution atomique pour la couche la plus claire. Toutefois il est encore une fois raisonnable de penser, au regard des expériences DRX et du fait que le composé le plus riche en Ge se trouve à l'interface avec le Ge, que la couche claire est bien la phase Mn_5Ge_3 . En effet, le diagramme de DRX montre que, à 300°C , la phase possédant le volume le plus important est $Mn_{11}Ge_8$, ce qui correspond à la phase sombre sur les images TEM.

Nous avons aussi préparé de la même façon un échantillon recuit jusqu'à 650°C , les diagrammes de DRX à la fin du recuit de cet échantillon ne montrant que la présence de la phase $Mn_{11}Ge_8$.

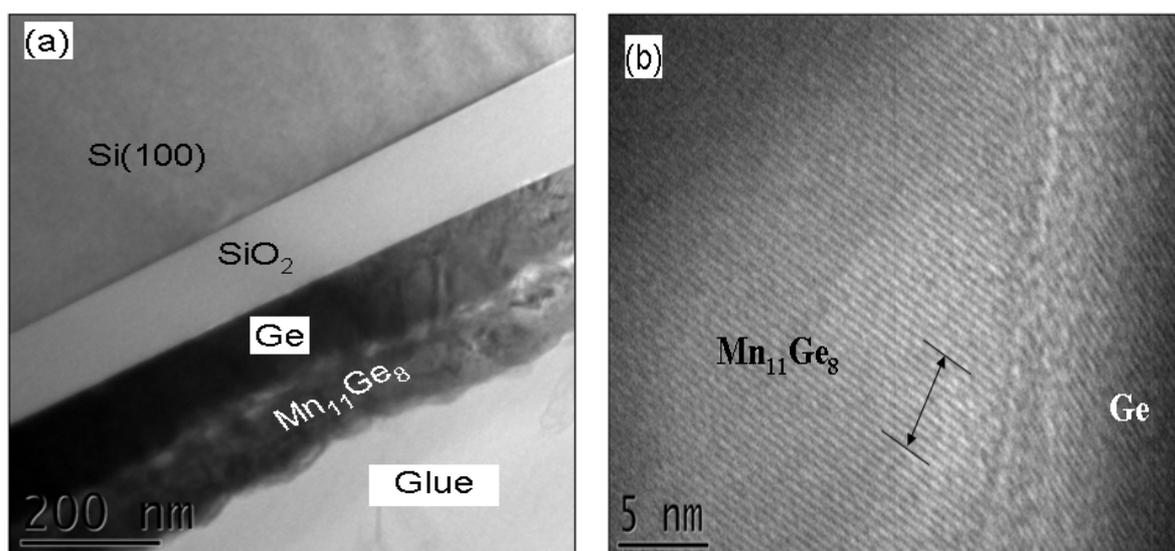


FIGURE 3.6 Images TEM de l'échantillon après un recuit isochrone jusqu'à 650°C (a) vue globale et (b) interface entre le Ge et $Mn_{11}Ge_8$.

La figure 3.6 (a) montre une couche de Ge polycristalline coexistant avec une couche épaisse allant jusqu'en surface, avec entre ces deux couches des zones plus claires qui pourraient correspondre à des agrégats d'une autre phase. Les observations TEM montrent que ces agrégats sont cristallins. On remarquera que du fait de la petite taille des agrégats (~ 10 nm en moyenne), ils peuvent ne pas être détectés pendant les mesures DRX *in-situ*. Nous avons donc réalisé des mesures de DRX après recuit, à température ambiante, avec un long temps de comptage (> 2 heures) pour vérifier si une autre phase que la phase $Mn_{11}Ge_8$ existe dans l'échantillon. Ces mesures n'ont montré aucun pic supplémentaire. Par conséquent, les zones claires doivent correspondre soit à du Ge, soit à la phase $Mn_{11}Ge_8$ ayant des grains d'orientation différente, ou bien à un artéfact lié à la préparation des échantillons.

La couche épaisse correspond vraisemblablement à la phase $Mn_{11}Ge_8$ qui est la seule détectée par DRX. De plus, en examinant les distances entre plans atomiques de cette couche, on trouve des distances inter-plans correspondant à cette phase. Par exemple, la figure 3.6 (b) montre l'interface entre un grain de Ge et un grain de la phase en question. Nous mesurons sur cette figure une distance interréticulaire expérimentale d'environ $4,54 \text{ \AA}$, ce qui correspond exactement à celle de la famille de plans (111) de la phase $Mn_{11}Ge_8$.

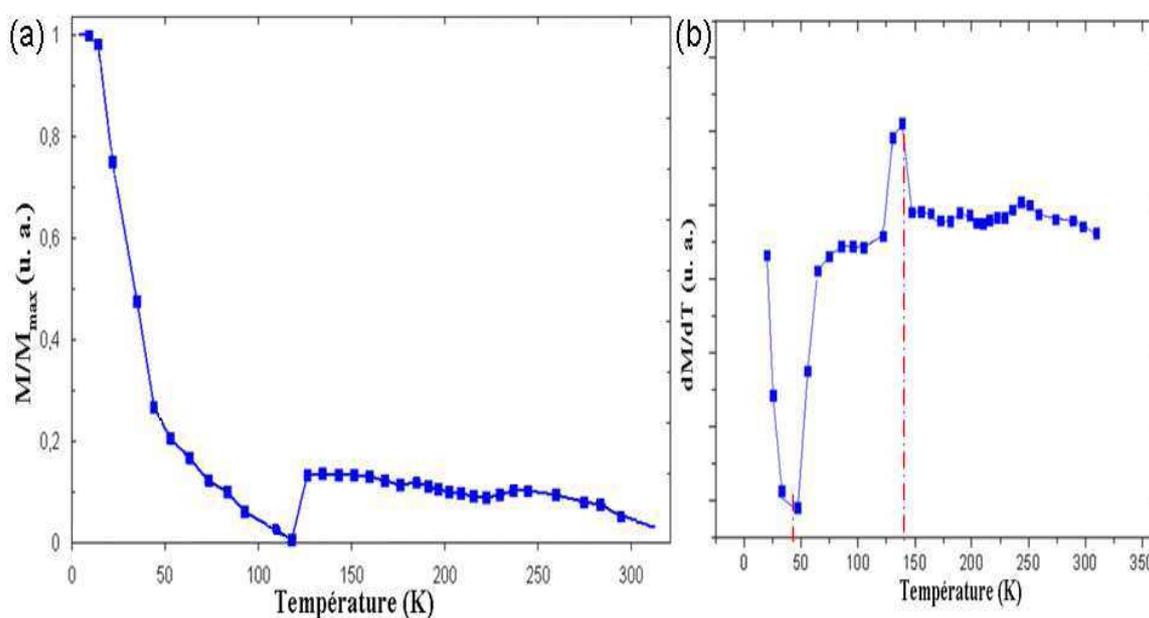


FIGURE 3.7 (a) Aimantation relative en fonction de la température $M(T)$ d'un échantillon recuit jusqu'à 650°C mesurée par SQUID avec un champ magnétique de 1 T appliqué dans le plan de l'échantillon et (b) la dérivée de l'aimantation en fonction de la température.

Nous avons aussi caractérisé par SQUID cet échantillon (recuit jusqu'à 650°C). Avec cette technique, nous voulons caractériser l'état magnétique de cet échantillon, i.e. observer s'il y a des signatures magnétiques correspondant aux différentes phases présentes dans l'échantillon, dont certaines que nous n'aurions pas détectées par DRX et TEM à cause de leur petite taille ou à cause d'un effet de texturation.

La figure 3.7 (a) présente la mesure $M(T)$ de l'échantillon recuit jusqu'à 650°C, cette mesure a été réalisée avec un champ magnétique de 1 T appliqué parallèlement à la surface de l'échantillon. Nous pouvons observer que le comportement magnétique de cet échantillon est différent de celui caractéristique de la phase Mn_5Ge_3 (ferromagnétique) [86] : l'aimantation est maximale à basse température et diminue jusqu'à environ 100 K (-173°C), puis elle augmente sensiblement pour atteindre un maximum vers 140 K. Enfin, au-delà de 150 K (-123°C), l'aimantation diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur presque nulle vers 300 K (27°C). La température de Curie coïncidant avec le point d'inflexion de la pente de la courbe $M(T)$, une méthode pour déterminer les températures « caractéristiques » d'un système magnétique consiste à dériver l'aimantation par rapport à la température, pour ainsi déterminer de façon plus précise les températures correspondant aux extrêmes de la dérivée (minimum pour une température de Curie, maximum pour une température de Néel qui correspond à une transition antiferromagnétique-ferromagnétique). Dans notre étude, la dérivée de l'aimantation de l'échantillon est présentée en figure 3.7 (b). Outre le maximum à basse température, on observe un minimum de la dérivée d'aimantation à $T = 45$ K et un maximum de la dérivée d'aimantation à $T = 140$ K. Ces températures correspondent à des propriétés magnétiques différentes et donc à des phases différentes. Par conséquent, la courbe d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ que nous avons mesurée peut être le résultat d'une convolution de plusieurs courbes d'aimantation distinctes, traduisant la présence de plusieurs phases dans l'échantillon. Pour connaître la distribution atomique du Mn dans cet échantillon, nous avons tenté de l'analyser par sonde atomique tomographique.

Pendant les analyses en sonde atomique tomographique (APT), en association au fort champ électrique en bout de pointe, les pulses laser de haute fréquence (100 kHz) font subir un stress thermique et mécanique important à l'échantillon, et provoquent leur fracture. Ceci est notamment amplifié dans les échantillons présentant de multiples interfaces perpendiculaires à la direction d'analyse, la fracture des échantillons étant d'autant plus rapide que les interfaces sont fragiles. Dans notre cas, il nous a été malheureusement impossible d'analyser totalement les échantillons déposés sur substrat SiO_2 . Nous avons attribué ces difficultés à la

fragilité de l'interface Ge/SiO₂, empêchant les analyses APT à cause de la rupture prématurée des échantillons. Cependant, nous avons tout de même pu réaliser une analyse partielle de l'échantillon recuit *in-situ* jusqu'à 650°C dans le diffractomètre. Seule la couche de Ge polycristallin a pu être analysée, du fait de la rupture de l'échantillon au niveau de l'interface Mn₁₁Ge₈/Ge. Cette rupture, à cette interface, pourrait être justement la conséquence de la présence des agrégats observés sur la figure 3.6 (contraste clair), fragilisant l'interface. Dans cet échantillon, nous avons donc pu analyser en APT à la fois la couche de Ge polycristalline (substrat cristallisé pendant le recuit), et l'interface Ge/SiO₂.

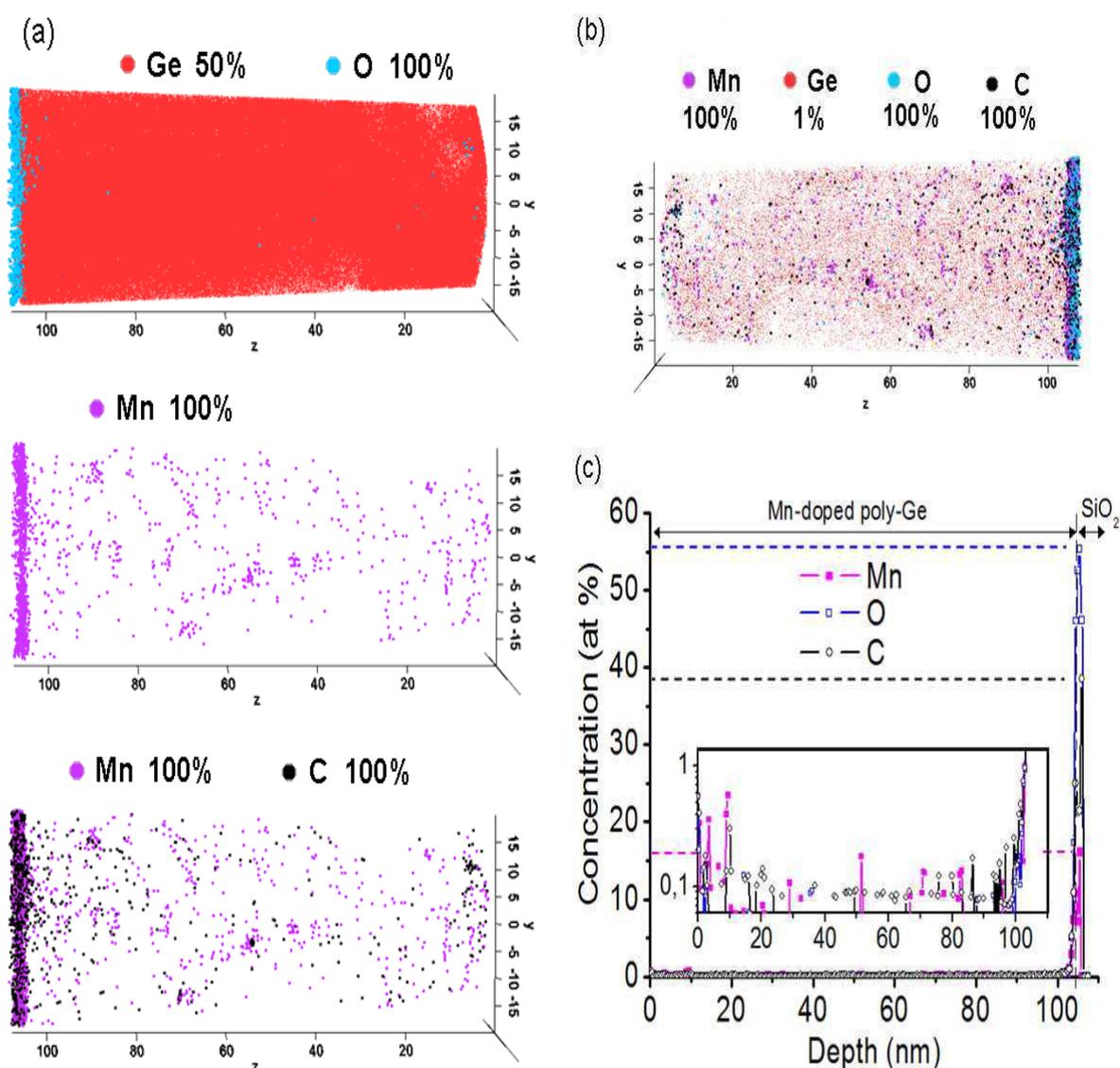


FIGURE 3.8 Volume 3D de 35 × 35 × 110 nm³ d'un échantillon recuit jusqu'à 650°C avec (a) différentes distributions atomiques, (b) distribution des différents éléments et (c) profils de concentration du Mn, de l'O et du C en fonction de la profondeur dans le volume. En insert les profils de concentration sous 1% en échelle log.

La figure 3.8 montre le volume reconstruit de l'analyse APT de cet échantillon, obtenu après recuit à 650°C. Les distributions atomiques de quatre éléments Ge, Mn, C et O sont présentées sur quatre images différentes (trois en figure 3.8 (a) et une en figure 3.8 (b)), ainsi que leur profil de concentration sur une cinquième image (figure 3.8 (c)).

Les trois images de la figure 3.8 (a) présentent un même volume, mais à chaque fois une distribution d'atomes différents :

i) La première image présente 50% des atomes de Ge (chaque point rouge est un atome de Ge) et 100% des atomes d'oxygène (points bleus) qui composent le volume. Sur cette image nous distinguons deux régions, la couche de Ge polycristalline et une petite région en bleu à l'extrémité du volume et qui correspond au début de la couche SiO₂.

ii) La deuxième image présente 100% des atomes de Mn présents dans le volume (points mauves). Cette image montre que le Mn a diffusé dans le substrat de Ge polycristallin, jusqu'à l'interface avec le SiO₂, pendant les réactions interfaciales entre le Ge et le Mn. La ségrégation du Mn à l'interface Ge/SiO₂ est clairement visible. De plus, la distribution des atomes de Mn n'est pas homogène dans la couche de Ge, le Mn formant ce qui semble être des agrégats. Ceci peut être le résultat à la fois d'une diffusion préférentielle de Mn aux joints de grains du Ge, d'une ségrégation du Mn par exemple aux joints triples, et de la formation de précipités Mn ou Mn-Ge.

iii) La troisième image présente 100% des atomes de Mn et 100% des atomes de C (points noirs). L'analyse en APT révèle clairement les interactions chimiques attractives entre le Mn et le C. En effet, le C est concentré aux mêmes endroits que le Mn. La plus forte densité d'atomes de C est trouvée à l'interface Ge/SiO₂ où le Mn a fortement ségrégré, et dans le volume de la couche de Ge, les accumulations de Mn sont souvent observées dans des zones riches en C. La présence de ces atomes de carbone dans la couche de Ge peut être attribuée à la fois à l'état initial du substrat, qui malgré le nettoyage chimique aurait conservé une certaine quantité de C à sa surface (une surface de SiO₂ ne se nettoie pas aussi bien qu'une surface de Si ou de Ge), et à des impuretés incorporés lors du dépôt sous vide (vide de base $\sim 10^{-9}$ mbar).

