

---

## Motivations et choix du système Mn-Ge

Nous avons introduit jusqu'ici, les principaux phénomènes de la diffusion réactive ainsi que les notions de base de la spintronique. Certaines difficultés se présentent face à l'injection/détection de spin dans les semiconducteurs du groupe IV (silicium, germanium), notamment la réaction d'interface.

Néanmoins, les semiconducteurs Si-Ge présentent plusieurs avantages par rapport aux autres semiconducteurs tels que leur compatibilité avec les technologies utilisées dans la microélectronique actuelle, et aussi les durées de vie de polarisation assez longues [72].

Bien que le Ge soit moins utilisé que le Si en microélectronique, il possède une mobilité des électrons deux fois supérieure à celle dans le Si et une mobilité des trous quatre fois plus élevées. De plus, certaines expériences montrent que le Ge est un candidat potentiel pour des applications magnétiques : en effet plusieurs phases du système Mn-Si montrent des états antiferromagnétiques ou non ferromagnétiques ( $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Si_2$  [73,74]), alors que certains composés du système Mn-Ge sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques ( $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_5Ge_2$  [75]). De plus, il a été démontré que la structure de bande induite par le dopage de Mn dans le Ge, le Si et les alliages Si-Ge [76,77] montrent qu'un environnement riche en Ge autour des atomes de Mn induit un comportement semi-métallique, mais pas pour un environnement riche en Si, comportement qui permet une polarisation en spin de 100%.

Par conséquent, les germaniures s'avèrent plus intéressants pour avoir un taux de polarisation en spin important dans les phases (germaniures de manganèse), et ensuite une efficacité d'injection dans le semiconducteur (Ge), ce dernier étant compatible avec la technologie CMOS [78].

De plus, il a été montré que des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), à base de  $Mn_xGe_{1-x}$  avaient des propriétés ferromagnétiques intéressantes [79,80], avec une résistance électrique presque nulle au niveau de l'interface Ge/ $Mn_xGe_{1-x}$ , ce qui pourrait présenter un

avantage important pour des applications en spintronique. Mais étant donné que la solubilité du Mn dans le Ge est faible [81], l'incorporation au-delà de la solubilité engendre une instabilité du système, provoquant la précipitation de certaines phases Mn-Ge. Même pendant la croissance du DMS, le système peut être hors équilibre, et des précipités, des agrégats ou des alliages riches en Mn peuvent apparaître [82]. Des nano-colonnes de Ge riches en Mn ont été aussi observées par Jamet *et al.* [83], avec une température de Curie qui peut atteindre 420 K (147°C). Toutefois, ce système métastable peut se transformer en une structure avec des clusters de Mn-Ge lors d'un recuit thermique.

La recherche d'un germaniure ayant une température de curie  $T_C$  proche de la température ambiante, nous mène à  $Mn_5Ge_3$ . Ce composé a été souvent observé sous forme de précipités (clusters) [84], lors de la formation de DMS  $Mn_xGe_{1-x}$  à concentration élevée de Mn et relativement haute température de croissance. En outre, il a été montré qu'il est possible de réaliser des films minces de  $Mn_5Ge_3$  sur Ge(111) [85,86]. Il est à noter qu'un certain nombre de conditions doivent être satisfaites pour qu'il y ait une injection de spin efficace :

- i) Des conductivités proches entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur (« conductivity matching »).
- ii) Une très faible réactivité d'interface entre les deux matériaux.
- iii) La possibilité de croître en épitaxie du M-FM sur le semiconducteur.

$Mn_5Ge_3$  présente aussi un comportement très proche du comportement semi-métallique des alliages Heusler [87,88]. D'autres résultats théoriques et mesures résolues en spin, utilisant la technique « Point Contact Andreev Reflection » (PCAR) [89] ont montré que la phase  $Mn_5Ge_3$  possède une polarisation en spin entre 43 et 54%.

D'autres phases du système Mn-Ge présentent différentes propriétés magnétiques et structurales, pour cela nous allons présenter le diagramme de phase correspondant à ce système, ainsi que certaines propriétés des phases que contient ce diagramme.

