

---

## Redistribution du carbone lors de la formation de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$

Nous avons vu que le carbone améliore les propriétés magnétiques de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , pour cela il est intéressant d'étudier la redistribution du C dans cette phase. Ainsi, la réorganisation atomique et les variations de composition atomique, ont été étudiées par sonde atomique tomographique. Cette technique permet de réaliser une caractérisation tridimensionnelle, donnant les propriétés chimiques et parfois structurales de l'échantillon étudié. Pour cela, nous avons préparé un échantillon  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$  sur un substrat Ge(111). Le choix du substrat a été fait en raison de la possibilité d'avoir une épitaxie des films de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$  sur le substrat Ge(111), cette épitaxie étant nécessaire pour les applications d'injection de spin.

### 4.1. Elaboration des échantillons

Les substrats Ge(111) subissent les nettoyages chimiques et thermiques déjà évoqués dans le paragraphe III.2.1. Rappelons aussi qu'une couche tampon d'environ 55 nm de Ge est déposée sur le substrat en auto-épitaxie sur le Ge(111). La qualité cristalline est contrôlée par RHEED *in-situ*, alors que les flux sont fixés par les méthodes de calibration évoquées précédemment. Un co-dépôt Mn-C est réalisé avec une concentration de C correspondant à  $x = 0,6$ , suivi d'un recuit à  $T \sim 400^\circ\text{C}$  qui permet la réaction entre les éléments et la formation de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . L'obtention d'un cliché RHEED avec une reconstruction de type  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  caractéristique du volume de la phase  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , permet d'identifier cette phase. Le cliché RHEED obtenu pour cet échantillon est présenté dans la figure 4.17 (a), avec une reconstruction typique du  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , qui se traduit par l'apparition des tiges  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  suivant la direction [11-2], ce qui est en accord avec la relation d'épitaxie (3.1). Dans le but de caractériser cet échantillon par sonde atomique, et pour avoir une meilleure protection, nous avons recouvert sa surface par une fine couche de Ge d'environ 4 nm, à température ambiante. Par la suite nous avons caractérisé les propriétés magnétiques de l'échantillon après dépôt, par SQUID et par microscope à force magnétique MFM ("Magnetic Force Microscope").\*

---

\* En collaboration avec Lisa Michez, CINaM, Marseille, France.

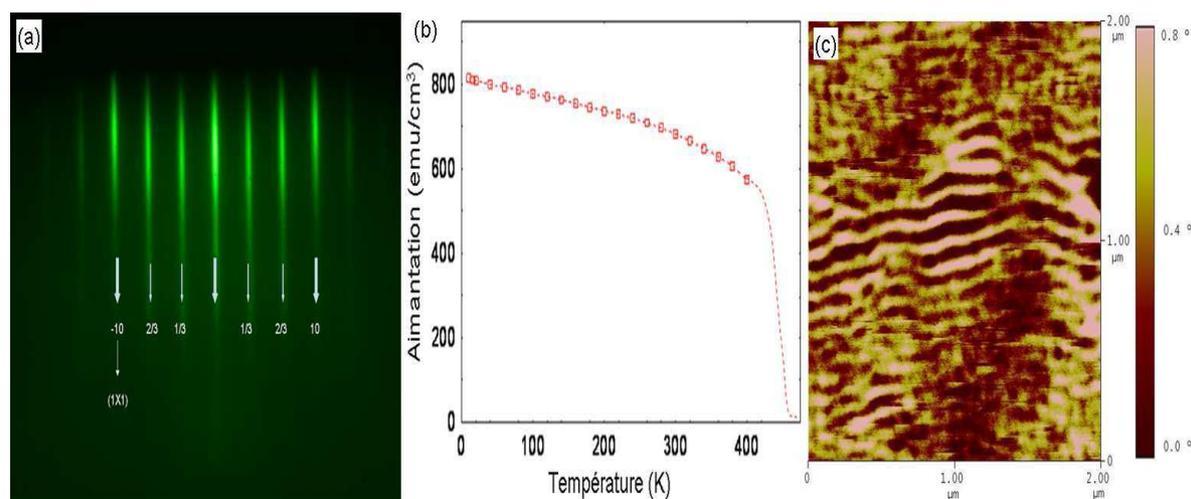


FIGURE 4.17 Caractérisation de l'échantillon  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$  après dépôt (a) par RHEED *in-situ*, (b) par SQUID avec un champ appliqué parallèle de 1 T et (c) par Microscopie à force magnétique sur une surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

La mesure  $M(T)$  de l'échantillon (figure 4.17 (b)), montre l'évolution de l'aimantation mesurée par SQUID en fonction de la température entre 5 K et 400 K ( $-268^\circ\text{C}$  et  $127^\circ\text{C}$ ). Pour les températures supérieures à 400 K, nous avons extrapolé l'aimantation en nous référant à la température de Curie obtenue pour  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$  qui est de 425 K ( $152^\circ\text{C}$ ). Nous voyons que le caractère ferromagnétique de l'échantillon est largement maintenu au dessus de la température ambiante. Afin de confirmer les mesures SQUID, nous avons caractérisé l'échantillon par MFM à température ambiante. L'image MFM obtenue (figure 4.17 (c)) montre des domaines qui s'organisent en rubans entrelacés, dans lesquels les différentes zones dues aux domaines ou aux parois magnétiques, sont respectivement marquées par une échelle de contraste. Cette organisation magnétique à température ambiante est une structure de domaines magnétiques en ruban typique d'une structure Ferro-hexagonale (type Cobalt ou Nickel par exemple) [171]. Ceci confirme que l'échantillon  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$  est ferromagnétique à température ambiante. Les échantillons sont ensuite préparés suivant la méthode indiquée dans le paragraphe II.2.3.2, et sont analysés par sonde atomique tomographique.

#### 4.2. Etude de la redistribution par sonde atomique

Les analyses par APT, ont été faites à une température de 35 K ( $-238^\circ\text{C}$ ), en utilisant une fréquence de pulse laser de 100 kHz, et une énergie laser de 0,5 nJ. Un volume de l'échantillon obtenu par APT est présenté en perspective dans la figure 4.18 (a). Trois couleurs différentes sont attribuées aux atomes de Mn (mauve), Ge (rouge) et C (noir). Nous

distinguons quatre régions dans le volume, une première région qui se trouve à la surface du volume, avec une distribution pour laquelle on distingue les trois types d'atomes, une deuxième région riche en Ge, une troisième riche en Mn et une quatrième région riche en Ge, correspondant au substrat de Ge(111). On remarque aussi une interface riche en C dans le Ge (figure 4.18 (b),  $z \sim 80$  nm), cette zone correspond à l'interface entre le substrat Ge(111) et le buffer de Ge déposé par MBE avant le dépôt de la couche de Mn(C), et qui n'a pas réagi avec cette couche.

Pour une meilleure visualisation de la redistribution du C dans la pointe, nous présentons dans la figure 4.18 (b) un volume reconstruit avec une distribution de 10% d'atomes de Ge, 5% d'atomes de Mn et 100% d'atomes de C. Avec cette distribution nous remarquons que le carbone est essentiellement présent dans la première région, mais on observe qu'il est aussi présent tout le long du volume.

