



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de L'Université de Rouen Normandie

Apport de la sonde atomique tomographique dans l'étude structurale et magnétique du semi-conducteur 6H-SiC implanté avec du fer : vers un semi-conducteur magnétique dilué à température ambiante

Présentée et soutenue par
Mamadou Lamine DIALLO

Thèse soutenue publiquement le (16/06/2017)
devant le jury composé de

Mme. Isabelle BERBEZIER	Directeur de recherche, IM2NP, Faculté sciences et techniques campus de saint Jérôme, Marseille	Rapporteur
M. Vincent BALTZ	Chargé de recherche, CNRS, SPINTEC	Rapporteur
Mme. Marie France BEAUFORT	Directeur de recherche, Institut PPRIME, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA	Présidente
M. Alain DECLEMY	Chargé de recherche, Institut PPRIME, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA	Co-directeur
M. Luc LECHEVALLIER	Maître de conférences, GPM, Université de Rouen Normandie	Co-directeur
M. Abdeslem FNIDIKI	Professeur des universités, GPM, Université de Rouen Normandie	Directeur

Thèse dirigée par Pr. Abdeslem FNIDIKI
Groupe de Physique des Matériaux
UMR CNRS 6634 – Université et INSA de Rouen – Normandie Université
en codirection avec M. Alain DECLEMY
Chargé de recherche, Institut PPRIME, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA



A la mémoire de mes parents
et de mon frère Mamadou Moctarou Diallo

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Rouen et particulièrement au sein de l'équipe de recherche sur les matériaux magnétiques et leurs applications (ERMMA), dans le cadre d'une convention de co-direction de thèse avec l'Université de Poitiers.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Philippe Pareige, directeur du GPM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans d'excellentes conditions de travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui ont accepté de rapporter ce travail, Isabelle Berbezier, Directeur de recherche CNRS (IM2NP-Marseille), ainsi que Vincent Baltz, Chargé de Recherche CNRS (SPINTEC- CEA-CNRS-Grenoble). Je suis reconnaissant *pour le temps qu'ils y ont consacré et pour la pertinence de leurs remarques.*

Je voudrais également remercier Marie-France Beaufort Directeur de Recherche CNRS (Institut PPRIME-Poitiers) *d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

Je remercie très sincèrement mon directeur de thèse le Professeur Abdeslem Fnidiki, *pour tout le temps qu'il m'a accordé durant ces années mais également pour son dynamisme et sa bienveillance. Merci Abdeslem pour tes conseils, ton soutien, ta patience et tes encouragements à toujours vouloir faire progresser mon travail. Merci aussi d'avoir toujours cherché à valoriser les différentes remarques et suggestions de tous les collègues. Matin et soir, infatigable et toujours prêt à échanger et de bonne humeur, j'ai vraiment eu de la chance d'avoir un encadrant comme toi. J'ai vraiment apprécié tes nombreuses qualités aussi bien scientifiques qu'humaines. Mille merci encore !*

Je suis également reconnaissant à M. Luc Lechevallier, d'avoir co-dirigé cette thèse. Je te remercie pour tes aides nombreuses dans l'analyse des données de sonde atomique. Je te remercie pour tes remarques toujours constructives dans la rédaction de ce manuscrit. Je suis reconnaissant pour ta disponibilité et tes suggestions pertinentes. J'ai aimé ta façon de

travailler, de chercher à planifier et à faire chaque chose par étape. Merci pour les nombreuses réunions et discussions intéressantes. Merci encore Luc !

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à M. Alain Declémy Chargé de Recherche CNRS (Institut PPRIME-Poitiers). Tu as co-dirigé et suivi ce travail avec un grand intérêt. *Je te remercie pour tes conseils scientifiques toujours riches d'enseignements, ta grande disponibilité à échanger que ce soit par mail ou par téléphone et ton suivi infailible. Merci aussi pour l'accueil chaleureux pour tous les déplacements que j'ai eu à faire à Poitiers et pour tous tes précieux conseils scientifiques et discussions toujours très enrichissants. Merci Alain, pour ta passion ta rigueur et ton regard critique dans l'analyse de tous les résultats, j'ai énormément appris et adoré travailler avec toi.*

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à M. Michel Viret (SPEC-CEA-Saclay) pour sa disponibilité concernant les caractérisations magnétiques (SQUID).

Je remercie très sincèrement tous les membres *de l'équipe (ERMMA), Jean-Marie, Jean, Fabienne, Rodrigue, Virginie, Samuel...*

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du GPM en particulier à Ivan B et Fabien C qui m'ont beaucoup appris et aidé sur le FIB , à mes collègues doctorants de la promo, je pense notamment à Florian M, Georges B (précipités-collées) et Firas A. Bon courage pour la rédaction Florian A, Saida B et Niemat M, Bon courage Ghenwa Z, Lindor D, les deux Ahmed...et à tous les collègues doctorants.

Je ne saurais vous remercier tous les membres de ma famille, plus particulièrement *mes sœurs jumelles Awa et Adama et mon frère Lamarana.*

« Au mirage et à la Lumière »

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 Le semi-conducteur 6H-SiC implanté fer	12
I. Etat de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques IV à base de SiC	12
II. Cristallographie, propriétés physiques et élaboration des échantillons de SiC	20
II.1. Cristallographie	20
II.2. Propriétés physiques.....	21
II.3. Elaboration : Implantation ionique et recuit thermique.....	23
III. Propriétés des alliages Fe-Si	30
IV. Conclusion et objectifs de l'étude	36
CHAPITRE 2 Techniques de caractérisation des échantillons.....	38
I. Sonde atomique tomographique	38
I.1. Evaporation par effet de champ	38
I.2. Spectrométrie de masse à temps de vol.....	39
I.3. Reconstruction tridimensionnelle.....	40
I.4. Effet des grossissements locaux	41
II. Spectrométrie Mössbauer	42
II.1. Effet Mössbauer	42
II.2. Spectrométrie Mössbauer : Interactions hyperfines nucléaires	45
II.3. Spectrométrie Mössbauer en géométrie de réflexion	51
CHAPITRE 3 Caractérisation structurale et chimique du 6H-SiC implanté Fe	57
I. Mesures de sonde atomique tomographique	57
I.1. Spectre de masse	57
I.2. Reconstruction en 3 dimensions.....	59
I.3. Identification des nanoparticules : séparation matrice/nanoparticules.....	61
II. Echantillons 6H-SiC implantés 6% Fe à 550°C.....	61
II.1. Etude de l'échantillon de référence : Recuit à 1300°C	61
II.2. Etude de l'échantillon recuit à 900°C	69
II.3. Etude de l'échantillon non recuit	73
II.4. Diamètre moyen, densité et fraction volumique des nanoparticules.....	77
III. Echantillons 6H-SiC implantés 4% Fe à 380°C.....	82
CHAPITRE 4 Caractérisations magnétiques des échantillons 6H-SiC implantés Fe... 90	90
I. Mesures de spectrométrie Mössbauer	90
II. Ajustement des spectres Mössbauer des échantillons implantés 4% Fe à 380°C	90
II.1. Avec des distributions	90
II.2. Environnement immédiat des atomes de Fe.....	92
III. Ajustement des spectres Mössbauer des échantillons implantés 6% Fe à 550°C	96
III.1. Avec des distributions	96
III.2. Environnement immédiat des atomes de Fe.....	100

TABLE DES MATIERES

IV. Discussion	104
V. Magnéto­métrie SQUID	106
V.1. Mesures	106
V.2. Echantillons 6H-SiC implantés 6% Fe à 550°C.....	107
V.2.1. Cycles d'aimantation.....	107
V.2.2 Courbes Zero Field Cooled (ZFC) - Field Cooled (FC).....	111
V.2.3 Température de Curie des échantillons	114
V.3. Echantillon implanté 4% de Fe à 380°C et recuit à 1000°C/85 min.....	116
VI. Corrélation des résultats SAT et magnéto­métrie: Comparaison aux calculs ab-initio	
118	
CONCLUSION.....	128
ANNEXE A : SQUID et EDS	132
A.1 Magnéto­métrie SQUID	132
A.2 EDS (Energy Dispersion Spectrometry)	133
ANNEXE B : APT et RBS	139
B.1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	139
B.2 Sonde atomique tomographique	143
BIBLIOGRAPHIE	152

INTRODUCTION

L'apparition du transistor en 1948 a provoqué un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microélectronique qui a connu depuis lors un essor considérable et n'a cessé de poursuivre des objectifs de miniaturisation permanente de la taille des composants, augmentation de la densité de stockage et réduction des coûts des composants. Ceci a permis la réalisation de microprocesseurs puissants, à très haute densité d'intégration permettant le développement des ordinateurs, des téléphones portables, des tablettes, des clés USB...

Aujourd'hui, deux types de dispositifs distincts sont utilisés pour le traitement et le stockage de l'information : d'un côté les matériaux à base de semi-conducteurs dans lesquels l'information est véhiculée par les porteurs de charge (électrons et trous), de l'autre les métaux ferromagnétiques dans lesquels l'information est stockée dans l'aimantation du matériau donc directement dépendant du spin de l'électron. L'amélioration considérable des performances de ces dispositifs électroniques passe de plus en plus par une miniaturisation jusqu'à des dimensions nanométriques. A ces dimensions, où certains phénomènes quantiques apparaissent, des verrous technologiques et fondamentaux ralentissent la réalisation pratique de nouveaux matériaux. C'est dans ce sens que la spintronique ou électronique de spin suscite un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique. La spintronique propose d'utiliser conjointement la charge et le spin de l'électron pour coder l'information. Cela ouvre de nouvelles perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information.

Les deux applications les plus répandues de la spintronique reposent sur les phénomènes de magnétorésistance géante (GMR) et de magnétorésistance tunnel (TMR). La découverte de la GMR a valu notamment à A. Fert et P. Grünberg le prix Nobel de physique en 2007. L'impact de la spintronique est déjà considérable dans notre vie quotidienne. Actuellement toutes les têtes de lecture des disques durs utilisent des capteurs magnétorésistifs à base de la TMR. La TMR est également exploitée dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM). Aujourd'hui la recherche s'oriente vers l'élaboration de structures et composants hybrides associant des matériaux semi-conducteurs et métaux ferromagnétiques, ce qui permettrait d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités électroniques, magnétiques et, éventuellement, optiques.

Une des propositions d'intégration de la spintronique aux technologies des semi-conducteurs repose sur le concept du transistor à spin (Spin-FET) décrit par Datta [Dat-90] (figure I-1).

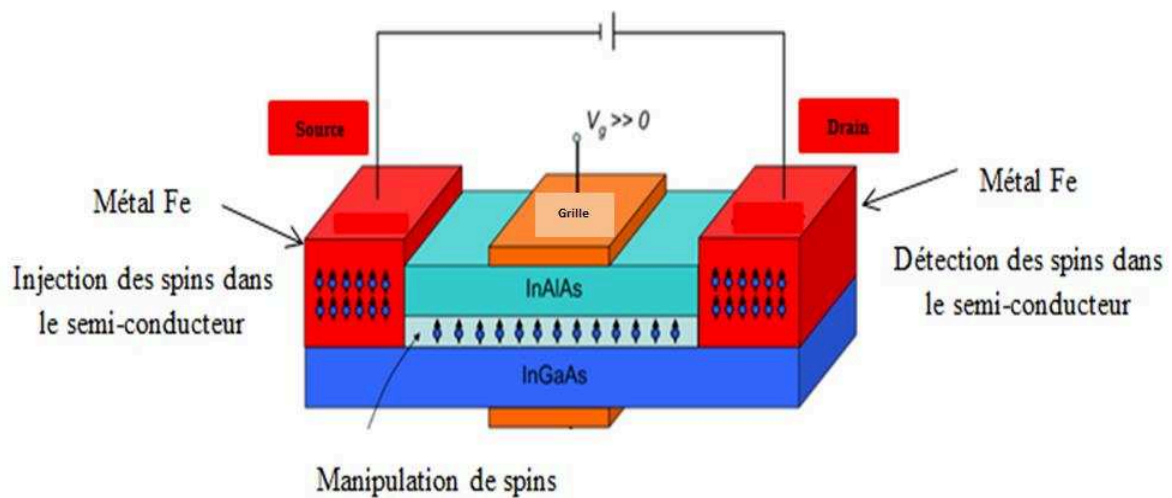


FIGURE I- 1 : Représentation schématique d'un transistor à Spin-FET [Dat-90]

Le Spin-FET est constitué de deux électrodes de métal ferromagnétiques (Source et Drain) et d'un canal de conduction formé d'une hétérostructure semi-conductrice. Ce canal forme un gaz d'électrons bidimensionnel. Ainsi, la source injecte un courant électrique polarisé en spin. Suivant l'application ou non d'une tension de grille, il est possible de provoquer ou non la rotation du spin des électrons injectés suivant l'effet de précession de Rashba [Ras-60]. Suivant la tension appliquée à la grille, le drain détecte un courant de même polarisation ou de polarisation différente de celle des électrons injectés par la source. Expérimentalement, ce dispositif est difficilement réalisable à cause du désaccord de conductivité à l'interface métal/semi-conducteur. Pour résoudre un tel problème, une solution serait d'avoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par des porteurs à température ambiante. Il n'y aurait alors plus de différence de conductivité entre la source (ou le drain) et le canal, l'injection de spins polarisés se ferait donc correctement.

Le challenge majeur est donc d'arriver à élaborer des semi-conducteurs (SC) aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique mais qui présentent en plus des propriétés magnétiques fortement couplées aux propriétés électroniques. Cela étendrait les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. Une des voies prometteuses dans la réalisation de tels matériaux est l'élaboration de **Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués** ou l'acronyme en anglais **DMS** (pour **Diluted Magnetic Semiconductors**). Réaliser un DMS, consiste à concevoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par les porteurs de charge (électrons, trous). La réalisation d'un tel

matériau possédant des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques est reconnue par le journal Science en 2005 comme l'un des 125 problèmes à résoudre dans les 25 prochaines années. Néanmoins, pour une utilisation pratique, le DMS doit conserver ses propriétés ferromagnétiques caractérisées par une température de Curie supérieure à la température ambiante.

Les semi-conducteurs magnétiques sont classés en deux familles suivant la concentration et la répartition des atomes magnétiques dans le semi-conducteur hôte [Ohn-98]. La figure I-2 présente les différents semi-conducteurs magnétiques.

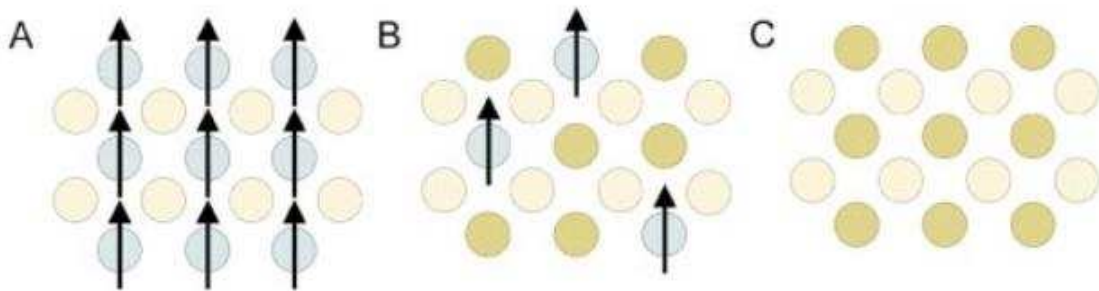


FIGURE I- 2 : Trois types de semi-conducteurs : a) les semi-conducteurs magnétiques, b) les DMS (ou semi-conducteurs semi-magnétiques), c) les semi-conducteurs non magnétiques [Ohn-98]

A - Les semi-conducteurs magnétiques : dans ces matériaux, ordre ferromagnétique et propriétés semi-conductrices coexistent. Les éléments magnétiques sont introduits en grande quantité et forment avec le semi-conducteur hôte un réseau ordonné. Dans cette classe de semi-conducteurs magnétiques les chalcogénures d'euprémium EuX ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) ou les semi-conducteurs de type spinelle comme le CdCr_2Se_4 , présentent un comportement ferromagnétique à basse température. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente de celles des semi-conducteurs usuels de la microélectronique et ils sont donc difficilement intégrables.

B - Les Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), encore appelé semi-conducteurs semi-magnétiques : les DMS doivent leur nom au fait qu'au cours de leur élaboration un faible pourcentage (généralement 2 à 6%) d'ions magnétiques tels que Fe, Mn ou Co sont incorporés dans le semi-conducteur hôte pour lui conférer des propriétés ferromagnétiques. Les matériaux DMS présentent de grands avantages pour des applications de la spintronique. En effet, il est aisé avec ces matériaux de passer d'un caractère semi-conducteur à isolant en contrôlant le dopage p ou n. Aussi la capacité de contrôler la fraction d'ions magnétiques

permet de passer d'un comportement ferromagnétique (FM) à paramagnétique ou antiferromagnétique (AFM).

La découverte d'un ordre ferromagnétique spontané dans le semi-conducteur III-V In(Mn)As par le groupe d'Ohno [Mun-89], puis la preuve expérimentale que le ferromagnétisme observé est induit par les porteurs de charge [Ohn-92] ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés au Mn. Depuis, le composé GaAsMn a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques et en 1996 il est établi que ce composé est un DMS avec une température de Curie pouvant aller jusqu'à 170 K [Ohn-96][Esc-97]. Les composés PbSnTeMn [Sto-86] et CdTeMn [Hau-97] ont été également étudiés dans le but de réaliser des DMS.

Malgré des avancées majeures, aucun de ces composés n'est adapté pour fonctionner à température ambiante, d'où la nécessité d'étudier de nouveaux DMS. L'espoir de voir émerger ces semi-conducteurs s'est amplifié au début des années 2000 lorsque Dietl [Die-00] et ses collaborateurs, dans une étude théorique basée sur le modèle de Zener prédisent une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante pour les semi-conducteurs à grand gap tels que le GaN et le ZnO (Figure I-3). Dans l'approche de Dietl les températures de Curie T_c calculées sont directement proportionnelles à :

$$T_c \propto x n_h^{1/3} (N_0 \beta)^2 m_{\text{eff}} \quad (1.1)$$

Où n_h est la densité de trous, x la densité d'impuretés magnétiques, $N_0 \beta$ (noté aussi J_{p-d}) le couplage magnétique local entre le spin d'une impureté magnétique et celui d'un trou et m_{eff} la masse effective des porteurs. Dans ce modèle, l'interaction magnétique entre les spins est possible par l'intermédiaire des trous délocalisés (ou faiblement localisés) dans le semi-conducteur de type p.

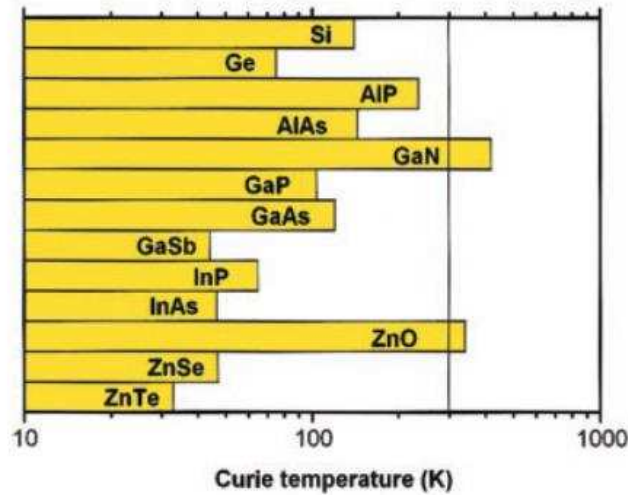


FIGURE I- 3 : Températures de Curie calculées pour divers semi-conducteurs de type p contenant 5% de Mn et $3,5 \times 10^{20}$ trous par cm^3 [Die-00]

Le modèle de Dietl a motivé de nombreuses études expérimentales à la recherche de matériaux semi-conducteurs et ferromagnétiques à température ambiante. Le [tableau I-1](#) résume quelques résultats expérimentaux obtenus avec différents semi-conducteurs.

Matériau	Gap du matériau hôte (eV)	Méthode d'élaboration	Température de Curie (K)	Réf
Réaction en phase solide :				
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$	1,72	Evaporation Mn	>300	[Med-00]
(Ga,Mn)N	3,4	Mn introduit par diffusion	228-370	[Ree-01]
(Ga,Mn)N	3,4	Mn introduit durant MBE	>300	[Son-02]
(Ga,Mn)N	3,4	Mn introduit durant MBE	940	[tha-02]
(Ga,Cr)N	3,4	Cr introduit durant MBE	>400	[has-02]
(ZnO):Co	3,1-3,6	Co introduit durant PLD	>300	[fuk-01]
(Al,Cr)N	6,2	Cr introduit durant MBE	>300	[yan-02]
Mn introduit par				
(Ga,Mn)P :C	2,2	implantation	>330	[the-02b]
ZnSnAs ₂	0,65	dépôts	329	[Cho-02]
Mn introduit par				
ZnSiGeN ₂	3,52	implantation	~300	[Pea-02b]

TABLEAU I- 1 : Travaux expérimentaux annonçant des DMS à température ambiante.

Néanmoins, les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de ces DMS (tableau I-1) rendent parfois leurs applications limitées à cause de la faible reproductivité des résultats, de l'incompréhension de l'origine du magnétisme de ces matériaux et parfois de la présence d'une ségrégation des atomes magnétiques. Le modèle de Dietl s'en trouve aujourd'hui très controversé.

Le problème essentiel consiste en l'incorporation contrôlée des éléments magnétiques dans la matrice hôte. De manière générale, les atomes utilisés pour le dopage électrique des semi-conducteurs classiques tout comme ceux utilisés pour le dopage magnétique des DMS ont une très faible solubilité dans les matrices hôtes semi-conductrices. Dans le cas du dopage électrique, on atteint des concentrations d'impuretés $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce qui reste inférieur à 1% en concentration atomique. Dans le cas des DMS, il faut atteindre plusieurs %, ce qui nécessite de recourir à des techniques d'élaboration hors équilibre thermodynamique et d'augmenter leurs performances par rapport à celles développées pour le dopage électrique.

À ce jour, le matériau qui est largement accepté comme étant un DMS est le GaMnAs (5 at. % Mn) obtenu à l'aide de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) à basse température (300°C) [Ohn-96][Ohn-92][Mat-98]. Dans ce matériau DMS à basse température ($T_C < 200 \text{ K}$), les ions de Mn sont uniformément distribués dans le matériau et se situent dans des positions substitutionnelles, remplaçant les atomes de Ga. Comme la croissance MBE à des températures aussi basses laisse un grand nombre des défauts dans le matériau qui nuisent à la conduction électrique, certains auteurs ont essayé la formation d'un matériau ferromagnétique par croissance MBE ou MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métalliques) à plus hautes températures (600 - 700 °C). Ainsi, on trouve des travaux sur l'élaboration de DMS à température ambiante par MBE ou MOCVD [Ree-01][Par-07]. Il s'agit de matériaux obtenus en dopant le GaN, l'InP ou le GaP au Mn. D'autre part, d'autres auteurs ont démontré la formation d'agrégats cristallins de MnAs et MnP dans le GaMnAs et GaMnP obtenus par croissances MBE ou MOCVD à des températures entre 500 et 700 °C [Mor-02][Lam-08]. En se basant sur ces résultats, il est clair que le Mn, étant très peu soluble dans un matériau semi-conducteur comme le GaAs, préfère former des nouvelles phases comme MnAs.

Pour contourner cette difficulté, plusieurs auteurs ont essayé de former un DMS à température ambiante par implantation ionique. Cette technique est très flexible et permet de contrôler avec précision la quantité de matériau magnétique introduite. Elle est aujourd'hui incontournable et systématiquement intégrée aux process de fabrication dans l'industrie de la microélectronique classique, contrairement aux techniques telles que MBE, MOCVD, qui

restent des techniques de laboratoire, incapables de produire des composants dans le contexte industriel. On trouve dans la littérature des DMS à température ambiante avec des ions Mn implantés dans des substrats ayant différents degrés de dopage n ou p (entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3}) [Bol-05]. Souvent les matériaux sont chauffés pendant l'implantation afin d'éviter l'amorphisation. Après l'implantation on effectue un recuit thermique (pour guérir les défauts d'implantation) rapide (pour réduire la diffusion des impuretés et donc la formation de nouvelles phases) (RTA : Rapid Thermal Annealing).

Par ailleurs, les composants majoritaires de l'industrie de la microélectronique reposent sur les semi-conducteurs de la colonne IV et particulièrement le silicium. La réalisation de DMS à base de semi-conducteurs de la colonne IV pourrait donc être particulièrement intéressante puisque leur intégration à la technologie de la microélectronique en serait facilitée. Malgré leur compatibilité en matière d'intégration dans l'industrie de la microélectronique, les résultats expérimentaux sur les semi-conducteurs de la colonne IV sont relativement peu nombreux. Or, au même titre que le ZnO ou le GaN, le Carbure de Silicium (SiC) présente une large bande interdite (3,0 eV pour le poly-type 6H-SiC). De plus le SiC possède d'excellentes propriétés de transport et a maintenant atteint une forte maturité dans l'industrie microélectronique. C'est donc un matériau très prometteur dans le domaine de la spintronique qui possède déjà de nombreuses applications dans les domaines des hautes fréquences et des fortes puissances. Les premiers résultats expérimentaux sur le SiC implanté avec des métaux de transition ont été rapidement publiés dès 2001 par Theodoropoulou et al. [The-01], par exemple.

Malgré l'utilisation des techniques habituelles de caractérisation microstructurale (diffraction des rayons X (XRD), Microscopie Electronique en Transmission (TEM)), ce qu'on peut reprocher à l'ensemble de ces travaux pionniers est l'absence d'une analyse structurale et chimique détaillée à l'échelle nanométrique [Bus-10]. Souvent on se base sur les mesures magnétiques pour conclure à la formation d'un DMS à température ambiante. L'absence de nanoparticules est aussi tirée du fait que les températures critiques observées ne correspondent pas à celles des composés qui peuvent se former avec les atomes de la matrice hôte et les atomes implantés. Mais il faut mentionner que, lorsque les matériaux ont des tailles nanométriques, leurs propriétés magnétiques changent et les températures critiques aussi. Sous certaines conditions, il est possible de former des agrégats à l'échelle nanométrique dont la structure est semblable à celle de la matrice hôte [Kur-07a]. Dans ces cas, seules des

mesures complémentaires très précises de la structure, de la chimie et du magnétisme du matériau peuvent identifier les phases en question.