#### 4.1. Diagramme de phases du système Mn-Ge

La figure 1.14 représente le diagramme d'équilibre de phases du système binaire Mn-Ge réalisé par Gokhale *et al.* [90]. Ce diagramme met en présence, les composés qui se forment entre le manganèse et le germanium, à savoir :  $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_5Ge_2$ ,  $Mn_7Ge_3$ ,  $Mn_2Ge$ ,  $Mn_5Ge_3$  et  $Mn_{11}Ge_8$ . Seuls les composés  $Mn_7Ge_3$  et  $Mn_{11}Ge_8$  sont stœchiométriques, et nous remarquons qu'aucune phase stable ne contient une concentration de Mn supérieure à 42%.

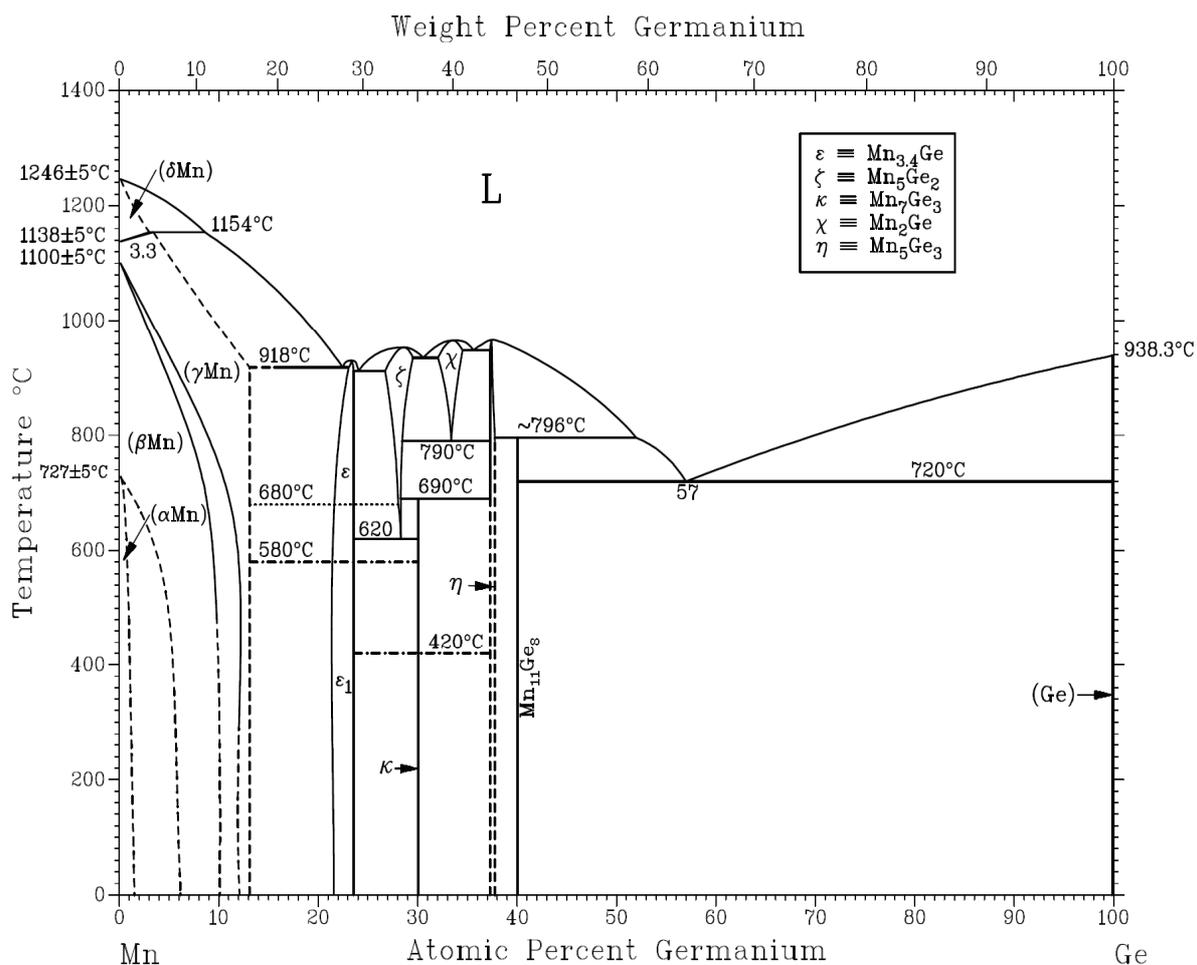


FIGURE 1.14 Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Mn-Ge (d'après [90]).