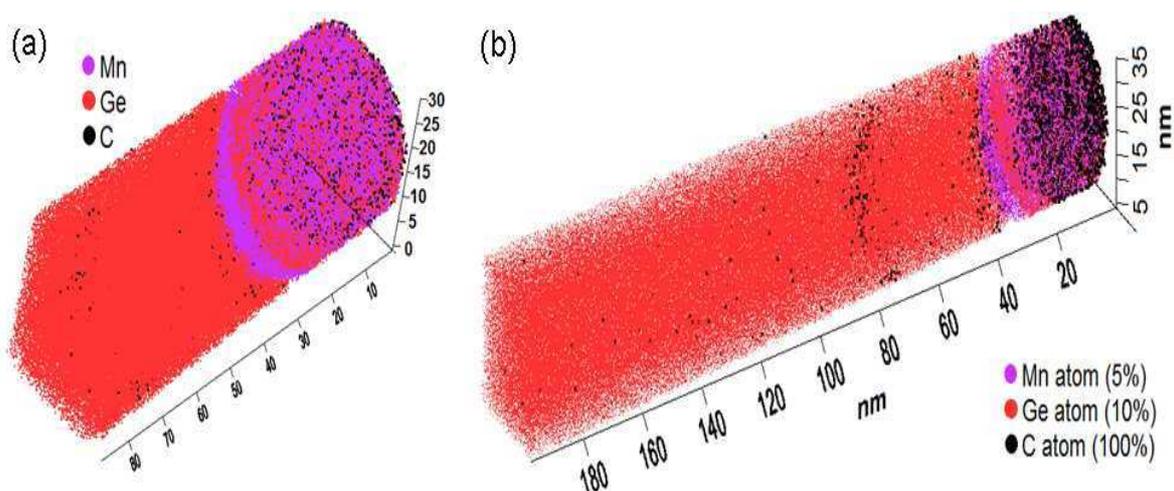


FIGURE 4.18 Volumes atomiques obtenus par APT à partir de l'échantillon  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$  sur Ge(111) (a) volume de  $30 \times 30 \times 85$  nm<sup>3</sup> et (b) volume de  $35 \times 35 \times 200$  nm<sup>3</sup>.

La qualité de l'analyse par sonde atomique nous a permis de voir les plans atomiques dans le Ge(111), suivant la direction  $z$  du volume reconstruit (figure 4.19 (a)). Le diagramme de distribution spatiale suivant la direction  $z$  de ce volume est présenté dans la figure 4.19 (b), à partir de cette distribution nous pouvons mesurer une valeur de l'épaisseur d'une bicouche de Ge. La valeur obtenue est 0,66 nm, cette valeur est très proche de  $6,55 \text{ \AA}$  qui est égale à  $2 \times d_{hkl}^{\text{Ge}(111)}$ . Dans la figure 4.19 (c) nous montrons un volume de l'échantillon obtenu par APT présentant 60% des atomes de Mn (mauve) et de Ge (rouge), et des surfaces d'iso-concentration (noir) de 50,5% de Mn. Ces iso-surfaces nous permettent de délimiter les

quatre principales régions constituant notre échantillon : deux régions riches en Mn et deux régions riches en Ge. Nous remarquons aussi la présence dans le volume, de zones de basse densité entourées en vert sur la figure. Ces zones sont le résultat d'une importante différence de champ d'évaporation entre le Ge(111) et la couche riche en Mn qui lui est directement adjacente. C'est cette différence de champ d'évaporation qui explique aussi la courbure des interfaces délimitées par les iso-surfaces dans l'échantillon [172], la reconstruction du volume ayant été ajustée pour obtenir une interface de Ge plane et une épaisseur de la couche  $Mn_5Ge_3(C)$  identique à celle observée par TEM.

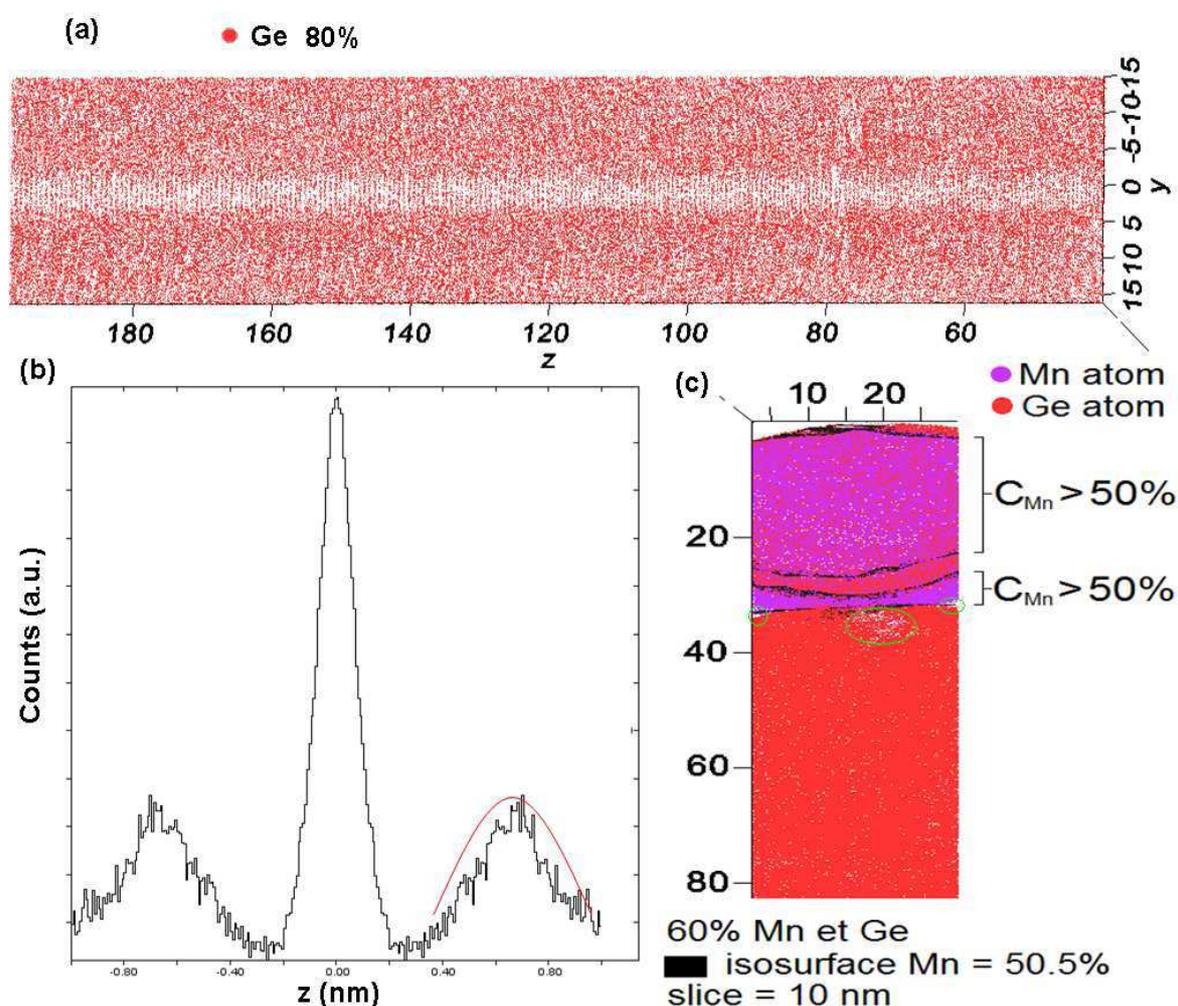


FIGURE 4.19 Analyses par sonde atomique (a) un volume de  $5 \times 30 \times 155 \text{ nm}^3$  dans le substrat de Ge(111) (b) diagramme de distribution spatiale dans la direction  $z$  dans le substrat de Ge(111) et (c) volume de  $10 \times 40 \times 80 \text{ nm}^3$  montrant la couche  $Mn_5Ge_3C_{0,6}$  sur Ge(111).

Dans la figure 4.20 (a) nous présentons deux volumes de l'échantillon obtenus par APT, le premier présente 10% des atomes Mn (mauve) et 20% des atomes Ge (rouge), et le deuxième

présente uniquement tous les atomes de C (noir) détectés (100%). Nous remarquons à une profondeur d'environ 75 nm une accumulation de C, comme expliqué plus haut, cette accumulation a lieu à l'interface entre la couche tampon (buffer) de 40 nm de Ge et le substrat Ge(111). Elle constitue le reste de C qui n'a pas pu être "retiré" de la surface du substrat de Ge(111) malgré les nettoyages chimique et thermiques, avant le dépôt de la couche tampon de Ge. Une deuxième accumulation peut être remarquée à une profondeur d'environ 35 nm à l'interface entre les régions 3 et 4, c'est-à-dire entre le Ge(111) et la première phase. Le C se trouve plus du côté de la région 3 qui est plus riche en Mn. Ceci est en accord avec nos résultats montrant que le carbone préfère ségréger dans les régions riches en Mn (paragraphe III.1.4).