C'est dans ce contexte qu'une étude systématique de l'implantation de métaux de transition (MT) dans SiC (température d'implantation, fluence, traitements post implantation, ...) a été initiée au labo PPRIME dès 2004. En effet, le laboratoire possède une forte expertise du SiC implanté depuis 2001 [Oli-03], et un fort potentiel expérimental tant pour l'élaboration (implanteur, magnetron-sputtering), que pour les traitements thermiques (fours standards, RTA (~ 10°/sec.) et l'étude microstructurale (XRD, TEM, microscopie à balayage (MEB), Haute résolution (HR), Analyse (EDX, WDX). En outre, le laboratoire a établi depuis longtemps de nombreux contacts avec d'autres laboratoires : GPM (Rouen), SPEC (CEA-Saclay), CSNSM (CEA-Orsay), IEMN (Lille), entreprises : EXICO (Gennevilliers ; recuit laser, ...) et auprès des grands instruments : LLB (CEA-Saclay ; neutrons), GANIL (Caen ; irradiation aux ions lourds), ESRF (Grenoble ; synchrotron), SOLEIL (Saclay ; synchrotron) [Dec-09].

Les travaux de Dupeyrat [Dup-09a][Dup-09b] et Stromberg [Str-06] ont clairement montré la présence de nanoparticules de type Fe₃Si dans les échantillons 6H-SiC implanté Fe et magnétiques. On est alors amené à se poser la question : les atomes de Fe dilués (hors nanoparticules) portent-ils une aimantation, comme certains travaux théoriques en ont montré la possibilité [Sha-04][Mia-03][Mia-06] et contribuent-ils au signal ferromagnétique observé en SQUID ? Dans des articles théoriques, A. Los [Los-09] a montré que le Fe dans SiC pouvait être ferromagnétique ou non magnétique, la différence d'énergie entre les deux états étant très faible (33 meV) ; en conséquence à des températures voisines ou supérieures à la température ambiante, l'un des deux états peut être favorisé par les détails de l'élaboration et des traitements ultérieurs des échantillons étudiés [Los-07][Los-09]. La réponse à ce type de question nécessite la quantification précise des atomes dilués et l'évaluation de la contribution des nanoparticules observées à l'aimantation mesurée en SQUID. La Sonde atomique tomographique (SAT) capable de cartographier en 3D la composition chimique des échantillons étudiés apparaît alors comme un outil de caractérisation privilégié à ce stade de notre étude.

Une première étude de faisabilité a été initiée entre PPRIME et le GPM (R. Lardé) en 2011 pour étudier la possibilité de caractériser des échantillons de SiC monocristallin implantés avec des ions Mn en sonde atomique : il a été montré qu'il était possible d'obtenir une reconstruction correcte de l'échantillon implanté et de mettre en évidence des petites

nanoparticules (quelques nm) riches en Mn. Depuis, l'augmentation de la résolution du spectromètre de masse et l'utilisation d'une puissance laser adéquate, comme nous le verrons dans le chapitre 3, ont rendu possible l'étude du Fe dans une matrice SiC dans de bonnes conditions.

L'objectif de ce travail est donc de montrer l'apport fondamental de la SAT dans l'étude microstructurale et magnétique du semi-conducteur 6H-SiC implanté avec du fer, dans le prolongement des travaux de la thèse de C. Dupeyrat [Dup-09b][Dec-07][Dec-09][Dec-12]. La présentation des résultats de ce travail va s'articuler autour de quatre chapitres et une conclusion :

Le premier chapitre présente les travaux menés sur le semi-conducteur SiC implanté avec des métaux de transition (MT) et nous effectuerons une brève description des propriétés cristallographiques et physiques du semi-conducteur 6H-SiC. Nous présenterons ensuite la méthode d'élaboration des échantillons par implantation ionique de Fe. Nous détaillerons les différents phénomènes qui interviennent lors de l'implantation ionique ainsi que les conditions (fluence, température) dans lesquelles nous nous sommes placés pour implanter les échantillons et pour faire les recuits thermiques rapides post-implantation.

Le second chapitre traite des deux techniques de caractérisations principales utilisées afin de réaliser une étude microstructurale et magnétique des échantillons implantés. La sonde atomique tomographique (SAT), seule technique d'imagerie analytique capable de cartographier en 3D la distribution des atomes de Fe implantés, sera largement utilisée. Les propriétés magnétiques des échantillons implantés seront caractérisées par spectrométrie Mössbauer qui est une méthode d'analyse extrêmement sensible à l'environnement immédiat des atomes de Fe.

Dans **le troisième chapitre** nous exposerons l'étude microstructurale sur deux séries d'échantillons implantés à 380°C et 550°C avec une concentration d'atomes de Fe entre 4% et 6%. Dans cette partie nous étudierons la structure chimique des échantillons à l'échelle atomique et en 3 dimensions. Ces résultats nous permettront de présenter les différents effets provoqués par les traitements thermiques sur la nanostructure. Cette série d'échantillons présente des nanoparticules riches en Fe dispersées dans la matrice SiC. La SAT permet de cartographier ces nanoparticules en 3D à l'échelle de l'atome et d'accéder ainsi à des informations, notamment sur leur composition chimique. L'évolution microstructurale et

chimique de ces nanoparticules lors de recuits à différentes températures sera également étudiée.

Dans le **quatrième chapitre** sera présentée une étude des propriétés magnétiques obtenues à partir des résultats de mesures complémentaires de magnétométrie SQUID, en corrélation avec l'étude microstructurale, afin de quantifier la valeur du moment magnétique porté par les atomes de Fe contenus dans les nanoparticules et la matrice hôte.

Enfin dans la conclusion, nous présenterons le bilan et les résultats les plus marquants de cette étude et envisagerons les perspectives à ces travaux qui pourront être menées dans le futur.

CHAPITRE 1 Le semi-conducteur 6H-SiC implanté fer

I. Etat de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques IV à base de SiC

- **Le SiC implanté avec des métaux de transition**

Les premiers résultats expérimentaux ont été rapidement publiés en 2001 par Theodoropoulou et al. [The-01]. Dans cette étude des substrats 6H-SiC de type p ont été implantés avec des ions Mn^+ et Fe^+ à des doses de $3-5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ à une température d'implantation de 350°C . Les échantillons ont ensuite été analysés par microscopie électronique en transmission (MET) et par magnéto-métrie SQUID. Après recuit thermique à 700°C , des températures de Curie de l'ordre de 250 K ont été annoncées pour ces échantillons pour une concentration d'atomes magnétiques de l'ordre de 5 %. Les auteurs excluent la formation de phase secondaire quant à l'origine du ferromagnétisme qui apparait dans ces échantillons.

En 2002, les mêmes auteurs obtiennent des températures de Curie de 50, 250 et 270 K respectivement pour des substrats de 6H-SiC implantés avec des ions Ni, Mn et Fe [The-02] (Tableau 1-1). Par des mesures de diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission (MET) et de diagramme de sélection d'aire (SADP), les auteurs assurent ne pas détecter de phases secondaires. Ces résultats expérimentaux ont suscité un grand espoir pour la réalisation de DMS à température ambiante.

Ions implantés	Concentration (ato. %)	T_c (K)
Mn	3	Paramagnétique
Mn	5	250
Fe	3	Paramagnétique
Fe	5	270
Ni	3	50
Ni	5	50

TABLEAU 1- 1 : Températures de Curie observées expérimentalement [The-02]

En 2004, le groupe de Syväjärvi et al [Syv-04] rapporte une température de Curie de 160 K sur des substrats 4H-SiC dopés avec des ions Mn à des concentrations allant jusqu'à 5 %.

Dans cette étude, les échantillons ont été élaborés par épitaxie suivant des conditions particulières qui leur ont permis d'atteindre cette température de Curie.

Deux années plus tard, des mesures expérimentales sur des substrats 6H-SiC implantés avec du Fe à différentes doses ont été effectuées par le groupe de Stromberg et al. [Str-06]. La structure de ces échantillons est caractérisée par rayons X et microscopie électronique en transmission (Figure 1-1). Les propriétés magnétiques sont obtenues par des mesures SQUID et par spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe . Pour des concentrations inférieures à 3%, leurs mesures montrent le comportement d'un DMS avec une température de Curie inférieure à 20 K. Pour les concentrations supérieures à 3%, les auteurs déduisent que le magnétisme qui apparaît dans les échantillons est dû uniquement à la présence de nanoparticules superparamagnétiques Fe_3Si .

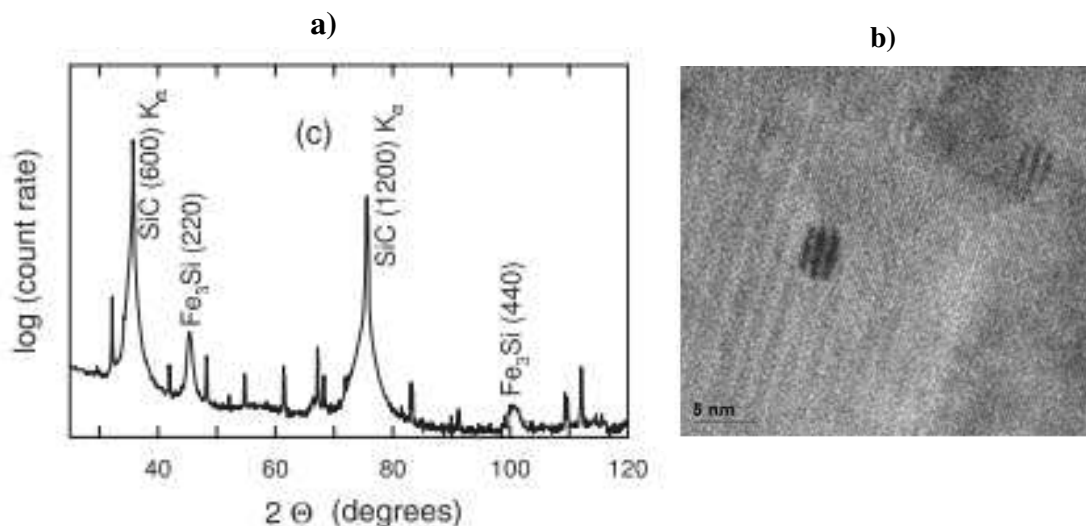


FIGURE 1- 1: **a)** Scan θ - 2θ avec des Rayons-X montrant l'apparition de phases Fe_3Si pour une implantation à $20 \times 10^{+16}/\text{cm}^2$ de ^{57}Fe ($C_{\text{at}}(\text{max}) = 27,6\%$). **b)** Observation au MET d'un échantillon implanté à 350°C avec une dose de $2 \times 10^{+16}/\text{cm}^2$ et recuit $1000^\circ\text{C}/2\text{min}$ mettant en évidence la formation de nanoparticules de diamètre 5 nm [Str-06]

Dupeyrat et al. [Dup-09b] ont également montré la présence de nanoparticules riches en Fe sur des substrats de 6H-SiC implantés à une concentration d'environ 6% d'atomes de Fe et ayant subi un recuit post-implantation à des températures supérieures à 900°C . Par une étude structurale et magnétique approfondie, Dupeyrat a montré la formation de phases secondaires cristallines dans les échantillons implantés à 6% de Fe et recuits (Figure 1-2).

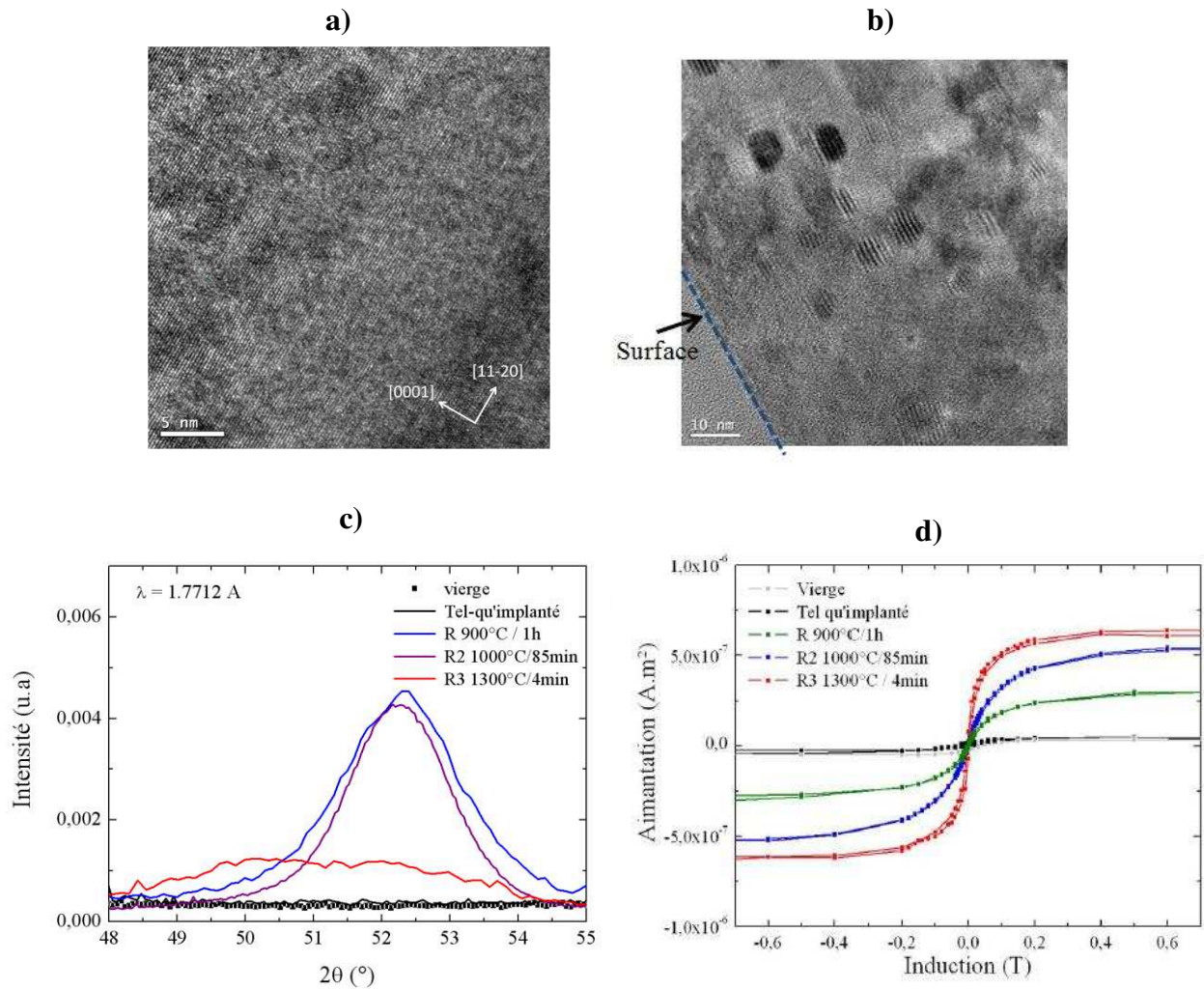


FIGURE 1- 2 : **a)** Image MET enregistrée en coupe transverse sur l'échantillon implanté à 6% de Fe à 380 °C dans l'état non-recuit. **b)** Image TEM en coupe transverse et champ clair de l'échantillon recuit à 1000°C/85min mettant en évidence des amas cristallins **c)** Scans θ -2 θ , réalisés sur la ligne BM-02 de l'ESRF à une longueur d'onde $\lambda = 1,7712 \text{ \AA}$, montrant l'apparition d'un nouveau pic de diffraction après les recuits indiqués sur des échantillons implantés à 6% de Fe à 380°C **d)** Cycles d'aimantation enregistrés à 300 K sur des échantillons implantés à 6% à 380°C et ayant subi les recuits indiqués [Dup-09b]

Par ailleurs dans le même travail [Dup-09b], des échantillons 6H-SiC ont été implantés (200°C, 550°C) à une concentration de 2% d'atomes de Fe (Figure 1-3). Dans tous les échantillons non recuits, aucune phase secondaire n'a été observée par microscopie électronique en transmission. Les mesures de magnétométrie SQUID à 10 K indiquent un comportement ferromagnétique faible ou nul (aimantation à saturation $\sim < 0,3 \mu_B/\text{Fe}$ implanté)

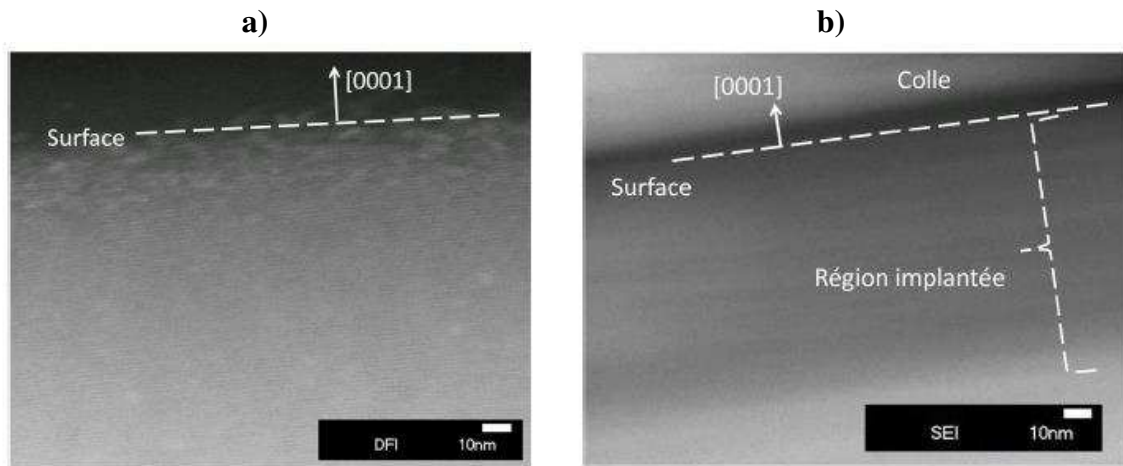


FIGURE 1- 3 : Images réalisées sur des coupes transverses en mode STEM-HAADF sur les échantillons a) implantés à 2% de Fe à 200 °C, b) implantés à 2% de Fe à 550 °C.

Dans l'objectif de comprendre l'origine du magnétisme, des polycristaux de 6H-SiC ont été dopés avec des atomes de Fe ($\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ avec $x=0,0223$) [Son-08]. Une étude structurale par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à transmission a révélé la présence de nanoparticules Fe_3Si .

Des mesures magnétiques ont également été réalisées sur ces échantillons contenant ces nanoparticules riches en Fe. Sur la figure 1-4 (a) sont représentées les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué. La figure 1-4 (b) représente la courbe d'aimantation en fonction de la température.

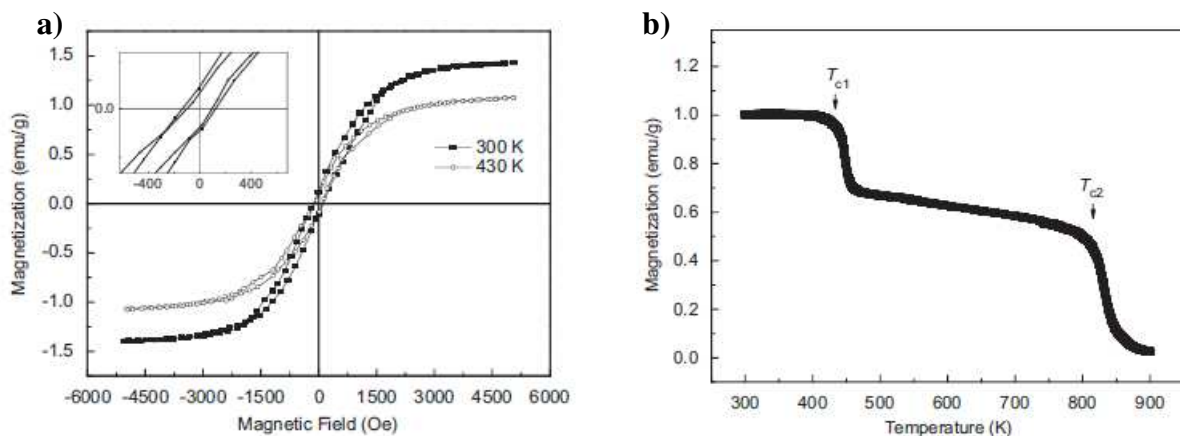


FIGURE 1- 4 : a) Cycles d'hystérésis $M(H)$ d'un échantillon 6H-SiC implanté avec des atomes de Fe à des températures de mesures de 300 et 430 K. b) Courbe $M(T)$ de cet échantillon entre 300 et 900 K pour un champ appliqué de 500 Oe [Son-08].

On peut observer deux températures de Curie (T_c) sur les courbes d'aimantation. Les auteurs attribuent la première température de Curie ($T_c = 837$ K), à l'ordre ferromagnétique des précipités de Fe_3Si observés dans les images de microscopie électronique en transmission haute résolution. Outre cette température, les auteurs observent une seconde température de Curie ($T_c = 438$ K). Par ces résultats les auteurs montrent que dans ces échantillons l'origine du magnétisme ne peut être expliquée par la seule contribution de la phase ferromagnétique Fe_3Si .

Diverses méthodes d'élaborations ont également été utilisées avec différents ions de transition et d'autres ions que les ions de transition dans le but de réaliser des semi-conducteurs magnétiques avec le poly-type 6H-SiC. Takano et al. ont réalisé des dépôts de couche de Mn sur des substrats de 4H-SiC et ont ensuite effectué des recuits thermiques afin de permettre la diffusion de Mn dans le 4H-SiC [Tak-10]. Dans cette étude, il a été montré que ces échantillons possédaient une température de Curie de 300 K, bien que des mesures structurales aient mis en évidence la présence de la phase Mn_5Si_2 qui est tétragonale et paramagnétique.

Les propriétés magnétiques du 6H-SiC dopé Mn ont aussi été étudiées par Song et al. [Son-10] qui ont trouvé une température de Curie proche de 250 K. Les auteurs expliquent l'origine du magnétisme par l'effet des défauts occasionnés lors du dopage par les ions Mn plutôt que par la quantité d'ions magnétiques Mn.

Le groupe de Yukai et al. [An-13] a étudié l'influence de la température de recuit sur la structure et les propriétés magnétiques des films de SiC dopés Mn. Pour des températures inférieures à $800^\circ C$, ces auteurs montrent que les sites de C sont substitués par les ions Mn et aucune phase secondaire n'est détectée. Pour des températures de recuit de $1200^\circ C$, la majorité des ions Mn forment la phase secondaire Mn_4Si_7 . Des propriétés ferromagnétiques à la température ambiante ont été mesurées pour tous les échantillons. Ces propriétés ferromagnétiques seraient induites par des polarons magnétiques et par l'incorporation des atomes de C dans la phase Mn_4Si_7 .

En effectuant des irradiations de neutrons sur du 6H-SiC [Liu-11], il a été montré que le magnétisme serait induit par les défauts créés au sein du matériau.

Un comportement ferromagnétique à la température ambiante a également été publié par le groupe de Lv et al. [Lv-13] pour des monocristaux de 6H-SiC implantés à l'azote (N). Les

sites non occupés (Si ou C) combinés à la substitution de quelques atomes de N seraient à l'origine du ferromagnétisme.

Des propriétés ferromagnétiques avec une température de Curie de 69,8 K ont également été rapportées [Hua-07] sur du 6H-SiC dopé Cr. Un comportement ferromagnétique jusqu'à la température ambiante a été également rapporté [Lin-10] sur du 6H-SiC dopé V, mais l'origine du ferromagnétisme n'est pas clairement déterminée dans ce système.

Des études expérimentales et théoriques ont également été effectuées sur des nanofils de SiC dopés V par le groupe de Seong et al [Seo-09]. Les résultats expérimentaux indiquent la formation de phases paramagnétiques et ferromagnétiques dues à la faible solubilité du V dans le SiC.

Zheng et al. ont mis en évidence un comportement ferromagnétique jusqu'à la température ambiante sur des monocristaux de 6H-SiC implantés avec des ions Cu^+ [Zhe-13]. Par des mesures de diffraction de rayons X et des mesures de spectrométrie de photoélectrons, les auteurs excluent la formation de phases secondaires. Les auteurs soulignent dans cette étude que les sites vacants de Si et C causés par l'implantation de Cu^+ jouent un rôle important sur l'origine du ferromagnétisme qui apparaît dans ce système.

Très peu d'études théoriques ont été menées pour déterminer quel métal de transition serait optimal pour obtenir un DMS à base de SiC. On peut cependant noter les travaux de Gubanov et al. [Gub-01], Kim et al. [Kim-03], Miao et al. [Mia-03][Mia-06], Assali et al. [Ass-04], Shaposhnikov et al. [Sha-04], Justo et al. [Jus-06], Los et al. [Los-07][Los-09], Pan et al. [Pan-10], Komarov et al. [Kom-11], Al Azri et al. [Azr-13] et de Elzain et al. [Elz-14].

Parmi celles-ci on peut retenir les calculs ab-initio effectués par Shaposhnikov et Sobolev [Sha-04]. Dans cette étude, les auteurs calculent les moments magnétiques de différents métaux de transition à des concentrations de 2 et 16% sur le poly-type 6H-SiC.

Les simulations ont montré que pour le système 6H-SiC comportant une concentration atomique de 2% d'atomes de Fe en substitution du silicium ($\text{Si}_{0,48}\text{Fe}_{0,02}\text{C}_{0,5}$), une différence de densité d'états entre les deux états de polarisation des électrons 3d (figure 1-5) conduit à un moment magnétique de **2,76 μB par atome de Fe (μB : magnéton de bohr)** à la température du zéro absolu. On peut remarquer sur le tableau 1-2 que le moment magnétique de Fe est nul pour une concentration en Fe plus élevée en substitution sur les sites de Si, et également quand l'atome de Fe se localise sur les sites substitutionnels de C, indépendamment de la concentration. Enfin, on peut noter que Fe à une concentration de 2% en substitution de Si porte le plus fort moment magnétique en comparaison des autres métaux de transition.