La figure 3.8 (b) présente le même volume, mais montre la superposition des distributions de tous les différents atomes présents dans ce volume (pour une meilleure lisibilité, nous ne présentons dans ce volume que 1% des atomes de Ge et 100% des atomes de Mn, de C et d'O). La figure 3.8 (c) représente les profils de concentration du Mn, du C et de l'O le long de la profondeur du volume considéré. Les concentrations du Mn et du C sont très faibles

dans le volume du Ge polycristallin ($\leq 0,1\%$) et augmentent de façon conséquente (16% pour Mn et 38,5% pour C) à l'interface Ge/SiO₂.

1.4. Séquence de formation des phases et interprétations

Certains modèles et théories ont été développés pour expliquer les phénomènes observés pendant les réactions aux interfaces entre un film mince et un substrat, notamment l'ordre d'apparition des phases, l'absence de certaines phases thermodynamiquement stables, et l'apparition de phases métastables [57]. La réaction entre un film mince métallique de Mn et le Ge a été étudiée ici par DRX *in-situ* sous vide. Cette étude présente l'avantage d'une observation en continu des phases présentes dans l'échantillon, avec un intervalle de 5°C entre deux mesures successives lors des recuits isochrones (par paliers avec une rampe de 5°C/min). Le choix d'une large fenêtre angulaire et d'un comptage plus long de l'intensité diffractée, permet d'améliorer la détection de phases cristallines de très petites tailles (~ 10 nm). Peu de travaux sur le système Mn-Ge ont été réalisés, citons toutefois ceux de Wittmer *et al.* [133] sur le système composé de 100-150 nm de Mn déposé sur Ge(001). Dans leurs travaux, ils ont précisé que la phase Mn₅Ge₃ est la première phase à se former, mais ils avaient utilisé un intervalle de températures de 50°C entre chaque mesure, et ont reporté n'avoir observé qu'une seule phase qui est Mn₅Ge₃. Gaudet *et al.* [134], dans l'étude de la réaction entre une couche mince de 30 nm de Mn avec du germanium amorphe et du Ge(001), ont observé la formation de la phase Mn₅Ge₂ en premier lieu puis la formation de maganosite (MnO) dans les deux cas. Il convient toutefois de préciser que la caractérisation a été réalisée sous une atmosphère d'hélium et avec une rampe de montée en température de 180°C/min.

Dans notre étude, la première phase à se former lors de la réaction entre une couche de 50 nm de Mn et le Ge amorphe, est la phase Mn₅Ge₃. Cette phase n'est pourtant pas la phase la plus riche en Mn dans le diagramme de phases binaires Mn-Ge. En effet à basses températures, le diagramme présente deux phases stables plus riches en Mn qui sont Mn_{3,4}Ge (77% de Mn) et Mn₇Ge₃ (70% de Mn). L'absence de composés, présents dans le diagramme de phases, lors de la diffusion réactive de films nanométriques n'est pas le fait du système Mn-Ge uniquement [135,136], par exemple, le composé Ni₃Si ne se forme pas lors de la réaction entre un film de Ni nanométrique et un substrat de Si [137]. Selon Portavoce *et al.* [65], l'absence de ses phases lors de la réaction peut être expliquée par une asymétrie du profil d'inter-diffusion dans le système Mn-Ge, notamment causée par une différence importante

entre les coefficients de diffusion des différents éléments (Mn et Ge dans notre cas) dans les différentes phases (asymétrie de diffusion du système Mn-Ge). En effet, l'étude théorique présentée dans la réf. [65] montre que lors d'une asymétrie importante de diffusion entre les éléments en présence, le profil d'inter-diffusion présente deux zones, l'une avec un profil de composition abrupte (gradient de composition fort) et l'autre avec un profil correspondant à un gradient de composition beaucoup plus faible. Les phases qui se forment dans le fort gradient de composition présentent des épaisseurs et des durées de « vie » plus faibles, elles peuvent notamment se former et disparaître très rapidement (phase transitoire) et même ne pas se former (phase manquante) à cause des variations rapides du gradient de composition. Cette étude montre que l'apparition et la disparition des phases est donc très dépendante de l'épaisseur des couches (longueur de diffusion), des impuretés (modification des coefficients de diffusion, notamment aux joints de grains) et de la température (les asymétries de diffusion varient fortement avec la température). Des phases peuvent donc présenter à la fois une épaisseur très fine (présence d'une couche fine de NiSi en contact avec le Si dans le cas du système Ni-Si [138]) et une durée de « vie » très courte au cours de la réaction (phase dite θ -Ni₂Si [139]).

De ce fait, la limite de détection du diffractomètre de rayons X peut être insuffisante pour détecter de telles phases, et des phases plus riches en Mn peuvent ainsi ne pas être détectées, particulièrement lors des mesures *in-situ*.

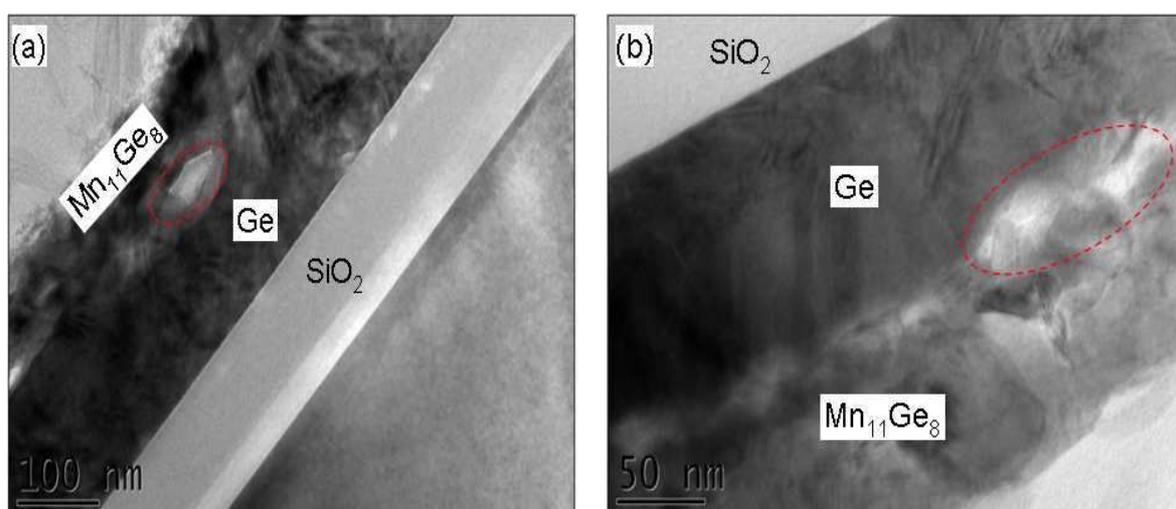


FIGURE 3.9 Images TEM d'un échantillon après recuit isochrone jusqu'à 650°C (a) à faible agrandissement et (b) à grandissement supérieur.

Par exemple, la figure 3.9 montre des clichés TEM d'un échantillon après un recuit isochrone jusqu'à 650°C, avec la présence de zones plus claires à l'interface Ge/Mn₁₁Ge₈. Ces zones sont polycristallines, mais nous n'avons pas réussi à déterminer ni leur réseau atomique, ni leurs distances interréticulaires. Les mesures DRX ne montrent rien d'autre que des pics correspondants soit au Ge, soit au composé Mn₁₁Ge₈.

Les mesures magnétiques, qui ont une très bonne sensibilité (paragraphe II.3.4.1), montrent uniquement la présence de deux températures caractéristiques. En effet, la courbe $M(T)$ (figure 3.7 (a)) peut être présentée sous la forme d'une convolution de deux courbes distinctes d'aimantation : une première courbe présentant une transition d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique à une température de Curie $T_C = 45$ K et une deuxième courbe avec une transition d'un état antiferromagnétique à un état ferromagnétique à une température de Néel (température correspondant à cette transition) $T_N = 140$ K.

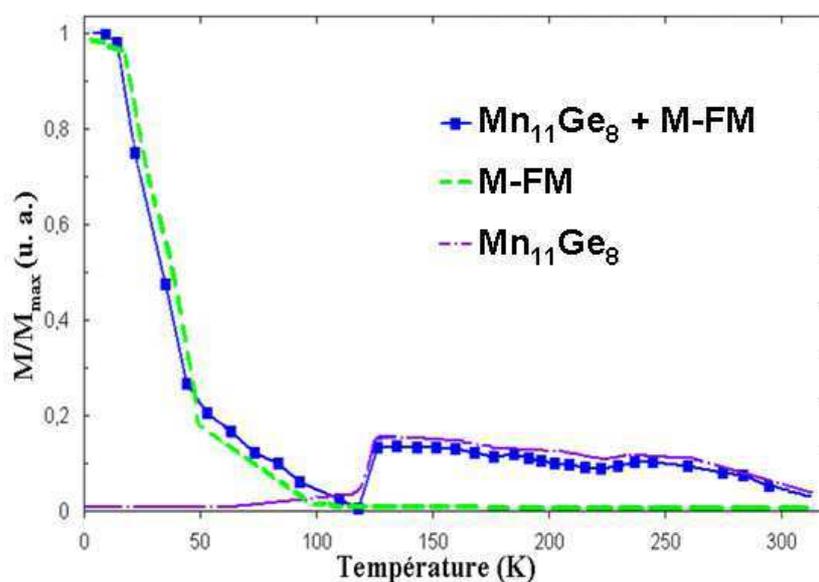


FIGURE 3.10 Convolution de l'aimantation relative en fonction de la température d'un échantillon recuit jusqu'à 650°C, en deux courbes avec une température caractéristique pour chacune.

La température de Curie mesurée à 45 K ne correspond à aucune phase du diagramme Mn-Ge basse température (< 650°C). Par contre, la phase Mn₁₁Ge₈ présente une transition antiferromagnétique-ferromagnétique à 150 K quand la température augmente, et comme nous l'avons vu en DRX et TEM c'est la phase possédant le plus grand volume dans notre échantillon. Le maximum de la dérivée d'aimantation observé à $T = 140$ K pourrait donc

correspondre à la température de Néel de la transition antiferromagnétique-ferromagnétique de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Cette transition correspondrait alors à la courbe mauve présentée sur la figure 3.10. En effet, cette courbe présente une allure semblable à celle obtenue lors des expériences réalisées par Cho *et al.* [140] ainsi que par Spiesser [141].

Le reste du signal magnétique (courbe verte sur la figure 3.10) peut alors être attribué à un M-FM ("Matériau FerroMagnétique") présentant une température de Curie $T_C \sim 45$ K. Cette phase pourrait notamment correspondre à la présence d'un DMS ("Diluted Magnetic Semiconductor") de type $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$, résultant de la diffusion du Mn (sous sa solubilité limite) dans la couche polycristalline du Ge pendant le recuit. Par conséquent, le matériau correspondant aux zones plus claires sur les images TEM (figure 3.9), soit ne présente pas de signal magnétique caractéristique, et correspond à du Ge cristallisé dans des directions cristallographiques différentes (les phases Mn-Ge basse température présentent toutes un signal magnétique), soit correspond à des grains de la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ orientés différemment, soit correspond à une zone de l'échantillon affectée par l'amincissement ionique (PIPS).

Dans le cas d'un DMS, Park *et al.* [34] avaient donné une courbe de la température de Curie en fonction de x , la composition en Mn dans $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$. Dans la figure 3.11 (d), nous avons repris cette courbe tout en inversant les axes (la composition en Mn en fonction de la température de Curie), afin d'estimer la composition en Mn dans un possible DMS d'où proviendrait le signal magnétique que nous mesurons dans l'échantillon. Il est nécessaire de signaler que cette courbe n'est pas exempte de critiques, car bien que la courbe soit présentée pour des concentrations de Mn en solution dans le Ge supérieures à 3%, la solubilité limite du Mn dans le Ge n'est pas réellement connue. En effet, les mesures de T_C reportées dans cette figure pourraient très bien être dues, par exemple, à des précipités de Mn_5Ge_3 , peut être hors stœchiométrie au début de la germination. Ce point sera discuté dans la dernière partie de ce chapitre consacrée à la diffusion du Mn dans Ge. Suivant la courbe présentée en figure 3.11 (d), nous voyons qu'une température de Curie $T_C = 45$ K correspond à une concentration de Mn d'environ 1,2% ($x = 0,012$). Le signal magnétique que nous mesurons dans l'échantillon considéré pourrait donc provenir d'un DMS, formé par la couche polycristalline de Ge contenant 1,2% d'atomes de Mn en sites substitutionnels.

Dans le volume analysé par la sonde atomique tomographique (figure 3.8), nous avons pu observer des zones d'accumulation de plusieurs atomes de Mn dans la matrice polycristalline du Ge.

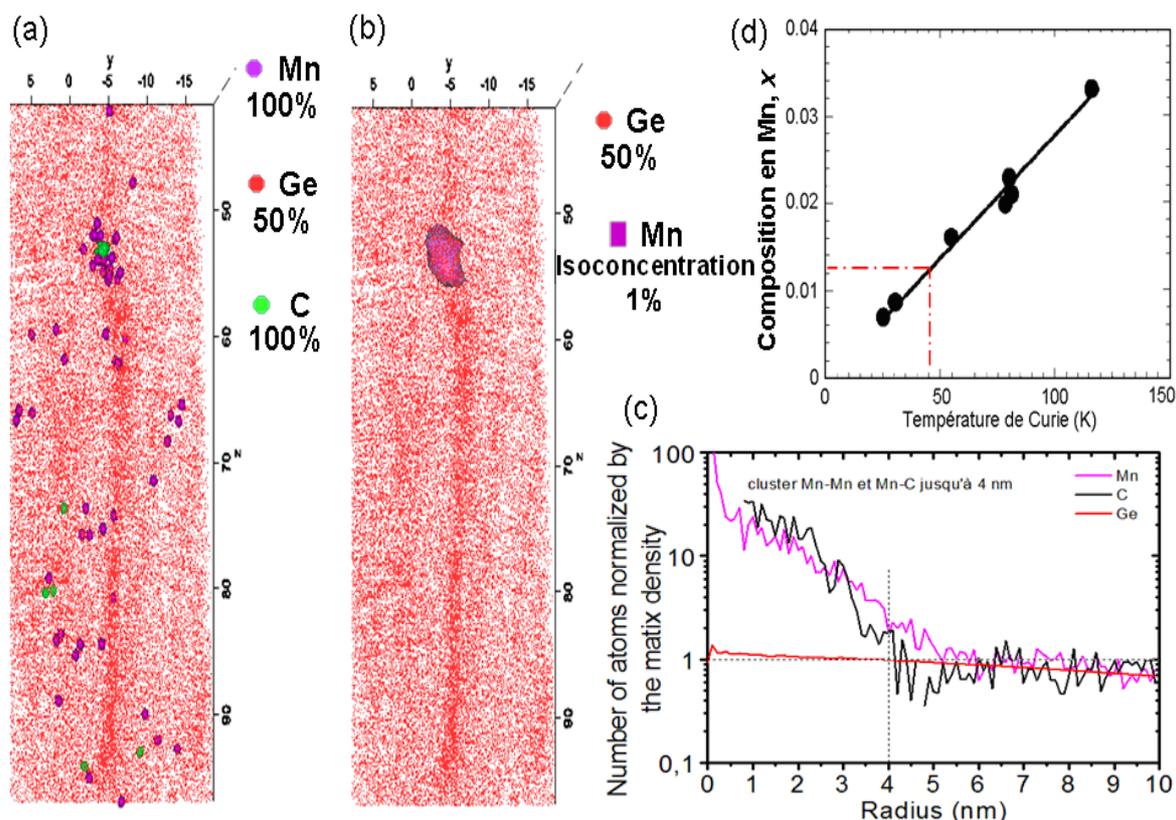


FIGURE 3.11 (a) Volume 3D ($25 \times 25 \times 55 \text{ nm}^3$) analysé par APT, 100% des atomes de Mn et de C sont représentés, respectivement, par des sphères mauves et des sphères vertes, 50% des atomes de Ge sont montrés en points rouges, (b) même volume que (a), mais montrant une surface d'isoconcentration de 1% de Mn, (c) analyse statistique dans le volume complet montré en figure 3.8 de la distribution atomique d'un atome de Mn en fonction de la distance, (d) composition en Mn dans $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ en fonction de la température de Curie du Ge dopé Mn (d'après [34]).