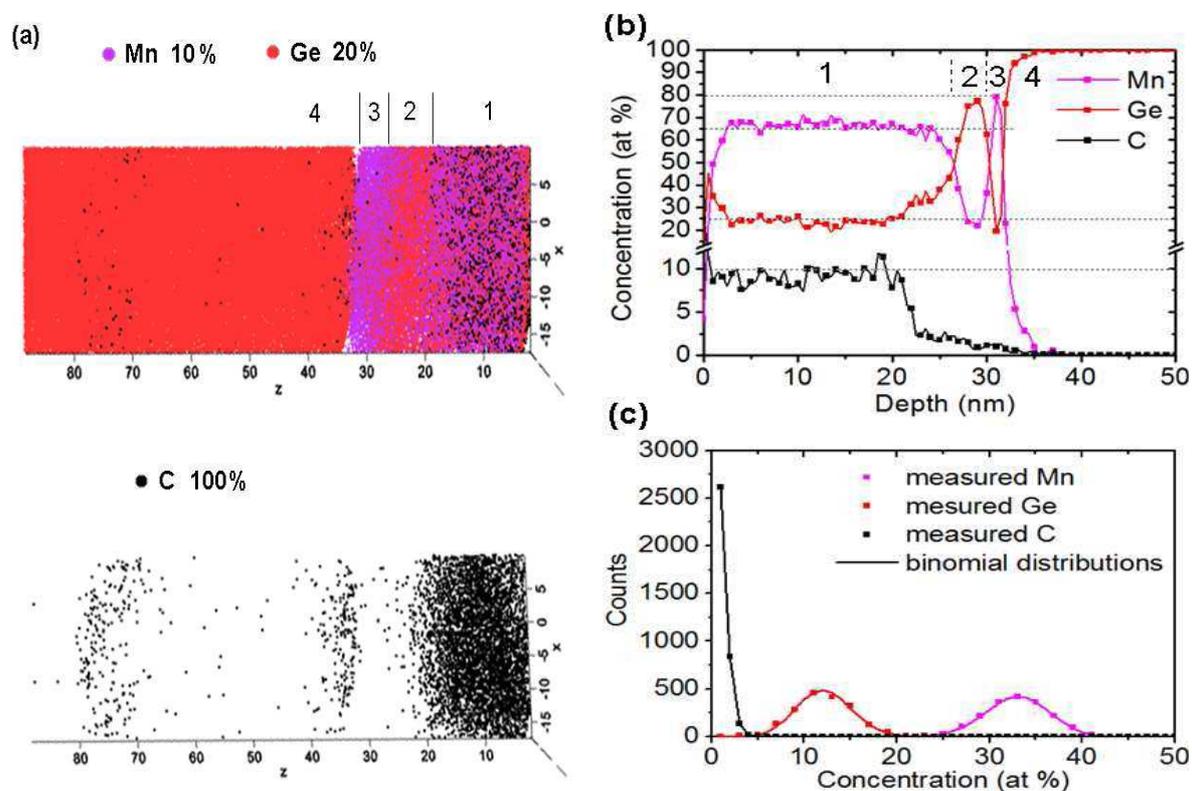


FIGURE 4.20 Volume de  $25 \times 25 \times 85 \text{ nm}^3$  obtenu par APT à partir de l'échantillon  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}$  sur Ge(111) avec (a) les distributions du Ge (points rouges) et du Mn (points mauves), (b) profils de concentration du Mn, du Ge et du C dans la direction z de l'échantillon et (c) distributions binomiales théoriques (lignes continues) et expérimentales des atomes de Ge (carrés rouges), de Mn (carrés mauves) et de C (carrés noirs).

Les régions 2 et 3 sont très "fines" ( $\sim 3,5 \text{ nm}$  et  $\sim 1,5 \text{ nm}$  respectivement) et sont situées à l'interface entre la région 1 (épaisseur  $\sim 27 \text{ nm}$ ) et le substrat de Ge(111). Dans les régions 2 et 3, nous observons un gradient de concentration de C décroissant en allant vers le substrat

de Ge. Le gradient semble être identique dans les deux régions, et peut être le résultat d'une diffusion à partir de la phase de la région 1 vers le substrat de Ge ou vers l'interface région 3/Ge(111). La concentration de C la plus élevée dans notre échantillon est localisée dans la région 1. Dans cette région, la distribution du C est constante, formant un plateau dans toute l'épaisseur de cette région, qui présente une concentration d'environ 65% de Mn (figure 4.20 (b)). Afin d'avoir une composition plus précise, nous avons extrait un volume de cette région et nous l'avons analysé en composition dans un sens latéral (parallèle à la surface) pour augmenter notre statistique de comptage des atomes, la taille latérale du volume étant plus importante que son épaisseur. L'analyse obtenue (figure 4.21 (a)) donne les compositions suivantes : 65,9% de Mn, 22,7% de Ge et 9,4% de C (le reste est principalement attribué à la présence d'oxygène). Le plateau de C proche de 10% dans la première phase, avec une chute abrupte à l'interface avec la région suivante (région 2) correspond plus à une concentration atomique dans une phase stœchiométrique qu'à une distribution résultant d'une diffusion. Les profils de concentration obtenus (simultanément plats pour Ge, Mn et C) suggèrent donc que la phase dans la première région est une phase ternaire  $Mn_{6,5}Ge_{2,2}C_{0,9}$ . Cette phase étant la plus épaisse dans notre échantillon, c'est elle qu'on associe généralement au composé  $Mn_5Ge_3(C)$  de haute température de Curie. Selon les observations TEM et DRX, cette phase posséderait la structure de la phase  $Mn_5Ge_3$ , et suivant les analyses magnétiques, serait ferromagnétique. On remarquera que notre analyse étant réalisée pour  $x = 0,6$ , la formation de ce composé ternaire peut être liée à la chute de l'aimantation spontanée observée pour  $x > 0,4$ .

Une façon de détecter des clusters extrêmement petits dans les volumes obtenus par APT consiste à déterminer la distribution d'une famille d'atomes en fonction des autres atomes et de la comparer à une distribution aléatoire suivant une loi binomiale. En effet, la distribution binomiale théorique indique si un atome "X" est distribué d'une façon aléatoire dans un volume donné. Dans notre cas, le volume est subdivisé en  $N$  blocs, où chaque bloc contient un nombre  $n_b$  constant d'atomes. La loi binomiale théorique  $f$ , est ainsi donnée par l'équation suivante :

$$f(n) = N \frac{n_b!}{n!(n_b - n)!} C_x^n (1 - C_x)^{(n_b - n)} \quad (4.2)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes X présents dans un bloc à une concentration  $C_x$ . Les statistiques expérimentales sont basées sur la probabilité du plus proche voisin. Par exemple, dans une structure *cfc*, un atome est entouré par 12 premiers proches voisins, si des atomes X sont

distribués aléatoirement dans cette structure avec une concentration  $C_X$ , alors la probabilité qu'un atome X ait au moins un autre atome X parmi ces premiers plus proches voisins sera :

$$P_{X\text{-ppv}} = 1 - (1 - C_X)^{12} \quad (4.3)$$

Un calcul permet par la suite de remonter à cette valeur pour la comparer à la courbe théorique. S'il y a déviation par rapport à cette courbe, alors les atomes ne sont pas distribués aléatoirement et des clusters sont détectés (même s'ils sont composés de quelques atomes) [173]. La figure 4.20 (c) montre que les distributions du Ge (carrés rouges), du Mn (carrés mauves) et du C (carrés noirs) par rapport à l'ensemble des atomes dans notre volume suivent parfaitement une loi aléatoire (traits continus). Par conséquent, aucun cluster n'est détectable dans ce volume. L'absence de clusters dans notre échantillon confirme que le signal magnétique mesuré sur cet échantillon provient bien d'une des trois phases qui le compose, dans les régions 1, 2 et 3. Elle montre aussi que le C n'a pas formé de clusters Mn-C, comme c'est le cas dans le Ge (paragraphe III.1.4), et que par conséquent il est soit un élément de la matrice des phases observées, soit sous sa solubilité limite dans les différentes phases.