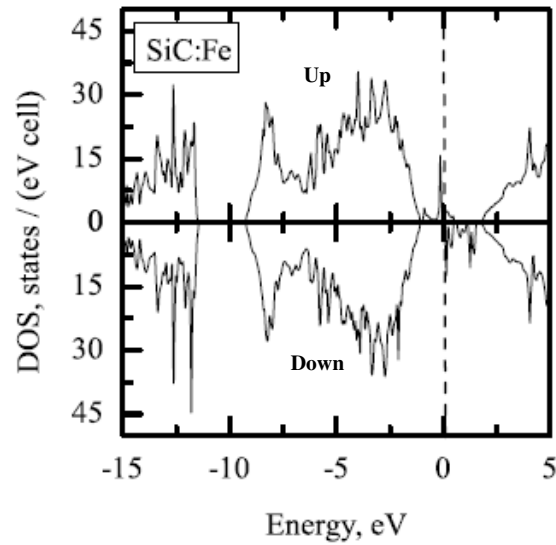


FIGURE 1- 5 : Densité d'états du système SiC :Fe, décomposée selon les deux états de polarisation (up et down), calculée avec l'approximation de la densité locale de spin ou LSDA. Le dopant Fe est sur le site Si. Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi. [Sha-04]

Concentration (%)	Cr		Mn		Fe	
	MMI	MMT	MMI	MMT	MMI	MMT
Dopant sur le site C						
16	0,00	0,00	0,81	1,00	0,00	0,00
2	1,02	2,00	0,67	1,00	0,00	0,00
Dopant sur le site Si						
16	1,54	1,89	1,48	1,57	0,00	0,00
2	1,5	2,00	2,17	3,00	2,76	4,00

TABLEAU 1- 2 : Moments magnétiques (en μ_B) calculés pour différents métaux de transition en fonction du site substitutionnel et de leur concentration atomique (2 ou 16%). MMT est le moment magnétique par super-cellule (96 atomes) et MMI est le moment magnétique par métaux de transition [Sha-04]

Il est à noter que des expériences de RBS canalisé ont montré un taux de substitution du Fe important dans les échantillons SiC implantés Fe [Dup-09b][Mir-12], sans pouvoir préciser le site de substitution (Si ou C) majoritaire. Cependant des expériences d'Alchemie (résultat non publié [Dup-09b]) ont montré un très fort taux de substitution de Fe sur les sites Si, en accord avec les résultats expérimentaux de Baranov et al. [Bar-01] et les conclusions des calculs de Miao et al. [Mia-03], Assali et al. [Ass-04] et de Pan et al. [Pan-10] montrant une plus forte tendance à l'occupation des sites Si que des sites C pour le Fe dans SiC.

Par ailleurs, A. Los et al. [Los-07] ont calculé les propriétés électroniques du polytype 4H-SiC dopé avec Fe. Cette étude montre que le comportement magnétique ou non magnétique du matériau dépend fortement de l'environnement du Fe dans la matrice hôte de SiC. En particulier, il apparaît que la déformation (5%) de la matrice hôte SiC consécutive à l'introduction de Fe ($C_{at}=4\%$) tend à stabiliser l'état ferromagnétique de celui-ci. Ce taux de déformation est exactement celui mesuré par Dupeyrat [Dup-09b] en diffraction de rayons X (XRD) dans des échantillons 6H-SiC implantés Fe à quelques %. Ce qui est très encourageant pour prolonger cette étude.

Aujourd'hui une nouvelle alternative est en train d'émerger afin de réaliser des semi-conducteurs magnétiques à haute température. Elle consiste en l'élaboration d'agrégats riches en élément métallique dans la matrice semi-conductrice hôte. Jusqu'ici considérés comme un inconvénient, ces agrégats métalliques donnent une nouvelle possibilité d'atteindre des températures de Curie au-delà de l'ambiante. Dietl [Die-06] a mis en évidence le rôle important que pourrait jouer la présence d'agrégats métalliques pour augmenter les températures de Curie dans les DMS. Les travaux de Bouzerar et al. [Cha-12] ont montré par simulation qu'une faible concentration d'inhomogénéités de taille nanométrique pouvait conduire à une formidable augmentation de la température critique. Cette augmentation serait multipliée par 1600 % par rapport au cas homogène. De même, il a été montré expérimentalement que l'agrégation et le contrôle de la distribution des ions Fe dans le système (Ga, Fe) N [Lec-08] avait une conséquence importante sur la réponse magnétique du matériau. Par conséquent, la formation d'agrégats, correspondant à des phases stables ou métastables et le contrôle de la distribution de ces agrégats dans les semi-conducteurs magnétiques est très prometteuse pour la réalisation de matériaux à très hautes températures critiques.

II. Cristallographie, propriétés physiques et élaboration des échantillons de SiC

II.1. Cristallographie

Le carbure de silicium (SiC) a été découvert en 1824 par J. J. Berzélius [Bur-08], de façon accidentelle au cours d'une expérience pour produire du diamant. Le SiC est un matériau synthétique qui n'existe pas dans la nature, bien qu'il ait été trouvé en 1905 à l'état naturel par Moissan dans les fragments d'une météorite trouvée au fond du cratère Diablo Canyon (Arizona).

Le SiC cristallise sous plusieurs formes appelées polytypes. La structure de base de tous les polytypes est un tétraèdre. Ce tétraèdre est constitué par quatre atomes de silicium (resp. carbone) avec un atome de carbone (resp. silicium) au barycentre. Les liaisons entre les atomes sont de natures covalentes (figure 1-6).

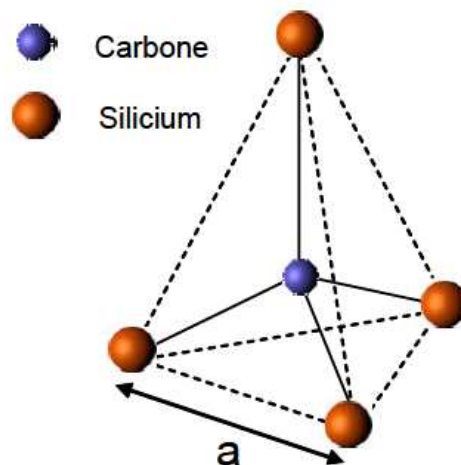


FIGURE 1- 6 : Structure de base du SiC. Un atome de carbone est lié à quatre atomes de silicium premiers voisins ($a = 3,08 \text{ \AA}$; C-Si = $1,94 \text{ \AA}$)

Plus de 200 polytypes ont été répertoriés et diffèrent les uns des autres par les séquences d'empilement des tétraèdres de base qui peuvent se superposer de façon symétrique ou antisymétrique. Un moyen d'illustrer les différents polytypes est de considérer l'ordre d'empilement des bicouches Si-C. Chaque bicouche s'empile selon trois positions distinctes A, B, C. Usuellement les polytypes sont nommés par la notation dite de Ramsdel. Dans cette notation chaque poly-type est noté NX, où N est le nombre de couches constituant la période

et X désigne la structure cristallographique : H (hexagonale), R (rhomboédrique) ou C (cubique). Les polytypes du SiC les plus courants sont appelés 3C, 2H, 4H, 6H et 15 R.

Pour le poly-type 6H-SiC (0001) que nous utiliserons dans cette étude, l'empilement des bicouches est constitué de six doubles plans mixtes Si-C dont la séquence est ABCACB. La structure cristalline du 6H-SiC (0001) consiste en un réseau hexagonal 3D avec 12 atomes de base (6 atomes de silicium Si et 6 atomes de carbone C) (figure 1-7) ou chaque atome Si occupe un site tétraédrique entouré par 4 atomes de C et inversement. Ses paramètres de maille mesurés par diffraction de RX à haute résolution [Dre-98] sont $a_{SiC} = b_{SiC} = 3,0813 \text{ \AA}$ et $c_{SiC} = 15,1198 \text{ \AA}$.

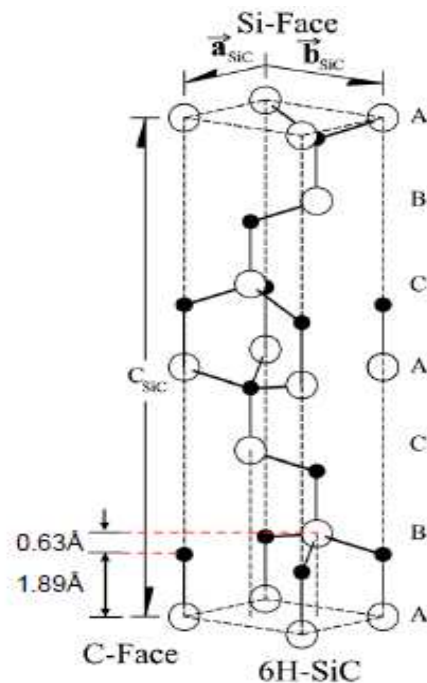


FIGURE 1- 7 : Séquence d'empilements des polytypes 6H-SiC : Les cercles pleins (en noir) sont les atomes de C et les cercles vides (en blanc) sont les atomes de Si. Chaque atome de Si ou C occupe une position tétraédrique [has-08]

II.2. Propriétés physiques

Afin d'illustrer l'intérêt du SiC, il est important de comparer ses propriétés physiques aux autres semi-conducteurs usuels de la microélectronique tels que le Si ou le GaAs. Une des

caractéristiques importantes du SiC est la valeur de sa large bande interdite (3,0 eV pour le polytype 6H-SiC).

Plus la largeur de la bande interdite est grande, plus l'énergie thermique nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction est importante. Ainsi la concentration des porteurs intrinsèques générés thermiquement est faible même à haute température. Ces porteurs intrinsèques sont néfastes car ils sont à l'origine des courants de fuite dans les composants électroniques. Le semi-conducteur 6H-SiC peut aussi fonctionner dans le régime extrinsèque c'est-à-dire dans un régime où des impuretés dopantes sont susceptibles de modifier la densité de porteurs. Dans ce régime les propriétés électroniques du matériau sont contrôlées.

Une autre caractéristique du SiC est la vitesse de saturation des électrons (2.10^7 cm.s^{-1} pour le 6H-SiC). Cette vitesse élevée fait du SiC un excellent candidat pour des applications de hautes fréquences. Le SiC peut également résister à des tensions de claquage huit fois supérieures à celles du Si et du GaAs sans subir de claquage (multiplication des porteurs conduisant à la panne). Ces quelques propriétés énumérées ci-dessus font du SiC un matériau de choix pour les applications en microélectronique [Neu-01][Elf-99][McN-03]. Enfin, ce qui permet des avancées technologiques conséquentes est la disponibilité de substrats de SiC. On peut également noter une extrême dureté (près de trois fois celle du silicium), une grande conductivité thermique proche de celle du cuivre ($\lambda = 4,9 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$), une excellente résistance à la corrosion, aux chocs thermiques et aux irradiations. Le **tableau 1-3** présente les propriétés physiques du 6H-SiC comparées aux autres semi-conducteurs (Si, GaAs...)

	Si	GaAs	6H-SiC	3C-SiC	Diamant	GaN	ZnO
Gap (eV) d=direct, i=indirect	1,1 (i)	1,42 (d)	3,0 (i)	2,4 (i)	5,5 (i)	3,4 (d)	3,4 (d)
Point de fusion (°C)	1414	1237	2830	2830	3200	2500	1975
Champ de claquage (10^6 V/cm ⁻¹)	0,25	0,4	2,5	2,12	10	5	
Mobilité électronique (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	1500	8500	800	1000	2200	900	200
Vitesse de saturation (10 ⁷ cm.s ⁻¹)	1,12	2,0	2	2,5	2,7	2,7	3,0
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	1,5	0,5	4,9	5,0	20	1,3	1,3
Mobilité des trous (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	600	400	90	40	1600	150	5-50

TABLEAU 1- 3 : Propriétés physiques à température ambiante des principaux polytypes du SiC comparées à celles de Si, GaAs, Diamant et GaN.

II.3. Elaboration : Implantation ionique et recuit thermique

Peu d'études bibliographiques concernent le SiC comme un potentiel matériau DMS comparé au GaAs. Ceci peut être expliqué, d'une part par la difficulté de doper le SiC et d'autre part par la faible solubilité des métaux de transition dans SiC. Compte tenu des faibles coefficients de diffusion des dopants dans SiC, les procédés de diffusion ne sont pas utilisables. De ce fait, la méthode la plus évidente pour réaliser un dopage localisé est l'implantation ionique.

L'implantation ionique est une méthode de dopage, décrite pour la première fois par Shockley en 1954. Cette méthode présente deux avantages majeurs :

- ✓ La facilité de maîtriser la profondeur et la concentration du dopant.
- ✓ La limite de solubilité d'une impureté dans un matériau donné peut être largement dépassée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres méthodes (diffusion, épitaxie).

L'implantation ionique est donc une méthode de dopage sélectif couramment utilisée dans l'industrie de la micro-électronique. Le principe de base est le suivant. Des atomes (dopants) sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés dans un matériau dans lequel se produisent de nombreuses collisions entre les ions incidents et les atomes de la cible. En effet, après

ionisation, certains ions sont sélectionnés par un spectromètre de masse puis accélérés à l'énergie souhaitée. La profondeur d'implantation des ions dans le matériau cible est directement liée à cette énergie. Dans notre cas, les échantillons de SiC ont été multi-implantés à des énergies allant de 30 keV à 160 keV, ce qui permet d'avoir une profondeur d'implantation s'étalant de 0 à 120 nm à partir de la surface.

A ces énergies d'implantation, les ions implantés vont perdre leurs énergies par deux types d'interaction avec le matériau cible pour s'arrêter finalement à une certaine profondeur. La perte d'énergie d'un ion par unité de distance parcourue est dénommée **pouvoir d'arrêt**

$\left(\frac{dE}{dx}\right)$ du matériau cible. Les deux types d'interaction entraînant la perte d'énergie sont :

- ✓ **Perte d'énergie nucléaire** $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$: Il s'agit des collisions élastiques des ions pénétrant à faible vitesse avec les noyaux des atomes du matériau cible.
- ✓ **Perte d'énergie électronique** $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$: Les ions pénétrant à grande vitesse dans le matériau cible transfèrent leur énergie aux électrons des atomes du matériau, en excitant ou ionisant ses atomes. On a donc des processus inélastiques de transfert d'énergie.

Ces deux processus d'interaction sont considérés comme indépendants et sont représentés sur la **figure 1-8**. Ainsi la perte d'énergie totale globalise la perte d'énergie électronique et nucléaire et s'écrit :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (1.2)$$

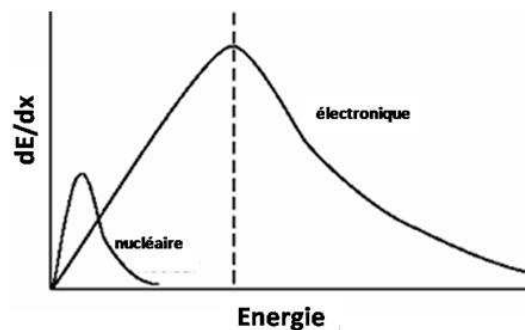


FIGURE 1- 8 : Ralentissement électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des ions incidents.

Dans le domaine d'énergie utilisée dans le cadre de ce travail (de l'ordre de quelques keV à quelque centaine de keV), les pertes d'énergies se font majoritairement par collisions élastiques entre l'ion incident de Fe^+ et les noyaux des atomes-cibles (Si et C). L'énergie transférée lors d'une première collision est de l'ordre d'une dizaine de keV, ce qui est très supérieur à l'énergie seuil de déplacement E_d des atomes de la cible de SiC, $E_d = 35$ eV pour Si et $E_d = 22$ eV pour C

[Bus-03]. Il s'ensuit alors une délocalisation des atomes de la cible. On assiste à un processus en cascade de création de défauts, ce qui endommage le matériau. On peut aussi avoir une pulvérisation de la cible quand ce processus a lieu en surface, les noyaux peuvent être éjectés du matériau. La [figure 1-9](#) résume les principales interactions se passant au sein du matériau cible.

Le bombardement du SiC avec des ions Fe^+ va créer un certain nombre de défauts dans le matériau. Parmi les défauts, les principaux sont :

- Les lacunes : qui se forment lors de l'éjection des atomes de leur site cristallin. Il y'a donc les lacunes de Si et les lacunes de C.
- Les interstitiels : causés par l'introduction d'un atome en un site qui n'est pas sur les nœuds du réseau cristallin originel. On va parler d'auto-interstitiel s'il s'agit d'un atome de Si ou de C. Dans le cas contraire, il s'agit d'une impureté interstitielle.
- Les antisites : dans le cas où un atome de Si (respectivement C) occupe l'emplacement d'un atome de C respectivement Si

Les propriétés de ces différents défauts ont été traitées en détails dans la thèse de J. Lefevre [Lef-08].

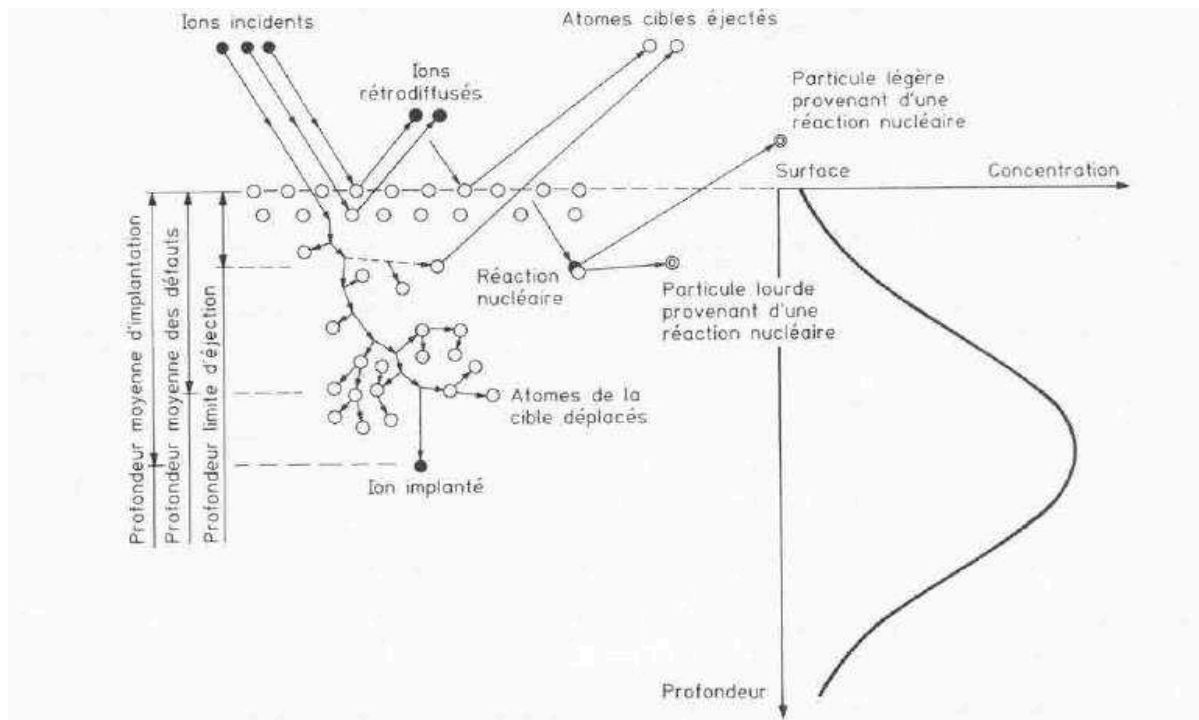


FIGURE 1- 9 : Différentes interactions entre les ions incidents et la matière lors d'une implantation, et profil de concentration associé [Cha-89]

Les impuretés de Fe^+ implantés sont en site interstitiel ou en site substitutionnel dans le semi-conducteur SiC. Selon l'emplacement des atomes de Fe, les propriétés magnétiques du matériau implanté seront plus ou moins exacerbées.

Au cours de l'implantation avec des ions Fe^+ dans le SiC, il y a donc génération d'un nombre important de défauts dans le matériau. Ainsi une région perturbée est produite, causée par la création de défauts structuraux de type lacune-interstitiel (paire de Frenkel).

La température d'implantation est un paramètre crucial qui déterminera l'état microstructural final et donc les modifications de propriétés du matériau implanté. On réalise une auto-guérison en augmentant la température pendant l'implantation. La dose critique d'amorphisation de la cible dépend de la température de la cible. La diffusion des défauts, notamment des interstitiels et des lacunes isolées, est plus probable si la température est élevée et si les doses sont plus grandes. Dans le cas du SiC, il existe une température, appelée température critique d'amorphisation, à partir de laquelle l'amorphisation ne semble plus possible quel que soit l'ion et son énergie, comme le montre la figure 1-10 où la dose critique d'amorphisation du SiC cristallin est tracée en fonction de la température d'implantation pour différents ions implantés à différentes énergies. Cette température est comprise entre 300°C et

1000°C et dépend de la dose et de l'ion [Web-98][Hen-98]. Si la température est inférieure à sa valeur optimale, le taux de recombinaison lacune-interstitiel est trop faible par rapport à leur taux de création, et si elle est supérieure, des défauts étendus se créent dans le cristal à cause de la mobilité thermique (dislocations, précipités). D'autre part, la dose critique d'amorphisation du SiC est constante en température entre 20 K et 300 K (Figure 1-10).

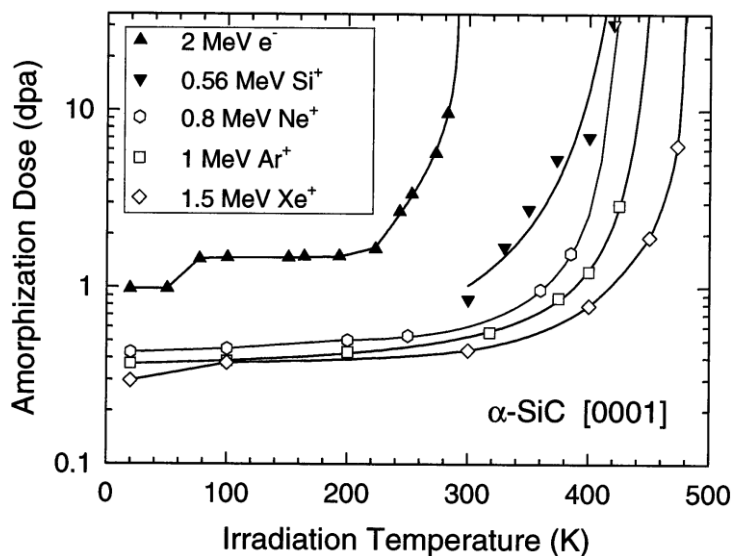


FIGURE 1- 10 : Dépendance en température de la dose critique d'amorphisation du SiC cristallin pour différents ions implantés à différentes énergies.

Comme déjà énoncé plus haut, le recuit thermique post-implantation sert d'une part à "guérir" les défauts structuraux générés par l'implantation mais également à entraîner la diffusion des dopants implantés vers des sites substitutionnels où ils seront électriquement actifs. Différents traitements thermiques ont été utilisés dans le but dans le cadre de la thèse de C. Dupeyrat. Le recuit thermique rapide (RTA), le recuit par laser à excimères (EXICO) et l'irradiation aux ions lourds (GANIL) ont également été utilisés pour le recuit thermique des échantillons après leur implantation. Ces différents traitements sont bien détaillés dans la thèse de C. Dupeyrat [Dup-09b]. Cependant la nature des différents traitements (RTA, laser, irradiation) influent peu sur les propriétés magnétiques du matériau final obtenu.

Dans ce travail nous présenterons donc les échantillons ayant subi un traitement thermique rapide (RTA). Le recuit a été effectué en utilisant un four RTA à lampes réalisé au laboratoire PPRIME par Marc Marteau (Figure 1-11).



FIGURE 1- 11 : (Photo) Four à lampe du laboratoire PhyMat utilisé pour les recuits courts.

L'avantage principal de la RTA est de permettre des recuits thermiques avec des temps très brefs tout en conservant l'isothermie. En d'autres termes, la durée du traitement doit permettre une répartition uniforme de la chaleur dans le matériau considéré. Ainsi la RTA diffère du mode de flux thermique (pour lequel la température décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone chauffée localement) et du mode adiabatique (pour lequel la chaleur diffuse peu dans le matériau chauffé pendant le traitement du fait de l'extrême brièveté du recuit : recuit « lasers » par exemple). Sur la [figure 1-12](#) est montré le protocole standard défini pour un échantillon recuit à 1300°C/4min.

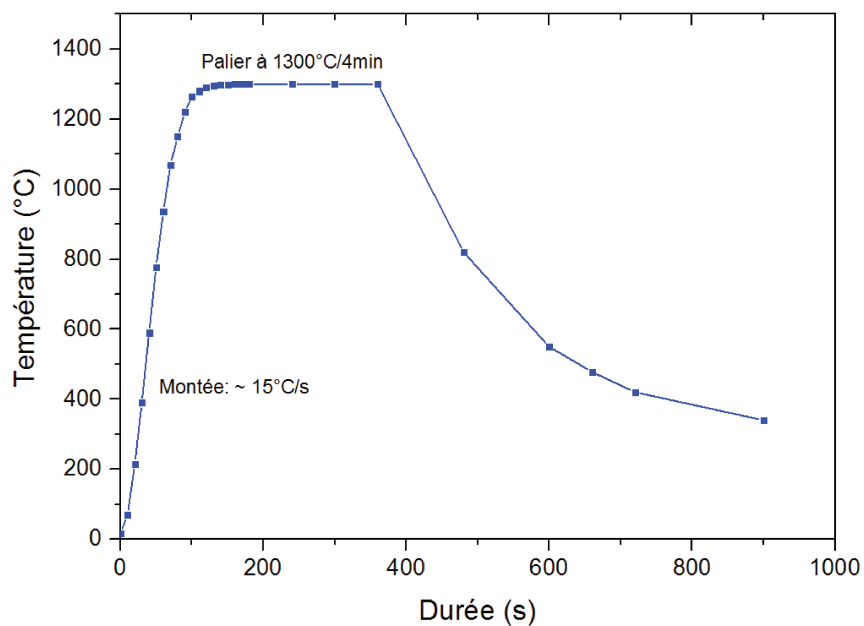


FIGURE 1- 12 : Courbe de montée en température du four RTA pour un recuit à 1300°C/4min.