La figure 3.11 (a) présente un volume de $25 \times 25 \times 55 \text{ nm}^3$ extrait du volume total analysé par APT présenté dans la figure 3.8. 100% des atomes de Mn et de C sont montrés sous la forme de sphères, respectivement, mauves et vertes. Uniquement 50% des atomes de Ge sont représentés par des points rouges. Dans ce volume, nous pouvons remarquer une importante variation de la densité des atomes de Ge. Ceci est le résultat de grossissements (ou compressions) locaux résultants d'une variation du rayon de courbure local sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse en APT. Ces variations sont courantes dans le cas de couches polycristallines à cause de la présence de joints de grains. Le volume présenté en figure 3.11 (a) est notamment intéressant car il semble contenir un joint de grains ou un joint triple, remarquable par la ligne verticale au centre du volume le long de laquelle la densité atomique de Ge est plus forte. Sur cette ligne, nous pouvons remarquer une accumulation d'atomes de Mn formant un agrégat. Cet agrégat s'est probablement formé à l'intersection

avec un autre joint de grains. Des atomes de Mn ainsi que de C dans la matrice de Ge entourent le joint de façon hélicoïdale jusqu'au niveau de l'intersection des joints, c'est-à-dire jusqu'au cluster. Il est intéressant de noter que le cœur de l'agrégat contient plusieurs atomes de C, alors que sa « coquille » est essentiellement faite d'atomes de Mn. Ceci montre encore la tendance des atomes de Mn et C à « s'associer » ou à précipiter ensemble. La figure 3.11 (b) présente dans le même volume une surface d'isoconcentration de 1% de Mn permettant de mieux définir les contours de l'agrégat qui présente un diamètre compris entre 5 et 10 nm.

La figure 3.11 (c) présente une analyse statistique réalisée sur l'ensemble du volume présenté en figure 3.8. Cette analyse montre l'environnement atomique moyen des atomes de Mn dans la matrice de Ge. Sur l'axe des ordonnées est donné le nombre d'atomes de Mn (courbe mauve), d'atomes de C (courbe noire) et d'atomes de Ge (courbe rouge) en fonction de la distance à laquelle ils se trouvent d'un seul atome de Mn. Plus précisément, sur l'axe des abscisses est donné le rayon de la sphère centrée sur un seul atome de Mn. Le nombre des atomes autour de l'atome de Mn est ici normalisé par le nombre moyen d'atomes de Ge de la matrice, de telle sorte que dans la matrice de Ge le nombre d'atomes normalisé est égal à 1. Sur la figure 3.11 (c), nous voyons notamment que le nombre d'atomes de Ge varie très peu que l'on soit près ou loin d'un atome de Mn. Par contre, jusqu'à 4 nm dans le voisinage d'un atome de Mn, la distribution des atomes de C et de Mn est très importante. Le nombre d'atomes de C et d'atomes de Mn autour d'un atome de Mn est supérieur au nombre d'atomes de C et de Mn dans la matrice de Ge, d'au moins un ordre de grandeur. Pour des distances inférieures à 0,5 nm, l'atome de Mn est principalement entouré de Mn, alors que, pour des distances supérieures, il est entouré d'autant d'atomes de Mn que d'atomes de C.

D'autres agrégats de Mn sont présents dans le volume total analysé par APT. Ces agrégats sont présentés sur la figure 3.12.

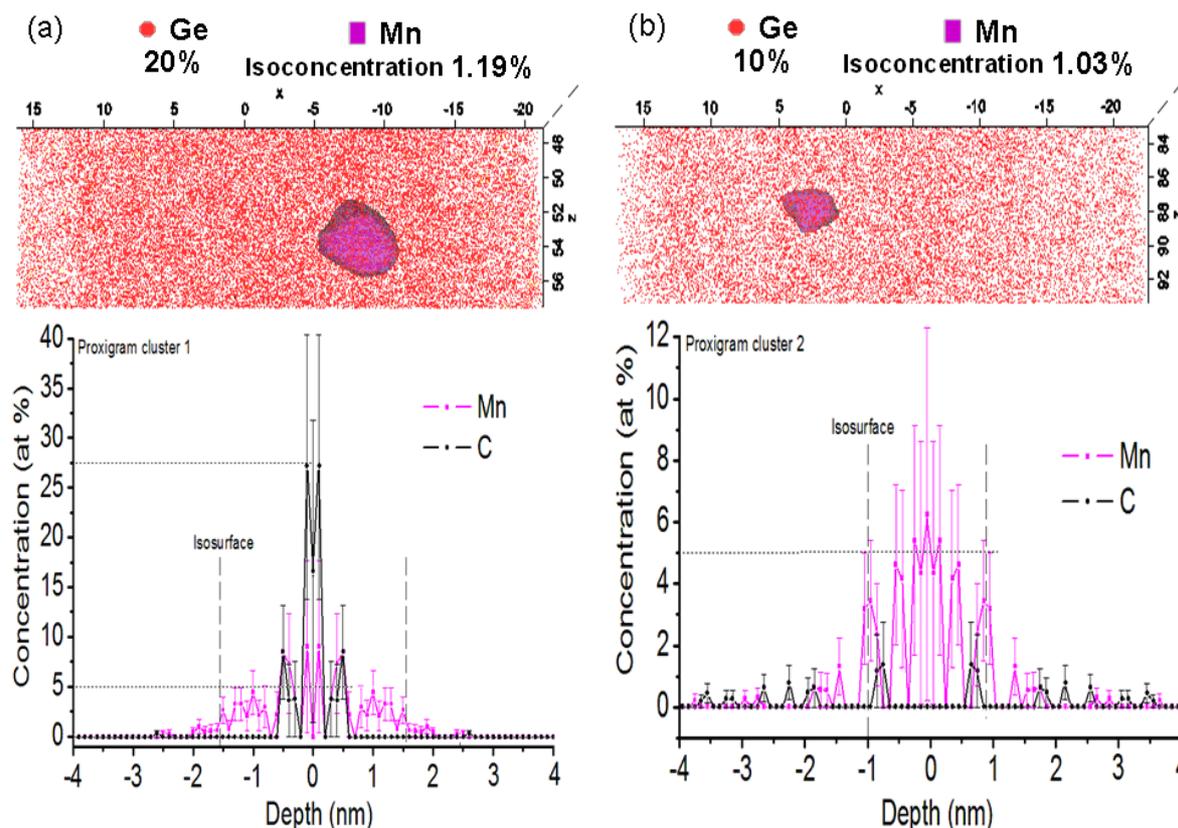


FIGURE 3.12 Volumes 3D ($10 \times 10 \times 38 \text{ nm}^3$) analysés par ATP et proxigrammes correspondants aux deux agrégats représentés par les surfaces d'isoconcentration de Mn respectivement de (a) 1,19% et (b) 1,03%.

Les clusters que nous avons reportés sont de tailles plus petites que le premier, mais nous remarquons que la valeur des surfaces d'isoconcentration de Mn qui sont 1,19% et 1,03%, sont toujours proches de la valeur de 1,2%, que nous avons définie dans le volume précédent (figure 3.11 (d)). Les proxigrammes présentent la variation moyenne de la concentration des atomes de Mn (courbe mauve) et des atomes de C (courbe noire) à partir de la direction perpendiculaire en chaque point de l'isosurface utilisée pour définir le contour des clusters. Dans notre cas, l'isosurface étant fermée, les concentrations obtenues peuvent être considérées comme des concentrations moyennes partant du centre du cluster. Nous voyons sur ces courbes de concentration que l'agrégat présenté en figure 3.12 (a) possède un cœur de carbone, alors que l'agrégat présenté en figure 3.12 (b) contient uniquement du Mn et du Ge. Ces agrégats peuvent correspondre à la fois au début de la germination d'une phase Mn-Ge, ou bien à des grains de Ge possédant du Mn en solution. Dans les deux cas, ils pourraient être la source d'un signal magnétique. Notamment celui que nous avons associé à un DMS ayant

une température de Curie de 45 K, car les analyse APT montre que le Ge du substrat ne contient pas une concentration homogène de 1,2% de Mn (figure 3.8 (c)).

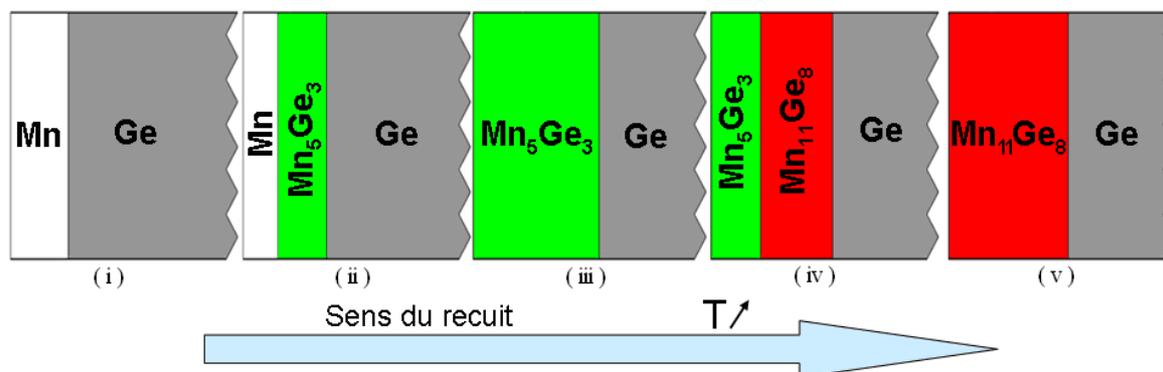


FIGURE 3.13 Scénario en cinq étapes de la séquence de formation des phases dans le cas de la réaction en température d'un film mince de 50 nm de Mn avec un substrat de Ge.

Nos mesures en DRX *in-situ* montrent que la formation de phases est séquentielle, et que la phase Mn_5Ge_3 est la première à se former dans nos conditions (50 nm de Mn, Ge amorphe, rampe de température de $5^\circ C/min$). Nous proposons donc le scénario de formation de phases suivant (figure 3.13) : (i) avant recuit, le film de Mn est stable sur le substrat de Ge, (ii) après recuit, le Mn commence à être consommé en réagissant avec le Ge pour former la phase Mn_5Ge_3 à l'interface Mn/Ge (à partir de $190^\circ C$), ensuite (iii), la phase Mn_5Ge_3 croît jusqu'à consommation totale du Mn, (à ce moment, à $290^\circ C$, seule la phase Mn_5Ge_3 et le Ge sont présents). En poursuivant le recuit (iv) une deuxième phase plus riche en Ge, $Mn_{11}Ge_8$, se forme en consommant partiellement la phase Mn_5Ge_3 et la couche de Ge, les résultats obtenus en TEM confirmant que la formation de la deuxième phase $Mn_{11}Ge_8$ a lieu à l'interface germaniure Mn_5Ge_3/Ge . Enfin, (v) la phase Mn_5Ge_3 est totalement consommée (à $370^\circ C$) et seule la phase $Mn_{11}Ge_8$ est présente avec le Ge dans l'échantillon. Notons qu'à une température d'environ $270^\circ C$ le Ge amorphe cristallise et devient polycristallin.

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

Certaines études ont montré, dans le cas des germaniures [134], que l'état du substrat et de l'interface peut changer la séquence de formation des phases. Ainsi on peut observer l'apparition de nouvelles phases ou encore la croissance simultanée de plusieurs phases. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier l'influence de l'interface sur la séquence de formation des phases. Ainsi deux types d'échantillon ont été préparés dans les mêmes

conditions de dépôt (très propres) afin d'observer l'effet du substrat sur la séquence de formation des phases. Le premier type ressemble à celui étudié dans la partie précédente, c'est-à-dire 50 nm Mn / 150 nm Ge amorphe, et le deuxième type étant le système 50 nm Mn/Ge(111). Le choix du substrat en Ge(111) est motivé par les études qui ont montré la possibilité d'une épitaxie de la phase Mn_5Ge_3 sur ce type de substrat [142].

2.1. Dépôt et caractérisation après dépôt

Les substrats utilisés pour réaliser le premier type d'échantillon sont comme dans le cas de la partie précédente, des wafers de 120 nm de $SiO_2/Si(100)$ ou des substrats de quelques nm d'oxyde $SiO_2/Si(111)$, alors que les substrats utilisés pour le deuxième type d'échantillon sont des plaques de Ge(111). Les substrats sont nettoyés comme indiqué dans le paragraphe II.1.1, puis introduits dans la chambre de dépôt MBE comme décrit dans le paragraphe II.1.3. Les substrats de Ge(111) subissent un nettoyage thermique *in-situ* : ils sont dégazés thermiquement au voisinage de 550°C pendant plusieurs heures. Ce dégazage a pour but de faire désorber les contaminants adsorbés sur la surface lors du passage des substrats à l'air. Pour améliorer la qualité du dépôt de Mn, une couche tampon de 55 nm de Ge est systématiquement déposée sur les substrats à 400°C, cette couche est en homoépitaxie sur le substrat de Ge. Ensuite, un recuit est effectué à 670°C pendant 25 min pour améliorer la cristallinité de la couche. Après ces étapes, la surface de Ge(111) présente une reconstruction $c(2 \times 1)$. La figure 3.14 présente la différence entre les clichés RHEED avant (figures 3.14 (a) et (b)) et après nettoyage thermique (figures 3.14 (c) et (d)). Nous pouvons observer un dédoublement des tiges entre les clichés (a) et (c) ainsi que (b) et (d), ce qui signifie que la surface est parfaitement propre.

Concernant les substrats de SiO_2 , ils sont dégazés thermiquement au voisinage de 300°C au minimum pendant 2 heures, avant de réaliser un dépôt de 150 nm de Ge directement sur la couche de SiO_2 à température ambiante, permettant la croissance d'une couche de Ge amorphe. Le flux du Ge est calibré par la méthode des oscillations RHEED présentée dans le paragraphe II.3.1.2, alors que le flux de Mn a été calibré par microbalance à quartz et par imagerie TEM, calibration que nous avons confirmée par RRX (figure 3.15 (b)). Un dépôt de 50 nm de Mn est ensuite réalisé sur les deux types d'échantillons. Après ce dépôt des clichés RHEED (figures 3.14 (e) et (f)) caractéristiques du α -Mn peuvent être observés pour le cas du dépôt sur Ge(111), alors que dans le cas du dépôt sur Ge amorphe la figure 3.14 (h) présente des anneaux de diffraction caractéristiques d'une couche polycristalline.