Nous présentons dans la partie suivante quelques propriétés des composés présents dans le diagramme de phases, et notamment ceux que nous étudierons par la suite.

#### 4.2. Propriétés spécifiques des composés

- Pour une concentration de Mn de 100%, le diagramme de phases présente quatre phases :

- i)  $\alpha$ -Mn de structure cubique complexe (58 atomes) et de paramètre de maille  $a = 891$  pm. La complexité de cette structure est expliquée dans la littérature comme étant due à une "compétition" entre la règle de Hund qui tend à maximiser le moment total de spin et l'hybridation des orbitales qui va dans le sens opposé [91]. Cette structure est stable jusqu'à 727°C.
- ii) Au-delà de cette température, il y a une transition allotropique et formation de la phase  $\beta$ , de structure cubique et de paramètre de maille  $a = 631$  pm [92], cette

phase possède un magnétisme de type antiferromagnétique colinéaire [93], et est stable jusqu'à 1100°C.

- iii) Au-delà de cette température, il y a une formation de la phase  $\gamma$ , de structure cubique face centrée (fcc), et de paramètre de maille  $a = 386$  pm, elle est stable jusqu'à 1138°C.
- iv) Au-delà de cette température et jusqu'au point de fusion ( $T = 1246^\circ\text{C}$ ), une nouvelle phase se forme. Il s'agit de la phase  $\delta$ , de structure cubique centrée (bcc), et de paramètre de maille  $a = 308$  pm [94].

Le caractère ferromagnétique présent dans les germaniures de manganèse est dû à la présence de Mn. Par rapport aux autres éléments magnétiques, le Mn est le seul à permettre à la fois un ordre ferromagnétique et un moment magnétique par atome de Mn relativement important lorsqu'il est introduit en tant qu'impureté dans le Ge (de l'ordre de  $3 \mu_B/\text{Mn}$  [95]).

Le Mn est un métal de transition de la colonne VII de configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^54s^2$  lorsqu'il est isolé. Son orbitale 3d est à moitié pleine ( $3d^5$ ), les cinq électrons de cette orbitale ayant, selon la règle de Hund, des spins parallèles. Ces électrons donnent au Mn un spin de  $5/2$  le maximum qu'un métal de transition peut avoir. L'atome isolé de Mn a alors, un moment magnétique de  $5 \mu_B$ .

Maintenant, regardons les différentes phases qui se forment entre Mn et Ge.

-  $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}-(\varepsilon_1)$  : c'est la phase la plus riche en Mn (77%), sa structure est de type tétragonal face centrée [94], ce composé est ferrimagnétique [96], avec une température de Curie  $T_C = 580^\circ\text{C}$ . Cette phase présente une transition allotropique comme indiqué dans la figure 1.14, et au dessus de  $680^\circ\text{C}$  on a  $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}-(\varepsilon)$  également notée  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ , phase ferromagnétique avec une température de Curie  $T_C = 92^\circ\text{C}$  [96].

-  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2-(\zeta)$  : ce composé n'apparaît qu'à haute température [97], il est composé de deux phases :  $\text{Mn}_{5,11}\text{Ge}_2$  [98] et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$  [99], et présente un ordre antiferromagnétique, avec une concentration de 71% en Mn.

-  $\text{Mn}_7\text{Ge}_3-(\kappa)$  : phase stable à basse température (70% de Mn), elle se décompose en deux phases  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$  à  $690^\circ\text{C}$ . Sa structure cristalline est orthorhombique [100]. L'ordre ferrimagnétique de cette phase disparaît à  $420^\circ\text{C}$  [94]. Les différents types de Mn dans la maille élémentaire portent des moments de  $2,18 \mu_B$ ,  $2,02 \mu_B$  et  $-2,96 \mu_B$ .

-  $\text{Mn}_2\text{Ge}-(\chi)$  : (66% en Mn) cette phase n'apparaît qu'à température supérieure à  $790^\circ\text{C}$ , sa structure de type  $\text{Ni}_2\text{In}$  (*hP6*) présente une décomposition eutectique en  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$ .