- **Expériences : Implantation ionique du 6H-SiC**

Dans cette étude, des monocristaux de 6H-SiC (0001) de la société Cree Research Inc. (USA) ont été multi-implantés avec des ions Fe^+ au laboratoire PPRIME (Poitiers).

Les énergies d'implantation varient de 30 keV à 160 keV pour des doses comprises entre 2.10^{+15} à $2,4.10^{+16}$ ions/cm², ce qui permet de réaliser une zone implantée d'une profondeur de 20 à 120 nm à partir de la surface. Le profil des ions implantés calculé par le logiciel SRIM [Dup-09b] montre un plateau de concentration atomique de Fe constant d'environ 6% (pour une dose totale de $6,6.10^{+16}$ ions/cm²) (Figure 1-13)

Afin de réaliser des mesures de spectrométrie Mössbauer, les isotopes 56 et 57 du Fe ont été implantés. Etant donné la géométrie des échantillons implantés (épaisseur de la couche implantée < 200 nm), il convient d'utiliser la géométrie CEMS, la géométrie en transmission n'étant pas assez sensible pour l'étude de telles couches minces (paragraphe II.3 chapitre 2). En conséquence, l'implantation de l'isotope 57 de Fe est inutile au-delà de 100 nm. Le profil de ⁵⁷Fe implanté est précisé sur la figure 1-13.

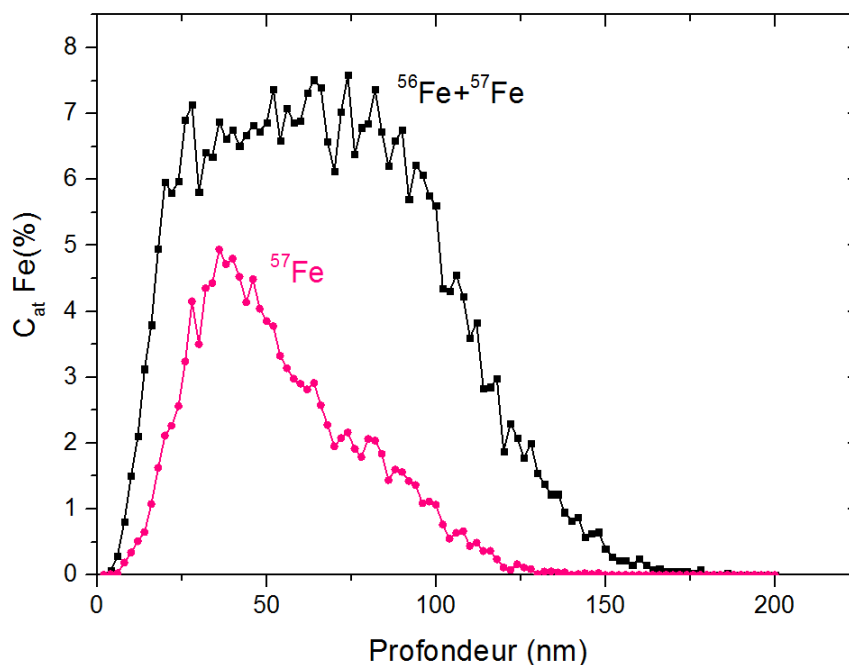


FIGURE 1- 13 : Profil d'implantation du Fer dans SiC calculé par SRIM

De plus, il est important d'implanter les échantillons de 6H-SiC à une température supérieure à la température ambiante afin d'éviter son amorphisation (comme on l'a vu plus haut). Etant

donné les fluences importantes utilisées (plusieurs 10^{+16} cm⁻²) les échantillons ont été implantés à une température de 380°C ou de 550°C.

Les échantillons 6H-SiC dopés à l'aluminium (type p $\sim 10^{+20}$ /cm³) sur une épaisseur de 200 nm et orientés (0001) ont été multi-implantés à 550°C et recuits à 900°C et 1300°C pendant 4 min (RTA). Les échantillons dopés N ($n \sim 2 \times 10^{+18}$ /cm³) ont été implantés à 380°C. Un de ces échantillons a été recuit à 1000°C pendant 85 min dans un four à rayonnement.

Les profils de concentration en Fe mesurés en RBS sont pratiquement identiques à ceux calculés par SRIM ([Annexe B](#)). La fluence en Fe des échantillons implantés à 380°C (550°C), mesurée précisément par EDX ([Annexe A](#)) est de 4 (5,4) $\times 10^{+16}$ /cm² et la valeur de la concentration atomique en Fe au niveau du palier est d'environ 4 (6)%.

La question principale qui se pose toujours aujourd'hui dans le domaine des semi-conducteurs magnétiques dilués est de comprendre l'origine du magnétisme qui apparaît dans ce type de matériau. Est-elle due à la formation de phases secondaires ou bien à la présence d'une phase diluée ? Pour répondre à ces questions, il est primordial de s'intéresser au diagramme de phase de Fe-Si.

III. Propriétés des alliages Fe-Si

Malgré la faible solubilité de Fe dans SiC, l'implantation et ou les recuits peuvent induire la présence de phases Fe-Si présentes dans le diagramme de phase du système binaire Fe-Si [[Lac-91](#)] (voir [figure 1-14](#)).

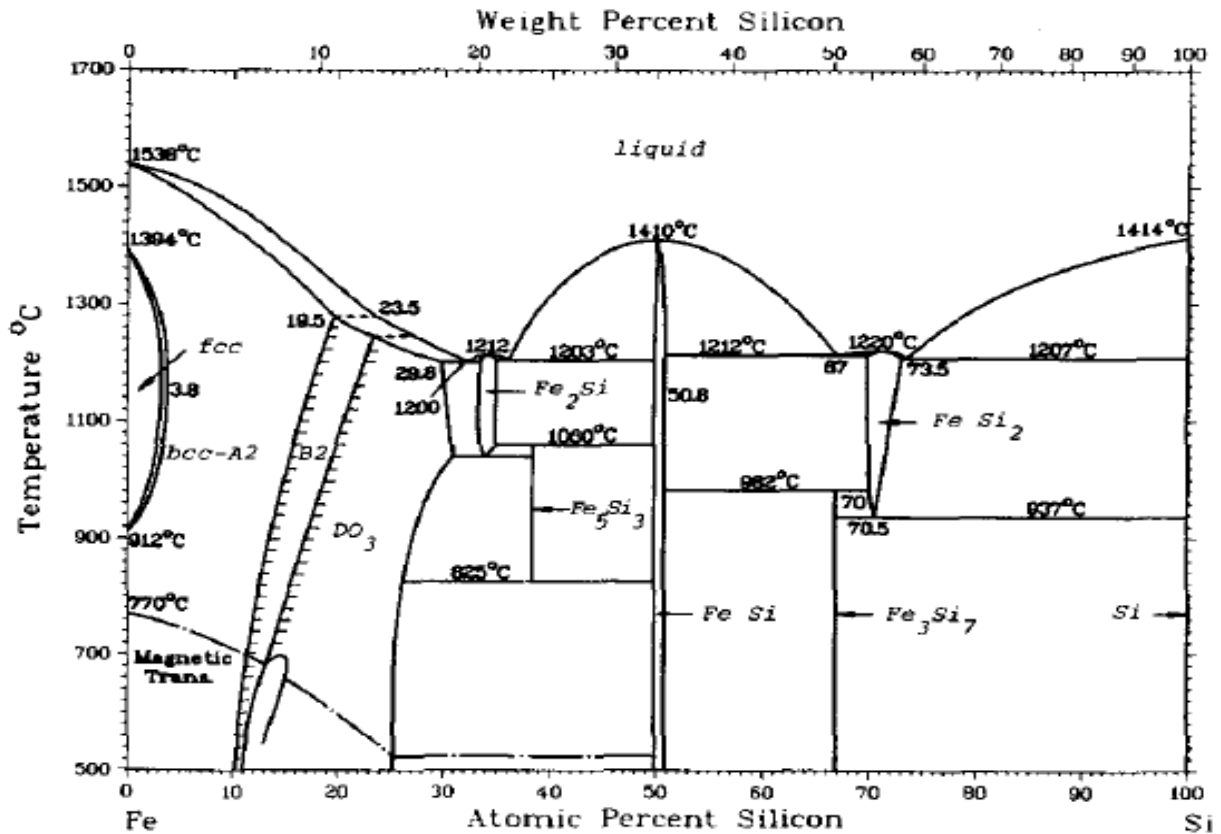


FIGURE 1- 14 : Diagramme de phase du système binaire Fe-Si [Lac-91]

Dans le diagramme de phase binaire Fe-Si, il existe de nombreuses phases stables ($\beta\text{-Fe}_2\text{Si}$, $\eta\text{-Fe}_5\text{Si}_3$, $\varepsilon\text{-FeSi}$, FeSi_2 et Fe_3Si_7) mais leur structure comme leurs propriétés physiques (métal ou semi-conducteur) dépendent de la température [Kub-82]. Les enthalpies de formations données dans la littérature sont présentées dans la figure 1-15 [Zha-10][Mor-99].

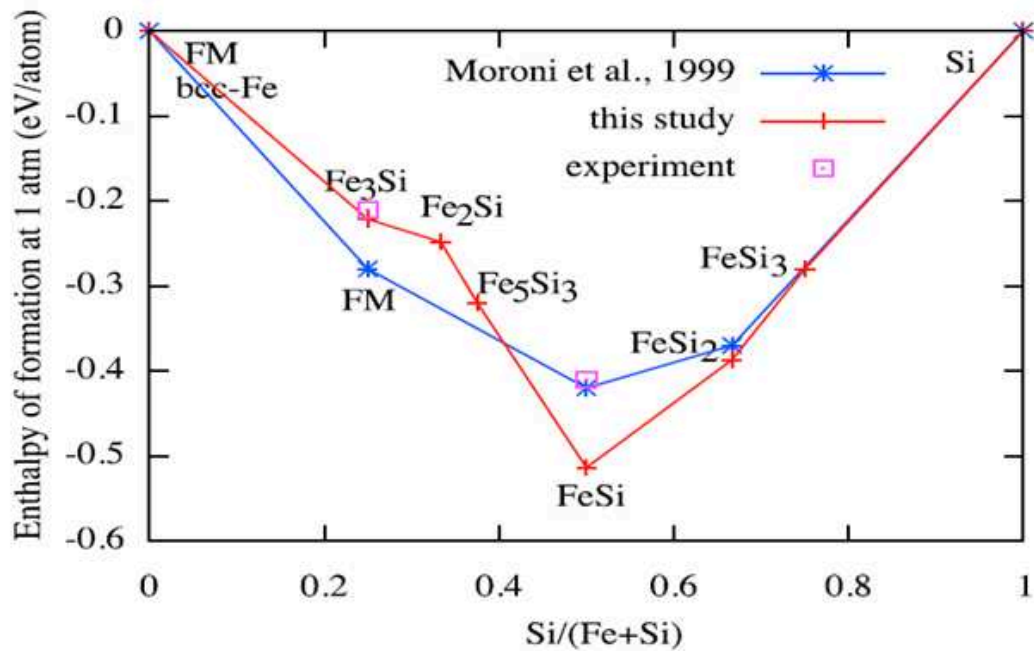


FIGURE 1- 15 : Enthalpie de formation des phases Fe-Si [Zha-10] ; (FM : ferromagnétique)

Les principales phases Fe-Si que l'on a observées dans nos échantillons et leurs structures cristallographiques sont les suivantes :

- **FeSi₂** : le composé FeSi₂ existe sous 2 structures cristallographiques différentes et stables, l'une α -FeSi₂ métallique qui apparaît à haute température (au-dessus de 982°C) et l'autre β -FeSi₂, semi-conductrice que l'on obtient à basse température [Nis-73][Kub-82].

La phase α -FeSi₂ a une structure tétragonale de groupe d'espace P4/mmm (Figure 1-16 (a)) de paramètres de maille $a = 0,2695$ nm et $c = 0,509$ nm qui présente environ 13% de lacunes [Sid-59]. La cellule primitive contient un atome de Fe et deux atomes de Si. Chaque atome de Fe dispose de 8 atomes de Si en premiers voisins situés à une distance de 0,235 nm et de 4 atomes de Fe en deuxième voisin à une distance de 0,2695 nm, tandis que chaque atome de Si a 4 atomes de Fe comme premiers voisins.

La phase β -FeSi₂ cristallise dans une structure orthorhombique centrée de groupe d'espace Cmca et de paramètres de maille $a = 0,7791$ nm, $b = 0,7833$ nm et $c = 0,9863$ nm [Dus-71]. Elle apparaît à des températures inférieures à 982°C [Nis-73]. La cellule unité comporte 16 atomes de Fe et 32 atomes de Si, soit 48 atomes en tout. La cellule comporte 2 sites de Fe différents (Fe I et F II) mais d'égale occupation [Ham-10][Dus-71]. En outre la structure β -FeSi₂ qui est un semi-conducteur à petit gap (intervalle de la bande interdite $E_g = 0,85$ eV) est considérée comme un matériau prometteur pour des applications photovoltaïques [Fil-96]

[An-98] et thermoélectriques [[Nis-73]. Les valeurs moyennes d'aimantations obtenues pour FeSi₂ sont très faibles (0 à 0,3μ_B) [Lia-06].

- **FeSi** : Parmi les différentes phases FeSi, la phase stable ε-FeSi cristallise dans une structure cubique de type B20, de groupe d'espace P2₁3 et de paramètre de maille a = 0,4493 nm [Hil-93]. On trouve aussi la phase métastable FeSi qui cristallise dans une structure cubique de type B2 (représentée ordonnée de type CsCl à la Figure 1-16 (b)), de groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m et de paramètre de maille a = 0,2835 nm [Kan-92].

Les études par spectrométrie Mössbauer n'ont pas montré de propriétés ferromagnétiques [Des-99]. Le moment magnétique porté par atome de Fe est nul [Kur-07b][Len-05].

- **Fe₃Si** : Dans le cas de la structure parfaitement ordonnée, cette phase cristallise dans la structure cubique de type DO₃, de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m et de paramètre de maille a = 0,5655 nm. Elle présente deux sites de Fe. Les atomes de Fe qui se situent sur les coins de la maille cubique sont désignés Fe I, les atomes de Fe au centre de la maille sont dénommés Fe II (Figure 1-16(c)). Les 2 types différents de Fe présents dans la cellule unité possèdent des moments magnétiques de 2,15 μ_B/Fe, 1,15 μ_B/Fe [Shi-63] ce qui conduit à un moment magnétique moyen par Fe de 1,6 μ_B. La structure Fe₃Si est connue pour posséder des propriétés ferromagnétiques avec une température de Curie de 567°C [Jen-05]. Cette phase est déjà utilisée comme un système d'injecteur de spin fonctionnant à température ambiante [Kaw-04].

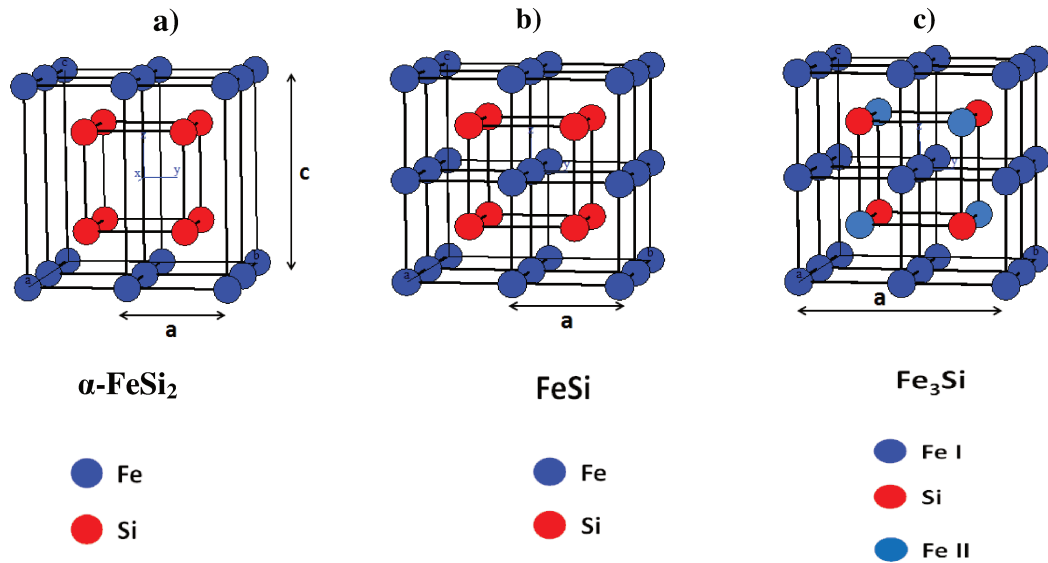


FIGURE 1- 16 : Mailles cristallines de différents composés stables définis dans Fe-Si

Fe₅Si₃ : la structure Fe₅Si₃ est hexagonale (lorsqu'elle est de même type que Mn₅Si₃) de groupe d'espace P6₃/mcm et de paramètres de maille $a = 0,6755$ et $c = 0,4717$ nm [Saw-71]. On peut remarquer sur le diagramme Fe-Si (figure 1-19), que la structure Fe₅Si₃ est stable uniquement entre les températures 825 et 1030°C. Cette structure Fe₅Si₃ est ferromagnétique avec une température de Curie proche de 107°C [Hin-76][Her-08]. La structure Fe₅Si₃ possède 2 types d'atomes de Fe suivant leur environnement avec un moment magnétique moyen de $1,3 \mu_B/\text{Fe}$ [Shi-63][Lie-09][Hat-07]. Elle est connue pour posséder des propriétés de magnétorésistance géante et représente un matériau potentiel pour des applications en spintronique. On peut aussi trouver la phase métastable Fe₅Si₃ (en couches minces notamment) sous une structure similaire à la structure DO₃ mais dans laquelle 2 atomes de Fe_{II} (représentés en bleu clair, figure 1-16 (c)) sont remplacés de façon aléatoire par 2 atomes de Si.

Les phases Fe-Si sont thermodynamiquement plus stables que les phases Fe-C, mais rien n'empêche la formation de phases Fe-C ou Fe-C-Si. Il existe ainsi des phases ternaires Fe-Si-C telles que Fe₅SiC, Fe₇₀Si₁₀C₂₀, Fe₆₅Si₂₅C₁₀ connues pour posséder des propriétés ferromagnétiques avec des températures de Curie distribuées entre 560 et 800 K [Lom-05]. L'ensemble des phases secondaires susceptibles de se former dans le système SiC implanté Fe est résumé dans le tableau 1-4 [Pea-02a].

Phase	Maille primaire	Paramètre de		
		maille(Å)		
		a	b	c
FeSi	cubique	4,48798	-	-
FeSi ₂	tétraгонаle	2,69392	-	5,1361
FeSi ₂	orthorhombique	9,879	7,799	7,839
Fe ₂ Si	cubique	2,81	-	-
Fe ₃ Si	cubique	2,841	-	-
Fe ₃ Si	cubique	5,662	-	-
Fe ₅ Si ₃	hexagonal	6,759	-	4,720
Fe ₅ Si ₃	hexagonal	6,757	-	9,440
C _{0,12} Fe _{0,79} Si _{0,09}	cubique	6,2854	-	-
Fe ₈ Si ₂ C	triclinique	6,347	6,414	9,72
C _{0,17} Fe _{0,81} Si _{0,02}	hexagonal	2,622	-	4,318
Fe-Si-C	orthorhombique	8,8	9,0	14,4
(Fe,C)	cubique	3,60	-	-
FeC	orthorhombique	4,3	2,5	6,7
Fe ₂ C	hexagonal	2,754	-	4,349
Fe ₂ C	orthorhombique	9,061	15,695	7,937
Fe ₂ C	orthorhombique	4,704	4,295	2,830
Fe ₂ C	monoclinique	2,794	2,794	4,360
Fe ₃ C	hexagonal	2,754	-	4,349
Fe ₃ C	orthorhombique	5,0910	6,7434	4,5260
χ-Fe _{2,5}	monoclinique	11,563	4,573	5,058
Fe ₇ C ₃	hexagonal	6,882	-	4,540
Fe ₂₀ C ₉	orthorhombique	9,061	15,694	7,937
C _{0,055} Fe _{1,945}	tétraгонаle	2,859	-	2,937
C _{0,08} Fe _{1,92}	tétraгонаle	2,856	-	2,960
C _{0,09} Fe _{1,91}	tétraгонаle	2,854	-	2,983
C _{0,12} Fe _{1,88}	tétraгонаle	2,847	-	3,018
C _{0,14} Fe _{1,86}	tétraгонаle	2,846	-	3,053

TABLEAU 1- 4 : Phases potentielles dans le SiC implanté au Fe [Pea-02a].

IV. Conclusion et objectifs de l'étude

Dans ce chapitre nous avons présenté l'intérêt des semi-conducteurs magnétiques pour le développement de l'électronique de spin et des technologies. Parmi les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), de grands espoirs sont placés sur les semi-conducteurs de la classe IV en raison de leur facilité d'intégration à l'électronique classique. L'émergence de ces DMS permettrait de conférer des propriétés magnétiques, tout en gardant la nature semi-conductrice du matériau, donnant la possibilité d'étendre les fonctionnalités des appareils traditionnels. Ceci permettrait de voir émerger de nouvelles classes de matériaux combinant à la fois des propriétés électriques et magnétiques dans un seul dispositif. Cette nouvelle classe de matériau hybride permettrait en outre d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

L'origine du ferromagnétisme dans les DMS à base de SiC implantés avec des métaux de transition reste toujours aujourd'hui une question ouverte. Les différents résultats expérimentaux connus actuellement restent souvent contradictoires et peu reproductibles. Le ferromagnétisme, lorsqu'il est observé dans le matériau SiC (Fe), peut être lié soit aux interactions intrinsèques entre les ions magnétiques soit à la formation de précipités riches en Fe.

Il est évident que la nanostructuration et la méthode d'élaboration de ce matériau jouent un rôle considérable. Aussi la complexité de la physique des DMS rend nécessaire des études structurales et magnétiques à l'échelle la plus fine possible. L'objectif de ce travail est de permettre une meilleure compréhension des propriétés magnétiques observées dans le carbure de silicium 6H-SiC implanté avec des atomes de Fe. Pour cela l'utilisation de la sonde atomique tomographique (SAT) permettant une cartographie chimique en 3D des atomes de Fe dans la matrice de 6H-SiC s'avère particulièrement adaptée. A notre connaissance, nous utilisons pour la première fois la SAT afin d'observer la répartition des atomes magnétiques dans le semi-conducteur 6H-SiC. Nous corrélons l'étude structurale effectuée en SAT aux propriétés magnétiques obtenues par spectrométrie Mössbauer et par magnétométrie SQUID, ce qui permettra une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux responsables de l'apparition de l'ordre ferromagnétique dans le 6H-SiC implanté avec des atomes de Fe.

CHAPITRE 2 Techniques de caractérisation des échantillons

I. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) appelée aussi microscopie atomique 3D repose sur la combinaison de l'effet d'évaporation par champ électrique, la spectrométrie de temps de vol et la détection des atomes par un détecteur sensible en position. La SAT est capable de cartographier chimiquement et en 3 dimensions (3D) la position des atomes d'un matériau donné avec une résolution latérale inférieure au nanomètre. Initialement réservée à l'analyse des matériaux métalliques, la SAT s'est adaptée à tous les types de matériaux, notamment les semi-conducteurs et les diélectriques grâce à l'évaporation assistée par laser. L'étude présentée dans ce manuscrit traitant de semi-conducteurs magnétiques dilués, c'est la sonde laser qui a été utilisée afin de caractériser nos échantillons. La haute résolution en masse combinée à sa résolution spatiale sub-nanométrique fait de la SAT une technique puissante largement utilisée aujourd'hui dans le domaine de la métallurgie et plus généralement dans le domaine de la science des matériaux. Cette technique peut répondre à des problématiques relevant de la chimie des surfaces, des interfaces (multicouches, nanoparticules dans une matrice...). Elle permet l'analyse de la composition chimique des phases, l'étude des phénomènes de ségrégation, de diffusion.....

Une partie de ce travail repose sur l'utilisation de la SAT car cette technique peut s'avérer des plus efficaces pour résoudre les difficultés actuelles dans la recherche des mécanismes qui sont à l'origine du magnétisme observé dans les semi-conducteurs magnétiques. Elle peut notamment nous permettre de déterminer si les atomes de Fe sont distribués de façon homogène dans la matrice ou situés dans des nanoparticules. La quantification de ces 2 espèces (atomes de Fe dilués dans la matrice ou contenus dans des nanoparticules) associée à l'étude des propriétés magnétiques est essentielle à la détermination des propriétés d'un semi-conducteur magnétique dilué.

I.1. Evaporation par effet de champ

Les échantillons taillés sous la forme de pointe de rayon de courbure ($R < 50$ nm) sont soumis à des champs électriques (10-60 V/nm) suffisants pour favoriser l'ionisation des atomes de surface et leur évaporation [Bla-14][Mul-03]. Le principe d'évaporation par effet de champ est schématiquement représenté à la [figure 2-1](#). La pointe est portée à un potentiel V positif de

plusieurs kilovolts (1 – 14 kV) générant à son extrémité un champ électrique E très intense qui polarise les atomes en surface.

$$E = \frac{V_{dc}}{\beta R} \quad (2.1)$$

Où V_{dc} est le potentiel continu appliqué à la pointe, R le rayon de courbure et β le facteur de champ prenant en compte la forme hémisphérique de la pointe (β est compris généralement entre 2 et 8). Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, une impulsion laser UV femtoseconde très énergétique est utilisée. Cette impulsion permet de baisser le potentiel d'évaporation des atomes de la pointe en leur fournissant l'énergie nécessaire pour les ioniser. On considère que l'impulsion laser correspond au départ d'un ion.