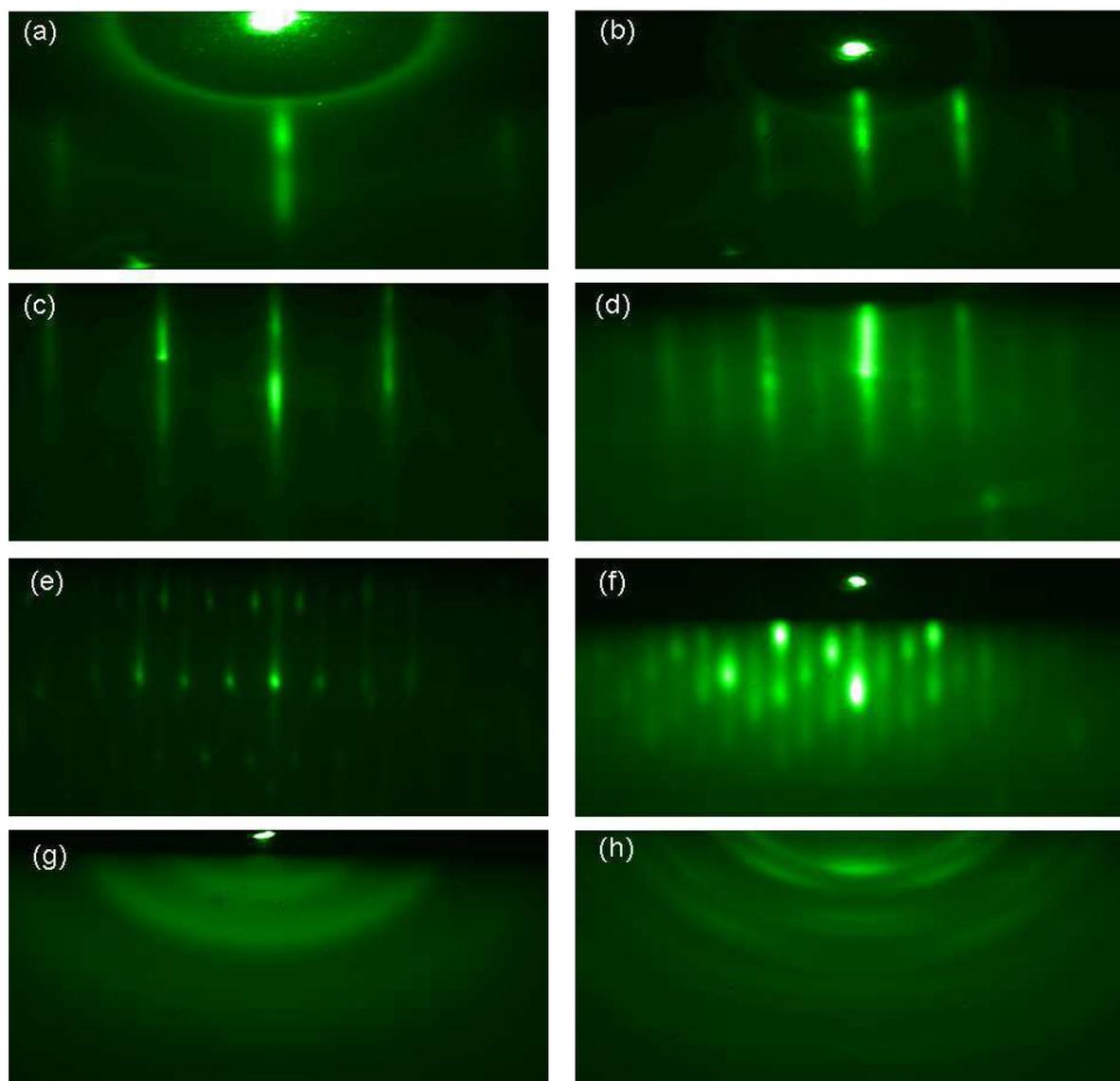


FIGURE 3.14 Clichés RHEED suivant les directions $[11-2]$ (a, c et e) et $[1-10]$ (b, d et f), réalisés sur la surface du Ge(111) (a) et (b) avant nettoyage thermique, (c) et (d) après nettoyage thermique, (e) et (f) après dépôt de 50 nm de Mn sur Ge(111), (g) et (h) avant et après dépôt de 50 nm de Mn sur Ge amorphe.

Après dépôt, nous avons caractérisé les échantillons par DRX, RRX, et AFM. Dans la figure 3.15 (a) nous présentons un diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur l'échantillon 50 nm-Mn/Ge(111) qui montre deux pics correspondant à deux orientations du Mn : (222) et (330) à $34,8^\circ$ et 43° respectivement. Le film de Mn est donc polycristallin, confirmant les observations RHEED. Deux pics de diffraction intenses, non présents dans la gamme angulaire 30° - 50° et que nous ne montrons pas ici, ont également été observés : ils correspondent aux orientations (111) et (333) du Ge.

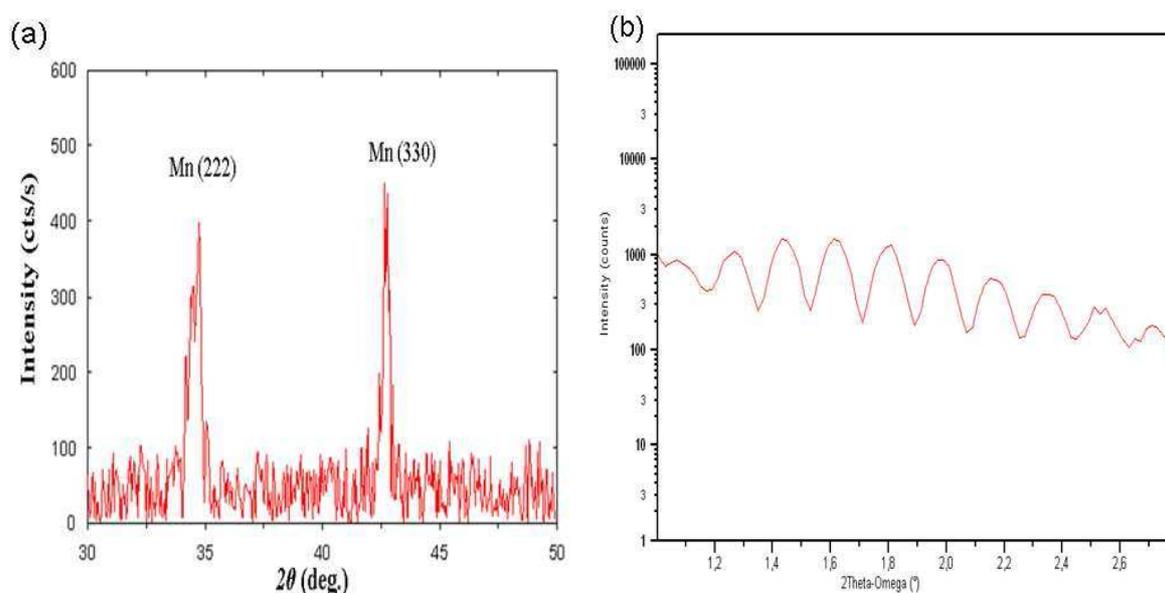


FIGURE 3.15 Caractérisation d'un échantillon de 50 nm de Mn/Ge(111) par (a) DRX pour 2θ entre 30° et 50° et par (b) RRX pour 2θ entre $1,1^\circ$ et $2,7^\circ$.

Pour le deuxième type d'échantillons (50 nm-Mn/Ge amorphe), nous avons observé deux pics de diffraction de Mn confirmant aussi le caractère polycristallin du Mn, nous discuterons de ces pics dans la partie suivante. Pour ce dernier type d'échantillon, c'est soit un pic Si(111), soit un pic Si(400) qui apparaît selon le type du substrat de Si sur lequel la couche de SiO₂ a été formée. La réflectivité des rayons X réalisée sur un échantillon de 50 nm Mn/Ge(111) permet de déterminer l'épaisseur du film de Mn comme étant de $50 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Nous avons également étudié par AFM la topographie des échantillons après dépôt.

Les images AFM présentées dans la figure 3.16, montrent l'état des surfaces après dépôt. Dans les deux cas, nous pouvons remarquer que la surface est couverte d'îlots. Cependant, les statistiques montrent que la rugosité moyenne de l'échantillon Mn/Ge(111) est inférieure à celle de Mn/Ge amorphe, avec 0,1 nm pour le premier et 0,5 nm pour le deuxième, (la surface de ce dernier est plus rugueuse). La hauteur des îlots sur les deux surfaces de chaque type d'échantillon est de l'ordre 0,9 nm pour Mn/Ge(111), et de l'ordre de 1,9 nm pour Mn/Ge amorphe. L'épaisseur du film de Mn étant de 50 nm, nous pouvons cependant considérer que la surface des échantillons est peu rugueuse.

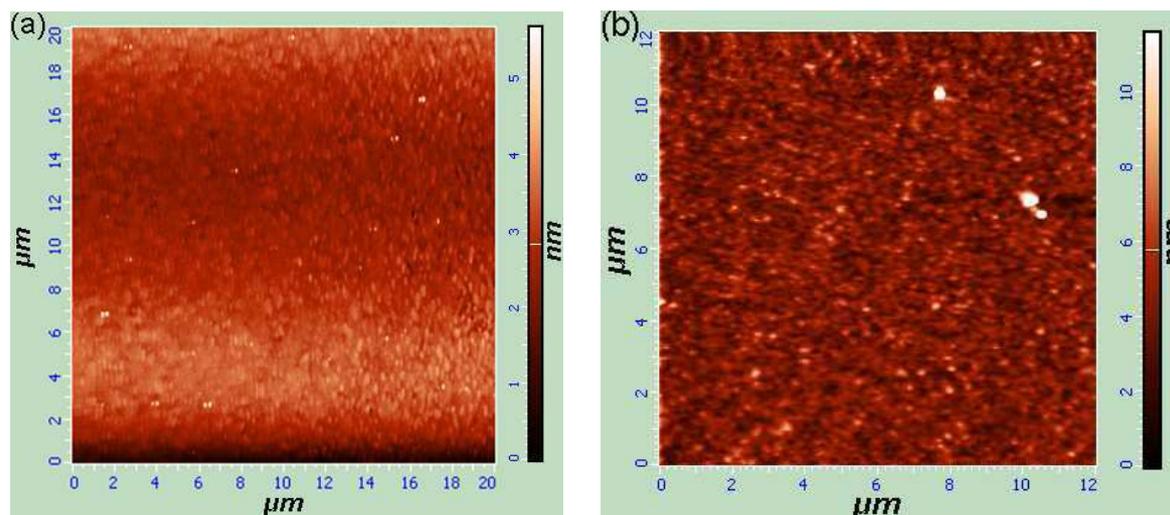


FIGURE 3.16 Images AFM de la surface de deux échantillons après dépôt de 50 nm de Mn sur Ge (a) monocristallin (111) et (b) amorphe.

2.2. Caractérisation par DRX *in-situ*

Dans le but d'étudier l'effet de l'état du substrat sur la séquence de formation des phases, nous avons réalisé des expériences de DRX *in-situ* au cours de recuits isochrones ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), un diagramme DRX étant enregistré tous les 5°C . Deux types d'expériences ont été effectués, le premier concerne des recuits allant jusqu'à 300°C ($\pm 10^{\circ}\text{C}$), dans la chambre TTK, et le deuxième type concerne des recuits allant jusqu'à environ 600°C ($\pm 20^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 300°C et $\pm 10^{\circ}\text{C}$ pour $T > 300^{\circ}\text{C}$) dans la chambre HTK. Nous présentons sur les figures 3.17 et 3.18 des diagrammes de DRX en vue planaire mesurés lors de ces expériences.

Pour l'échantillon 50 nm-Mn/Ge(111) nous observons au début du recuit, des pics correspondant au Mn (222), (330) et (444) à $34,8^{\circ}$, $43,0^{\circ}$ et $73,5^{\circ}$ respectivement. Dans la figure 3.17 (a) nous ne remarquons pas le pic Mn(222) car il est peu intense, ni le pic Mn(444) dans la figure 3.17 (b) car nous ne présentons qu'une gamme angulaire entre 30° et 60° . Le Mn est d'abord stable, puis il commence à être consommé au cours du recuit. A environ 200°C des pics correspondant à Mn_5Ge_3 suivant les orientations (002) et (004) (respectivement à $35,5^{\circ}$ et $75,3^{\circ}$) commencent à apparaître et croissent jusqu'à la fin du recuit à 300°C . Le recuit à plus haute température (figure 3.17 (b)) confirme les observations faites à basses températures, et montre une disparition totale des pics du Mn entre 320°C et 360°C . A plus haute température (vers 500°C) nous observons l'apparition de trois autres pics à

33,2°, 34,2° et 41,6° qui correspondent aux orientations (015), (412) et (223) de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, avec une atténuation de l'intensité du pic $\text{Mn}_5\text{Ge}_3(002)$.

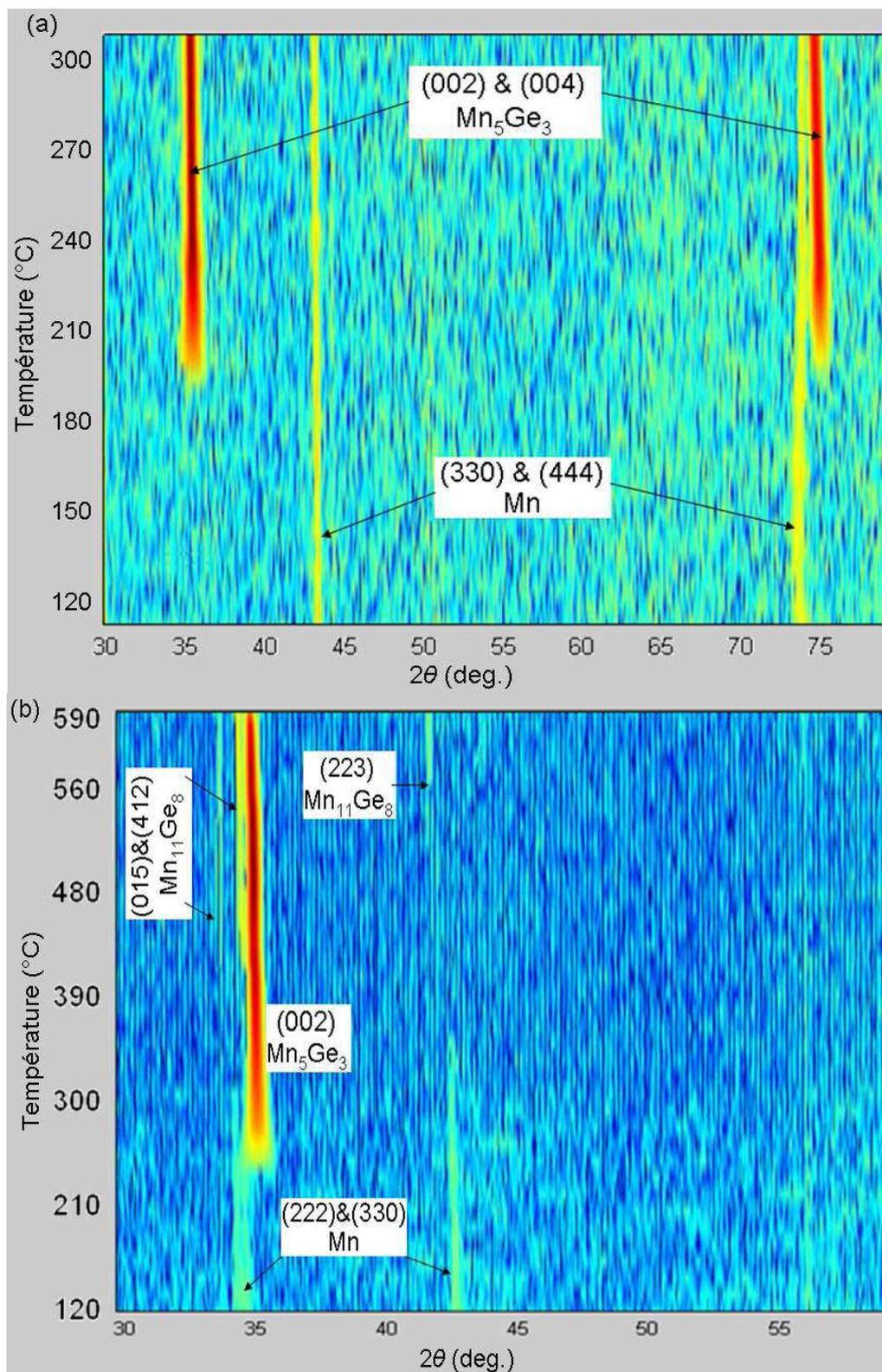


FIGURE 3.17 Diagrammes de DRX *in-situ* mesurés lors d'un recuit isochrone de 5°C/min sur 50 nm-Mn/Ge(111) jusqu'à (a) 300°C et (b) 600°C.