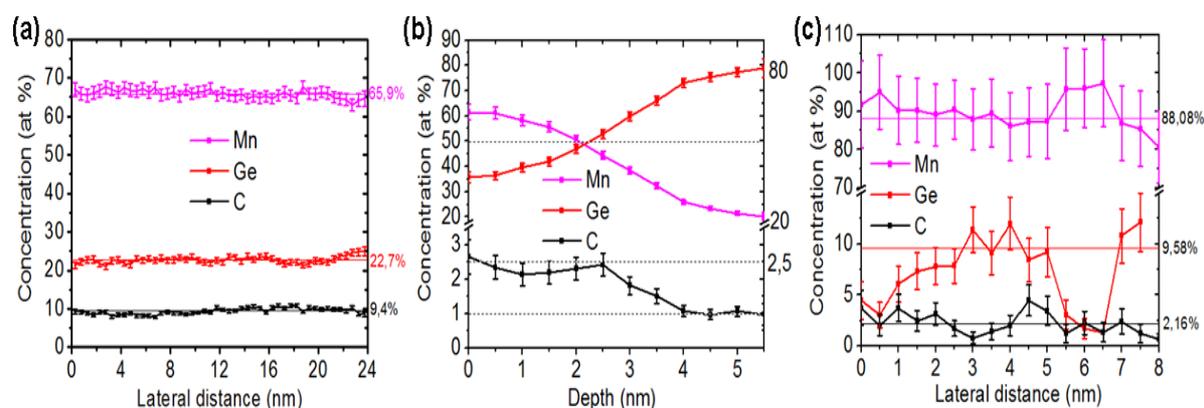


FIGURE 4.21 Profils de concentrations des phases obtenus dans un volume (a) contenant uniquement la phase de la région 1 (b) à l'interface entre les régions 1 et 2 et (c) contenant uniquement la phase de la région 3.

Dans la figure 4.21 (b), nous présentons les concentrations atomiques des éléments (Mn, Ge et C) mesurées dans un volume perpendiculaire à l'interface entre les régions 1 et 2. Nous voyons que la décroissance du C suit parfaitement le changement de composition de la matrice en Ge et Mn. Si la concentration de Ge et de Mn n'est plus celle de la région 1, la concentration de C change brutalement, ce qui est en accord avec une phase stœchiométrique. On remarque que la phase de la région 2 est très riche en Ge ( $\sim 79\%$ ) et donc plus faible en

Mn (~ 20%), ce qui confirme nos observations précédentes, la C « préfère » occuper les phases riches en Mn. La phase connue qui correspond presque à cette composition est la phase  $MnGe_4$  (20% de Mn et 80% de Ge). Cette phase n'a pas été reportée dans le diagramme de phases binaires Mn-Ge, mais une étude réalisée par Takizawa *et al.* [174] montre qu'il est possible de former cette phase par réaction à l'état solide sous haute pression. La phase  $MnGe_4$  possède une  $T_C = 340 \text{ K} = 67^\circ\text{C}$ , mais aucune transition dans le signal magnétique à cette température, n'a été détecté par SQUID. L'étude TEM réalisée sur le système ( $Mn_5Ge_3C_{0,6}$  sur Ge(111) [141]), n'a pas permis de détecter la phase  $MnGe_4$ , nous ne l'avons pas non plus détectée par DRX malgré un long temps de comptage. Cela peut être expliqué par le faible volume de cette phase par rapport à la limite de détection de la DRX.

L'épaisseur de cette couche est  $< 3,5 \text{ nm}$ , elle pourrait donc ne pas être détectée par DRX, cependant la raison de son absence à la fois dans le diagramme de diffraction et dans le signal magnétique pourrait aussi être due au fait que cette couche est un mélange désordonné proche de la composition de la phase  $MnGe_4$ . Dans les deux cas, le signal magnétique mesuré dans notre échantillon, n'est donc probablement pas dû à cette couche. Il faut cependant remarquer que la formation de cette phase entre  $Mn_5Ge_3$  et Ge(111) pourrait permettre d'accommoder le désaccord de maille de 3,75% entre  $Mn_5Ge_3$  et Ge(111), comme il l'a été suggéré par d'autres auteurs [141]. La formation d'une phase intermédiaire fine  $Mn_xGe_y$  à l'interface  $Mn_5Ge_3/Ge$ , permettrait d'adapter le paramètre de maille et de relaxer les contraintes, et de favoriser ainsi la formation de  $Mn_5Ge_3$  sans dislocations, comme observé expérimentalement. Comme en volume, la formation de la phase  $MnGe_4$  pourrait bien être favorisée par la contrainte à cette interface.

Dans la région 3, une autre phase est détectée (voir figure 4.21 (c)). Nous présentons les profils de concentration de Mn, Ge et C mesurés dans une direction latérale (parallèle aux interfaces) dans un sous-volume contenant uniquement cette phase. Les moyennes des concentrations donnent : 88,08% de Mn, 9,58% de Ge et 2,16% de C. La phase connue qui se rapproche le plus de cette composition est  $Mn_{3,4}Ge$  qui est ferrimagnétique, mais avec une concentration en Mn de 77% relativement éloignée de la valeur mesurée ici (~ 88%). On remarquera tout de même que l'analyse réalisée dans cette région montre des écarts notables de concentration, ce qui suggère que cette phase n'est pas stœchiométrique ou est en cours de mise en ordre. Cette phase qui a une très faible épaisseur ( $< 2 \text{ nm}$ ), est peut être la phase  $Mn_{11}Ge_8$ , pour laquelle notre étude par DRX *in-situ* a montré la formation après celle de la phase  $Mn_5Ge_3$ .  $Mn_{3,4}Ge$  comme  $Mn_{11}Ge_8$  ne peuvent pas expliquer le signal magnétique de

notre échantillon. Il semble donc bien que la température de Curie mesurée à  $\sim 400$  K corresponde au composé ternaire  $Mn_{6,5}Ge_{2,2}C_{0,9}$ . Nous avons émis l'hypothèse que  $Mn_{11}Ge_8$  se formait à l'interface  $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ , mais la phase intermédiaire de surface  $MnGe_4$ , qui permettrait l'épitaxie de  $Mn_5Ge_3$  sur le substrat  $Ge(111)$ , fait que la phase  $Mn_{11}Ge_8$  peut se former à l'interface  $MnGe_4/Ge(111)$ . Il a été aussi montré que la phase  $MnGe_4$  est une phase métastable sous pression ambiante et qu'elle se décompose en  $Mn_5Ge_3$  et en  $Ge$  [174]. Il est donc possible que la formation de la phase  $Mn_{11}Ge_8$  donne lieu à une déstructuration de  $MnGe_4$ , qui serait consommée au fur et à mesure de la croissance de  $Mn_{11}Ge_8$ . La quantité de carbone incorporée dans la région 3 est de 2,16%. On remarquera que l'ajout d'une quantité de C stabilise la phase  $Mn_{11}Ge_8$  [141]. La concentration de carbone dans la région 3 présente des fluctuations, c'est pourquoi, pour montrer que ce signal ne constitue pas du bruit, nous présentons dans la figure 4.22 les spectres de masse correspondant aux régions 2 et 3 à faible concentration de C.