- $Mn_5Ge_3$ -( $\eta$ ) (62.5% Mn) : sa structure est hexagonale, cette phase est ferromagnétique avec une température de Curie proche de 25°C. Nous donnerons quelques détails sur cette phase dans la partie suivante.
- $Mn_{11}Ge_8$ [101] : avec une concentration de 57,8% en Mn, cette phase est souvent notée  $Mn_3Ge_2$  dont la composition est proche de celle de  $Mn_{11}Ge_8$ , sa structure est orthorhombique similaire à  $Mn_{11}Cr_8$ [102], et elle présente une transition antiferromagnétique-ferromagnétique à -123°C, et une autre ferromagnétique-paramagnétique à plus haute température à 0°C. Le moment magnétique moyen par atome de Mn est de  $0,05 \mu_B$ .
- Ge : c'est un semiconducteur à gap indirect étroit (0,65 eV) qui a une structure cubique à face centrée (cfc) type diamant, son paramètre de maille  $a = 565$  pm, valeur proche de celle du Si. La configuration électronique d'un atome isolé de Ge est  $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$ . Le germanium est diamagnétique et présente une compatibilité avec la microélectronique actuelle, citons notamment son intégration dans des transistors à effet de champ à grilles isolées MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) constitués de "high- $\kappa$ " [103].

#### 4.3. Le composé $Mn_5Ge_3$

La phase  $Mn_5Ge_3$  a été mise en évidence pour la première fois en 1949 [75], de structure hexagonale similaire à  $Mn_5Si_3$ , elle appartient au groupe d'espace  $P6_3/mcm$ , avec une structure de type  $D8_8$ [104]. Ses paramètres de maille à 25°C sont :  $a = b = 718$  pm et  $c = 505$  pm avec une cellule élémentaire de 16 atomes.

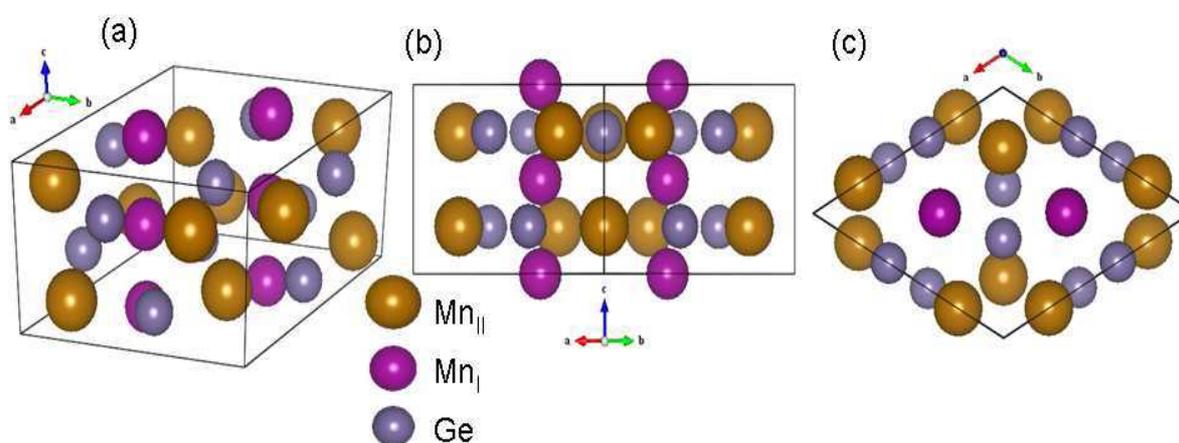


FIGURE 1.15 Schématisation cristallographique d'une cellule de  $Mn_5Ge_3$  en (a) perspective, en (b) vue de coté et en (c) vue de dessus.

La figure 1.15 illustre la cellule élémentaire de la phase  $Mn_5Ge_3$ , dans laquelle on peut distinguer deux types d'atomes de Mn :  $Mn_I$  et  $Mn_{II}$ , de coordination différente [105]. Dans la figure 1.15 (b), on constate l'existence de deux plans atomiques différents perpendiculaires au vecteur  $c$  contenant deux sites non équivalents de Mn : le premier plan contient seulement des atomes  $Mn_I$  formant une maille hexagonale à deux dimensions à  $z=0$  et  $z=1/2$ , le deuxième plan contient des atomes  $Mn_{II}$  et des atomes de Ge à  $z=1/4$  et  $z=3/4$ . Dans le tableau 1.1 nous avons repéré les positions des 26 atomes Ge,  $Mn_I$  et  $Mn_{II}$  composant la maille de  $Mn_5Ge_3$  [106], avec un nombre d'atomes total égal à 16 (les atomes partagés par deux cellules comptent pour  $1/2$ ).