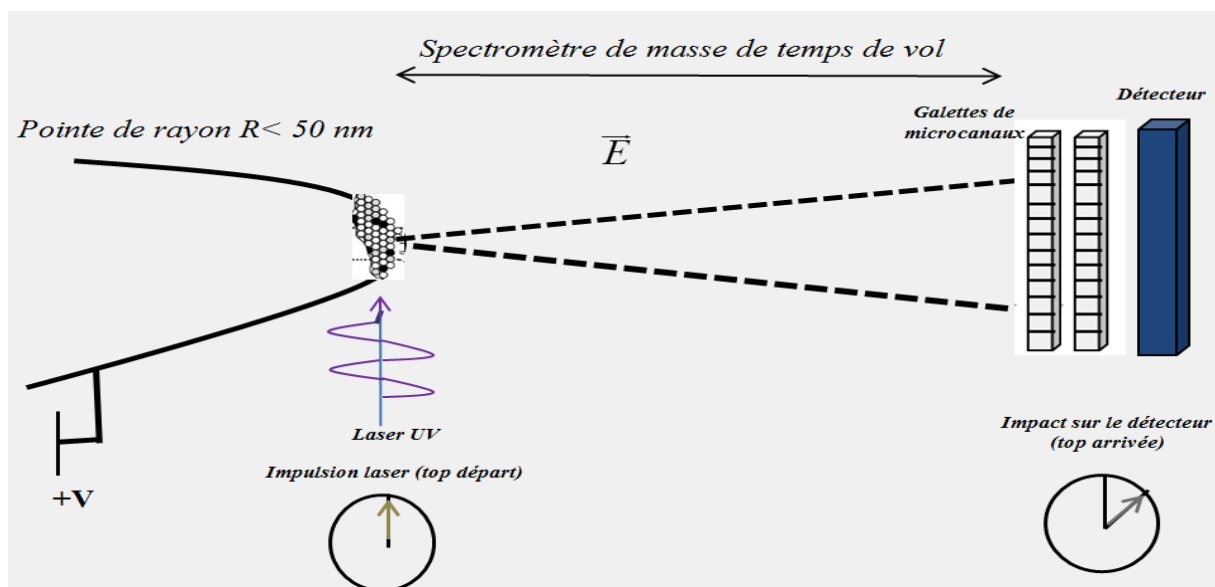


FIGURE 2- 1 : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique laser

I.2. Spectrométrie de masse à temps de vol

Les ions évaporés traversent un spectromètre de masse à temps de vol et sont identifiés en fonction de leur rapport masse/charge (m/n) et du temps de vol entre la pointe et le détecteur.

Le principe est le suivant :

Un atome ionisé à la surface de la pointe acquiert une énergie potentielle E_p qui dépend de l'état de charge n de l'ion et du potentiel V_{dc} appliqué à la pointe :

$$E_p = n \times e \times V_{dc} \quad (2.2)$$

Au moment où l'ion quitte la pointe, cette énergie potentielle est transformée en énergie cinétique E_c , dont l'expression est donnée par :

$$E_c = \frac{1}{2} mV^2 \quad (2-3)$$

Avec V la vitesse de l'ion.

La combinaison des expressions précédentes permet d'obtenir la valeur du rapport masse /charge (m/n) caractéristique d'un ion donné en fonction de son temps de vol dans le spectromètre.

$$\frac{m}{n} = 2 \times e \times V_{dc} \times \left(\frac{T_{vol}}{L_{vol}} \right)^2 \quad (2-4)$$

Ainsi grâce à la mesure du temps de vol (T_{vol}) et connaissant la longueur de vol (L_{vol}), la valeur du rapport masse/charge de chaque ion évaporé est calculée permettant d'identifier sa nature chimique. Les valeurs caractéristiques de temps de vol et de longueurs de vol sont ($T_{vol} = 100$ ns et $L_{vol} = 10$ cm pour la sonde laser LAWATAP).

Les ions sont recueillis par un détecteur, situé dans l'axe de la pointe, sensible à la fois en position et en temps et constitué de galettes de micro-canaux.

Après l'expérience, un logiciel effectue la projection inverse, permettant de reconstruire en 3 dimensions le volume analysé. Enfin, une carte chimique du matériau analysé est reproduite.

I.3. Reconstruction tridimensionnelle

La transformation qui permet de passer de la position des atomes en surface (x,y) de l'échantillon aux coordonnées (X,Y) des impacts sur le détecteur est semblable à une projection stéréographique (Figure 2-2). Le grandissement de l'image est donné par :

$$G = \frac{L}{(m+1) \times R} \quad (2-5)$$

Où L est la distance entre la pointe et le détecteur (c'est la longueur de vol notée L_{vol} augmentée de la distance $(m + 1)R$, R le rayon de courbure de l'échantillon et m (à ne pas confondre avec la masse) un paramètre qui caractérise la position du point de projection P par rapport au centre hémisphérique (O) de la pointe.

Connaissant le grandissement G du détecteur, on remonte aux coordonnées (x,y) des atomes dans l'échantillon par les relations :

$$x = \frac{X}{G}, \quad y = \frac{Y}{G} \quad (2-6)$$

La troisième coordonnée Z qui permet de passer à la vision 3D est obtenue en supposant que chaque ion détecté occupe en moyenne le même volume atomique que dans la matière analysée. Ainsi la détection d'un atome correspond à une augmentation δZ en profondeur telle que :

$$\delta Z = \frac{V_{at}}{s \times Q} \quad (2-7)$$

où V_{at} est le volume atomique de l'atome, s la surface émettrice de l'échantillon et Q le rendement de détection.

Finalement pour chaque atome détecté, on obtient quatre informations : la nature chimique et les coordonnées X, Y et Z. Ces informations permettent ensuite de reconstruire le volume analysé atome par atome.

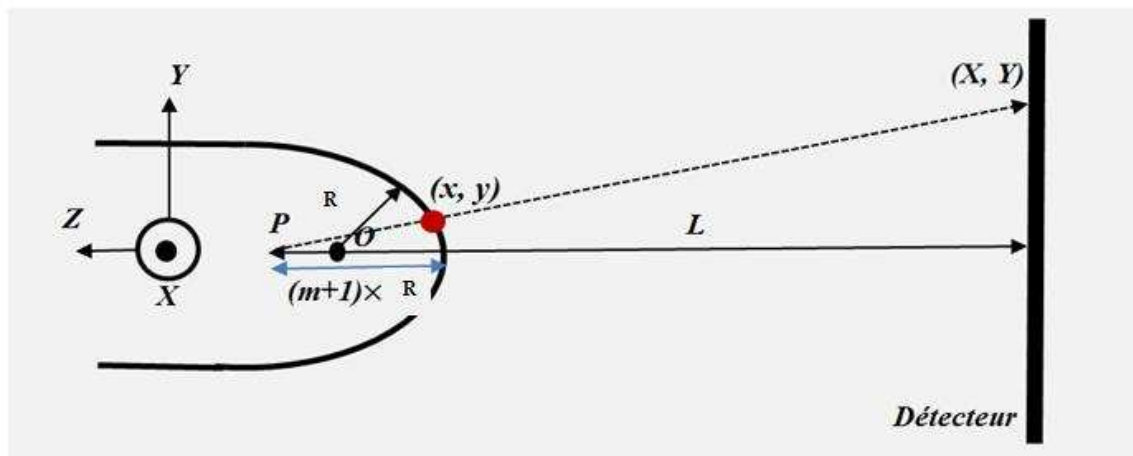


FIGURE 2- 2 : Représentation schématique pointe/détecteur d'une analyse SAT. Les coordonnées (x,y) d'un atome de la surface de la pointe sont déduites des coordonnées de l'impact (X,Y) à l'aide d'une projection quasi-stéréographique.

I.4. Effet des grossissements locaux

Cet effet est lié à la physique de l'évaporation par effet de champ. En effet dans un échantillon comportant deux phases A et B présentant des champs d'évaporation différents, cette différence de champ d'évaporation provoque des variations locales du rayon de courbure de la pointe lors de l'évaporation. Considérons la représentation schématique (Figure 2-3) de l'évaporation d'une pointe constituée d'une matrice B et d'un précipité A. Le rayon de courbure de la pointe est homogène pendant l'évaporation de la matrice B (Figure 2-3a). Dans le cas où le précipité A possède un champ d'évaporation plus petit que celui de la matrice B, alors le précipité s'évapore avant la matrice entraînant un rayon de courbure local de la pointe plus grand au niveau du précipité (Figure 2-3b). L'effet inverse peut être observé

lorsque le champ d'évaporation des précipités est plus élevé que celui de la matrice. Dans ce cas le rayon de courbure de la pointe est plus petit au niveau du précipité.

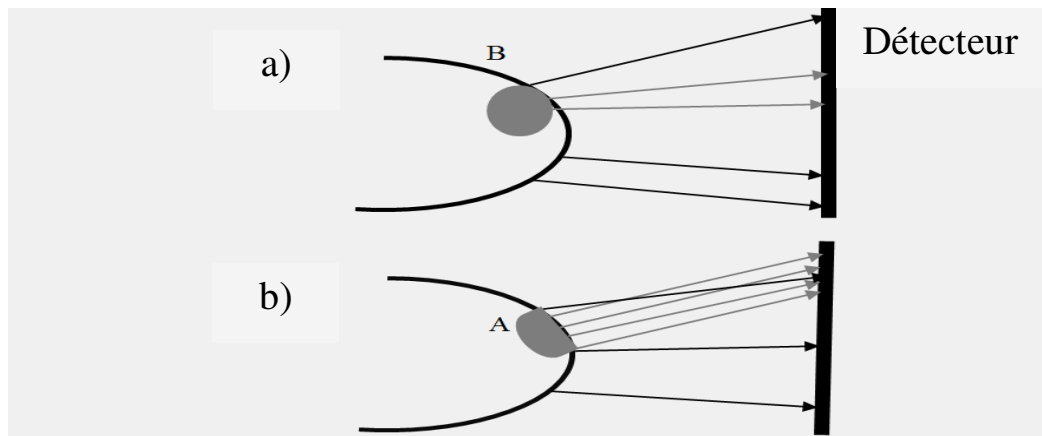
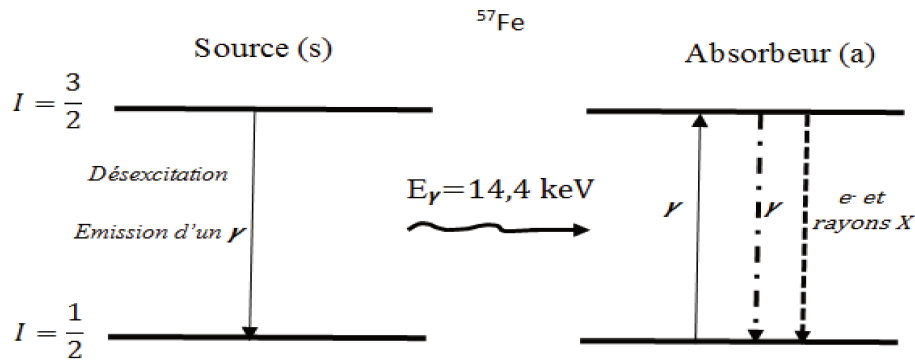


FIGURE 2- 3 : Représentation schématique pointe/détecteur d'une analyse SAT. Les coordonnées (x,y) d'un atome de la surface de la pointe sont déduites des coordonnées de l'impact (X,Y) à l'aide d'une projection quasi-stéréographique.

II. Spectrométrie Mössbauer

II.1. Effet Mössbauer

L'effet Mössbauer ou résonance gamma nucléaire est un effet physique observé dans les solides, découvert en 1958 par Rudolph Mössbauer [Mos-58a][Mos-58b]. L'effet Mössbauer consiste en l'émission d'un rayon γ par un atome radioactif, se trouvant à l'état lié, sans perte d'une partie de l'énergie du rayonnement γ par effet de recul, et dans l'absorption résonnante de ce même rayon γ par un noyau d'un atome stable de même nature, se trouvant également à l'état lié [Jan-72]. L'effet Mössbauer implique donc toujours une transition mettant en jeu le noyau radioactif qui passe à son état stable en émettant un rayon gamma (la source Mössbauer S). Ce rayon gamma est utilisé pour irradier l'absorbeur (A) (matériau à étudier) contenant les mêmes noyaux à l'état stable afin de les faire passer à l'état excité. Son principe est schématiquement représenté sur la figure 2-4 (cas du ^{57}Fe utilisé au sein de notre groupe $E_\gamma=14,4\text{keV}$ ce qui implique $\lambda=0,86.10^{-10}\text{m}$). La spectrométrie Mössbauer est une technique peu coûteuse, non destructive et adéquate pour une étude fine des solides. Elle permet de connaître la structure cristallographique de l'échantillon ainsi que les propriétés magnétiques du matériau.


 FIGURE 2- 4 : Représentation schématique de la résonance γ nucléaire

Dans la réalité, l'énergie de recul lors de l'émission et de l'absorption par les noyaux source et absorbeur empêche l'observation de la résonance γ nucléaire. En effet, lors de l'émission d'un rayon γ , emportant la partie largement prépondérante de l'énergie durant la désexcitation vers l'état fondamental ($I=1/2$), une autre partie de l'énergie, quoique négligeable, devrait être conservée par le noyau sous la forme d'énergie de recul (et donc augmenter son énergie cinétique). En appliquant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, cette énergie de recul s'écrit :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2-8)$$

où m est la masse du noyau et c la vitesse de la lumière. Dans le cas du ^{57}Fe ,

$$E_R = 1,957 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

Ainsi à l'émission, l'énergie du rayonnement gamma vaut $E_\gamma - E_R$ et à l'absorption elle est égale à $E_\gamma + E_R$. Il s'ensuit que la raie d'émission et la raie d'absorption sont distantes de $2E_R$ qui rend impossible leur recouvrement (et donc pas de résonance, voir [figure 2-5](#)).

En réalité les raies d'émission et d'absorption ne sont pas des pics de Dirac, mais sont de forme lorentzienne au regard du principe d'incertitude d'Heisenberg énergie-temps ($\Delta E \cdot \Delta t = \hbar$). En effet, l'état nucléaire excité (avec le spin $I=3/2$) n'existe que pendant un certain laps de temps ce qui engendre, d'après Heisenberg, l'incertitude en énergie des rayons gamma émis. Autrement dit, une certaine dispersion des valeurs de l'énergie des rayons γ (« la largeur de l'état nucléaire » $\Gamma \neq 0$) apparaît. A son tour, l'incertitude en temps signifie que l'état excité ne peut être caractérisé que par une durée de vie moyenne τ . D'après le principe d'incertitude :

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad (2-9)$$

Dans le cas du ^{57}Fe , la largeur de la distribution de l'énergie des γ est de $\Gamma = 7,75 \times 10^{-8} \text{ eV}$

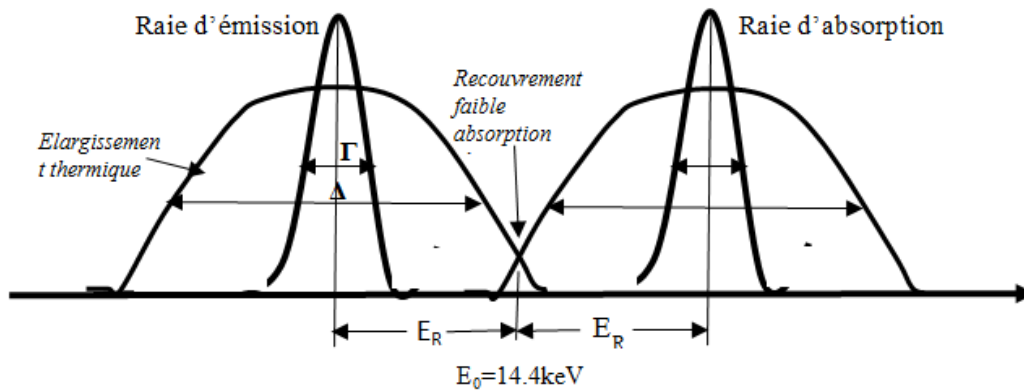


FIGURE 2- 5 : Schéma illustrant les effets de recul et d'élargissement thermique

L'observation de la résonance γ nucléaire semble donc impossible. Un tel raisonnement est valable si les noyaux participant à la résonance γ peuvent être considérés comme libres (se trouvant à l'état non lié). Toutefois, la situation n'est plus la même quand les noyaux émetteurs de rayons γ et les noyaux stables irradiés par ces rayons font partie d'un réseau cristallin (ou appartiennent à un autre système en phase solide comportant un grand nombre d'atomes). Dans de tels systèmes, les atomes Mössbauer (^{57}Fe) participent aux oscillations thermiques dont le caractère dépend de la nature des interactions interatomiques, de la structure de la substance, de la température et d'autres facteurs. A cause donc de l'agitation thermique, les atomes sont animés d'une vitesse v (mouvements désordonnés), il s'ensuit un élargissement thermique $\Delta = \sqrt{k_B T E_R}$ (effet Doppler) des raies d'émission et d'absorption. Durant sa thèse, Rudolph Mössbauer s'est intéressé à l'étude de l'influence de la température sur l'absorption du rayonnement γ par les noyaux. Il a utilisé pour cela le radionucléide osmium-191 dont la désintégration bêta donnait naissance à l'iridium-191, également radioactif, qui passait à l'état stable par émission de rayons gamma. Un effet imprévu avait été observé : avec l'abaissement de la température la fluorescence nucléaire se renforçait au lieu de diminuer, ce qui était contraire aux prévisions (Figure 2-5). La justesse de l'explication de l'effet Mössbauer repose sur le modèle d'Einstein du solide qui peut être résumée comme suit: considérons un cristal dont les oscillations thermiques peuvent être décrites par le modèle d'Einstein. Dans ce modèle le cristal formé par N atomes est représenté par $3N$ oscillateurs ayant la même pulsation ω . Divers niveaux d'énergie d'un solide selon Einstein sont définis par les nombres quantiques des oscillateurs. L'augmentation de l'énergie se produit de façon

discrète par absorption d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$ (généralement de l'ordre de 10^{-2} eV). Cela signifie que le transfert d'énergie de recul au cristal lors de l'émission d'un rayon γ se fait par des « portions » multiples de $\hbar\omega$. Pour cette raison, si $E_R < \hbar\omega$, l'absorption d'énergie par le cristal n'est possible que lors de l'émission de plusieurs rayons γ . Ainsi, certains d'entre eux vont quitter le cristal « sans effet de recul ». Par conséquent, un pic non affecté par la génération de phonons apparaît dans le spectre du rayonnement γ de la source, la largeur de ce pic (« largeur naturelle ») n'étant déterminée que par le principe d'incertitude d'Heisenberg. Tout se passe comme si une fraction f des noyaux (appelée fraction résonante ou facteur de Lamb-Mössbauer) était liée rigidement au réseau. Par conséquent :

C'est l'ensemble du réseau de masse $M \gg m$ qui recule en bloc au cours du processus d'émission ou d'absorption et l'énergie de recul est :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx 0 \quad (2-10)$$

L'énergie de recul devient ainsi négligeable

L'élargissement thermique pour cette fraction f est nul.

II.2. Spectrométrie Mössbauer : Interactions hyperfines nucléaires

La spectrométrie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité d'un noyau Mössbauer (^{57}Fe). Dans la matière, les niveaux d'énergie nucléaire sont perturbés (interactions hyperfines) par les champs électriques et magnétiques créés par les électrons environnants. Les spectres Mössbauer contiennent les informations concernant divers types d'interactions hyperfines permettant la caractérisation physico-chimique des matériaux. Dans la pratique les trois interactions à prendre en compte avec leurs paramètres respectifs sont : L'interaction monopolaire électrique (δ), l'interaction quadripolaire électrique (ΔE_Q), l'interaction dipolaire magnétique (B_{hf}).

- **Interaction monopolaire électrique**

L'interaction monopolaire électrique est due à l'interaction électrostatique du noyau avec les électrons environnants. Cette interaction fournit le paramètre déplacement isomérique (δ) et se manifeste sur le spectre sous la forme d'un décalage du maximum d'absorption à la vitesse zéro.

Le déplacement isomérique peut être défini comme la différence d'interaction électrostatique coulombienne entre la charge nucléaire et les électrons s (probabilité de présence au noyau

non nulle) entre le noyau résonnant (du matériau à étudier) et le noyau de fer de référence. En effet dans une expérience Mössbauer, source et absorbeur (matériau à étudier) ont généralement des densités électroniques s au noyau différentes, dues à leur différence de configuration électronique, structure, température...

Le déplacement isomérique est défini par la relation suivante :

$$\delta = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right] \quad (2-11)$$

où R est le rayon nucléaire effectif, $\Delta R / R$ est le facteur nucléaire qui représente la variation du rayon nucléaire sous l'effet de la transition Mössbauer, $|\psi_A(0)|^2$ et $|\psi_S(0)|^2$ sont, respectivement les densités électroniques (d'électrons s) totales au site des noyaux résonnants dans l'absorbeur et la source.

Pour comprendre les termes qui apparaissent dans le déplacement isomérique, il faut rappeler que pour certains nucléides, l'émission d'un rayon γ est accompagnée de la diminution du rayon nucléaire R , tandis que pour d'autres nucléides l'augmentation du rayon nucléaire est au contraire observée. La modification de taille de R fait varier la répartition (densité) spatiale de la charge positive du noyau Ze^2 . Cela entraîne un changement de l'énergie d'interaction coulombienne de la charge nucléaire et de la densité de charge électronique $-e|\psi(0)|^2$ au site du noyau. De plus, si les états chimiques des atomes Mössbauer dans la source et l'absorbeur sont différents, le peuplement non équivalent des orbitales de valence conduit aux valeurs inégales de $-e|\psi(0)|^2$. $|\psi(0)|^2$ est essentiellement créée par les électrons occupant diverses orbitales s ψ_{ns} de l'atome. Autrement dit $|\psi(0)|^2 = \sum_n |\psi_{ns}(0)|^2$. La valeur de δ étant proportionnelle à celle de $|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2$, le déplacement isomérique dépend en premier lieu de la différence en nombre d'électrons s de valence (ΔN_s) dans les atomes Mössbauer de l'absorbeur et de la source. Il est à souligner que les autres électrons (autre que les électrons s) influencent indirectement δ via le recouvrement d'orbitales. Enfin δ étant une différence d'énergie entre la source donnée et le matériau à étudier (absorbeur), il est nécessaire de préciser la source ou de donner la valeur de δ par rapport à celui d'un composé de référence. Dans notre cas ou nos échantillons sont implantés avec du ^{57}Fe , le matériau de référence est le fer métallique à température ambiante.

- **Interaction quadripolaire électrique**

L'interaction quadripolaire électrique apparaît dans le cas où le noyau a une forme asphérique. Les données expérimentales provenant de la physique nucléaire montrent que de nombreux noyaux atomiques possèdent un moment cinétique intrinsèque J défini par :

$$J = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (2-12)$$

La valeur de I appelé spin nucléaire est une caractéristique fondamentale du noyau. Notamment la forme du noyau est liée à la valeur de I .

Le nombre I est une combinaison des spins des nucléons c'est-à-dire des protons (spin $1/2$) et des neutrons (spin $1/2$). Le spin nucléaire I peut donc être entier, fractionnaire ou nul (tout dépend du nombre isotopique c'est-à-dire de la somme des protons et neutrons). Dans le cas général les noyaux ont une forme d'ellipsoïde de révolution. Un cas particulier est celui des noyaux où $I = 0$ ou $1/2$ pour lesquels la distribution de la charge nucléaire est sphérique. Afin de définir l'écart à la distribution sphérique (pour les noyaux à $I \geq 1$), on utilise un paramètre spécifique appelé moment quadripolaire du noyau Q :

$$eQ = \int (3z^2 - r^2) \rho_z dV \quad (2-13)$$

où ρ_z est la densité de la répartition de la charge électrique au sein du noyau, r le rayon vecteur dont l'origine est située au barycentre du noyau et e la charge du proton.

Cette relation permet d'assimiler en quelque sorte le noyau à un « quadripôle », cadre comportant à ses quatre coins les charges électriques de signe alterné. Placé dans un champ électrique non uniforme, le quadripôle réagit à celui-ci pour y prendre une orientation particulière. D'après la relation précédente les noyaux étirés le long de l'axe z possèdent un moment quadripolaire positif ($Q > 0$) (Figure 2-6) tandis que pour les noyaux qui sont aplatis selon ce même axe le moment quadripolaire est négatif ($Q < 0$). Les noyaux sphériques possèdent un moment $Q = 0$. Les moments quadripolaires des noyaux sont exprimés en barns ($1b=10^{-24}cm^2$) dont la dimension est celle d'une unité d'aire. Dans le cas du noyau Mössbauer ^{57}Fe (niveaux nucléaires $3/2$ et $1/2$) $Q_{3/2}(^{57}Fe)= 0,21b$ et $Q_{1/2}(^{57}Fe)= 0$

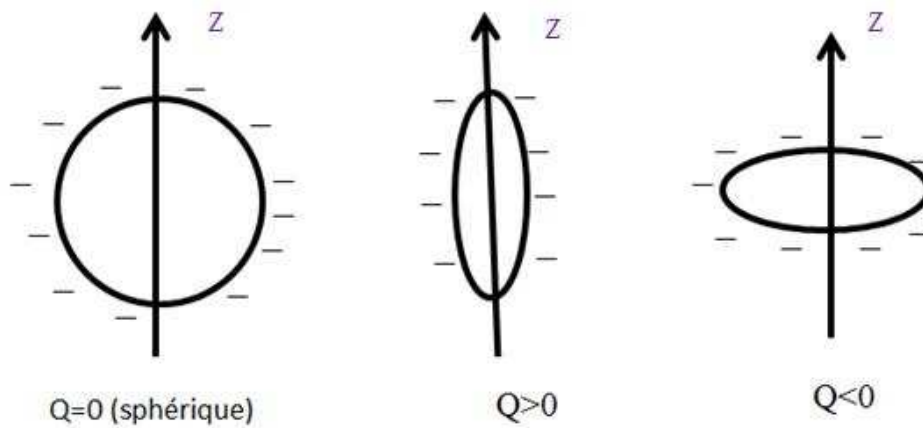


FIGURE 2- 6 : Forme géométrique du noyau

La dissymétrie de la charge électrique entourant le noyau entraîne un gradient de champ électrique. Ce champ interagit avec le moment quadripolaire Q du noyau et engendre un éclatement des niveaux d'énergies (levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires).

Les énergies des sous-niveaux nucléaires engendrés par l'interaction du moment quadripolaire Q avec le gradient de champ électrique (GCE) sont définies par la relation :

$$E_m = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2-14)$$

où $eV_{zz}Q$ est la « constante de couplage quadripolaire du noyau », V_{zz} est la composante principale (composante z) de GCE, m_I les projections possibles du spin I sur l'axe z ($m_I = I, I-1, \dots, -I$).