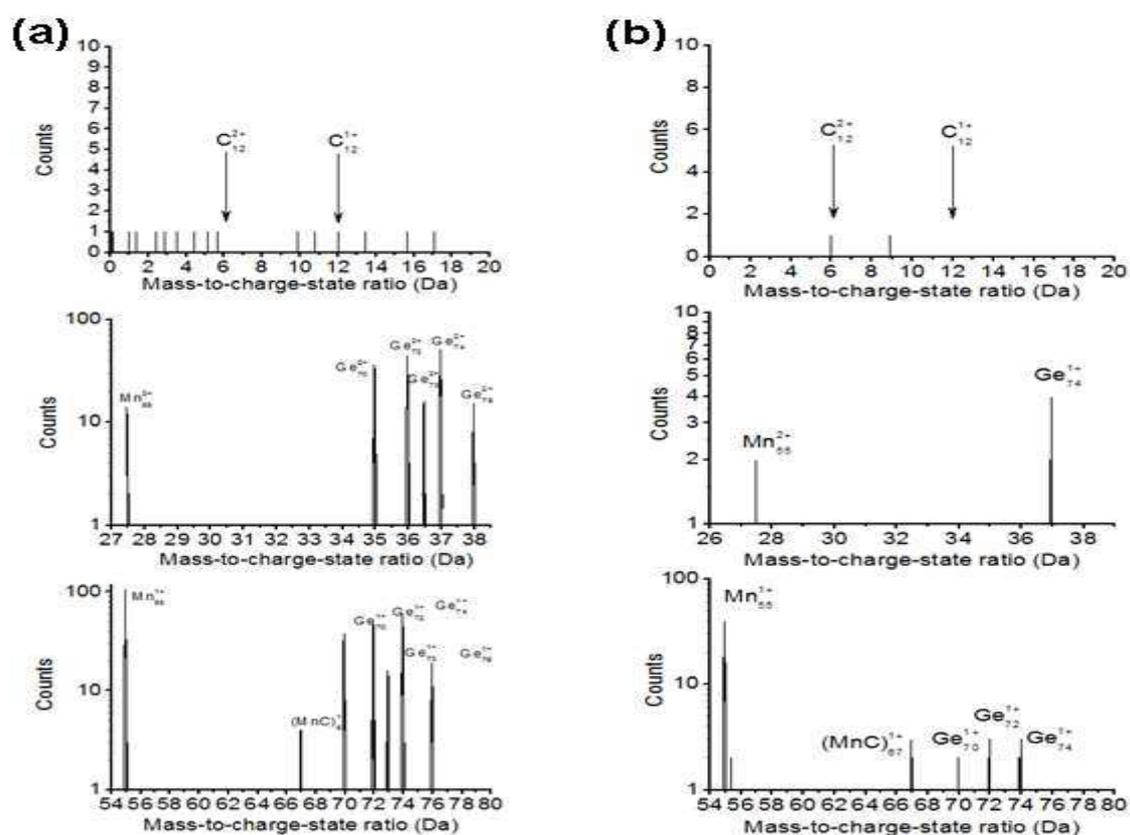


FIGURE 4.22 Spectres de masse obtenus dans les volumes correspondant à (a) la région 2 et à (b) la région 3.

Les spectres de masse présentent le nombre d'ions obtenus dans un volume donné (en coups), en fonction de leur masse-sur-état de charge correspondant (en dalton). Nous observons une répartition plus ou moins équilibrée entre les atomes de Mn et ceux de Ge dans les deux régions. Par contre, le C n'est pas détecté en tant qu'ion unique, mais seulement sous la forme de molécules  $(\text{MnC})^{1+}$ , ce qui indique soit que les atomes Mn et C se sont liés à la surface au moment de l'évaporation, soit qu'ils sont premiers voisins dans les phases. Les études sur la technique APT montrent que les molécules détectées dans le spectre de masse ne se forment pas après l'évaporation, mais qu'elles se forment sur l'échantillon avant ou lors de l'évaporation. Par contre, pendant l'évaporation les molécules peuvent se dissocier. Si la diffusion des atomes sur la surface de l'échantillon pendant l'analyse est négligeable (ce qui est le cas en général), deux ions forment une molécule s'ils étaient voisins dans le volume de l'échantillon. Les spectres de masse montrent donc que le C dans les couches des régions 2 et 3 sont probablement toujours en premier voisin d'un atome de Mn.

La quantité de C trouvé dans la première couche ( $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ ) est importante, ce qui suggère que si cette quantité est incorporée en sites interstitiels, la maille de  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  devrait être "gonflée", et des plans devraient montrer une distance interréticulaire plus grande, comme ce qui a été observé dans la littérature [175]. L'évolution du paramètre de maille peut être suivie en observant les changements des positions des pics de DRX, et ainsi les distances  $d_{hkl}$  de chaque famille de plans à partir de la loi de Bragg (équation (2.2)).

Dans la figure 4.23 (a), nous présentons les diagrammes DRX correspondant aux échantillons  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ . Nous remarquons que bien que le pic du Ge(111) (ainsi que des pics parasites provenant de la chambre d'analyse) soit trouvé à une position identique dans les deux échantillons, les pics  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  (002) et (004) ne sont pas aux mêmes positions dans  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ .

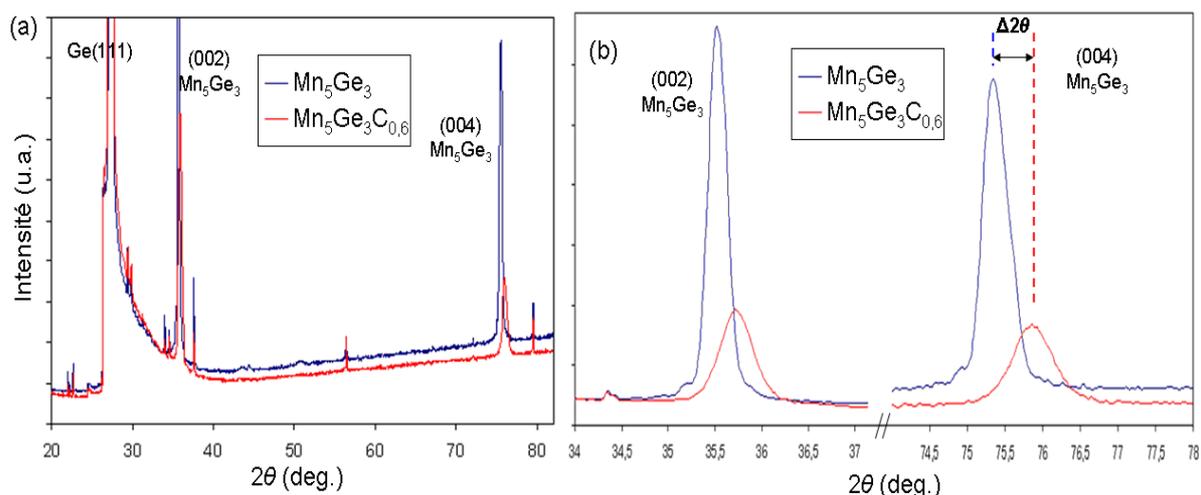


FIGURE 4.23 Comparaison entre deux diagrammes DRX correspondant aux échantillons  $Mn_5Ge_3$  et  $Mn_5Ge_3C_{0,6}$  sur Ge(111) avec (a)  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ , (b) entre  $34^\circ$  et  $37^\circ$  et entre  $74^\circ$  et  $78^\circ$ .

De plus, la comparaison entre les pics correspondants aux familles de plans (002) et (004) de  $Mn_5Ge_3$  (figure 4.23 (b)), montre que le décalage angulaire ( $\Delta 2\theta$ ) pour le pic (004) est le double de celui pour le pic (002), ce qui est en accord avec le fait que  $d_{hkl}^{(002)} = 2 \times d_{hkl}^{(004)}$ .