Pour l'échantillon 50 nm-Mn/Ge amorphe (figure 3.18 (a)), nous observons aussi avant recuit, des pics correspondant au Mn polycristallin, avec les familles de plans (330) et (422) respectivement à $43,0^\circ$ et $50,1^\circ$. Notons que dans la figure 3.18 (b) nous n'observons pas le pic Mn(422), ceci peut être parce que nous avons utilisé des portes échantillons différents, pouvant présenter des différences d'horizontalité ou/et à cause de la légère différence entre l'inclinaison Ω (paragraphe II.2.1.2) utilisée lors des deux expériences. Comme nous le voyons sur les figures 3.18 (a) et (b), au cours du recuit, le Mn est consommé de façon concomitante avec l'apparition de deux pics de Mn_5Ge_3 correspondant aux orientations (002) et (112), à respectivement $35,5^\circ$ et $43,6^\circ$. Après la disparition totale des pics du Mn, et pendant la décroissance des pics de Mn_5Ge_3 , nous observons l'apparition de trois nouveaux pics à $27,2^\circ$, $45,3^\circ$ et $53,6^\circ$, qui correspondent respectivement à $Mn_{11}Ge_8$ (311), (421) et (704) et au Ge (111), (220) et (311). A cause des raisons évoquées précédemment, dans les différentes chambres TTK et HTK, la formation de la phase $Mn_{11}Ge_8$ est mise en évidence par l'apparition de pics de diffraction correspondant à deux familles de plans différentes : (600) à $41,0^\circ$ pour la première et (218) à $51,3^\circ$ pour la deuxième. Il est à noter, la présence à $69,1^\circ$ d'un pic dû à l'utilisation d'un substrat du type Si(100), qui est attribué à Si(400), ainsi qu'un pic parasite non identifié dans la figure 3.18 (b) à $61,7^\circ$ et qui est probablement dû au porte échantillon utilisé.

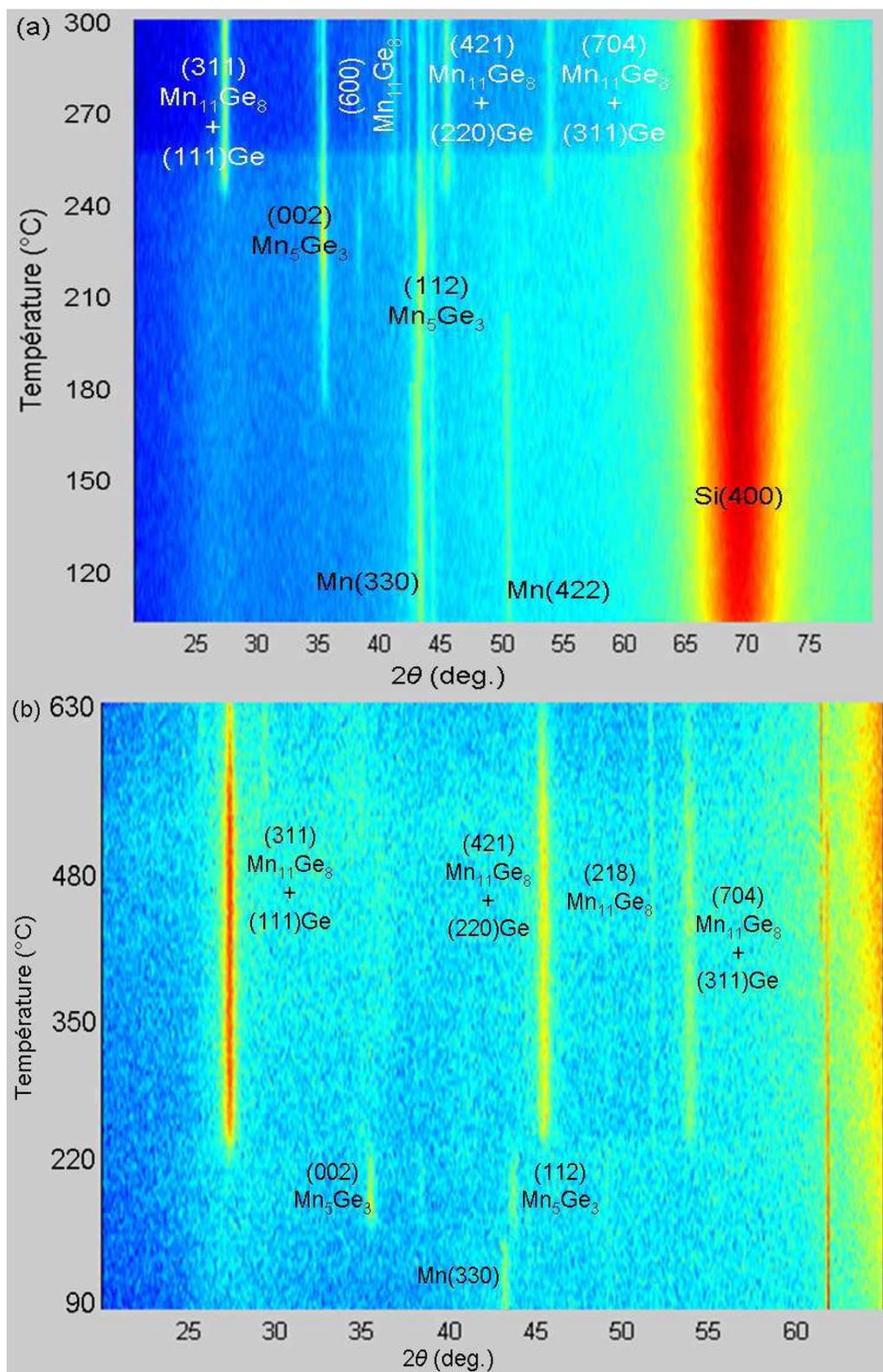


FIGURE 3.18 Diagrammes de DRX *in-situ* mesurés lors d'un recuit isochrone de 5°C/min sur 50 nm-Mn/Ge amorphe jusqu'à (a) 300°C et (b) 630°C.

Pour pouvoir mieux comparer les résultats obtenus sur les deux types d'échantillons que nous avons étudiés (substrat de Ge cristallin ou amorphe), nous présentons dans la figure 3.19, pour chaque type d'échantillon, l'évolution des aires des pics de diffraction de certaines phases observées au cours du recuit. Nous avons choisi pour les deux types d'échantillons les pics Mn(330) et $Mn_5Ge_3(002)$, ainsi que $Mn_{11}Ge_8(223)$ pour Mn/Ge(111) et $Mn_{11}Ge_8(421)$ + Ge(220) pour Mn/Ge amorphe.

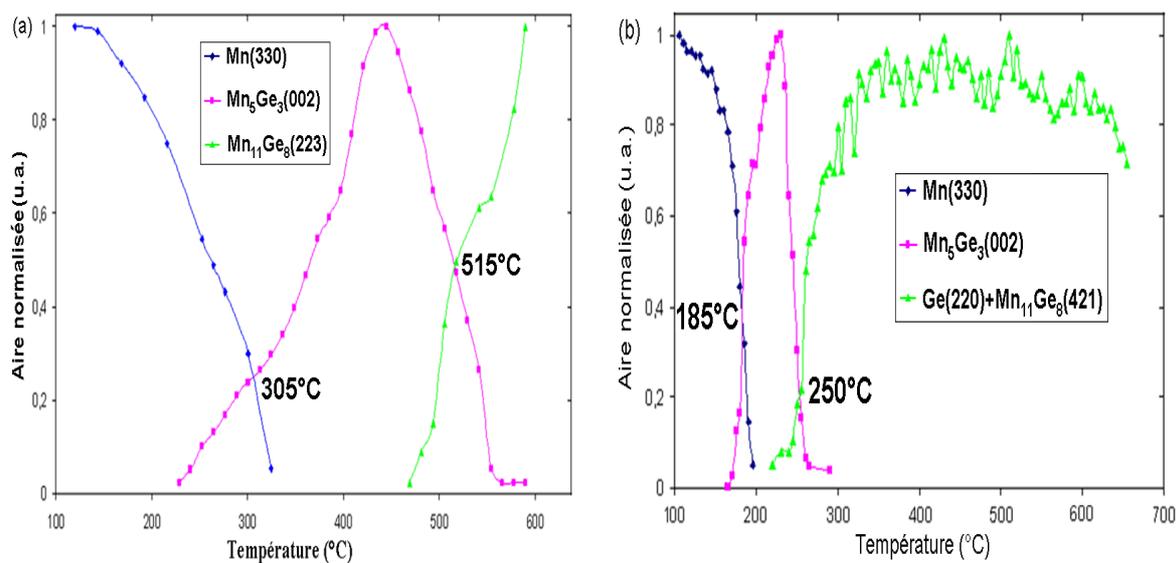


FIGURE 3.19 Evolution des aires normalisées de plusieurs pics détectés lors d'un recuit par paliers de 5°C/min sur des échantillons composés de (a) 50 nm de Mn sur Ge(111) et (b) 50 nm de Mn sur Ge amorphe.

Le suivi de l'évolution de l'aire normalisée des pics montre la même séquence de formation que celle étudiée dans la première partie de ce chapitre, à savoir tout d'abord la formation de la phase Mn_5Ge_3 , puis la consommation de cette phase pour former $Mn_{11}Ge_8$. La différence entre les deux types d'échantillons, ne porte pas sur un changement de l'ordre d'apparition des phases, mais sur les températures de leur apparition et de leur consommation. Nous pouvons observer que, selon la nature du substrat, la consommation totale du Mn se fait à plus ou moins haute température : le pic de Mn est visible à température supérieure à 300°C pour la réaction sur Ge(111), alors qu'il disparaît à environ 200°C pour Mn/Ge amorphe. Mn_5Ge_3 est présent dans un intervalle de température entre 210°C et 570°C dans le cas du substrat monocristallin, alors que cet intervalle se réduit considérablement à [180°C – 290°C] dans le cas du substrat amorphe. Quant à la phase $Mn_{11}Ge_8$, elle commence à apparaître vers 480°C dans le premier cas, et entre 210°C et 250°C dans le deuxième cas. Notons également

que dans le cas du Mn/Ge amorphe, l'aire du pic correspondant à $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8(421)$ et $\text{Ge}(220)$, commence à décroître à une température proche de 600°C . La phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ étant la phase la plus riche en Ge dans le diagramme de phase du système Mn-Ge, et du fait de la faible épaisseur de la couche de Ge, cette décroissance semble être le résultat d'une réorientation des grains du film de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ dans des directions non détectées dans nos conditions d'analyses, plutôt que du début de sa dissolution. Cependant, cette décroissance pourrait aussi être le résultat de la thermo-désorption (ou évaporation) du film à partir de 600°C sous vide ($P \sim 5 \times 10^6$ torr). Pour tenter de comprendre ce phénomène nous avons aussi caractérisé l'état de la surface après recuit.

2.3. Caractérisation ex-situ après recuit

2.3.1. Caractérisation de la surface après recuit

Afin de vérifier l'état de la surface des échantillons après recuit à haute température, nous avons utilisé la microscopie à force atomique pour caractériser leur morphologie, et vérifier l'existence ou non "d'irrégularités" au niveau de la surface du film $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$.

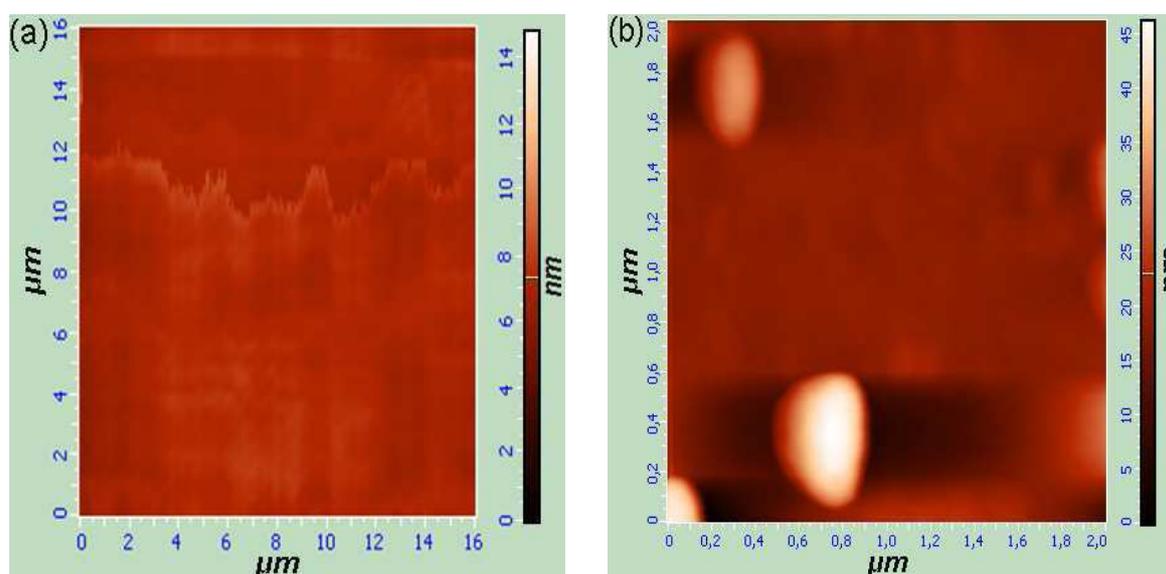


FIGURE 3.20 Images AFM de la surface de deux échantillons après un recuit à 650°C (a) 50 nm-Mn/Ge(111) et (b) 50 nm-Mn/Ge amorphe.

La figure 3.20 (a) présente une image AFM $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon 50 nm-Mn/Ge(111) recuit par paliers à 650°C . D'après les résultats de DRX, cet échantillon ne présente plus que des pics correspondant à la phase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. La surface de cet échantillon présente des domaines avec ce qui semble être des regroupements de marches atomiques (« step bunching » en anglais). En effet, la hauteur entre les terrasses observées par AFM varie entre

1,5 et 3,7 nm, ce qui correspond au regroupement, respectivement de ~ 5 marches et 13 marches de type (015), dont nous observons le pic de diffraction sur le diagramme de DRX de cet échantillon (distance entre plan suivant la direction (015) dans $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 \sim 0,27$ nm). La rugosité moyenne de surface (rms) est de 2,3 nm, ce qui est plus rugueux que l'état initial avant recuit (0,9 nm), mais qui reste toutefois raisonnable. Dans le cas de l'échantillon 50 nm-Mn/Ge amorphe recuit à 650°C, la figure 3.20 (b) montre la présence de certains îlots sur la surface, ayant une hauteur moyenne de 13 nm, la rugosité moyenne de la surface de l'échantillon $\sim 5,3$ nm (1,9 nm avant recuit) restant assez faible, à cause de la planéité de la surface entre ces îlots.

2.3.2. Caractérisation de la première phase à apparaître

La phase Mn_5Ge_3 en épitaxie sur Ge(111) a un fort intérêt pour les applications en spintronique. Elle est, dans nos expériences, la première phase à se former lors de la diffusion réactive du Mn et du Ge. Il est donc important de la caractériser aussi bien d'un point de vue structural que magnétique.

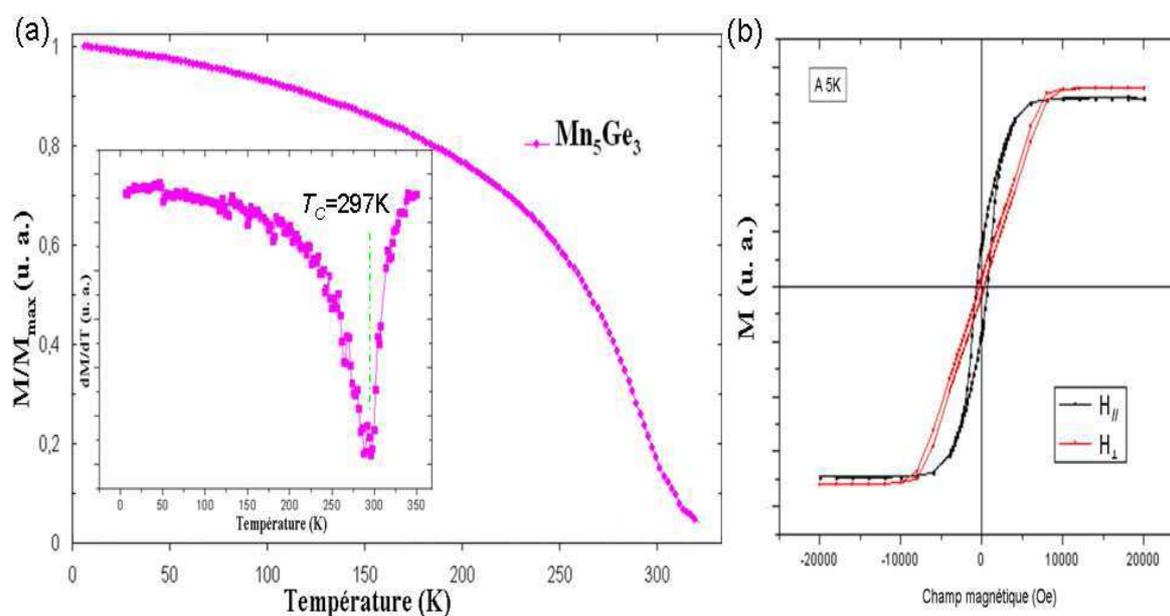


FIGURE 3.21 Evolution de l'aimantation mesurée par SQUID d'un échantillon de 50 nm Mn sur Ge(111) recuit jusqu'à 320°C (a) en fonction de la température avec un champ magnétique de 1 T appliqué dans le plan de la couche, en insert la dérivée de l'aimantation en fonction de la température et (b) en fonction du champ magnétique parallèle (courbe noire) et perpendiculaire (courbe rouge) à 5 K.