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ est le paramètre d'asymétrie du GCE. Les composantes du GCE sont telles que : $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ et $0 \leq \eta \leq 1$. Pour les cristaux comportant un axe de symétrie d'ordre $n \geq 3$, $\eta = 0$ (car dans ce cas $V_{xx} = V_{yy}$).

L'interaction quadripolaire électrique va engendrer une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires. En effet, la relation précédente comportant le paramètre m_I à la puissance 2, les projections des spins qui ne se distinguent que par leur signe, resteront dégénérées en énergie. Le nombre de sous-niveaux engendrés par l'éclatement quadripolaire d'un état nucléaire à spin I peut donc être facilement calculé.

Ainsi, dans le cas de Fe avec $I = 3/2$ on observe deux sous-niveaux:

$$E_{\pm 3/2} = \frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad \text{et} \quad E_{\pm 1/2} = -\frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad (2-15)$$

L'écart en énergie ΔE entre ces deux sous-niveaux est $\Delta E = \frac{eV_{zz}Q}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)}$. Puisque pour le

niveau $I = 1/2$, le moment quadripolaire est nul $Q_{1/2}(^{57}\text{Fe}) = 0$, ce niveau n'est pas éclaté.

Sur le spectre expérimental, l'interaction quadripolaire se traduit par un éclatement de la raie d'absorption en deux raies (figure 2-7). On peut donc mettre en évidence la transition σ et π .

L'écart entre ces deux raies est la « séparation quadripolaire SQ » qui s'exprime en mm.s^{-1}

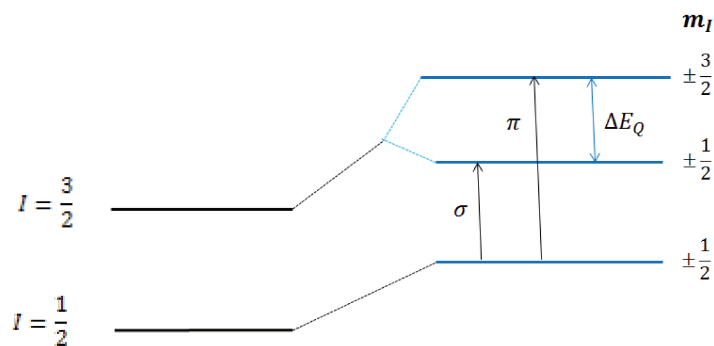


FIGURE 2- 7 : Diagramme d'éclatement quadripolaire dans le cas du ^{57}Fe

- **Interaction dipolaire magnétique**

C'est l'interaction du champ magnétique avec le moment dipolaire magnétique \vec{m} du noyau Mössbauer (^{57}Fe). En première considération, l'apparition d'un champ magnétique interne, donnant lieu à l'éclatement Zeeman des spectres Mössbauer de ^{57}Fe , est due à la présence dans la couche électronique des électrons 3d non appariés de l'atome de fer. La présence dans la couche électronique 3d de l'atome Mössbauer d'un moment magnétique non compensé (admettons qu'il soit dirigé vers le haut \uparrow) provoque une certaine perturbation dans la répartition spatiale des électrons occupant les orbitales s. Dans les atomes privés de moment magnétique net la répartition spatiale des électrons s ne dépend pas de la direction de leur spin (\uparrow up) ou (\downarrow down). Toutefois, en présence des électrons 3d non compensés (\uparrow), les électrons s ayant la même orientation (\uparrow) commencent effectivement à s'étirer vers la couche 3d. Pour un électron s occupant l'une des orbitales internes (de nombre quantique principal $n = 1$ ou 2) cet effet conduit à l'apparition au site du noyau d'un excès de densité d'électrons à orientation de spin opposée (\downarrow). Le champ hyperfin qui en résulte B_c est donné par :

$$B_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i |\psi_{up}^2(0)| - |\psi_{down}^2(0)| \quad (2-16)$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr. La sommation concerne toutes les orbitales s peuplées de l'atome.

L'interaction de ce champ hyperfin avec le moment dipolaire magnétique du noyau \vec{m} est appelée interaction de contact de Fermi.

D'autres sources de champ magnétique interne existent parmi lesquelles :

- a) Au mouvement des charges électronique autour du noyau correspond une contribution orbitale B_{orb}
- b) Aux moments magnétiques dus au spin électronique correspond une contribution dipolaire B_{dip}
- c) Pour les métaux, le champ magnétique est produit par les électrons de conduction, via l'interaction d'échange et conduit à une contribution B_{EC} .

Le champ hyperfin résultant est donc : $\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{orb} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{EC}$

Ainsi l'interaction hyperfine magnétique H_m est l'interaction entre le champ hyperfin \vec{B}_{hf} avec le moment dipolaire \vec{m} du noyau.

$$H_m = -\vec{m} \cdot \vec{B}_{hf} \quad \text{et} \quad \vec{m} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2-17)$$

(γ : rapport gyromagnétique, \vec{I} le spin nucléaire)

Cette interaction lève complètement la dégénérescence des niveaux nucléaires.

L'ensemble des interactions évoquées est résumé dans la [figure 2-8](#) :

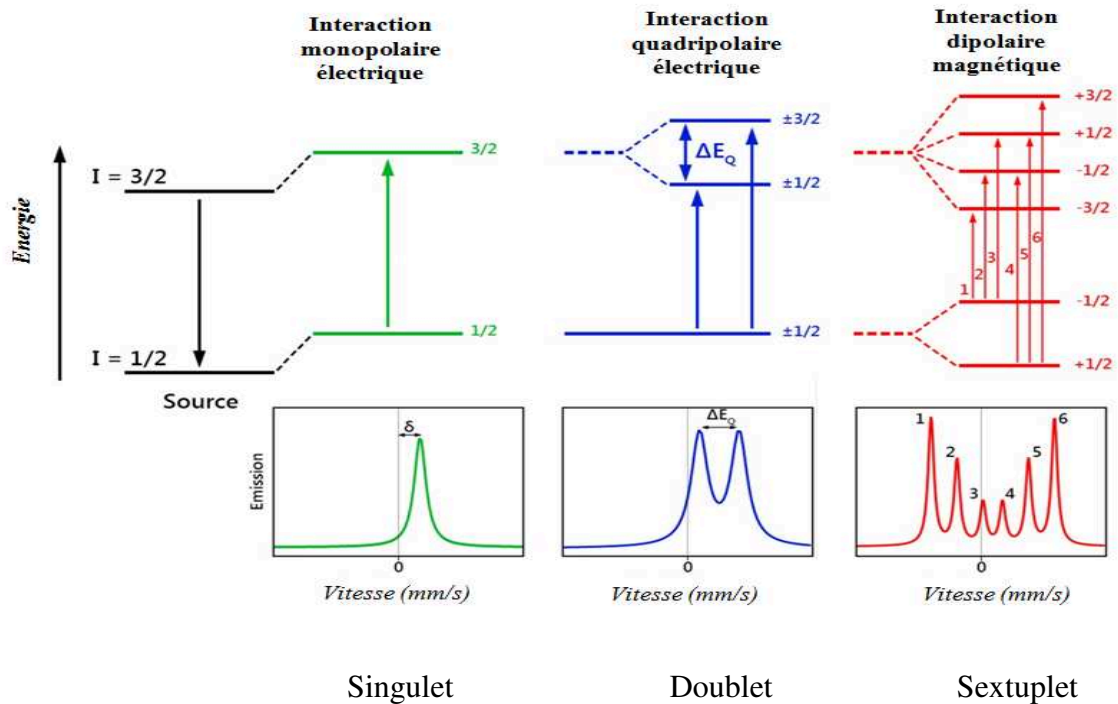


FIGURE 2- 8 : Influence des interactions hyperfines sur le niveau nucléaire du ^{57}Fe

II.3. Spectrométrie Mössbauer en géométrie de réflexion

L’implantation de l’isotope 57 du fer nous a permis de réaliser des mesures de spectrométrie Mössbauer dans les échantillons utilisés dans cette étude et le montage en réflexion (CEMS) a été utilisé au vu de la très faible épaisseur implantée en ^{57}Fe (~100 nm). L’analyse CEMS est particulièrement adaptée pour les analyses de surfaces des matériaux et les films minces. En effet cette analyse est sensible aux premières couches superficielles de l’échantillon (e~100 nm) à cause de la faible probabilité d’émergence des électrons à la surface (Figure 2- 9).

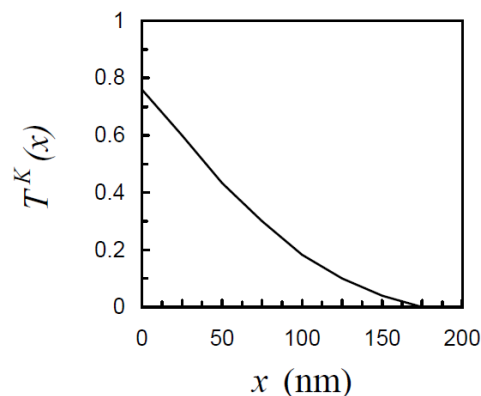


FIGURE 2- 9 : Probabilité d’émergence $T^K(x)$ à la surface pour un électron de conversion K du fer en fonction de la profondeur x de son origine.

Lors d'une analyse CEMS, le phénomène de résonance γ nucléaire est obtenu à partir d'une source radioactive de ^{57}Co (d'activité ~ 50 mCi) animée d'un mouvement d'accélération constante. Le faisceau incident de γ est perpendiculaire au plan des échantillons. Après l'absorption résonnante, la désexcitation des noyaux de ^{57}Fe se produit soit par l'émission de photons γ , soit par conversion interne avec émission d'électrons. Ces électrons sont principalement issus des couches électroniques K, L, M (Figure 2-10).

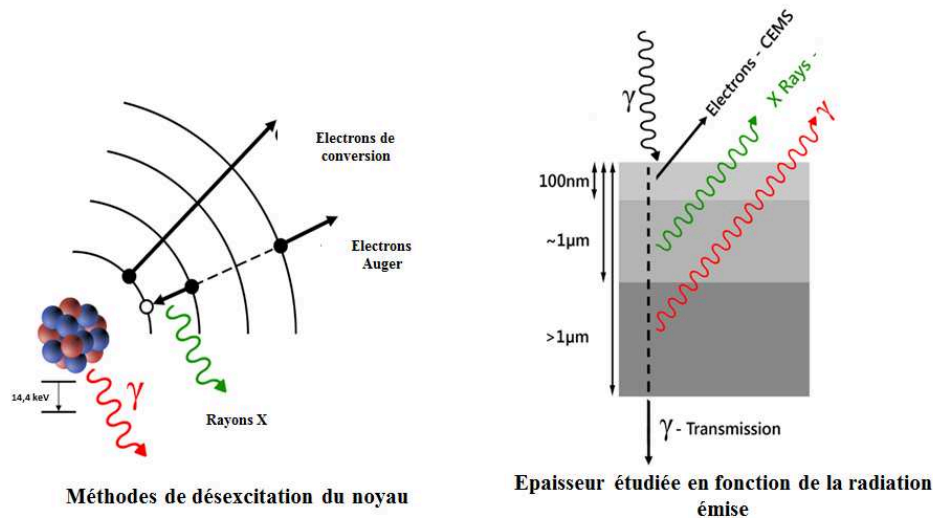


FIGURE 2- 10 : Production de rayonnements secondaires.

- **Dispositif expérimental**

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en géométrie de réflexion en utilisant un spectromètre à accélération constante et une source de ^{57}Co diffusée dans une matrice de Rhodium. Dans ce dispositif CEMS, l'échantillon est monté à l'intérieur d'une chambre où circule un flux gazeux ($\text{He}+5\% \text{CH}_4$) sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (Figure 2-11).

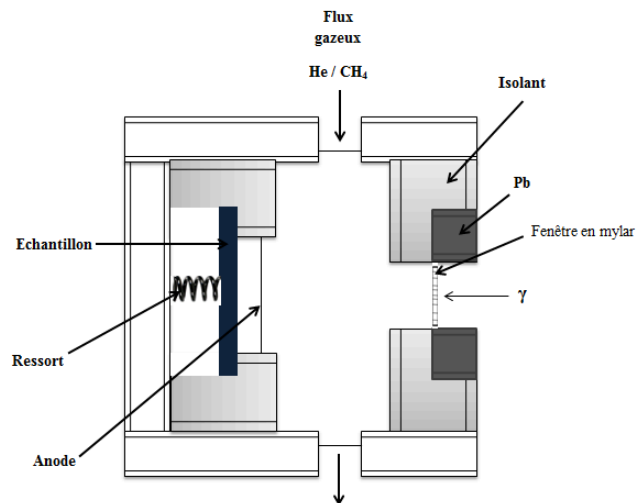


FIGURE 2- 11 : Schéma d'un compteur à flux gazeux utilisé pour la technique CEMS

Les photons γ pénètrent à l'intérieur du dispositif par une fenêtre en mylar. Après désexcitation, les noyaux de ^{57}Fe de l'échantillon émettent des électrons de conversion. Ces électrons ionisent ensuite les molécules de gaz qui sont ensuite accélérées vers des fils de capture formant une anode portée à un haut potentiel positif (de l'ordre de 1 kV). L'appareil enregistre ensuite des impulsions électriques dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie des particules qui le traversent. Les impulsions sont ensuite amplifiées, analysées en amplitude puis discriminées en énergie (élimination des énergies éloignées de 14,4 keV dans le cas du ^{57}Fe). Un analyseur multicanal (512 ou 1024 canaux) enregistre les impulsions détectées selon leur énergie et donc de la vitesse associée au mouvement de la source. Le spectre Mössbauer est donc le résultat du comptage d'un ensemble d'impulsions (N coups) acquis sur une période de mouvement.

- **Obtention et ajustement des spectres**

Les spectres expérimentaux ont été ajustés par des spectres théoriques à l'aide du logiciel Mosfit. Ce logiciel développé par J. Juraszek utilise le code source NFIT développé par J. Teillet et F. Varret [Tei-76]. Les spectres théoriques sont générés par diagonalisation de l'hamiltonien hyperfin total qui fournit les énergies et les intensités des raies de transition. Dans notre étude, les raies sont habillées de lorentziennes de largeur à mi-hauteur Γ . Le logiciel Mosfit ajuste donc à partir des spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires des

spectres théoriques avec le spectre expérimental, grâce une méthode de moindres carrés. Les paramètres hyperfins tels que le déplacement isomérique (δ), le champ hyperfin (B_{hf}) et la largeur à mi-hauteur (Γ) sont ainsi extraits. Les paramètres hyperfins sont exprimés en unité de vitesse (mm/s), excepté le champ hyperfin qui est exprimé en Tesla (T). La qualité de l'ajustement est contrôlée par un test statique χ^2 et par une observation visuelle de l'utilisateur. Tous les déplacements isomériques sont donnés par rapport au fer métallique à 300 K.

Quatre modèles ont été utilisés pour ajuster les spectres Mössbauer.

Dans le cas d'un échantillon magnétique :

Modèle 1 : Ajustement des spectres symétriques

Dans le cas où le spectre est symétrique et caractéristique d'un comportement ferromagnétique, l'ajustement est réalisé par une superposition de sextuplets élémentaires où seule la distribution de champs hyperfins est utilisée. On définit la distribution de champs hyperfins par le nombre de sextuplets (NS), son origine $B_{hf,min}$ (T) et son pas ΔB (T). Les valeurs du champ hyperfin et du déplacement isomérique moyens sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$\langle B_{hf} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{NS} B_{hf}^i P(B_i)}{\sum_i P(B_i)} \quad \text{et} \quad \langle \delta \rangle = \sum_{i=1}^{NS} \delta_i P(B_i) \quad \text{avec} \quad \sum_i P(B_i) = 1 \quad (2-18)$$

Si des oscillations sont générées, la distribution expérimentale de champs hyperfins peut être lissée par la procédure suivante :

$$P_i^l = \frac{1}{4} (P_{i-1} + 2P_i + P_{i+1}) \quad (2-19)$$

Où P_i est le poids du spectre i

Modèle 2 : Ajustement des spectres asymétriques

Dans le cas où le spectre présente une asymétrie des raies et caractéristique d'un comportement ferromagnétique, il est nécessaire d'ajuster le spectre expérimental avec une distribution de champs hyperfins corrélés linéairement avec le déplacement isomérique selon la formule :

$$\delta^i = \langle \delta \rangle + \frac{\Delta\delta}{\Delta B_{hf}} (B_{hf}^i - \langle B_{hf} \rangle) \quad (2-20)$$

où $\langle \delta \rangle$ et $\langle B_{hf} \rangle$ sont les valeurs moyennes du déplacement isomérique et du champ hyperfin. Ces deux valeurs moyennes ($\langle \delta \rangle$, $\langle B_{hf} \rangle$) sont obtenues d'un premier ajustement en considérant que le spectre est symétrique. Les paramètres $\Delta\delta$ et ΔB_{hf} sont les incréments des distributions et sont choisis afin de tenir compte au mieux de la dissymétrie.

Enfin lorsque l'échantillon n'est pas ou faiblement magnétique :

Modèle 3 : Distributions de séparations quadripolaires

Tous les spectres recueillis au cours de cette étude montrent un doublet asymétrique et paramagnétique. Une méthode commune d'ajustement d'un spectre paramagnétique consiste à déconvoluer le spectre expérimental en sous-spectres (une vingtaine) en utilisant une relation linéaire entre la séparation quadripolaire (SQ) et le déplacement isomérique δ afin de tenir compte des différents environnements autour des atomes de ^{57}Fe .

Modèle 4 : Modèle de Gunnlaugsson [Gun-06]

Ce modèle a été utilisé pour ajuster les spectres Mössbauer des échantillons implantés à 380°C et 550°C. Ce modèle permet de tenir compte des différents environnements autour des atomes de ^{57}Fe en faible concentration (dilué) dans SiC et de suivre l'évolution de l'emplacement de ces atomes de ^{57}Fe dilués dans la structure cristalline de 6H-SiC. Avec ce modèle, les spectres sont ajustés avec quatre composantes principales qui correspondent à quatre environnements d'atomes de fer. Ces environnements sont répartis comme suit :

Environnement 1 : Il correspond à des atomes de fer substitués sur des sites d'atomes de silicium ou de carbone après implantation. Sur le spectre Mössbauer, il est caractérisé par un singulet de valeur de déplacement isomérique de -0,16 mm/s. Ce singulet sera noté F_s

Environnement 2 : Cet environnement correspond à des atomes de fer localisés sur des sites interstitiels et entourés par quatre atomes de carbone. Sur le spectre, il est représenté par un singulet de déplacement isomérique de 0,35 mm/s. il sera nommé Fe i(C).

Environnement 3 : Il correspond aussi à des atomes de fer en sites interstitiels mais entourés cette fois-ci par quatre atomes de silicium. Sur le spectre, ce dernier est représenté par un singulet de déplacement isomérique de 0,81 mm/s et sera noté Fe i(Si)

Environnement 4 : Cet environnement correspond à des zones très perturbées ou amorphes autour des atomes de fer. Ces zones sont causées par l'implantation ionique. Sur le spectre,

cet environnement sera caractérisé par un doublet asymétrique de déplacement isomérique de 0,15 mm/s et de séparation quadripolaire de 1,57 mm/s. Il sera dénommé Fd

	F_d	Fe_s	$Fe_i(C)$	$Fe_i(Si)$
δ (mm/s)	0,15	-0,16	0,35	0,81
ΔE_Q (mm/s)	1,57	-	-	-

TABLEAU 2- 1 : Paramètres hyperfins déduits dans l'identification des sites de Fe (substitutionnel ou interstitiel) dans le polytype 6H-SiC [Gun-06]

Un exemple de spectre expérimental ajusté avec les composantes du modèle de Gunnlaugsson est présenté sur la [figure 2-12](#).

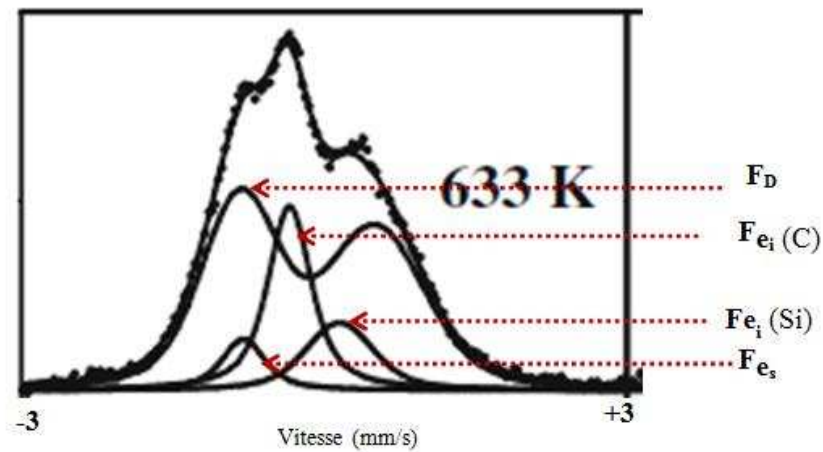


FIGURE 2- 12 : Spectre obtenu et ajusté après implantation du SiC à la température de 633 K [Gun-06].

CHAPITRE 3 Caractérisation structurale et chimique du 6H-SiC implanté Fe

I. Mesures de sonde atomique tomographique

Bien que des caractérisations par Microscopie Electronique par Transmission (MET) aient été effectuées [Dup-09b] sur des échantillons du type de ceux étudiés dans ce travail, peu de résultats expérimentaux quantitatifs ont été obtenus concernant la distribution précise des atomes de Fe au sein de ce type d'échantillons. En effet la méthode utilisée (MET) ne permet pas un dénombrement précis des différentes espèces de Fe présentes dans la matrice hôte (dans les nanoparticules, dilués dans la matrice), car les images MET souffrent toujours de l'effet de projection de la tranche étudiée ($e \sim 100$ nm). L'utilisation de la SAT nous a permis d'étudier quantitativement la distribution 3D des atomes de Fe implantés dans le semi-conducteur SiC. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus à notre connaissance par analyse SAT sur le système SiC implanté Fe.

I.1. Spectre de masse

Toutes les analyses effectuées en SAT ont été réalisées à 80 K en utilisant une sonde laser femtoseconde, le FlexTAP (Flexible Tomographic Atom Probe) ou le LAWATAP (Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe) avec une longueur d'onde $\lambda = 342$ nm. Le système d'impulsions laser utilisé est un laser dopé à l'ytterbium de chez Amplitude System dont la durée d'impulsion est de 350 fs. La puissance laser utilisée a été de 18 nJ. Le spectre de masse typique obtenu lors de l'analyse des substrats de SiC implantés au Fe est présenté à la [figure 3-1](#).

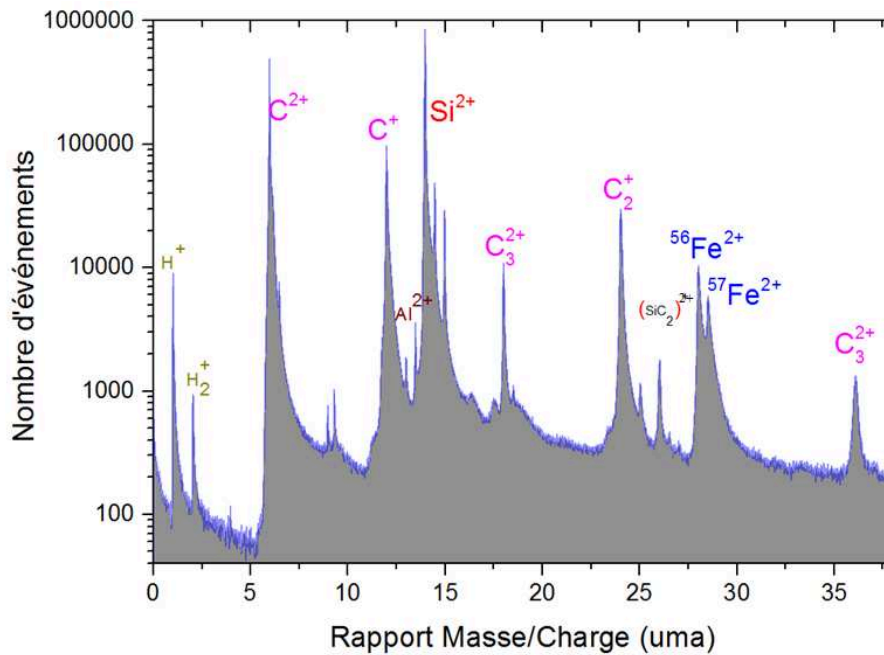


FIGURE 3- 1 : Spectre de masse obtenu lors de l'analyse du SiC implanté au Fe

Toutes les espèces constitutives du matériau sont identifiées et indexées en fonction du rapport masse/charge, exprimé en unité de masse atomique (uma). Le spectre de masse montre que dans les conditions expérimentales utilisées, le silicium apparaît ionisé majoritairement deux fois (3 pics de Si^{2+} en 14, 14,5 et 15 uma). Le carbone apparaît chargé une fois (C^+ en 12 et 13 uma) et deux fois (C^{2+} en 6 et 6,5 uma). Le fer est ionisé 2 fois Fe^{2+} (28 et 28,5 uma). Comme on peut le voir sur le spectre, certaines espèces chimiques apparaissent sous forme d'ions moléculaires $(\text{C}_3)^{2+}$, $(\text{C}_2)^+$, $(\text{SiC}_2)^{2+}$, $(\text{C}_3)^+$. Un récapitulatif des espèces détectées lors de l'analyse du SiC implanté au Fe est donné dans le [tableau 3-1](#)

	M/n (Si)	M/n (C)	M/n (C_3)	M/n (C_2)	M/n (SiC_2)	M/n (Fe)
Chargé 1+	-	12/13	36/37	24/25	-	-
Chargé 2+	14/14,5/15	6/6,5	18/18,5	-	26	28/28,5
Chargé 3+	9,3/9,7/10	-	-	-	-	-

TABLEAU 3- 1 : Rapport masse/charge (uma) des espèces détectées lors de l'analyse du SiC implanté au Fe.