Atome	Nombre d'atomes	Positions des atomes
Ge	$6=(8 \times 1/2)+(2 \times 1)$	$(x;0;1/4) (x;1;1/4) (1-x;0;3/4) (1-x;1;3/4) (0;x;1/4)$ $(1;x;1/4) (0;1-x;3/4) (1;1-x;3/4) (x;1-x;1/4)(1-x;x;3/4)$ avec $x = 0,6030$
$Mn_I$	$4=(4 \times 1/2)+(2 \times 1)$	$(1/3;2/3;0) (1/3;2/3;1) (2/3;1/3;0) (2/3;1/3;1)$ $(1/3;2/3;1/2) (2/3;1/3;1/2)$
$Mn_{II}$	$6=(8 \times 1/2)+(2 \times 1)$	$(y;0;1/4) (y;1;1/4) (1-y;0;3/4) (1-y;1;3/4) (0;y;1/4)$ $(1;y;1/4) (0;1-y;3/4) (1;1-y;3/4) (y;1-y;1/4)(1-y;y;3/4)$ avec $y = 0,2397$

TABLEAU 1.1 Positions des atomes d'une cellule élémentaire de  $Mn_5Ge_3$  [106].

La première étude des propriétés magnétiques des monocristaux de  $Mn_5Ge_3$  a été réalisée en 1962 [107], l'aimantation de saturation  $M_{sat}$  mesurée est alors égale à  $1070 \text{ emu/cm}^3$  à  $-196^\circ\text{C}$ , l'axe de facile aimantation se trouve selon l'axe  $c$  de direction cristallographique [001] (c'est-à-dire perpendiculaire à la base de la structure hexagonale) du fait de l'anisotropie magnétocristalline au sein de la structure hexagonale. Une estimation de la température de Curie donna  $T_C = 31^\circ\text{C}$ . La valeur moyenne du moment magnétique par atome de Mn est donnée à  $2,6 \mu_B$  [108], cette valeur correspond ainsi aux valeurs des moments magnétiques des deux types de Mn :  $Mn_I$  et  $Mn_{II}$  de valeurs  $1,96 \mu_B$  et  $3,23 \mu_B$  respectivement [105].

Les atomes de Mn effectuent des interactions d'échange entre eux, puisque ces interactions se font à travers leurs plus proches voisins ou à longue distance. Certaines interactions sont donc possibles entre  $Mn_I$ - $Mn_I$ ,  $Mn_{II}$ - $Mn_{II}$ ,  $Mn_I$ - $Mn_{II}$ , et il est montré des différences entre chaque type d'atomes de Mn. On trouve ainsi pour le Mn deux rayons de covalence : un pour Mn (high spin)  $r_{h.s} = 161$  pm et un autre pour Mn (low spin)  $r_{l.s} = 139$  pm [109]. Ainsi le moment magnétique faible (low spin) trouvé pour  $Mn_I$  est dû aux interactions directes  $Mn_I$ - $Mn_I$  qui existent à de très faibles distances [106]. Par ailleurs, certains résultats montrent que tous les moments sont orientés de façon ferromagnétique selon l'axe cristallographique  $c$  [89].

La température de Curie de  $Mn_5Ge_3$ , bien qu'elle soit proche de la température ambiante, demeure encore faible. En effet, pour réaliser des dispositifs d'électroniques de spins, le ferromagnétisme des matériaux constituant l'injecteur est important et doit être conservé au-delà de la température ambiante. Or, certains transistors MOSFET atteignent des températures de 125°C au niveau des jonctions, il est donc nécessaire que le matériau conserve ses propriétés jusqu'à ces températures. Pour résoudre ce problème, Chen *et al.* ont montré que substituer un atome de Mn par un atome de Fe dans la maille du  $Mn_5Ge_3$  permettait de former  $Mn_4FeGe_3$ . Ce dernier qui a une température de Curie de 47°C, possède les mêmes propriétés structurales que  $Mn_5Ge_3$  [110]. En outre, Sürgers *et al.* ont introduit de faibles quantités de carbone dans des couches polycristallines de  $Mn_5Ge_3$  et ont mis en évidence une augmentation linéaire de la  $T_C$  en fonction du taux du carbone incorporé jusqu'à une valeur de  $x = 0,5$  (pour  $Mn_5Ge_3C_x$ ) correspondant à une  $T_C = 172^\circ C$  [73,111]. Au-delà de cette concentration limite, la température de Curie devient stable, suggérant que le carbone n'est plus incorporé dans le  $Mn_5Ge_3$  mais diffuse aux joints de grains.