Nous présentons sur la figure 3.21 (a), la dépendance en température de l'aimantation d'un échantillon obtenu après le recuit *in-situ* de 50 nm de Mn sur Ge(111) jusqu'à 320°C, par paliers (rampe 5°C/min), dans notre diffractomètre. Les mesures ont été réalisées par SQUID entre 5 K et 320 K (-268°C et 47°C), avec un champ magnétique appliqué constant de 1 T. En dérivant l'aimantation par rapport à la température (insert figure 3.21 (a)), nous trouvons une température de Curie $T_C = 297 \text{ K} = 24^\circ\text{C}$, c'est-à-dire la même température de Curie que celle du matériau Mn_5Ge_3 massif [96]. La figure 3.21 (b) présente deux cycles d'hystérésis avec un champ appliqué suivant les deux orientations principales : parallèlement au plan de l'échantillon et perpendiculairement à celui-ci. Nous pouvons remarquer des différences majeures entre la forme de ces deux cycles. Ceci montre que le film mince de Mn_5Ge_3 présente une anisotropie magnétique uniaxiale. Plus précisément, nous remarquons les différences suivantes :

- i) L'aimantation rémanente M_R (aimantation résiduelle en champ nul ou intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées) à 5 K est de l'ordre de 25% de l'aimantation à saturation M_{sat} (Aimantation maximale) en configuration parallèle, alors qu'en configuration perpendiculaire, M_R est presque nulle ($M_R = 2\% \times M_{sat}$ à 5 K).
- ii) L'aimantation à saturation M_{sat} est atteinte pour un champ appliqué de 5000 Oe dans le plan, alors qu'elle est atteinte en appliquant un champ de 9000 Oe perpendiculairement à l'échantillon.
- iii) Le cycle d'hystérésis est relativement ouvert avec un champ coercitif (intersection du cycle avec l'axe des abscisses) $H_C = 300 \text{ Oe}$, parallèlement à l'échantillon. Par contre, dans le cas d'un champ perpendiculaire à l'échantillon, H_C est presque deux fois plus faible $H_C = 175 \text{ Oe}$.

La direction préférentielle de l'aimantation, dans notre cas, est parallèle à la surface de l'échantillon. Le film s'aimante ainsi plus facilement dans cette direction. Le film présente ce qu'on appelle une anisotropie magnétique planaire. Ce phénomène peut être la conséquence de l'un ou de la somme des deux types d'anisotropie magnétique suivants :

- i) L'anisotropie magnétocristalline, qui est liée à la structure cristalline du matériau ; dans ce cas, l'aimantation préfère s'aligner suivant certaines directions cristallographiques du cristal.

- ii) L'anisotropie de forme, qui est due à la morphologie de l'objet magnétique ; dans ce cas, des interactions dipolaires à longue portée sont à l'origine de cette anisotropie. L'aimantation préfère ainsi s'aligner avec la dimension la plus grande de l'objet magnétique.

Ainsi il y a deux types de plans : des plans d'aimantation facile (axes faciles), et des plans d'aimantation difficile (axes difficiles). Dans notre étude, l'axe facile est parallèle à l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$ et l'axe difficile est perpendiculaire à cette interface. Ceci est en accord avec les mesures de Zeng *et al.* [85] et de Spiesser *et al.* [142], mais en contradiction avec les mesures de Tawara *et al.* [107]. Dans cette étude [107], l'axe d'aimantation facile donné pour Mn_5Ge_3 massif est aligné avec l'axe c de la maille hexagonale du Mn_5Ge_3 , c'est-à-dire l'axe (001) de la phase. Pour déterminer la direction de cet axe dans notre échantillon, l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ a été étudiée par TEM.

La figure 3.22 (a) présente une image HR-TEM en coupe transverse d'un film de Mn_5Ge_3 sur $\text{Ge}(111)$. L'interface observée est d'excellente qualité, elle est plane et abrupte à grande échelle. Aucune dislocation émergente, ni de phase intermédiaire, n'est observée entre le Ge et la couche Mn_5Ge_3 : la couche de Mn_5Ge_3 est monocristalline et en épitaxie sur $\text{Ge}(111)$.

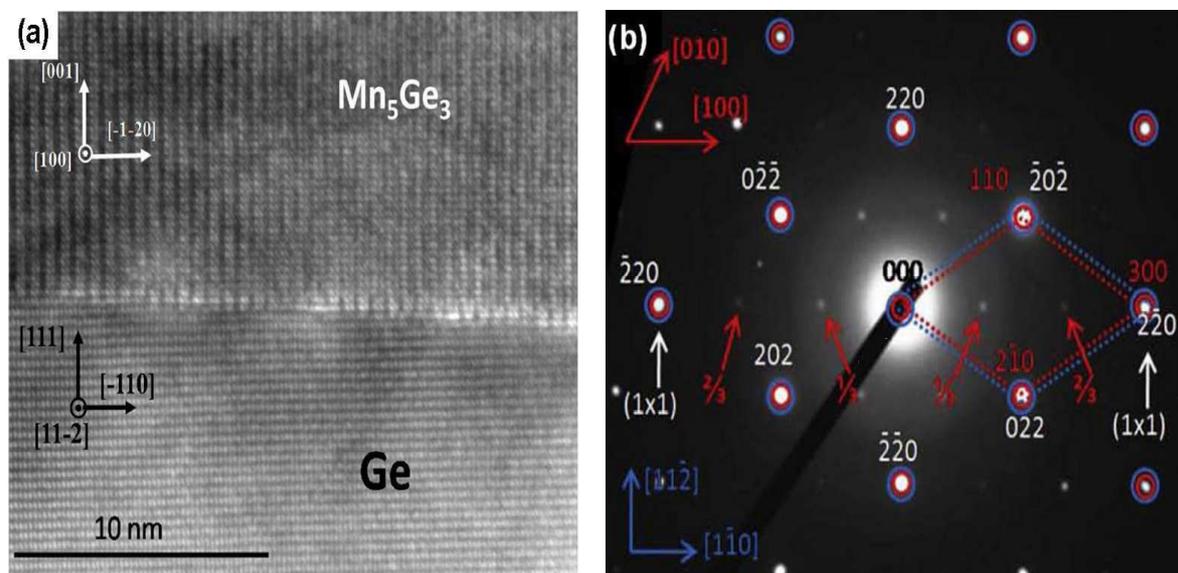


FIGURE 3.22 (a) Image TEM présentant l'interface $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ et (b) cliché de diffraction électronique en transmission correspondant, avec en bleu les taches et directions du Ge et en rouge les taches et directions de Mn_5Ge_3 .

Un cliché de diffraction électronique présenté en figure 3.22 (b) confirme que la direction (001) du Mn_5Ge_3 est parallèle à la direction (111) du Ge. De plus, d'après les résultats de diffraction de rayons X obtenus sur cet échantillon, on observe les familles de plans (002) et (004) de Mn_5Ge_3 (parallèle au plan (001)), ainsi que les pics de diffraction du Ge des directions (111) et (333), ce qui signifie que ces plans sont parallèles à la surface du substrat de Ge(111). L'ensemble de ces résultats (TEM et DRX) confirme que les relations d'épitaxie [143], suivant les trois directions sont les suivantes :

$$[001]Mn_5Ge_3 // [111]Ge ; [100]Mn_5Ge_3 // [-1-12]Ge ; [120]Mn_5Ge_3 // [1-10]Ge \quad (3.1)$$

2.4. Effet de l'épitaxie sur la formation de Mn_5Ge_3 et interprétations

Nous avons étudié la réaction entre un film mince de 50 nm de Mn sur deux types de substrats, Ge amorphe et Ge monocristallin. La séquence de formation des phases étudiée dans le paragraphe III.1.4 (figure 3.13), est la même pour les deux types d'échantillons. L'influence de l'interface est essentiellement observée sur les gammes de températures dans lesquelles les phases existent.

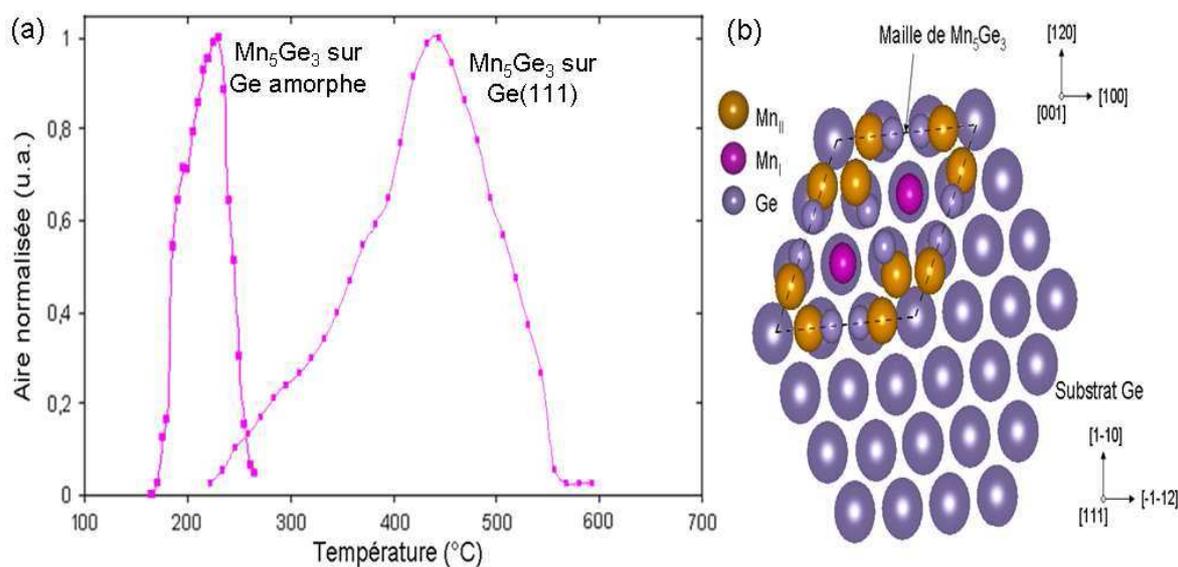


FIGURE 3.23 (a) Comparaison entre l'évolution de l'aire du pic $Mn_5Ge_3(002)$ lors d'un recuit par paliers de 5°C/min sur 50 nm-Mn/Ge(111) (à droite) et sur 50 nm-Mn/a-Ge (à gauche). (b) Schéma illustrant les relations d'épitaxie entre Mn_5Ge_3 et le Ge(111) en vue de dessus.

La phase Mn_5Ge_3 étant la plus intéressante pour de futures applications en spintronique, nous avons choisi de reporter sur la même figure, (figure 3.23 (a)) les aires normalisées de la phase

Mn₅Ge₃, pour les deux types de substrat de Ge (voir figures 3.19 (a) et (b)). Nous pouvons mettre en évidence plusieurs différences entre les deux substrats :

- 1) La phase Mn₅Ge₃ apparaît à une température environ 40°C plus faible dans le cas du substrat de Ge amorphe (175°C au lieu de 215°C sur Ge(111))
- 2) Le maximum d'intensité du pic de la phase Mn₅Ge₃ est atteint à une température environ 235°C plus faible sur Ge amorphe (225°C) que sur Ge cristallin (460°C).
- 3) la gamme de température sur laquelle existe la phase Mn₅Ge₃ est beaucoup plus petite sur Ge amorphe (~ 100°C) que sur Ge cristallin (~ 360°C).

Ces écarts de températures peuvent être le résultat à la fois d'une différence de force motrice et d'une différence de cinétique des phénomènes de germination et de croissance de la phase Mn₅Ge₃ en fonction du substrat de Ge. La phase Mn₅Ge₃ est la première à se former, sur la couche de Ge déposée par MBE. La germination peut avoir lieu soit à partir d'une surface de Ge amorphe, soit à partir d'une surface de Ge polycristalline, en fonction de la température de cristallisation du Ge, dans le cas d'un substrat de Ge amorphe. Il est donc particulièrement intéressant de déterminer si le Ge est déjà cristallisé lors de la germination de Mn₅Ge₃. Même à des températures relativement basses (entre 175°C et 275°C), nous avons remarqué l'apparition de pics de diffraction pouvant être attribués soit à du Ge cristallin, soit à la phase Mn₁₁Ge₈. Ces pics commençant à apparaître avant même que la phase Mn₅Ge₃ ne soit totalement formée (figure 3.18 (a) et (b)). Pour déterminer si ces pics correspondent à la cristallisation du Ge et pour déterminer si la cristallisation a lieu avant ou pendant la croissance de la phase Mn₅Ge₃, nous avons réalisé dans les mêmes conditions un recuit jusqu'à l'apparition des pics en question (jusqu'à 240°C), puis refroidi l'échantillon afin de le caractériser magnétiquement.

La figure 3.24 (a) présente le diagramme de DRX obtenu lors de ce recuit isochrone, réalisé dans les mêmes conditions que dans l'expérience présentée dans la figure 3.16 (c), à ceci près que dans ce cas, la couche SiO₂ sur laquelle le dépôt de Ge amorphe a été effectué, a été formée sur un substrat de Si(111). Le recuit a été réalisé jusqu'à la température de 240°C, stoppé dès la détection des pics en question. A la fin du recuit nous observons les pics de Mn₅Ge₃ : (211) et (112) à 42,3° et 43,6° et trois autres pics qui apparaissent à 27,2°, 45,3° et 53,6° pouvant correspondre aux orientations Ge (111), (220) et (311) et/ou aux orientations Mn₁₁Ge₈ (311), (421) et (704).

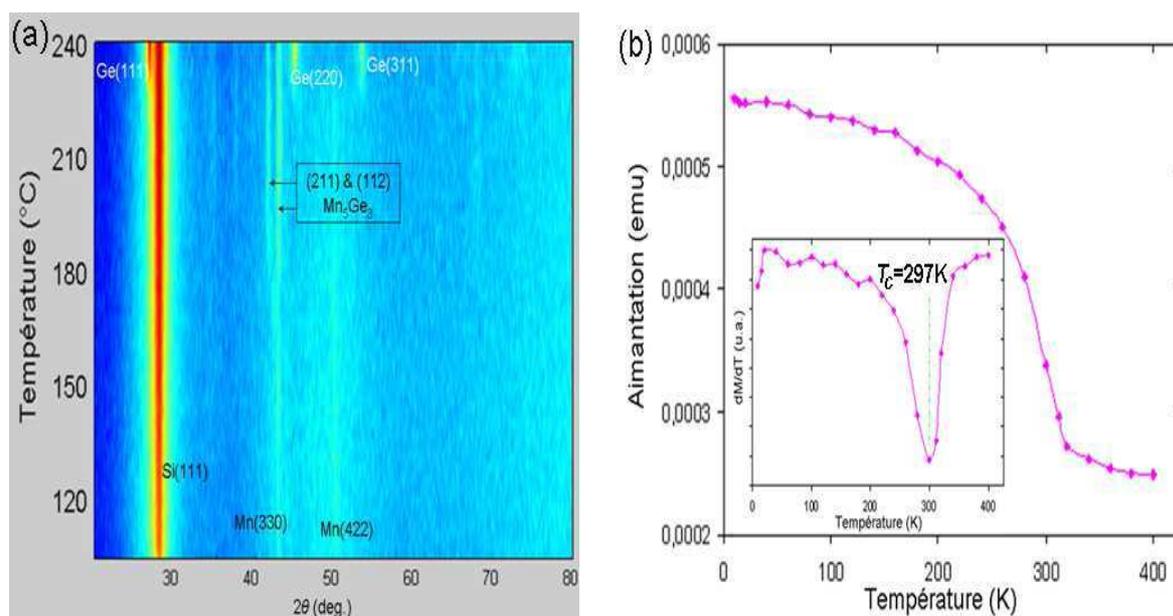


FIGURE 3.24 (a) Diagrammes de DRX *in-situ* lors d'un recuit isochrone jusqu'à 240°C (5°C/min) sur 50 nm-Mn/a-Ge et (b) aimantation de l'échantillon en fonction de la température avec un champ magnétique de 0,5 T appliqué dans le plan de la couche, en insert la dérivée de l'aimantation en fonction de la température.