La puissance laser utilisée nous a permis d'obtenir un résultat d'analyse correspondant aux pourcentages stœchiométriques du matériau de départ (SiC, 50%-50%) et de privilégier

l'émission de Si sous la charge (2+) (3 isotopes Si^{2+} émis à 14, 14,5 et 15 uma (unité de masse atomique)) afin de bien dissocier l'ion Si^+ de l'ion Fe^{2+} qui sont émis tous les deux à 28 uma.

I.2. Reconstruction en 3 dimensions

Les reconstructions en 3D des analyses en SAT des échantillons révèlent la présence de nanoparticules de taille nanométrique riches en Fe au sein de la matrice (**Figure 3-2**). Ce type de reconstruction en 3D va nous permettre de caractériser pour chaque échantillon l'évolution de sa structure, en particulier l'évolution structurale des nanoparticules riches en Fe (taille, nombre, phase) en fonction de la concentration locale en Fe et des températures de recuit. On détermine pour cela les concentrations en Fe, Si et C de la matrice, des nanoparticules et des cœurs des nanoparticules. On va déduire de ces mesures, la distribution de tailles des nanoparticules, leur taille moyenne, leur fraction volumique et proposer pour chaque nanoparticule la nature de la phase présente à cœur. Ceci sera ensuite corrélé aux résultats des propriétés magnétiques.

L'échantillon recuit à 1300°C sera notre échantillon de référence. Le traitement des données employé pour cet échantillon sera systématiquement utilisé pour tous les autres échantillons.

La **figure 3-2** présente une reconstruction 3D des échantillons, non recuit, recuit à 900°C et recuit à 1300°C où les nanoparticules de Fe apparaissent en bleu dans la matrice de SiC en rouge.

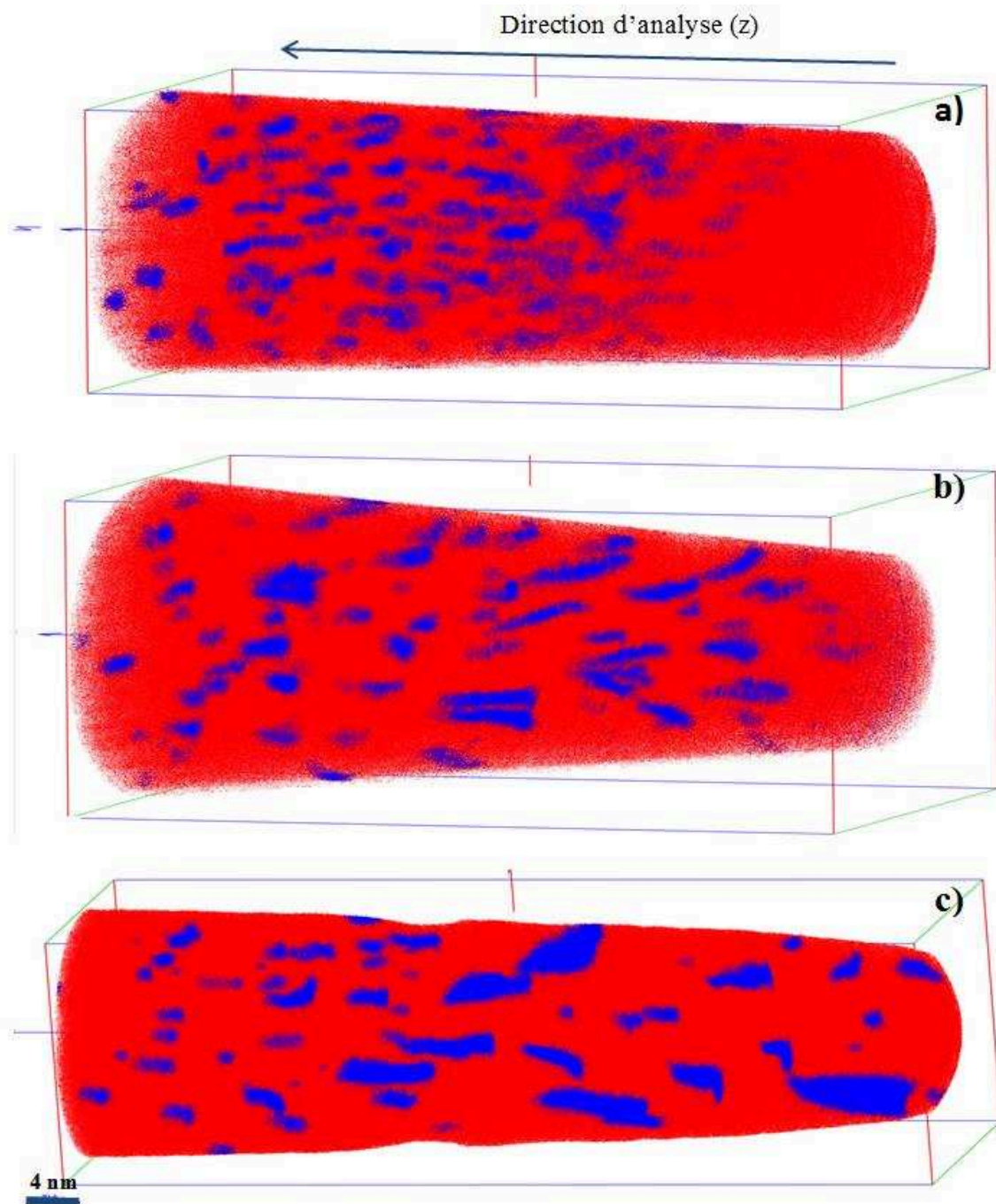


FIGURE 3- 2 : Reconstruction 3D des échantillons a) non recuit, b) recuit à 900°C et c) recuit à 1300°C de volumes ($35 \times 35 \times 69 \text{nm}^3$). Les nanoparticules de Fe apparaissent en bleu dans la matrice de SiC en rouge.

On peut remarquer sur cette représentation que lorsque la température de recuit augmente la densité atomique et la taille moyenne des nanoparticules augmentent, par contre le nombre de nanoparticules diminue. On va donc s'intéresser dans le paragraphe suivant à la séparation des nanoparticules de la matrice et à leur étude.

I.3. Identification des nanoparticules : séparation matrice/nanoparticules

La séparation des atomes, entre ceux qui appartiennent à la matrice et aux nanoparticules (séparation matrice/nanoparticule), est obtenue grâce à un sous-programme d'identification des nanoparticules du logiciel de reconstruction 3D. On fixe tout d'abord un seuil minimal de concentration de l'espèce dont on veut déterminer les nanoparticules (ici Fe). On choisit ensuite le rayon r d'une sphère à l'intérieur de laquelle les concentrations en atomes des différentes espèces sont mesurées. Chaque atome du volume est ensuite analysé. Un atome A quelconque du volume appartient à une nanoparticule si la concentration de l'élément choisi (dans notre cas Fe) dans la sphère est supérieure à la concentration seuil choisie. Cette méthode est appliquée à tous les atomes du volume analysé. Les paramètres utilisés pour séparer les nanoparticules de la matrice sont ajustables. Dans notre cas le seuil de la concentration atomique en Fe et le rayon de la sphère ont été fixés respectivement à 20 % et 1 nm. Le seuil de 20 at.% permet de distinguer toutes les nanoparticules et de les séparer individuellement.

Une fois la séparation matrice/nanoparticule effectuée, il est possible d'étudier individuellement chaque nanoparticule et de connaître pour chacune d'elle le nombre d'atomes de Fe, Si et C. Il est également possible de déduire certaines grandeurs comme la densité, la distribution de taille ou la fraction volumique. C'est ce qui est fait au paragraphe suivant pour l'échantillon de référence.

II. Echantillons 6H-SiC implantés 6% Fe à 550°C

II.1. Etude de l'échantillon de référence : Recuit à 1300°C

La **figure 3-3 (a)** montre une reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300°C implantés à 550°C où seuls les atomes de Fe sont représentés. Cette figure met en évidence la présence de nanoparticules riches en Fe dont les plus grosses, de forme irrégulière, ont une dimension supérieure à 10 nm. Cette figure fait apparaître une forte disparité dans la taille de ces nanoparticules, les plus petites étant de taille de l'ordre de 1 nm.

Ces nanoparticules apparaissent essentiellement dans la partie supérieure de l'échantillon où Fe a été implanté (les premiers 100 nm environ à partir de la surface) correspondant au maximum du palier de concentration en Fe. Les concentrations moyennes (sur tout le volume implanté) respectives des atomes de Si, C et Fe sont approximativement de 48,6, 47,8 et $3,4 \pm 0,1$ at.% en accord avec la stœchiométrie des échantillons mesurée à partir de la RBS et de

l'EDX. La somme de ces 3 concentrations est égale à 99,8 %. Le reste (0,2 %) est constitué des atomes de Al correspondant au dopage électrique initial du SiC.

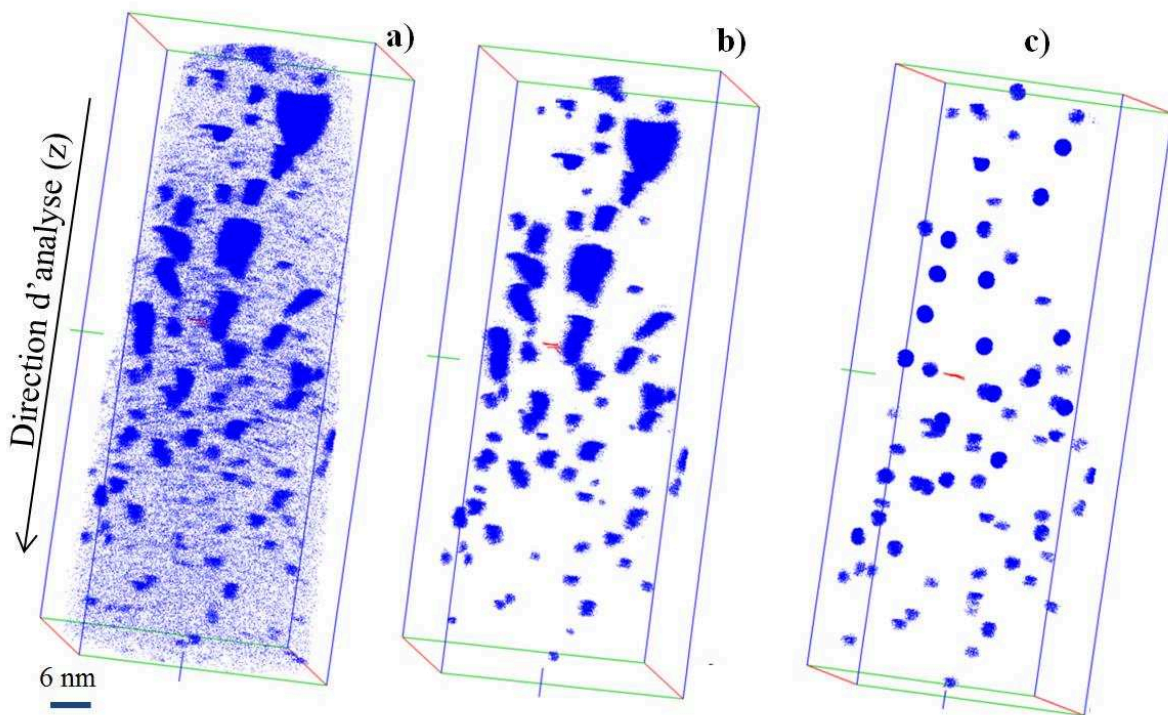


FIGURE 3- 3 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300°C implanté à 550°C. Représentation des atomes de Fe contenus : a) Dans la matrice et les nanoparticules b) Dans les nanoparticules. c) Aux cœurs des nanoparticules de Fe (le rayon utilisé est de 1 nm). On peut observer la très forte densité des cœurs correspondant aux plus grosses nanoparticules.

La figure 3-3 (b) montre une reconstruction en 3D du même échantillon où seuls les atomes de Fe appartenant à des nanoparticules riches en Fe sont représentés, ceux appartenant à la matrice ont été supprimés. Pour effectuer cette représentation un seuil limite de concentration de Fe de 20 at.% a été fixé, faisant apparaître dans le volume analysé des nanoparticules de taille très différente. Les plus grosses comportent plusieurs dizaines de milliers d'atomes de Fe, Si et C et les plus petites quelques dizaines d'atomes.

Dans le tableau 3-2 sont indiqués pour les 10 plus grosses nanoparticules le nombre total d'atomes, le volume et le diamètre moyen de chaque précipité et le nombre $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si.

La nanoparticule n°1 (la plus grosse) comporte 52688 atomes de Si, C et Fe dont 25210 atomes de Fe. La plus petite ne comporte en tout qu'une cinquantaine d'atomes. Il est donc très vraisemblable que la concentration à cœur de ces différentes nanoparticules est très

différente, les plus petites étant beaucoup plus impactées par l'environnement de la nanoparticule et donc par la matrice mais aussi par les conditions d'évaporation en SAT. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la concentration à cœur des nanoparticules, la plus révélatrice de la phase présente au sein de chaque nanoparticule (voir plus loin le [tableau 3-3](#)).

N° précipité	Nombre total d'atomes	Volume moyen (nm ³)	Diamètre moyen (nm)	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$
1	52688	595	12,4	1,70
2	49983	565	12,2	1,45
3	31737	359	10,5	1,70
4	12116	137	7,6	1,01
5	8845	99,9	6,8	0,95
6	7042	79,6	6,3	1,23
7	6792	76,8	6,2	0,97
8	5654	63,9	5,9	0,97
9	5274	59,6	5,7	0,89
10	5036	56,9	5,6	0,92

TABLEAU 3- 2 : Pour l'échantillon recuit à 1300°C sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3, 4 et 5 pour chaque nanoparticule : Le numéro de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le nombre total d'atomes contenu dans chaque nanoparticule, le volume moyen de chaque nanoparticule, le diamètre moyen de chaque nanoparticule en supposant son volume sphérique et le rapport NFe/NSi du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si.

Si l'on considère les 10 plus grosses nanoparticules, on peut observer que la dixième nanoparticule comporte environ 10 fois moins d'atomes que la première. Il s'ensuit que le volume moyen et le diamètre moyen diffèrent considérablement lorsque l'on passe de la première à la dixième nanoparticule. Si l'on observe le rapport $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ on constate qu'il varie lui aussi d'environ 1,7 à 0,9, témoignant vraisemblablement de concentrations très différentes au sein de chacune de ces nanoparticules.

- **Composition des nanoparticules (Recuit à 1300°C)**

La nature des nanoparticules peut considérablement influencer sur les propriétés magnétiques dans ce type de matériaux. La SAT permet en mesurant les concentrations des différentes espèces contenues dans l'échantillon de déduire la composition des phases en présence et notamment au sein des nanoparticules. Cette composition est estimée en comptant le nombre d'atomes de Si, de Fe et de C présents dans la nanoparticule. Plusieurs méthodes de traitement de données existent pour mesurer la composition de ces nanoparticules. Une première méthode consiste à étudier chacune d'entre elles individuellement en effectuant des profils de concentration le long de l'axe d'analyse z. Cette méthode est illustrée à la [figure 3-4](#)

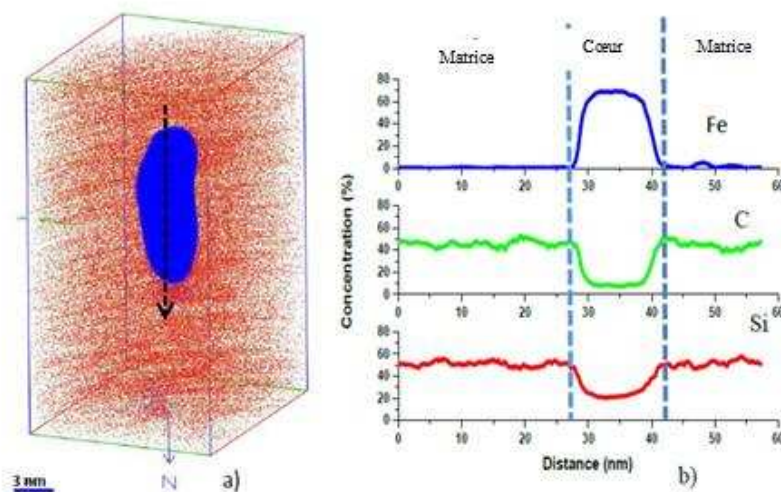


FIGURE 3- 4 : a) Reconstruction 3D d'une nanoparticule de l'échantillon recuit à 1300°C où les atomes de Fe sont représentés en bleu et la matrice en rouge et b) Profils de concentrations des atomes de Fe, C et Si de cette nanoparticule. La flèche en pointillés noirs indique l'endroit où le profil a été tracé ainsi que le sens du tracé.

La [figure 3-4 \(a\)](#) représente une reconstruction 3D de l'une des plus grosses nanoparticules observées à la [figure 3-3](#). La boîte de reconstruction a été fixée à $18 \times 15 \times 25 \text{ nm}^3$. Les dimensions approximatives de cette nanoparticule sont $10 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$. La forme allongée de cette nanoparticule est due à un effet de grandissement local [Vur-00][Gau-06], artefact bien connu de la SAT, dû aux champs d'évaporation différents de la matrice et de la nanoparticule. En effet, la matrice qui est constituée essentiellement de la phase SiC est évaporée à haut

champ (≈ 68 V/nm représentant le champ moyen d'évaporation de C et Si) alors que les plus grosses nanoparticules qui comportent un très fort pourcentage de Fe sont évaporées en champ faible (à un champ proche de celui de Fe, soit ≈ 33 V/nm). La différence entre ces 2 champs d'évaporation conduit à la forme allongée de la nanoparticule, à l'obtention d'interfaces matrice/nanoparticule diffuses. La figure 3-4 (b) montre les profils de concentrations atomiques de Fe, Si et C obtenus à travers la nanoparticule, perpendiculairement à l'axe d'analyse. A cœur les concentrations respectives de Fe et Si sont approximativement de 75 et 25 at.%, attestant d'une stœchiométrie proche de la phase Fe₃Si. On observe aussi une concentration en C voisine de 5 at.%. De par la constitution de la matrice avant implantation (SiC) et donc du pourcentage élevé de la concentration en C (50 % de C dans SiC), il est très vraisemblable que quelques atomes de C sont restés piégés au sein de la phase Fe₃Si entraînant l'existence d'une faible concentration en C à cœur, y compris pour les plus grosses nanoparticules. On verra plus loin que cette concentration évolue très vite en s'éloignant du cœur. Ces 3 profils de concentrations atomiques de Fe, Si et C permettent aussi d'observer que si les concentrations sont relativement bien déterminées pour de grosses nanoparticules, il en est tout autrement lorsque la dimension des nanoparticules est voisine de celle des interfaces (≈ 1 à 2 nm). En effet, pour des nanoparticules dont les dimensions sont inférieures à 2 nm, les effets d'interfaces matrice/ nanoparticules deviennent prépondérants et les concentrations moins fiables.

Une deuxième méthode consiste à mesurer la concentration à cœur de chaque nanoparticule. Cette deuxième méthode est particulièrement judicieuse car elle permet d'éviter les artefacts de reconstruction ou les effets de grossissements locaux liés à la technique de mesure qui concernent plus particulièrement les interfaces matrice/ nanoparticule.

La figure 3-3 (c) montre une reconstruction en 3 dimensions du cœur des nanoparticules. Là aussi, seuls les atomes de Fe sont représentés. Le rayon de cœur des nanoparticules a été fixé pour cette représentation à 1 nm. Dans le tableau 3-3 sont indiquées pour les mêmes nanoparticules que dans le tableau 3-2 des données relatives aux cœurs des nanoparticules et

notamment : le nombre $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage

$\frac{100 \times N_C}{N_{Fe} + N_{Si} + N_C}$ d'atomes de C, le nombre $\frac{N_C}{N_{Si}}$ d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et

pour chaque nanoparticule la phase présente à cœur.

N° Cluster	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$	$\frac{100 \times N_C}{N_{Fe} + N_{Si} + N_C}$	$\frac{N_C}{N_{Si}}$	Phase
1	3,01	15,5	0,73	Fe ₃ Si
2	3,31	13,0	0,65	Fe ₃ Si
3	3,02	14,6	0,69	Fe ₃ Si
4	2,05	22,7	0,89	Fe ₂ Si
5	1,84	19,6	0,69	Fe ₂ Si
6	2,08	11,4	0,40	Fe ₂ Si
7	1,65	19,8	0,65	Fe ₅ Si ₃
8	1,47	27,3	0,93	-----
9	1,42	30,1	1,04	-----
10	1,63	18,0	0,57	Fe ₅ Si ₃

TABLEAU 3- 3 : Pour l'échantillon recuit à 1300°C sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3, 4 et 5 pour chaque cœur de nanoparticule : Le n° de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le rapport NFe/NSi du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage d'atomes de C dans la nanoparticule, le rapport NC/NSi du nombre d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et la phase présente à cœur.

- **Phase à cœur des nanoparticules (Recuit à 1300°C)**

Pour toutes les nanoparticules (excepté la 9), le rapport $\frac{N_C}{N_{Si}}$ est inférieur à 1, voire très inférieur à 1. Cela montre qu'au sein des nanoparticules et principalement à cœur on détecte majoritairement des phases de type Fe-Si plutôt que Fe-C. Pour les nanoparticules 1, 2 et 3 le rapport $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ est proche de 3. On retrouve ici les concentrations observées à la [figure 3-4](#). Ce rapport est de $3,01 \pm 0,01$ pour les nanoparticules 1 et 3 mais de 3,31 pour la nanoparticule 2, témoignant pour celle-ci d'une phase à cœur plus riche en Fe que pour les 2 autres. Pour les nanoparticules 1 et 3, la phase à cœur est vraisemblablement la phase **Fe₃Si**. Pour la nanoparticule 2, quelques atomes de Fe ont peut être pris la place d'un atome de Si dans la

phase Fe_3Si . Ces 3 nanoparticules comportent en leur cœur un pourcentage d'atomes de C proche de 15%. Ce pourcentage est de $15,0 \pm 0,5 \%$ pour les nanoparticules 1 et 3 mais de $13,0 \%$ pour la nanoparticule 2, moins chargé en C mais davantage en Fe. Le cœur de cette nanoparticule est donc aussi vraisemblablement constitué de la phase **Fe_3Si** .

Le rapport $\frac{\text{NFe}}{\text{NSi}}$ des nanoparticules 4, 5 et 6 est proche de $2,0 \pm 0,2$. L'incertitude est ici plus élevée que pour les nanoparticules précédentes. La phase à cœur est probablement proche de **Fe_2Si** . Les nanoparticules 7 et 10 ont un rapport $\frac{\text{NFe}}{\text{NSi}}$ (1,65 et 1,63) qui pourrait correspondre à la phase **Fe_5Si_3** (rapport théorique 1,66 qui est une phase magnétique).

On observe ici que plus la taille des nanoparticules diminue et plus la concentration à cœur de Fe diminue. La présence de la phase Fe_3Si est donc liée à l'importance de la taille des nanoparticules. Pour les nanoparticules numérotées 8 et 9, le rapport $\frac{\text{NFe}}{\text{NSi}}$ est proche de $1,45 \pm 0,03$. Ce rapport n'est pas représentatif d'une phase Fe-Si existante puisque la phase Fe_3Si_2 (rapport 1,5) n'est à priori pas connue. On peut cependant observer que pour ces 2 nanoparticules, la concentration en atomes de C est beaucoup plus élevée que celle des nanoparticules 7 et 10. Il est vraisemblable que pour ces 2 nanoparticules Fe a moins diffusé vers le cœur où les atomes de C sont restés très présents (rapport $\frac{\text{NC}}{\text{NSi}}$ égal à 0,93 et 1,04) conduisant à une phase à cœur vraisemblablement moins stable thermodynamiquement.

La phase à cœur des nanoparticules 1, 2 et 3 n'est pas une phase pure Fe_3Si mais une phase carbonée de type $\text{Fe}_{3(1-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{C}_{4x}$. La concentration en C dans ces 3 nanoparticules est proche de 15,0% soit :

$$\frac{\text{NC}}{\text{NFe}+\text{NSi}+\text{NC}}=0,15 \text{ d'où } \frac{4x}{3(1-x)+(1-x)+4x}=0,15 \text{ et donc } x=0,15 .$$

La phase $\text{Fe}_{3(1-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{C}_{4x}$ présente à cœur est donc une phase $\text{Fe}_{2,55}\text{Si}_{0,85}\text{C}_{0,6}$.

Tenant compte de ce résultat, il en résulte que le rapport $\frac{\text{NC}}{\text{NSi}} = \frac{0,6}{0,85} = 0,706$

Pour les nanoparticules 1, 2 et 3 présentant la phase Fe_3Si ce rapport est respectivement de 0,73, 0,65 et 0,69 (voir **tableau 3- 2**). Ces rapports expérimentaux sont donc très proches du

rapport théorique. Pour ces 3 mêmes nanoparticules, le rapport $\frac{\text{NC}}{\text{NFe}} = \frac{0,6}{2,55} = 0,235$

Les rapports expérimentaux correspondants déduits du **tableau 3-3** sont 0,24, 0,20 et 0,23.

Dans ces 2 cas, on observe que les rapports expérimentaux $\frac{NC}{NSi}$ et $\frac{NC}{NFe}$ sont très proches des rapports théoriques et d'autant plus proches que le rapport $\frac{NFe}{NSi}$ est proche de 3,0. Cela nous conforte dans l'obtention d'une phase à cœur $Fe_{2,55}Si_{0,85}C_{0,6}$ donc de type **Fe₃Si** pour les grosses nanoparticules 1, 2 et 3.

Si l'on suppose que les atomes de C se répartissent sur les sites de Fe et les sites de Si suivant leur concentration (à raison de 3/1), la phase à cœur est donc une phase $(Fe_{2,55}C_{0,45})(Si_{0,85}C_{0,15})$.