De ce fait, nous nous intéressons à étudier le système Mn-Ge-C que nous présenterons dans la partie suivante.

#### 4.4. Diagrammes de phases du système Mn-Ge-C

Aucun diagramme de phases ternaire n'a été donné pour le système Mn-Ge-C, mais une seule phase ternaire  $Mn_3GeC$  a été reportée [112]. Nous présentons alors dans la figure 1.16, les deux diagrammes de phases binaires Mn-C et Ge-C réalisés respectivement par Djurovic *et al.* [113] et Olesinski *et al.* [114].

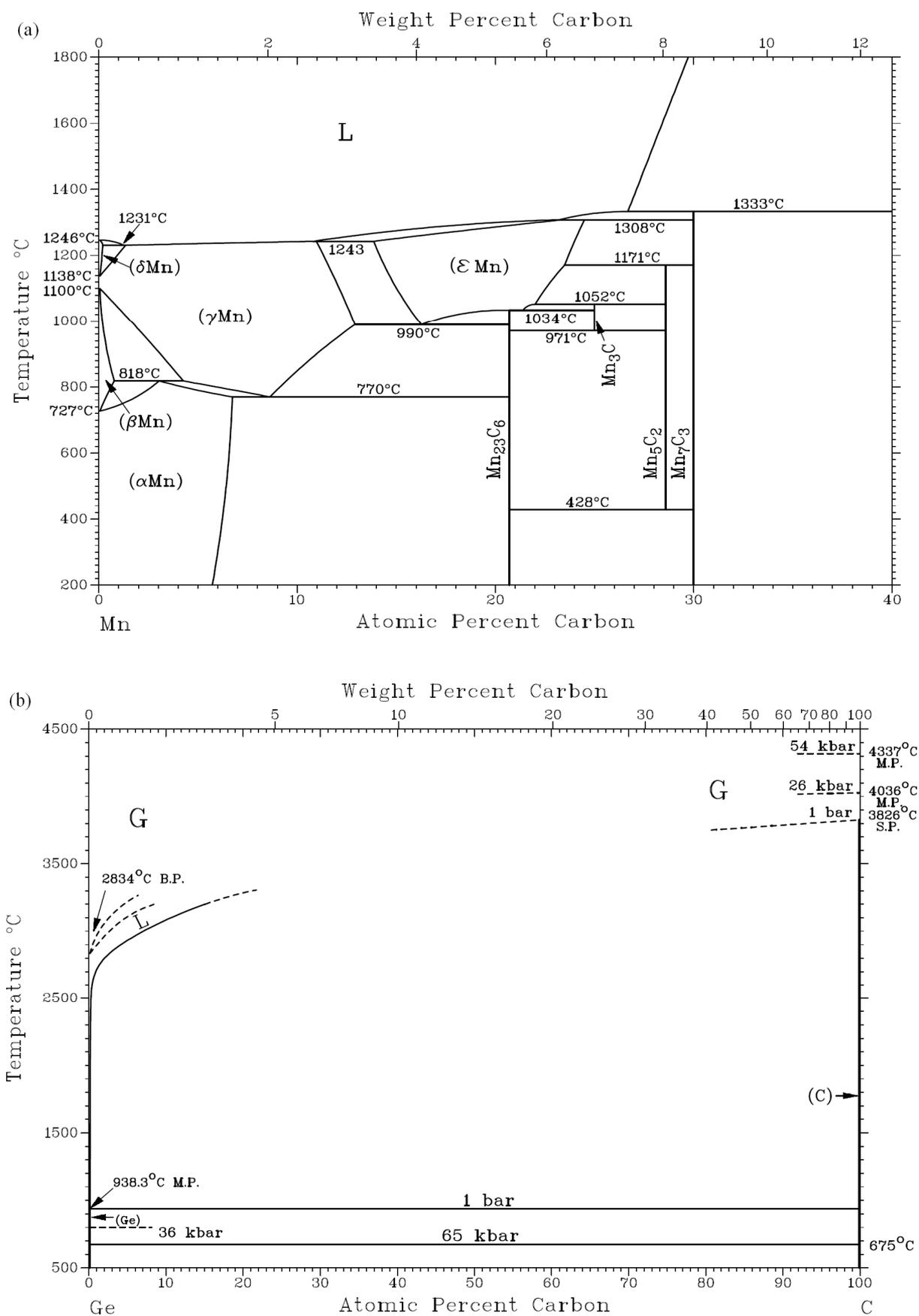


FIGURE 1.16 Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes binaires (a) Mn-C (d'après [113]) et (b) Ge-C (d'après [114]).