Les mesures magnétiques présentées sur la figure 3.24 (b) montrent que seule la phase Mn_5Ge_3 est présente dans l'échantillon. En effet, si la phase $Mn_{11}Ge_8$ avait été présente, nous aurions détecté un signal magnétique correspondant à une température de Néel à environ 150 K, résultant d'une transition ferromagnétique-antiferromagnétique, alors que nous détectons uniquement la température de Curie $T_C = 297$ K caractéristique de la phase Mn_5Ge_3 . L'échantillon ne contenant pas la phase $Mn_{11}Ge_8$, les pics observés correspondent donc à la cristallisation du Ge. La cristallisation du Ge amorphe a habituellement lieu à environ 570°C. Cependant, il est bien connu, notamment dans le cas du Si [144], qu'une impureté métallique peut abaisser de façon significative la température de cristallisation d'un semiconducteur. On parle du mécanisme MIC pour « Metal-Induced Crystallization » en anglais. Dans notre cas, la présence du Mn dans le Ge abaisse la température de cristallisation du Ge jusqu'à des températures proches de 230°C.

Comme le montre la figure 3.24 (a), la cristallisation du Ge est détectée bien après la germination de la phase Mn_5Ge_3 . Par conséquent, sur un substrat de Ge amorphe, Mn_5Ge_3 germe bien à partir d'une surface de Ge amorphe. Dans ce cas, la surface de Ge est probablement peu homogène et possède des défauts jouant le rôle de sites permettant une germination de type hétérogène, présentant une barrière de germination plus faible que dans

le cas d'une germination homogène. Il faut aussi remarquer que la couche de Ge amorphe possède une enthalpie libre plus importante que celle du Ge cristallin. Par conséquent, la force motrice de germination est plus forte que dans le cas du Ge cristallin (diagramme d'énergie d'équilibre des phases, paragraphe I.3.1). Sur Ge(111) monocristallin, Mn_5Ge_3 ne peut germer qu'à partir d'une seule et même surface de Ge pratiquement sans défauts. On a alors peu de sites de germination hétérogènes (bords des marches atomiques par exemple), ce qui s'apparente à une germination de type homogène. L'état de contrainte des germes de Mn_5Ge_3 n'étant pas connu, il est difficile d'en prévoir l'effet sur la barrière de germination. Cependant, Mn_5Ge_3 se formant en épitaxie sur Ge(111) (figure 3.23 (b)), la phase subit une

compression (désaccord de paramètre de maille = $\Delta a = \left| \frac{a_{Ge} - a_{Mn_5Ge_3}}{a_{Ge}} \right| = \left| \frac{4 - 4,15}{4} \right| = 3,75\%$)

qui peut aussi augmenter la barrière de germination. Par conséquent, comme observé expérimentalement, on s'attend bien à ce que la phase Mn_5Ge_3 germe à une température plus faible dans le cas d'un substrat de Ge amorphe, que dans le cas d'un substrat cristallin. Une fois que les germes se sont formés et qu'ils ont coalescés pour former une couche continue à l'interface entre le Ge et le Mn, la croissance de la phase est pilotée par le phénomène le plus lent entre la diffusion du Ge et du Mn à travers le film de Mn_5Ge_3 , et la réaction entre le Ge et le Mn aux interfaces Mn/ Mn_5Ge_3 et Mn_5Ge_3 /Ge.

Dans le cas d'un substrat de Ge amorphe, Mn_5Ge_3 se forme sous la forme d'une couche polycristalline. Le transport atomique à travers cette couche est donc essentiellement contrôlé par la diffusion atomique inter-granulaire (aux joints de grains). De plus, la réaction entre Mn et Ge a lieu à deux interfaces très rugueuses (figure 3.5), possédant un grand nombre de défauts favorisant une germination hétérogène. Par contre, dans le cas d'un substrat de Ge(111), Mn_5Ge_3 se forme en épitaxie sur le substrat (111) de Ge, la couche formant quasiment un monocristal (aucun joint n'a pu être détecté par TEM, ni superposition de domaines d'orientations différentes en RHEED). De ce fait, la diffusion du Ge et du Mn dans cette couche est pilotée par une diffusion volumique, utilisant des défauts ponctuels comme mécanismes de diffusion. La cinétique de ce type de diffusion est généralement quatre ordres de grandeur inférieure à celle d'une diffusion inter-granulaire [57]. De plus, dans ce cas, le Mn doit réagir avec le Ge à une interface parfaite entre deux monocristaux. L'effet de l'épitaxie sur la réaction est difficile à prévoir, des simulations numériques seraient nécessaires, mais il est possible que pour maintenir une interface de faible énergie entre le film de Mn_5Ge_3 et le substrat de Ge, la croissance de Mn_5Ge_3 ait lieu uniquement à l'interface

Mn/Mn₅Ge₃, ralentissant la croissance de la phase. L'ensemble de ces considérations nous amène à penser que, comme observé expérimentalement, la croissance de la couche Mn₅Ge₃ est plus lente dans le cas d'un substrat de Ge(111).

La connaissance des coefficients de diffusion du Ge et du Mn dans les différentes phases est nécessaire pour pouvoir améliorer les interprétations de nos observations. Etant inconnus à ce jour, nous avons commencé par déterminer le coefficient de diffusion du Mn dans le Ge, ce qui nous permettra notamment de déterminer si la formation d'un DMS pendant nos recuits reste plausible dans le cas d'un substrat amorphe et dans le cas d'un substrat monocristallin. Nous présentons cette étude dans la partie qui suit.

3) Diffusion du manganèse dans le germanium monocristallin

Après avoir étudié dans les parties précédentes la séquence de formation des phases Mn-Ge par diffusion réactive et l'influence du substrat sur cette séquence, nous avons cherché à déterminer les paramètres cinétiques contrôlant la formation séquentielle des phases de ce système. C'est ainsi que nous avons préparé par MBE un échantillon spécifique, permettant d'étudier la diffusion du Mn dans le Ge.

3.1. Dépôt et recuits

Le substrat que nous avons utilisé est une plaque de Ge(001), dopée en Sb, avec une résistivité de 0,34 Ω.cm (correspondant à un taux de dopage de $5 \cdot 10^{15}$ at/cm³). Le substrat a été nettoyé comme expliqué dans le paragraphe II.1.1, et introduit dans la chambre de dépôt MBE. Il a subi, par la suite, un nettoyage thermique *in-situ*, où il a été dégazé thermiquement à environ 450°C pendant plusieurs heures, et à 750°C pour quelques secondes (recuit flash), pour faire désorber les contaminants. Une fois le substrat de Ge(001) refroidi à la température ambiante, un dépôt d'½ monocouche de Mn (~ 0,75 Å) a été réalisé sur sa surface. Après le dépôt, un recuit à 250°C pendant 3h a été réalisé afin de former une source de diffusion initiale de Mn à proximité de la surface du substrat. L'échantillon a alors été sorti de la chambre MBE, et a été découpé en morceaux de 1 × 1 cm². Chacun des morceaux a été recuit séparément dans un four sous vide ($P \sim 7 \cdot 10^{-8}$ Torr) à différentes températures. Le tableau 3.1 présente les conditions de recuit des échantillons (températures et durées). Enfin, les profils de diffusion du Mn dans les échantillons recuits ont été mesurés par SIMS (paragraphe II.2.2).

Température (°C)	450	500	550	600	650	700	750
Temps (h)	192	50	5	1	1	1	1

TABLEAU 3.1 Recuits réalisés pour les mesures de diffusion du Mn dans Ge.

3.2. Coefficient de diffusion du Mn dans le Ge

Les mesures SIMS ont été effectuées à 2 kV avec une source d'ions primaires O_2^+ et un angle d'impact de 40° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. La surface du cratère utilisé est $300 \times 300 \mu m^2$, avec une fenêtre de détection de $95 \times 95 \mu m^2$. Afin de minimiser l'erreur sur la longueur de diffusion de Mn due aux artefacts liés aux analyses SIMS (paragraphe II.2.2.2), les profils SIMS ont été corrigés par la méthode décrite par Portavoce *et al.* [145]. La méthode de fabrication des échantillons assure une diffusion du Mn à l'équilibre thermodynamique, car dans notre cas et contrairement à l'implantation ionique, l'injection de défauts ponctuels en sursaturation est évitée. Ainsi, le modèle utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion dans cette partie, est basé sur les conditions d'équilibre thermodynamique (concentration de défauts ponctuels d'équilibre).

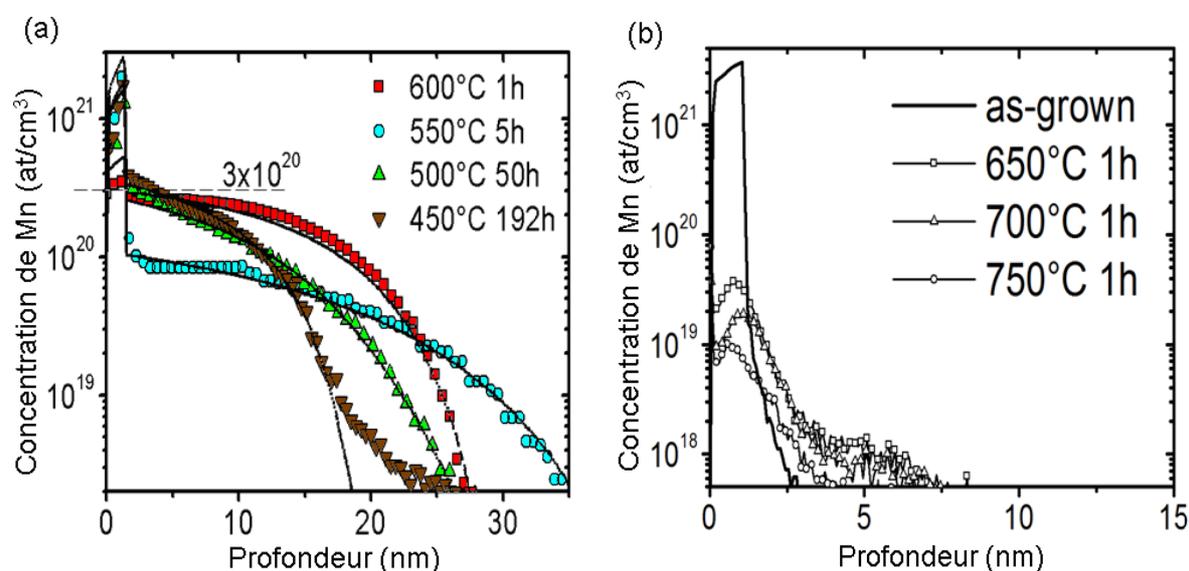


FIGURE 3.25 Profils SIMS mesurés après un recuit de (a) 600°C–1h, 550°C–5h, 500°C–50h et 450°C–192h, avec en trait continu les simulations permettant la mesure des coefficients de diffusion, et (b) après un recuit de 650°C–1h, 700°C–1h, 750–1h, le profil en trait continu étant le profil mesuré avant recuit.

La figure 3.25 présente les profils SIMS mesurés dans les échantillons. La diffusion du Mn a pu être étudiée jusqu'à une température de 600°C, car au-delà de cette température, nous avons constaté une évaporation du Mn comme le montre la figure 3.25 (b), où l'on observe une diminution significative de la quantité de Mn dans l'échantillon (aire sous profil) dès 650°C (et au-delà).

Du fait de la technique de fabrication des échantillons, le Mn peut uniquement pénétrer dans le volume du substrat sous sa limite de solubilité dans le Ge aux différentes températures de recuit. La concentration maximale du Mn mobile que nous avons mesurée par SIMS est d'environ $3-4 \times 10^{20}$ at.cm⁻³ (figure 3.25 (a)), ce qui correspond à une solubilité limite de 0,7-0,9 at.%. Cette solubilité est en accord avec les travaux de Ferri *et al.* [146], qui montrent que la résistivité des films Mn-Ge diminue si la concentration de Mn est supérieure à 1%, ce qui peut être expliqué par la formation de clusters d'un germaniure de Mn de plus faible résistivité que le Ge. Ceci est aussi cohérent avec les résultats du paragraphe III.1.4, qui montrent la présence de clusters Mn_xGe_y dans le substrat de Ge avec une concentration de Mn proche de 1% (pour le plus petit) ou supérieure à 1%.

Les profils de diffusion mesurés par SIMS (figure 3.25 (a)) ne correspondent pas à une diffusion suivant les lois de Fick [44], mais correspondent plutôt au cas d'un coefficient de diffusion variant avec la concentration de Mn. Ce type de profils est bien connu pour la diffusion des dopants dans les semiconducteurs [147]. En effet, dans le cas de la diffusion des dopants dans un semiconducteur, le modèle de diffusion doit tenir compte de l'existence d'un champ électrique interne (paragraphe I.2.2.3), créé par l'interaction coulombienne entre les dopants chargés (activés) en position substitutionnelle (ions) et les porteurs de charges (électrons, trous). De plus, le Mn est connu comme étant un dopant de type *P* double accepteur (il crée deux trous dans la bande de valence une fois activé) dans le Ge [148]. Les métaux de transition sont en général incorporés dans des sites interstitiels dans le Si, mais dans des sites substitutionnels dans le Ge, ce qui explique leur caractère accepteur multiple [149]. Par conséquent le coefficient de diffusion du Mn dépend de la concentration locale des défauts ponctuels chargés positivement, qui varie avec le niveau de Fermi du semiconducteur (concentration locale en trous *p*) et donc avec la concentration des dopants ionisés, c'est-à-dire la concentration du Mn dans notre cas (équation 1.13) [44,147]. Afin de prendre en compte le champ électrique interne entre les dopants activés et les porteurs de charge délocalisés, le flux de diffusion des dopants *J* dans les sites substitutionnels ayant une charge *q*, peut être écrit :

$$J = -D \left(\frac{n}{n_i} \right)^{-q} \frac{d}{dx} \left(C \left(\frac{n}{n_i} \right)^{+q} \right) \quad (3.2)$$

où D est le coefficient de diffusion, C est la concentration du dopant, n est la concentration locale des électrons et n_i est la concentration intrinsèque des électrons dans le semiconducteur ($n.p = n_i^2$). Les profils expérimentaux montrés dans la figure 2.25 (a) ne peuvent être obtenus que si les interactions entre les trous délocalisés et les ions de Mn en substitution sont attractives (coopération entre la force motrice de diffusion du champ interne et la force motrice de diffusion du gradient de concentration). De ce fait, les atomes de Mn en sites substitutionnels doivent présenter une charge négative, et doivent obéir à l'équation d'équilibre des charges dans le semiconducteur : $C + n = |q|p$ comme pour le cas général des dopants de type P . Ainsi, la concentration locale de trous dans le Ge est donnée par :

$$p = \frac{C + \sqrt{\alpha}}{2|q|} \text{ avec } \alpha = C^2 + 4|q|n_i^2 \text{ si tous les atomes de Mn sont activés, et le flux du Mn}$$

est donné par :

$$J = -D_{eff} \left(1 + \frac{|q|C}{\sqrt{\alpha}} \right) \frac{dC}{dx} \quad (3.3)$$