Un décalage vers les petits angles indique que les plans sont écartés, ce qui correspond à une incorporation d'atomes ayant une taille non négligeable en sites interstitiels, alors que le décalage vers les grands angles indique que les plans sont rapprochés, correspondant à une incorporation d'atomes de taille plus petite en sites substitutionnels. Dans notre cas nous observons un " $\Delta 2\theta$ " positif. Le calcul de l'écart entre les plans  $\Delta d_{hkl}$  dans les cas avec ou sans C nous donne à partir de l'équation (2.2) :

$$\Delta d_{hkl}^{(004)} = d_{hkl}^{(004)Mn_5Ge_3} - d_{hkl}^{(004)Mn_5Ge_3C_{0,6}} = 0,007 \text{ \AA} \quad (4.4)$$

$$\Delta d_{hkl}^{(002)} = d_{hkl}^{(002)Mn_5Ge_3} - d_{hkl}^{(002)Mn_5Ge_3C_{0,6}} = 0,016 \text{ \AA} \quad (4.5)$$

Ainsi, nous pouvons estimer la valeur de  $\Delta d_{hkl}^{(001)}$  à environ  $0,03 \text{ \AA}$ , cette valeur est tout de même loin de permettre de corriger le désaccord de paramètre de maille ( $\Delta a$ ) entre  $Mn_5Ge_3$  et le substrat de Ge(111) (désaccord de  $0,15 \text{ \AA}$ ), mais ce résultat confirme une incorporation de C en sites substitutionnels dans  $Mn_5Ge_3C_{0,6}$ , comme dans le cas du carbone incorporé dans les couches épitaxiées  $Si_{1-x}C_x$  [176]. En effet le C étant plus petit que le Ge et le Mn, placé sur certains sites substitutionnels, il pourrait engendrer un rapprochement de ces plans atomiques. Le fait que le carbone soit incorporé en sites substitutionnels et non pas en sites

interstitiels, pourrait expliquer la dégradation de la magnétisation spontanée au-delà d'une concentration de C correspondant à  $x = 0,4$ . Dans les figures 4.24 (a) et (b), nous présentons des volumes obtenus par APT de l'échantillon  $Mn_5Ge_3C_{0,6}$ . Uniquement les positions des molécules  $Mn_2C$  (100%),  $MnC_2$  (100%) et  $MnC$  (100%) détectées dans le spectre de masse sont présentées (points mauves), ainsi que les atomes de C (100%, points noirs). Ces molécules sont particulièrement détectées dans la région 1 (notamment les molécules  $MnC_2$ ), ce qui suggère que les atomes Mn et C possèdent des liaisons chimiques fortes dans le volume de la phase de la région 1, ce qui correspond plutôt à une incorporation substitutionnelle du C, sachant que nous n'avons pas pu détecter de clusters Mn-C dans l'échantillon.

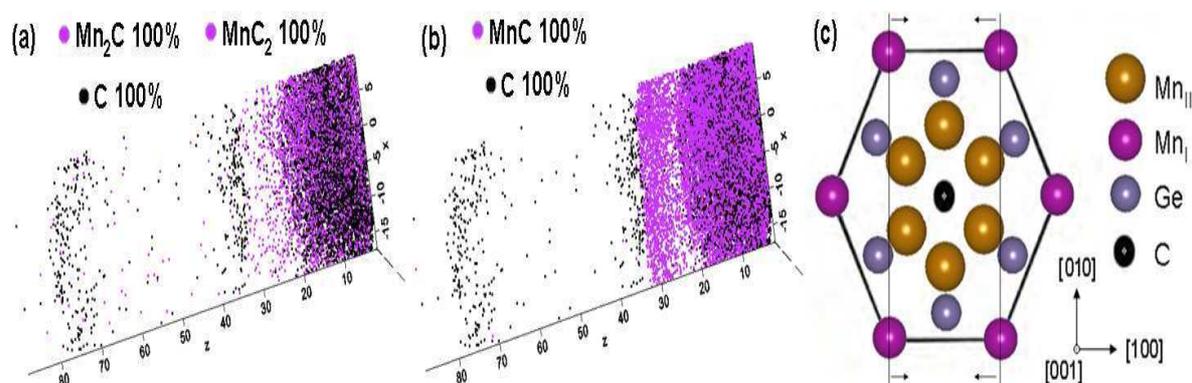


FIGURE 4.24 Volume de  $25 \times 25 \times 85 \text{ nm}^3$  obtenu par APT à partir de l'échantillon  $Mn_5Ge_3C_{0,6}$  sur Ge(111) distribution des atomes de C (100%) et (a) distributions de 100% de  $Mn_2C$  et 100% de  $MnC_2$  et (b) distribution de 100% de  $MnC$  et (c) représentation schématique de la maille hexagonale de  $Mn_5Ge_3$  avec un atome de C en site interstitiel.

L'incorporation de C dans les sites interstitiels de  $Mn_5Ge_3$  (figure 4.24 (c)) favoriserait un écartement des plans suivant la direction parallèle à (001), mais les résultats DRX montrent le contraire, suggérant alors une incorporation du C en sites substitutionnels. Il est cependant possible que le pourcentage de carbone en sites interstitiels diminue à partir de  $x = 0,4$ . Osten *et al.* [177], ont montré que la température de croissance peut faire varier le taux de carbone interstitiel entre 10% et 90% lors de la croissance de  $Si_{1-x}C_x$  sur Si(001).

Si un atome de C se substituait à un atome de Ge de la maille de  $Mn_5Ge_3$  en position (0;0,603;1/4) (paragraphe I.4.3), nous pourrions observer une diminution de la distance interréticulaire des plans (001) ( $d_{hkl}^{(001)}$ ), ce qui expliquerait les positions décalées des pics parallèles à la direction (001) (figure 4.23). De plus, l'insertion d'atomes de C sur ces

positions permettrait de remplacer des liaisons Mn-Ge, correspondant aux distances interatomiques les plus courtes (2,48 Å) dans la maille de Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, par des liaisons Mn-C. Ce remplacement des atomes de Ge par des atomes de C, est en accord avec des interactions attractives entre le Mn et le C, et répulsives entre le C et le Ge (voir figures 1.16 (a) et (b)), ainsi qu'avec nos observations expérimentales (co-ségrégation Mn-C, cluster Mn-C et molécules Mn-C dans le spectre de masse).

## 5) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'effet de l'ajout du carbone lors de la réaction Mn-Ge. L'ajout de C a un effet sur le film de Mn, après dépôt, ce film est polycristallin jusqu'à une concentration  $x = 0,4$ , alors qu'il est amorphe pour  $x = 0,6$ , pour les deux types de substrats utilisés ; Ge amorphe et Ge(111). La méthode d'élaboration des échantillons nous a permis de former la phase Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> après dépôt, bien que nous nous attendions à élaborer un simple film mince de Mn dopé C. Nous avons montré que la réaction à l'état solide entre un film mince de Mn(C) et le Ge, conduit à une formation séquentielle des phases, comme dans le cas de la réaction sans C, et ce quelle que soit la concentration de C. Cette séquence de formation contient toujours les phases : Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>. La formation de clusters Mn-C ou de la phase Mn<sub>3</sub>GeC, n'est observée qu'à haute température et à forte concentration de C. Ceci est confirmé dans le cas où le substrat est Ge(111). Pour les deux types de substrats utilisés, la présence du carbone modifie la cinétique de formation de phases, sans modifier leur séquence d'apparition, bien que des phases supplémentaires soient détectées à haute température. Sur un substrat de a-Ge, la présence de C a tendance à ralentir la cinétique de croissance de Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, alors que sur un substrat de Ge(111) le C a tendance à l'accélérer. La phase Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>(C) semble toujours croître en épitaxie sur le substrat de Ge(111). La température de Curie a été augmentée par l'ajout du C dans la phase Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>(C). Cette température atteint son maximum pour  $x = 0,6$ , mais l'aimantation spontanée diminue au dessus de  $x = 0,4$ . Nous avons alors étudié la redistribution du C dans Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>C<sub>0,6</sub>, et avons montré l'existence de deux phases d'interface entre un composé ternaire Mn<sub>6,5</sub>Ge<sub>2,2</sub>C<sub>0,9</sub> et le Ge. Ces phases pourraient être, une phase d'interface MnGe<sub>4</sub> qui permettrait d'adapter les paramètres de mailles entre Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> et le Ge(111), et la phase Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> qui serait dans ses premiers stades de croissance. Le taux et la distribution du C dans la phase Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>(C), ainsi que les résultats DRX et la détection de molécules Mn-C dans le spectre de masse des analyses APT, suggèrent une incorporation de C dans les sites substitutionnels de Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> pour des

concentrations de C élevées dans le film de Mn. Aucun cluster n'a pu être détecté par APT, ce qui est plutôt en accord avec un composé ternaire ou avec une limite de solubilité supérieure à  $x = 0,6$ . Le signal magnétique mesuré sur cet échantillon a été attribué au composé ternaire  $Mn_{6,5}Ge_{2,2}C_{0,9}$ .