Le diagramme de phases Ge–C contient une réaction eutectique à une composition très proche du Ge pure et à une température légèrement inférieure à la température de fusion du Ge (938,3°C). La température de cette réaction diminue quand la pression augmente atteignant 675°C à 65 Kbar. Aucune phase binaire n'a été reportée, et les solubilités limites mutuelles du Ge et du C sont négligeables.

Le diagramme de phases Mn–C donné (figure 1.16 (a)), est limité entre 0 et 40 at.% C car la phase la plus riche en C est  $Mn_7C_3$ . Il montre la présence de certaines phases, notamment :  $Mn_{23}C_6$ ,  $Mn_3C$ ,  $Mn_5C_2$  et  $Mn_7C_3$  seules les deux phases  $Mn_{23}C_6$  et  $Mn_7C_3$  sont stables à basse température,  $Mn_5C_2$  n'apparaît qu'à 428°C et  $Mn_3C$  à 971°C. Le carbone est soluble dans le manganèse jusqu'à environ 6 at.% C. Une autre phase a été reportée :  $Mn_{15}C_4$ , mais cette phase est probablement un oxy-carbure et elle peut ne pas être incluse dans d'autres diagrammes de phases.

## 5) Contexte et objectifs

Ainsi nous avons vu que le système Mn-Ge présente plusieurs phases avec différentes propriétés magnétiques plus ou moins intéressantes. Parmi toutes ces phases, seul le composé  $Mn_5Ge_3$  a montré des propriétés prometteuses en termes de manipulation de spin, et d'injection dans un semiconducteur. Ce composé devrait permettre de réaliser une technologie complémentaire voire même alternative à l'électronique actuelle en s'appuyant sur les technologies d'enregistrements magnétiques qui intègrent le spin comme étant un deuxième degré de liberté qui s'ajoute à la charge de l'électron. Cependant pour obtenir une injection et/ou détection de spin efficace, il est nécessaire de contrôler tous les aspects qui entourent la croissance du matériau ferromagnétique afin de préserver ses propriétés chimiques et physiques.

La compréhension de la réaction à l'état solide entre une couche mince de Mn et un substrat de Ge (comme dans le cas de la formation des siliciures dans la technologie CMOS) est nécessaire. En effet, une croissance simultanée des phases peut engendrer l'élimination des propriétés magnétiques acquises par l'une des phases croissante, alors que dans le cas d'une croissance séquentielle, il est important de déterminer les domaines de stabilité de chaque phase et de définir la séquence des phases formées afin d'obtenir une optimisation du procédé de fabrication de la phase ferromagnétique. Caractériser les phases obtenues avec différentes techniques, semble aussi important car certaines études prévoient [29] qu'un film mince, de quelques monocouches, s'intercalant entre la phase ferromagnétique et le substrat

semiconducteur, peut avoir un effet bénéfique pour le magnétisme dans l'échantillon. Dans ce cas aussi il serait intéressant de définir un procédé qui permette d'avoir cette couche "bénéfique".

Par ailleurs, pour mieux comprendre les mécanismes pilotant la croissance des couches Mn-Ge à l'échelle atomique, il sera utile d'étudier la diffusion du Mn et/ou du Ge dans les différents composés. De plus, vu que l'effet magnétique du Mn est très sensible vis-à-vis de son environnement, il est fort probable que les impuretés aient des effets sur le magnétisme des phases formées lors de la diffusion réactive entre un film mince de manganèse et le germanium.

Pour tout cela, il est important de coupler différentes techniques d'élaboration et de caractérisation, qui puisse permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et, in fine, d'avoir des perspectives technologiques pour notre étude. Dans le chapitre suivant, nous allons alors détailler les techniques qui nous ont permis de fabriquer les échantillons, et aussi celles qui ont permis de les caractériser.