Le Mn étant un double accepteur dans le Ge [150], nous avons considéré dans notre modèle que $q = -2$ (Mn²⁻ sous forme d'ions substitutionnels). La variation du coefficient de diffusion effectif du Mn (D_{eff}) avec la concentration a été définie, en tenant compte de l'équation (1.15) comme :

$$D_{eff} = D_0 + D_1 \frac{p}{n_i} \quad (3.4)$$

où D_0 correspond à la diffusion de Mn en utilisant les défauts ponctuels non chargés, dont la concentration ne varie pas en fonction du niveau de Fermi du Ge, et D_1 correspond à la diffusion de Mn en utilisant les défauts ponctuels présentant une seule charge positive. Un troisième coefficient tenant compte de l'utilisation des défauts doublement chargés positivement ($D_2 \times p^2/n_i^2$), peut être ajouté [44,57]. Cependant, les simulations ont montré que l'ajustement des profils expérimentaux n'est pas amélioré par cet ajout. Pour fiter correctement les profils SIMS, il a été nécessaire de prendre en compte la présence de clusters de Mn à la surface du Ge, pour une concentration supérieure à la limite de solubilité

de $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ainsi que la dissolution d'une partie de ces clusters pendant la diffusion. L'équation de diffusion utilisée pour modéliser la diffusion du Mn est donc la suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx} + k_{cl}C_{cl} \quad (3.5)$$

où k_{cl} est le taux de dissolution des clusters, et C_{cl} la concentration d'atomes de Mn dans les clusters. Dans nos simulations, tous les atomes de Mn mobiles ont été considérés comme étant activés. Nous avons aussi utilisé la loi définie par les travaux de Canneaux *et al.* [151] décrivant les variations de n_i dans le Ge en fonction de la température. La figure 3.25 (a) présente en lignes continues les résultats des simulations utilisés pour extraire les coefficients de diffusion D_0 et D_1 à 450°C, 500°C, 550°C et 600°C. Notons que le profil mesuré à 450°C présente une deuxième pente pour des concentrations proches de $9.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, qui ne peut pas être fitée par notre modèle. Étant donné que ce phénomène a été observé seulement à la température la plus basse (8 jours de recuit), il a été négligé. Cependant, les simulations montrent que le profil global obtenu à 450°C peut être simulé, si un deuxième mécanisme de diffusion, indépendant de celui qui est décrit par les équations (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5), et suivant les équations de Fick classiques, est pris en compte. A 600°C, la courbure du profil simulé est légèrement différente de la courbure du profil SIMS. Cette courbure étant le résultat des effets concomitants de D_0 et $(D_1 \times p/n_i)$ dans l'équation (3.4), cette différence peut être expliquée par une valeur de n_i à 600°C légèrement différente de la valeur attendue par la loi utilisée dans [151]. Dans la figure 3.27 nous reportons D_0 et D_1 en fonction de T_f/T (cercles bleus pour D_0 et carrés rouges pour D_1), avec T_f la température de fusion du Ge (ou du Si) et T la température du recuit. Ils correspondent aux lois d'Arrhenius :

$$D_0 = 1,54.10^{-3} \exp(-2,36 \pm 0,01 \text{ eV}/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.6)$$

$$D_1 = 1,29.10^{-3} \exp(-2,60 \pm 0,01 \text{ eV}/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.7)$$

k_{cl} varie entre $1,55.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 450°C et $7,7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 600°C, suivant la loi d'Arrhenius suivante :

$$k_{cl} = 6,43.10^8 \exp(-2,13 \pm 0,01 \text{ eV}/k_B T) \text{ s}^{-1} \quad (3.8)$$

Nous avons aussi réalisé des mesures AFM sur la surface des échantillons pour vérifier la présence de clusters Mn-Ge. La figure 3.26 présente la surface de l'échantillon recuit à 500°C pendant 50 h. Ces mesures confirment qu'une partie de la demi-monocouche de Mn a réagi

avec le Ge à la surface du substrat, formant des îlots. La taille latérale de ces îlots varie entre 90 et 500 nm, leur hauteur varie entre 10 et 18 nm, avec une rugosité moyenne de surface (rms) de 8,82 nm, et leur densité de surface est de $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

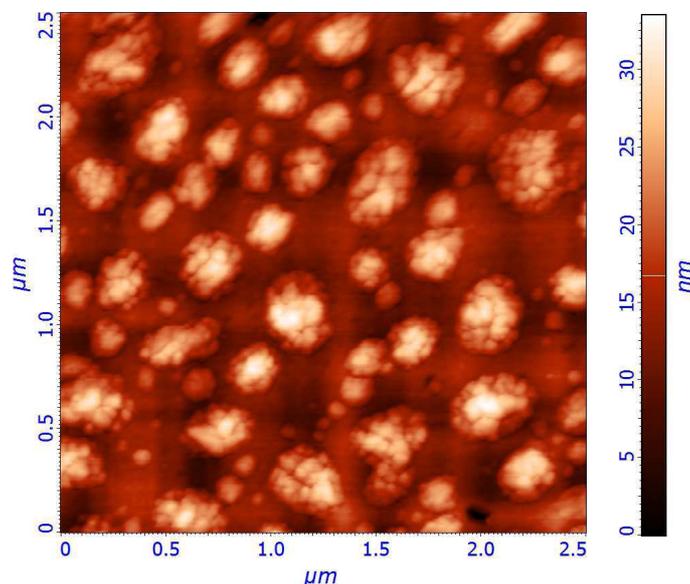


FIGURE 3.26 Image AFM de la surface de l'échantillon recuit à 500°C pendant 50h.

3.3. Mécanisme de diffusion de Mn dans Ge

Généralement, trois groupes d'impuretés peuvent être définis dans les semiconducteurs, en fonction de leur cinétique de diffusion :

(i) les impuretés les plus rapides, qui en solution occupent les sites interstitiels de la matrice et utilisent le mécanisme interstitiel direct pour diffuser, c'est le cas du Fe dans le Ge (figure 3.27);

(ii) pour une cinétique de diffusion intermédiaire, les impuretés occupant en solution les sites substitutionnels du réseau de la matrice mais qui, grâce à un mécanisme d'échange interstitiel-substitution (I-S), diffusent en utilisant le mécanisme interstitiel (on parle alors de mécanisme interstitiel indirect), comme dans le cas de l'Au dans le Ge (figure 3.27);

(iii) les impuretés les plus lentes, qui présentent en général une diffusivité proche de l'autodiffusion du semiconducteur, car utilisant essentiellement des mécanismes similaires aux atomes de la matrice, ils occupent en solution les sites substitutionnels, et utilisent pour diffuser des défauts ponctuels complexes comme des paires dopant-défaut ponctuel. C'est le cas de l'As et du P qui utilisent des paires As-lacune (As-L) et P-L dans le Ge [152].

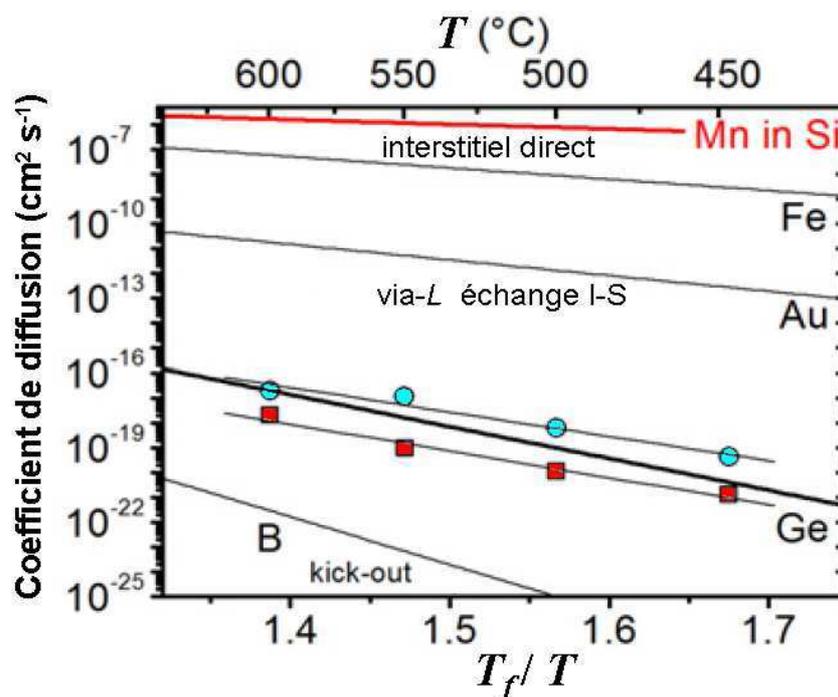


FIGURE 3.27 Comparaison entre les coefficients de diffusion de plusieurs éléments (Ge, Fe, Au et B) dans le Ge et celui du Mn mesuré dans notre étude (cercles bleus pour les défauts non chargés D_0 , et carrés rouges pour les défauts chargés D_1). Le coefficient de diffusion du Mn dans le Si est également présenté (ligne rouge). Les coefficients sont donnés en fonction du rapport T_f/T , avec T_f la température de fusion de la matrice considérée (Ge ou de Si).

Contrairement au Si, l'autodiffusion du Ge utilise uniquement des lacunes [153], du fait de la faible concentration d'auto-interstitiels de Ge (similaire aux métaux). Par conséquent, les impuretés utilisant un mécanisme lacunaire présentent en général une cinétique de diffusion proche de l'autodiffusion du Ge comme l'As et le P [152]. Par contre les impuretés utilisant des auto-interstitiels de Ge dans leur mécanisme de diffusion (mécanisme dit de « kick-out » par exemple) présentent une cinétique de diffusion plus lente que celle du Ge [154], comme c'est le cas du B dans le Ge (figure 3.27). Les courbes d'Arrhenius relatives à l'autodiffusion du Ge [153], ainsi qu'à la diffusion du Fe [155], de l'Au [156] et du B [157] dans le Ge sont présentées dans la figure 3.27, et sont comparées à la diffusion du Mn que nous avons mesurée. Comme dans le cas de la diffusion de l'As et du P dans le Ge [152], les coefficients de diffusion du Mn sont proches de celui de l'autodiffusion du Ge, ce qui conduit à la conclusion que le mécanisme de diffusion du Mn dans le Ge est de type lacunaire. On remarque notamment que la diffusion du Mn est 10 ordres de grandeur plus lente dans le Ge que dans le Si dans lequel elle utilise le mécanisme de diffusion interstitiel direct

(figure 3.27). En considérant l'équation (3.4), le coefficient de diffusion intrinsèque D_{in} du Mn ($p/n_i = 1$) peut être défini comme :

$$D_{in} = D_0 + D_1 = 1,72 \cdot 10^{-3} \exp(-2,37 \pm 0,01 \text{ eV}/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.9)$$

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation trouvée pour le Mn (2,37 eV) est assez proche des énergies d'activation pour le Sb (2,3 eV), mesurée par Kosenko [158], pour l'As (2,4 eV), mesurée par Bösenberg [159] et pour le P (2,4 eV) mesurée par Dunlop [160], qui utilisent tous un mécanisme de diffusion lacunaire indirect, utilisant des complexes (ou paires) dopants-lacune (D_S-L). La différence entre les énergies d'activation (ΔE_a) de l'autodiffusion du Ge (3,09 eV [153]) et de la diffusion des impuretés via D_S-L , est liée à l'énergie de liaison entre le dopant en substitution D_S et la lacune L en deuxième ou troisième position de plus proche voisin du dopant [152,161]. Dans le cas de l'As, des calculs théoriques prédisent que l'énergie de liaison de la paire As- L dans le Ge doit être égale à $\sim 0,68$ eV [162]. Ceci est en bon accord avec les valeurs expérimentales données précédemment pour les énergies d'activation du Ge et de l'As avec $\Delta E_a = E_a^{\text{Ge}} - E_a^{\text{As-L}}$ donc $\Delta E_a = 3,09 - 2,4 = 0,69$ eV (Brotzmann *et al.* [152] ont trouvé pour l'As $\Delta E_a = 0,38$ eV). Par conséquent, et en accord avec plusieurs travaux théoriques [163,164] la diffusion du Mn dans le Ge semble être contrôlée par des paires dopant-défaut ponctuel du type Mn- L , présentant une énergie de liaison de 0,72 eV qui est proche de celles des paires P- L (0,69 eV [160]), As- L (0,69 eV [159]), et Sb- L (0,79 eV [158]) (Brotzmann *et al.* ont reporté respectivement les valeurs de 0,24 eV, 0,38 eV et 0,54 eV pour P, As et Sb [152]).

Nos mesures montrent donc que dans le Ge, la solubilité limite du Mn est proche de 0,9%, et confirment que les atomes de Mn occupent principalement (au moins à forte concentration) les sites substitutionnels du Ge. Elles montrent aussi que la cinétique de diffusion du Mn dans le Ge est proche de celle du Ge. Il serait maintenant nécessaire de déterminer le coefficient de diffusion du Mn dans les joints de grains du Ge, ainsi que l'autodiffusion du Mn et du Ge dans Mn_5Ge_3 et $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Notre étude a aussi montré que la thermo-désorption du Mn sur la surface du Ge a lieu à une température comprise entre 600 et 650°C, ce qui relance la discussion de l'interprétation de la décroissance des pics de diffraction de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ à la température de 650°C. En effet, au vu de la cinétique d'évaporation du Mn sur Ge (avec des clusters Mn-Ge en surface) cette décroissance pourrait donc bien être liée à l'évaporation de la couche de $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$.

4) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus lors de la diffusion réactive entre le manganèse et le germanium. Ainsi nous avons trouvé que la réaction à l'état solide entre un film mince de Mn et le Ge, se traduit par une formation séquentielle des phases. La séquence de formation des phases de ce système pour une épaisseur de 50 nm de Mn est : $\text{Mn} / \text{Ge} \rightarrow \text{Mn} / \text{Mn}_5\text{Ge}_3 / \text{Ge} \rightarrow \text{Mn}_5\text{Ge}_3 / \text{Ge} \rightarrow \text{Mn}_5\text{Ge}_3 / \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 / \text{Ge} \rightarrow \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 / \text{Ge}$. Les caractérisations magnétiques ont bien révélé la présence des phases Mn_5Ge_3 (ferromagnétique) et $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (antiferromagnétique), mais elles ont aussi détecté une autre phase ferromagnétique ayant une température de Curie $T_C \sim 45$ K, bien inférieure à celle de Mn_5Ge_3 . D'après la littérature, ce signal pourrait être attribué à un DMS Ge(Mn) de composition en Mn proche de 1,2%, formé lors des recuits grâce à la diffusion du Mn dans les grains du substrat de Ge polycristallin. Cependant, notre étude sur la diffusion du Mn dans Ge montre que la solubilité limite du Mn dans le Ge, qui correspond à la concentration maximale de Mn possible pour la formation d'un DMS à l'équilibre thermodynamique, est inférieure à 0,9%. De plus, nos mesures en APT montrent que les grains de Ge ne contiennent pas une telle concentration de Mn. Ce qui est en accord avec nos mesures de diffusion, entre 450°C et 600°C, le coefficient de diffusion du Mn dans le Ge varie entre $5,22 \times 10^{-20}$ et $1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Par contre, les mesures en APT montrent l'existence de précipités Mn-Ge et Mn-Ge-C dans le Ge polycristallin, ayant une concentration de Mn entre 1 et 1,2%. Par conséquent, il semble que la température de Curie trouvée à ~ 45 K puisse correspondre à ces précipités ferromagnétiques, plutôt qu'à un DMS.

La sonde atomique tomographique a aussi montré que la diffusion du Mn dans les joints de grains du Ge est suffisamment rapide pour que le Mn traverse toute la couche de 150 nm de Ge polycristalline pour aller ségréger en forte quantité ($\sim 15\%$) à l'interface Ge/SiO₂. Les mesures sondes ont aussi confirmé (voir le diagramme de phases Mn-C figure 1.16 (a)) l'attraction chimique entre le Mn et le C, notamment pour former des clusters dans le Ge, et pour co-ségréger à l'interface Ge/SiO₂ (avec $C_{\text{Mn}} \sim 15\%$ et $C_{\text{C}} \sim 35\%$).

Le changement de la structure du substrat de Ge (soit amorphe, soit monocristallin) ne change pas la séquence de formation des phases, bien que la phase Mn_5Ge_3 croisse en épitaxie sur un substrat de Ge(111). Cependant, les cinétiques de germination et de croissance de la phase Mn_5Ge_3 sont ralenties lors de la diffusion réactive du Mn avec un substrat Ge(111). Par contre, la dissolution de cette phase, à caractère ferromagnétique jusqu'à une

température proche de la température ambiante, et qui est la phase la plus intéressante pour des applications en spintronique, est ralentie grâce à l'épitaxie sur Ge(111) : Mn_5Ge_3 commence à disparaître à une température de recuit plus élevée sur Ge(111) (460°C au lieu de 225°C).