## Conclusion générale

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons présenté les résultats de notre étude concernant la diffusion réactive à l'état solide entre un film mince de Mn et un substrat de Ge. Dans ce travail, nous avons pour objectif de maîtriser la synthèse de phases ferromagnétiques sur un semiconducteur de base de la microélectronique, pour de potentielles applications en spintronique. Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés au système binaire Mn-Ge, et nous avons ensuite étendu cette étude en incorporant du C dans ce système. La combinaison de différents moyens de caractérisations chimiques, structurales et magnétiques nous a permis, d'avoir un meilleur suivi de la formation des germaniures obtenus par réaction à l'état solide entre un film nanométrique de Mn et un substrat de Ge. Le composé  $Mn_5Ge_3$ , métallique, ferromagnétique à température ambiante, stable sous forme de films minces épitaxiés, présente un intérêt potentiel en tant qu'injecteur de porteurs de charges polarisés en spin dans les semiconducteurs du groupe IV.

Nous avons, dans un premier temps, mis au point le dépôt, par MBE et « évaporateur », d'une couche nanométrique de Mn homogène sur différents substrats de Ge, et nous avons montré que la réaction de cette couche mince avec le Ge, donnait lieu à une formation séquentielle de germaniures. La combinaison des techniques AFM, RHEED, TEM, APT, DRX *in-situ* et SQUID, nous a permis d'avoir une meilleure compréhension de la réaction Mn-Ge. Par DRX, nous avons montré que la séquence de formation de phases comporte seulement deux germaniures,  $Mn_5Ge_3$  et  $Mn_{11}Ge_8$ , le premier étant ferromagnétique, le deuxième étant antiferromagnétique. Des phases dont nous avons pu confirmer l'existence par SQUID. Cette dernière technique nous a aussi permis de détecter un composé ferromagnétique formé suite à la diffusion du Mn dans le Ge. La diffusion du Mn, ainsi que sa redistribution sous forme de clusters et sa ségrégation à la proximité des interfaces et des joints de grains dans la matrice du Ge, ont été révélées par sonde atomique tomographique. L'étude par DRX *in-situ* a montré que la nature du substrat de Ge, amorphe ou cristalline, n'a pas d'effet sur l'ordre d'apparition des phases dans la séquence de formation, la phase  $Mn_5Ge_3$  semblant toutefois être stabilisée pour des températures de recuit plus élevées sur un substrat de Ge(111). De plus, nous avons montré que la température de Curie de cette phase atteint la température ambiante, ce qui est intéressant pour d'éventuelles applications en spintronique, et que la formation de  $Mn_5Ge_3$  abaisse la température de cristallisation du Ge jusqu'à 230°C dans le cas d'une réaction sur un substrat amorphe. Par la suite, nous avons également étudié par

SIMS la diffusion d'une  $\frac{1}{2}$  monocouche de Mn dans le Ge monocristallin par recuits entre 450°C et 600°C. Nous avons conclu que le mécanisme de diffusion du Mn dans le Ge est un mécanisme lacunaire (comme dans le cas des dopants de type *P* dans le Ge). Les atomes de Mn forment des paires Mn-L et occupent des sites substitutionnels, avec une charge négative et une limite de solubilité de 0,7-0,9%. Une désorption du Mn de la surface du Ge a été observée pour des recuits à des températures supérieures à 600°C. La précipitation d'un composé Mn-Ge au-delà de la limite de solubilité, expliquerait l'aspect ferromagnétique de  $Mn_xGe_{1-x}$  pour des concentrations de Mn supérieures à 1% dans la matrice du Ge.

L'étude menée sur l'effet du carbone sur la réaction Mn-Ge a pu confirmer que l'ajout de carbone augmente la température de Curie de la phase  $Mn_5Ge_3$ , quel que soit son état, polycristallin ou monocristallin. Nous avons montré que le C a un effet sur le Mn déposé, la couche de Mn est polycristalline pour une concentration de C allant jusqu'à  $x = 0,4$ , et elle est amorphe pour  $x = 0,6$ , pour les deux types de substrats utilisés, Ge amorphe et Ge(111). La formation des phases par réaction à l'état solide entre une couche de Mn(C) et le Ge, reste séquentielle, quelle que soit la concentration de C ; formation de  $Mn_5Ge_3$  suivie de  $Mn_{11}Ge_8$ . Des pics DRX des phases Mn-C et/ou de la phase  $Mn_3GeC$ , ont été détectés à haute température et pour des concentrations relativement élevées de C. Sur un substrat Ge(111), la présence de C a tendance à accélérer la cinétique de croissance de  $Mn_5Ge_3$ , alors que sur un substrat a-Ge, le C a tendance à la ralentir. Par la suite, deux phases de surface entre un composé ternaire  $Mn_{6,5}Ge_{2,2}C_{0,9}$  et Ge ont été mises en évidence par sonde atomique tomographique. En outre, les mesures de DRX et de sonde atomique ont suggéré qu'à une composition  $x = 0,6$ , le C est incorporé dans les sites substitutionnels de la phase  $Mn_5Ge_3(C)$ . De plus, les mesures par APT n'ont détecté aucun cluster, ce qui peut être en accord avec un composé ternaire stable ou une limite de solubilité supérieure à la concentration  $x = 0,6$ .

Le caractère métallique et le comportement "Shottky" du contact  $Mn_5Ge_3/Ge$ , fait de ce contact un candidat attractif pour l'injection de spin dans les semiconducteurs du groupe IV. Cependant, la fabrication de circuits intégrés requiert plus de 400 étapes technologiques, dans la technologie CMOS actuelle, il est donc nécessaire, pour le moins, d'approfondir cette étude pour pouvoir envisager, *in fine*, la réalisation d'un dispositif d'injection de spin. Un tel dispositif nécessitera une compréhension approfondie de tous les phénomènes mis en jeu, notamment les interactions entre le métal et le germanium et de la redistribution du carbone dans les germaniures et le germanium. Il est aussi nécessaire de trouver un compromis entre la température et le temps de recuit pour former  $Mn_5Ge_3$ , afin d'avoir un budget thermique

raisonnable. Pour cela on peut envisager une étude isotherme de la réaction Mn-Ge sans et avec C. En outre, un couplage avec des mesures de résistivité *in-situ* permettra de confirmer la séquence de formation de phases, et d'étudier le comportement de la résistance de contact germaniure/germanium. Une étude des phases de surface par Auger *in-situ* devrait permettre une meilleure compréhension des premiers stades de la réaction entre Mn et Ge, tout comme l'étude de la diffusion de Mn, Ge et C dans les germaniures de Mn.

Pour évaluer l'efficacité d'injection de spin dans le Ge, des mesures de magnétorésistance sont envisageables<sup>i</sup>.

---

<sup>i</sup> En collaboration avec Selma Amara, Spintec CEA, Grenoble, France.

**Bibliographie**

---

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Phys. Rev. Lett. **61(21)**, (1988), p. 2472.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B. **39(7)**, (1989), p. 4828.
- [3] W. Pauli. *Über den Zusammenhang des Abschlusses von Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*. Zeitschrift für Physik. **31**, (1925), p. 765.
- [4] G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit. *Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons*. Die Naturwissenschaften. **13**, (1925), p. 953.
- [5] W. Gerlach und O. Stern. *Das magnetische Moment des Silberatoms*. Zeitschrift für Physik. **9**, (1922), p. 353.
- [6] P. Zeeman. *THE EFFECT OF MAGNETISATION ON THE NATURE OF LIGHT EMITTED BY A SUBSTANCE*. Nature. **55**, (1897), p. 347.
- [7] N. F. Mott. *The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals*. Proc. R. Soc. Lond. A. **156**, (1936), p. 368.
- [8] M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy. *Les nanosciences : Tome 1, Nanotechnologies et nanophysique*. Édition Belin, (2006), p. 470.
- [9] P. Connolly. *Seagate Is The First Manufacturer To Break The Capacity Ceiling With A New 4TB GoFlex Desk Drive*. Press Release of seagate.com 9/7/2011. (2011), p. 1.
- [10] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger. *Spintronics : A spin-based electronics vision for the future*. Science. **294(5546)**, (2001), p. 1488.
- [11] Sankar Das Sarma. *Spintronics*. American Scientist. **89**, (2001), p. 516.
- [12] Supriyo Datta and Biswajit Das. *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Applied Physics Letters. **56(7)**, (1990), p. 665.
- [13] Hyun Cheol Koo, Jae Hyun Kwon, Jonghwa Eom, Joonyeon Chang, Suk Hee Han and Mark Johnson. *Control of spin precession in a spin-injected field effect transistor*. Science. **325(5947)**, (2009), p. 1515.
- [14] P. Agnihotri and S. Bandyopadhyay. *Analysis of the two-dimensional datta-das spin field effect transistor*. Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures. **42(5)**, (2010), p. 1736.
- [15] G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics. **38**, (1965).
- [16] I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma. *Spintronics: Fundamentals and applications*. Reviews of Modern Physics. **76**, (2004), p. 323.
- [17] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees. *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*. Phys. Rev. B. **62(8)**, (2000), p. R4790.

- 
- [18] E. I. Rashba. *Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*. Phys. Rev. B. **62(24)**, (2000), p. R16267.
- [19] A. Fert and H. Jaffres. *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*. Phys. Rev. B. **64(18)**, (2001), p. 184420.
- [20] A. Fert, H. Jaffres, R. Mattana and J.-M. George. *Semiconductors between spinpolarized sources and drains*. Electron. Devices. **54(5)**, (2007), p. 921.
- [21] V. F. Motsnyi, J. De Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, E. Goovaerts and V. I. Safarov. *Electrical spin injection in a ferromagnet/tunnel barrier/semiconductor heterostructure*. Applied Physics Letters. **81(2)**, (2002), p. 265.
- [22] X. Jiang, R. Wang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. R. Bank, J. S. Harris and S. S. P. Parkin. *Highly spin-polarized room-temperature tunnel injector for semiconductor spintronics using MgO(100)*. Phys. Rev. Lett. **94(5)**, (2005), p. 056601.
- [23] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr and K. H. Ploog. *Room-temperature spin injection from Fe into GaAs*. Phys. Rev. Lett. **87(1)**, (2001), p. 016601.
- [24] A. T. Hanbicki, O. M. J. van't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar and A. Petrou. *Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs schottky barrier*. Applied Physics Letters. **82(23)**, (2003), p. 4092.
- [25] C. Adelmann, X. Lou, J. Strand, C. J. Palmstrøm and P. A. Crowell. *Spin injection and relaxation in ferromagnet-semiconductor heterostructures*. Phys. Rev. B. **71(12)**, (2005), p. 121301.
- [26] S. A. Crooker, M. Furis, X. Lou, C. Adelmann, D. L. Smith, C. J. Palmstrøm and P. A. Crowell. *Imaging Spin Transport in Lateral Ferromagnet/Semiconductor Structures*. Science. **309(5744)**, (2005), p. 2191.
- [27] J. Stephens, J. Berezovsky, J. P. McGuire, L. J. Sham, A. C. Gossard and D. D. Awschalom. *Spin accumulation in forward-biased MnAs/GaAs schottky diodes*. Phys. Rev. Lett. **93(9)**, (2004), p. 097602.
- [28] Ian Appelbaum, Biqin Huang and Douwe J. Monsma. *Electronic measurement and control of spin transport in Silicon*. Nature. **447(7142)**, (2007), p. 295.
- [29] Biqin Huang, Douwe J. Monsma and Ian Appelbaum. *Experimental realization of a Silicon spin field-effect transistor*. Applied Physics Letters. **91(7)**, (2007), p. 072501.
- [30] Jing Li and Ian Appelbaum. *Lateral spin transport through bulk Silicon*. Applied Physics Letters. **100(16)**, (2012), p. 162408.
- [31] T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Hayashi and K. Nihara. *Magnetotransport properties of new III-V-based magnetic(GaMnAs)/nonmagnetic(AlAs) semiconductor superlattices*. Physica E : Lowdimensional Systems and Nanostructures. **2(1-4)**, (1998), p. 404.
- [32] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata and K. Ando. *Room-temperature ferromagnetism in a II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$* . Phys. Rev. Lett. **90(20)**, (2003), p. 207202.
- [33] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Campion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher and C. T. Foxon. *High-curie-temperature  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  obtained by resistance-monitored annealing*. Applied Physics Letters. **81(26)**, (2002), p. 4991.

- [34] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos and B. T. Jonker. *A group-IV ferromagnetic semiconductor :  $Mn_xGe_{1-x}$* . Science. **295(5555)**, (2002), p. 651.
- [35] P. R. Bandaru, J. Park, J. S. Lee, Y. J. Tang, L.-H. Chen, S. Jin, S. A. Song and J. R. O'Brien. *Enhanced room temperature ferromagnetism in Co- and Mn-ion-implanted Silicon*. Applied Physics Letters. **89(11)**, (2006), p. 112502.
- [36] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos and B. T. Jonker. *Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix*. Applied Physics Letters. **78(18)**, (2001), p. 2739.
- [37] Sunglae Cho, Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, Yunki Kim, John B. Ketterson, Bong-Jun Kim, Y. C. Kim and Jung-Hyun Jung. *Ferromagnetism in Mn-doped Ge*. Phys. Rev. B. **66(3)**, (2002), p. 033303.
- [38] G. A. Prinz, G. T. Rado and J. J. Krebs. *Magnetic properties of single-crystal 110 Iron films grown on GaAs by molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics. **53(3)**, (1982), p. 2087.
- [39] A. Filipe, A. Schuhl and P. Galtier. *Structure and magnetism of the Fe/GaAs interface*. Applied Physics Letters. **70(1)**, (1997), p. 129.
- [40] B. T. Jonker, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li and P. E. Thompson. *Electrical spin-injection into Silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact*. Nat. Phys. **3(8)**, (2007), p. 542.
- [41] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou and A. Petrou. *Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure*. Phys. Rev. B. **62(12)**, (2000), p. 8180.
- [42] C. Shen, T. Trypiniotis, K. Y. Lee, S. N. Holmes, R. Mansell, M. Husain, V. Shah, X. V. Li, H. Kurebayashi, I. Farrer, C. H. de Groot, D. R. Leadley, G. Bell, E. H. C. Parker, T. Whall, D. A. Ritchie, C. Shen and C. H. W. Barnes. *Spin transport in Germanium at room temperature*. App. Phys. Lett. **97**, (2010), p. 162104.
- [43] Y. Adda et J. Philibert. *La diffusion dans les solides*. Presses Universitaires de France. Paris. (1966).
- [44] Peter Pichler. *Intrinsic Point Defects, Impurities, And Their Diffusion In Silicon*. Springer-Verlag Edition 1. Wien New York. (2004).
- [45] J. Philibert. *Diffusion et transport dans les solides*. Editions de Physique. Paris. (1985).
- [46] Adolf Fick. *Ueber Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie. **94**, (1855), p. 59.
- [47] L. S. Darken and R. W. Gurry. *Physical Chemistry of Metals*. McGraw-Hill, New York. (1953).
- [48] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Ed. Clarendon Press, Oxford. (1975).
- [49] Helmut Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2007).
- [50] C. E. Allen, D. L. Beke, H. Bracht, C. M. Bruff, M. B. Dutt, G. Erdélyi, P. Gas, F. M. d'Heurle, G. E. Murch, E. G. Seebauer, B. L. Sharma and N. A. Stolwijk. *Diffusion in Semiconductors*. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer-Verlag Ed. **33A**, (1998).
- [51] C. Herzig and S. V. Divinski. *Grain boundary diffusion in Metals: Recent Developments*. Materials Transactions. **44(1)**, (2003), p. 14.