On observe que pour les 3 plus grosses nanoparticules le rapport $\frac{NFe}{NSi}$ est égal à 3,0 pour les cœurs et de l'ordre de 1,7 pour les nanoparticules (voir **tableau 3-2**). Ceci traduit la variation de la concentration de Fe mais aussi des différentes espèces lorsqu'on s'éloigne du cœur. Si l'on étudie l'évolution de ce même rapport en faisant varier le rayon du cœur (de 0,8 à 1,2 nm), on observe que pour la plus grosse nanoparticule (n° 1) le rapport $\frac{NFe}{NSi}$ reste strictement constant. Pour les 2 autres (n° 2 et 3) il diminue très légèrement (moins de 5 % en passant de 0,8 à 1,2 nm), traduisant une légère variation de la concentration des atomes jusqu'à un rayon de 1,2 nm. Pour toutes ces nanoparticules, il est vraisemblable que la concentration en atomes de Fe diminue fortement du cœur à l'extrémité de la nanoparticule. Ce phénomène est aussi exacerbé (mais pour toutes les nanoparticules) par les artefacts de sonde au niveau de l'interface. On peut donc en déduire que l'existence même de la phase Fe₃Si est liée à la taille des nanoparticules et est propre à leur partie centrale, la concentration en atomes de Fe diminuant fortement du cœur à l'extrémité de la nanoparticule. On montre aussi qu'en diminuant la taille des boîtes (comme c'est le cas de la **figure 3-4** où un cylindre de diamètre 0,3 nm a été utilisé pour déterminer les profils de Si, Fe et C), on diminue la teneur en C jusqu'à pratiquement 5%. C'est ce qui est observé à la **figure 3-4** où sont déterminées les concentrations de Fe, Si et C à travers la plus grosse nanoparticule. La concentration en C évolue donc très vite en s'éloignant du centre du cœur.

La même méthode d'analyse a été utilisée pour l'étude de l'échantillon suivant.

II.2. Etude de l'échantillon recuit à 900°C

L'analyse de l'échantillon recuit à 900°C montre la présence de nanoparticules de tailles plus réduites que celles de l'échantillon recuit à 1300°C. La figure 3-5 (a) montre la distribution atomique des atomes de Fe dans le volume analysé. Dans la figure 3-5 (b) seuls les précipités de Fe sont représentés.

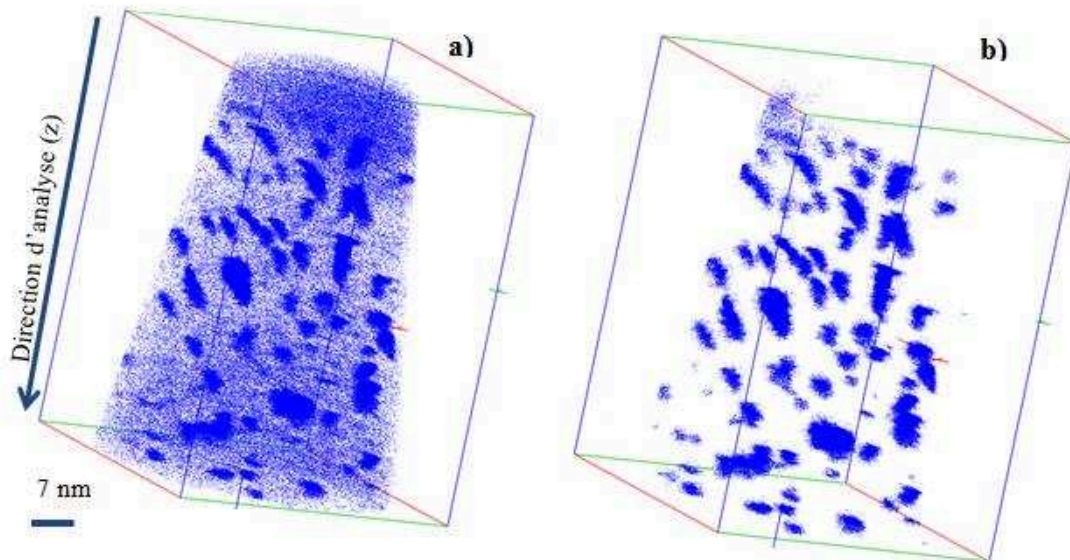


FIGURE 3- 5 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 900°C. Représentation des atomes de Fe contenus : a) Dans la matrice et les nanoparticules b) Dans les nanoparticules.

Dans le tableau 3-4 sont indiquées les données relatives aux dix plus grosses nanoparticules formées dans cet échantillon. On peut constater que la plus grosse nanoparticule (n° 1) comporte 34837 atomes et la dixième nanoparticule comporte 14068 atomes induisant probablement des phases différentes de l'échantillon précédent.

On constate que la plus grosse nanoparticule détectée dans l'échantillon recuit à 900°C a un diamètre moyen proche de 10 nm, alors que pour l'échantillon recuit à 1300°C la plus grosse nanoparticule a un diamètre moyen de 12 nm. La diminution de la température de recuit a pour effet de diminuer la taille des nanoparticules.

La nature chimique des nanoparticules peut être obtenue en mesurant le rapport NFe/NSi du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si. Pour cet échantillon on constate que ce rapport varie entre 0,7 et 1 pour les dix plus grosses nanoparticules. Cependant, afin de déterminer les phases à cœur et éviter les artefacts de mesures liées à la SAT aux interfaces

matrice/ nanoparticule, on a procédé comme dans l'échantillon précédent en mesurant les concentrations à cœur dans une sphère de rayon 1 nm.

N° précipité	Nombre total d'atomes	Volume moyen (nm ³)	Diamètre moyen (nm)	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$
1	34837	393	10,8	1,09
2	22149	250	9,3	1,05
3	19324	218	8,9	0,84
4	18275	206	8,7	0,80
5	16137	182	8,3	0,93
6	14378	162	8,0	0,56
7	14843	167	8,1	0,93
8	13974	157	7,9	0,75
9	13933	157	7,9	0,79
10	14068	159	8,0	0,83

TABLEAU 3- 4 : Pour l'échantillon à 900°C sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3, 4 et 5 pour chaque nanoparticule : Le numéro de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le nombre total d'atomes contenu dans chaque nanoparticule, le volume moyen de chaque nanoparticule, le diamètre moyen de chaque nanoparticule en supposant son volume sphérique et le rapport N_{Fe} / N_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si.

- **Composition à cœur des nanoparticules (Recuit à 900°C)**

La composition chimique à cœur des 10 nanoparticules sélectionnées précédemment a été mesurée dans cet échantillon. La **figure 3-6** représente les concentrations à cœur des atomes de Fe, Si et C en fonction du nombre total d'atomes contenus dans les 10 plus grosses nanoparticules.

Nous pouvons remarquer que la quasi-totalité des nanoparticules (9 nanoparticules) a une composition en Fe proche de 60 %. Le pourcentage de Si est en moyenne de 30 %. La

concentration moyenne en C est, quant à elle, voisine de 10 %. Aucun précipité n'atteint un rapport N_{Fe}/N_{Si} proche de 3 qui témoignerait de la présence de la phase Fe_3Si .

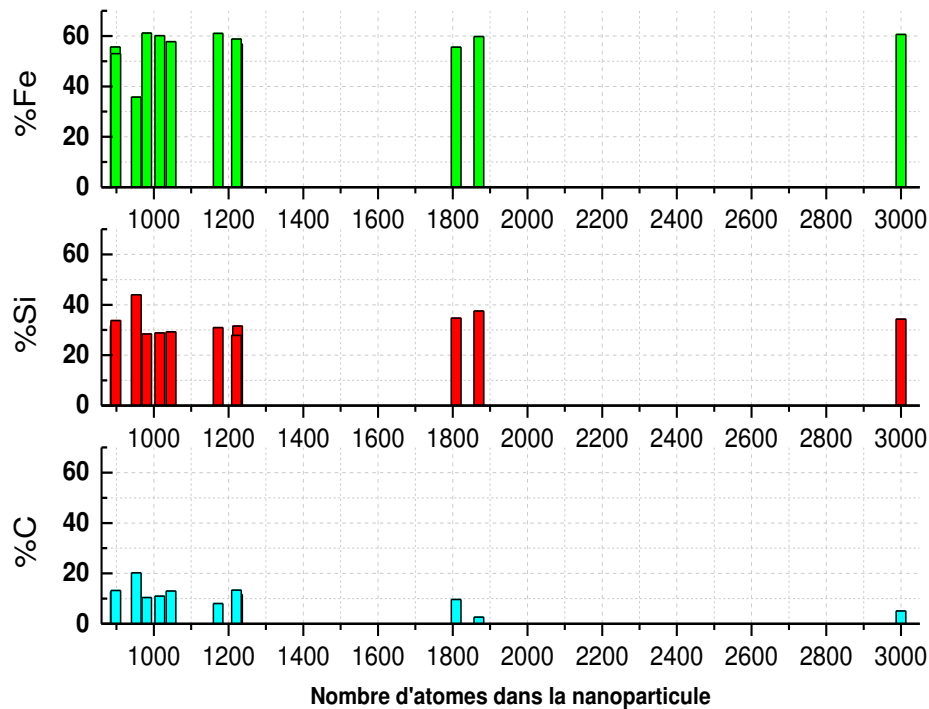


FIGURE 3- 6 : Concentrations en Fe, Si et C au cœur des 10 plus grosses nanoparticules de l'échantillon recuit à 900°C. Chaque barre représente une classe de nanoparticule.

Le [tableau 3-5](#) regroupe les paramètres identiques à ceux étudiés dans le [tableau 3-2](#) soit :

nombre $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage $\frac{100 \times N_C}{N_{Fe} + N_{Si} + N_C}$

d'atomes de C, le nombre $\frac{N_C}{N_{Si}}$ d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et pour chaque nanoparticule la phase présente à cœur.

On peut observer que le rapport N_{Fe}/N_{Si} n'excède pas 2,15 et donc que la phase Fe_3Si n'est pas présente dans cet échantillon. La phase la plus riche en Fe, la phase Fe_2Si apparaît dans les nanoparticules 2, 5 et 7. Les autres nanoparticules sont de phases Fe_5Si_3 et $FeSi$ moins riches en Fe.

Les nanoparticules dont le rapport N_{Fe}/N_{Si} est élevé (de 1,7 à 2,15) ont un pourcentage d'atomes de C faible (inférieur à 10 %). Par contre lorsque le rapport N_{Fe}/N_{Si} diminue la

concentration en C augmente fortement (jusqu'à 37 %). Il apparaît ici, comme pour l'échantillon recuit à 1300°C que Fe se substitue à C, mais que pour un même recuit, cette substitution est très différente d'une nanoparticule à l'autre au sein du même échantillon.

Les nanoparticules 9 et 10 ont, comme on vient de le voir, un pourcentage élevé d'atomes de C (37 %). Ce pourcentage d'atomes de C est à considérer avec beaucoup de prudence. En effet, il a été montré récemment [Yao-10] lors de l'analyse d'aciers comportant de faibles teneurs en C, que les atomes de C ont tendance à migrer à la surface de l'échantillon avant leur évaporation, entraînant ainsi des informations biaisées en x et y lors de la reconstruction 3D. En d'autres termes, rien n'assure que la totalité des atomes de C qui sont comptabilisés dans les cœurs de nanoparticules appartiennent bien aux nanoparticules et pas à la matrice qui en comporte un pourcentage élevé (50 %).

N° Cluster	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$	$\frac{100 \times N_C}{N_{Fe} + N_{Si} + N_C}$	$\frac{N_C}{N_{Si}}$	Phase
1	1,76	5,13	0,14	Fe ₅ Si ₃
2	1,96	8,02	0,25	Fe ₂ Si
3	1,80	11,60	0,36	Fe ₅ Si ₃
4	0,90	18,30	0,42	FeSi
5	2,08	11,02	0,38	Fe ₂ Si
6	0,77	8,90	0,17	----
7	2,15	10,39	0,36	Fe ₂ Si
8	1,73	7,48	0,22	Fe ₅ Si ₃
9	0,30	37,57	0,78	----
10	0,14	36,67	0,66	----

TABLEAU 3- 5 : Pour l'échantillon recuit à 900°C sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3, 4 et 5 pour chaque cœur de nanoparticule : Le n° de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le rapport N_{Fe}/N_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage d'atomes de C dans la nanoparticule, le rapport N_C/N_{Si} du nombre d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et la phase présente à cœur.

II.3. Etude de l'échantillon non recuit

L'analyse en sonde atomique de l'échantillon non recuit est représentée sur la [figure 3-7](#). La [figure 3-7 \(a\)](#) montre la distribution atomique des atomes de Fe dans le volume analysé. Dans la [figure 3-7 \(b\)](#) seules les nanoparticules de Fe sont représentées.

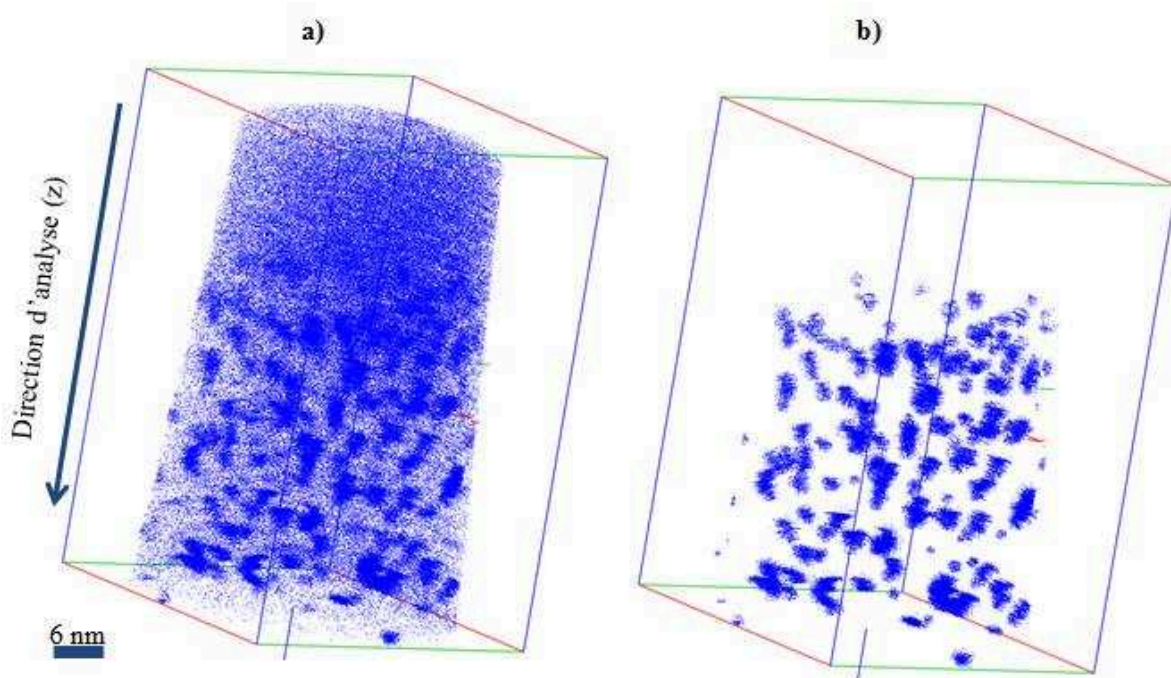


FIGURE 3- 7 : Reconstruction 3D de l'échantillon non recuit. Représentation des atomes de Fe contenus : a) Dans la matrice et les nanoparticules b) Dans les nanoparticules.

Nous pouvons remarquer la présence de nanoparticules de dimensions plus réduites que celles qui ont été observées dans les échantillons recuits à 900 et 1300°C.

Comme précédemment, nous étudions individuellement les 10 plus grosses nanoparticules détectées. Le [tableau 3-6](#) regroupe le nombre total d'atomes, le volume moyen, le diamètre moyen et le rapport $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ de chacune de ces 10 nanoparticules.

On observe tout d'abord que la plus grosse nanoparticule comporte 15700 atomes alors que pour l'échantillon recuit à 900°C, il en compte 34837. On a donc divisé d'un facteur 2 le nombre d'atomes de la plus grosse nanoparticule. Il en résulte, pour toutes les nanoparticules, une diminution de leur taille et donc de leur diamètre moyen. Ainsi pour le recuit à 900°C les diamètres moyens des 10 plus grosses nanoparticules sont compris entre 7,9 et 10,8 nm, alors que pour l'échantillon non recuit ils vont de 6,1 à 8,3 nm.

N° précipité	Nombre total d'atomes	Volume moyen (nm ³)	Diamètre moyen (nm)	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$
1	15700	177	8,3	0,77
2	14531	164	8,1	0,56
3	11354	128	7,4	0,70
4	9609	108	7,0	0,69
5	8848	100	6,8	0,66
6	8372	94	6,7	0,81
7	7349	83	6,4	0,72
8	6995	79	6,3	0,67
9	6474	73	6,2	0,63
10	6236	70	6,1	0,63

TABLEAU 3- 6 : Pour l'échantillon non recuit sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3 4 et 5 pour chaque nanoparticule: Le numéro de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le nombre total d'atomes contenu dans chaque nanoparticule, le volume moyen de chaque nanoparticule, le diamètre moyen de chaque nanoparticule en supposant son volume sphérique et le rapport N_{Fe}/N_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si.

La composition chimique des nanoparticules sera déterminée comme précédemment en mesurant le rapport $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ à cœur.

- **Composition à cœur des nanoparticules (Echantillon non recuit)**

La **figure 3-8** représente les concentrations à cœur des atomes de Fe, Si et C en fonction du nombre total d'atomes contenus dans les 10 plus grosses nanoparticules.

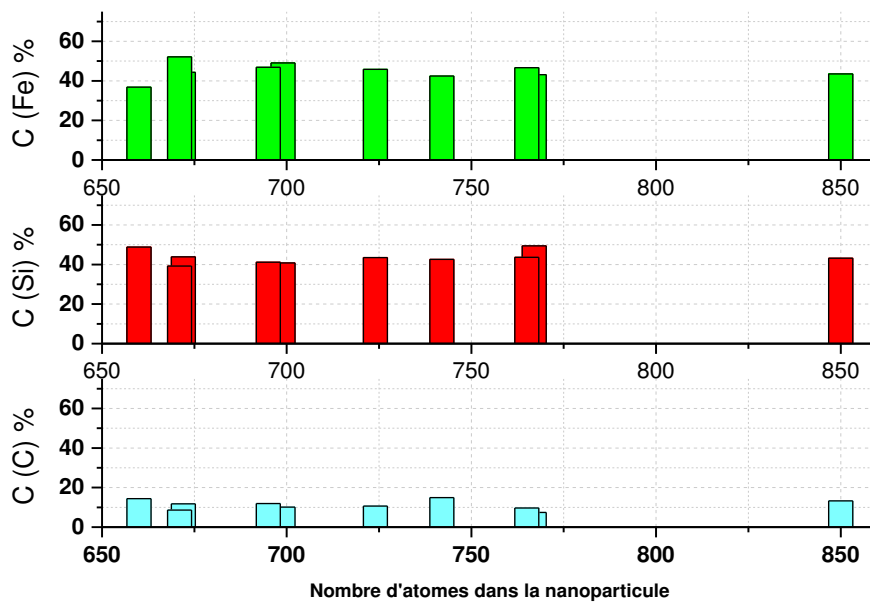


FIGURE 3- 8 : Concentrations en Fe, Si et C au cœur des 10 plus grosses nanoparticules de l'échantillon non recuit. Chaque barre représente une classe de nanoparticule.

La concentration atomique moyenne en Fe varie entre 38 et 50 %, celle du Si entre 40 % et 50 % et celle de C autour de 10 %. Nous pouvons remarquer que le rapport de concentration Fe/Si est sensiblement égal à 1 pour toutes les nanoparticules conduisant à des phases à cœur de type FeSi.

On peut donc constater qu'en passant du recuit à 900°C à l'échantillon non recuit, la proportion de Fe dans les nanoparticules diminue. Elle était au maximum d'environ 60 % pour l'échantillon recuit à 900°C, elle ne dépasse pas 50 % pour l'échantillon non recuit. Inversement la concentration de Si augmente en passant de l'échantillon recuit à 900°C à l'échantillon non recuit. Elle passe ainsi d'environ 30 % à 40 % induisant des phases plus riches en Si.

Le [tableau 3-7](#) regroupe les paramètres identiques à ceux étudiés dans les [tableaux 3-5](#) et [3-2](#)

soit : le nombre $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage

$\frac{100 \times N_C}{N_{Fe} + N_{Si} + N_C}$ d'atomes de C, le nombre $\frac{N_C}{N_{Si}}$ d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et

pour chaque nanoparticule la phase présente à cœur.

On peut observer ici que le rapport N_{Fe} / N_{Si} n'excède pas 1,33 (2,15 pour l'échantillon recuit à 900°C) et donc que les phases Fe_3Si ou Fe_2Si ne sont pas présentes dans cet

échantillon. La phase la plus riche en Fe est celle qui apparaît pour un rapport N_{Fe} / N_{Si} compris entre 1,2 et 0,8. Il s'agit vraisemblablement de la phase **FeSi**. La nanoparticule numérotée n°2 a un rapport N_{Fe} / N_{Si} égal à 1,33 caractéristique d'une phase plus riche en Fe que la phase FeSi mais moins riche que la phase Fe_5Si_3 (rapport 1,66). Cette nanoparticule est vraisemblablement dans une situation intermédiaire, peu stable thermodynamiquement.

N° Cluster	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$	$\frac{100 \times NC}{N_{Fe} + N_{Si} + NC}$	$\frac{NC}{N_{Si}}$	Phase
1	1,06	9,67	0,22	FeSi
2	1,33	8,64	0,22	----
3	1,03	11,49	0,26	FeSi
4	0,87	7,43	0,15	FeSi
5	0,90	13,43	0,29	FeSi
6	1,2	10,15	0,24	FeSi
7	0,86	9,47	0,19	FeSi
8	1,04	13,58	0,32	FeSi
9	1,05	10,63	0,24	FeSi
10	0,78	13,16	0,27	FeSi

TABLEAU 3- 7 : Pour l'échantillon non recuit sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3, 4 et 5 pour chaque cœur de nanoparticule : Le n° de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le rapport N_{Fe}/N_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage d'atomes de C dans la nanoparticule, le rapport NC/N_{Si} du nombre d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et la phase présente à cœur.

Les concentrations d'atomes de C dans cet échantillon restent faibles et inférieures à 13 %. Les compositions de ces 10 nanoparticules sont aussi beaucoup plus homogènes (1 seule phase Fe-Si) que pour les 2 échantillons recuits. La durée d'implantation relativement longue (comparativement à celle du recuit de 4 minutes) à la température de 550°C conduit peut être à l'obtention d'un échantillon beaucoup plus stable d'un point de vue structural. Le temps du recuit (4 minutes seulement à 900 et 1300°C) relativement court est peut être responsable de l'inhomogénéité structurale des 2 échantillons recuits et de la coexistence de différentes

phases Fe-Si plus ou moins riches en Fe au sein de ces 2 échantillons. L'évolution des différentes phases majoritaires observées dans les nanoparticules en fonction de la température d'implantation et de recuit est en parfait accord avec les enthalpies de formation dans FeSi (Figure 1-15 p32)

II.4. Diamètre moyen, densité et fraction volumique des nanoparticules

Une meilleure compréhension des propriétés magnétiques observées dans les semi-conducteurs magnétiques Si(Fe)C nécessite une caractérisation la plus fine possible des nanoparticules formées dans ce système. La sonde atomique s'avère des plus efficaces pour effectuer des mesures de composition.

La connaissance du nombre d'atomes de Si, C et Fe contenus dans la matrice et dans les nanoparticules nous permet d'accéder à des informations importantes. En effet nous pouvons mesurer avec une grande précision la taille des nanoparticules (voir tableaux précédents), leur densité et leur fraction volumique. Ces informations nous serviront à mieux interpréter les propriétés magnétiques observées dans ce type d'échantillons.

En faisant l'hypothèse que les nanoparticules ont une forme sphérique, leur diamètre peut être mesuré par la relation :

$$d = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} n_{at} \frac{V_{at}}{Q}} \quad (3-1)$$

Dans cette expression n_{at} désigne le nombre total d'atomes dans une nanoparticule de volume atomique V_{at} et Q est le rendement de détection.

La densité numérique des nanoparticules N_v peut être calculée en utilisant la relation

$$N_v = \frac{n_p}{V_t} \quad (3-2)$$

avec n_p le nombre de nanoparticules et V_t le volume total d'analyse.

Le volume total d'analyse est défini par :

$$V_t = \frac{N_{at} \times V_{at}}{Q} \quad (3-3)$$

avec N_{at} le nombre total d'atomes analysés de volume atomique V_{at} .

La fraction volumique peut être définie comme le rapport du volume total occupé par les nanoparticules V_p sur le volume total d'analyse V_t :

$$F_v = \frac{V_p}{V_t} \quad (3-4)$$

Nous pouvons également estimer la pourcentage de Fe dilué ainsi que le pourcentage de Fe précipité, ce qui sera essentiel pour l'interprétation des résultats magnétiques.

- **Diamètre moyen**

Le diamètre de chaque nanoparticule a été calculé dans les 3 échantillons étudiés. Les distributions en taille des nanoparticules dans les 3 échantillons sont représentées dans la **figure 3-9**. Pour l'échantillon non recuit, la taille des nanoparticules s'étale de 0 à 8 nm. Les recuits à 900°C et 1300°C induisent une croissance de ces nanoparticules, comme le montre le décalage de la distribution de taille vers les plus hautes valeurs de diamètres. Nous pouvons remarquer que pour l'échantillon recuit à 900°C, la taille des nanoparticules s'étend de 0 à 10 nm. Le recuit à 1300°C entraîne l'apparition de plus grosses nanoparticules ($d \geq 10$ nm).

Si on considère trois classes de nanoparticules, les plus petites de tailles inférieures à 4 nm, les nanoparticules de tailles intermédiaires comprises entre 4 et 8 nm et les grosses nanoparticules de taille supérieure à 8 nm, on remarque que :

Pour l'état non recuit, 49 % des nanoparticules ont une taille comprise entre 0 et 4 nm, 49 % des nanoparticules ont une taille comprise entre 4 et 8 nm et seulement 2 % ont une taille d'environ 8 nm. Pour cet échantillon aucune nanoparticule de taille supérieure à 8 nm n'a été détectée.

Après le recuit à 900°C, on note une augmentation de 7 % des nanoparticules de taille intermédiaire ($4 \leq d \leq 8$ nm) par rapport à l'échantillon non recuit, et l'apparition de la classe des grosses nanoparticules ($d \geq 8$ nm) .

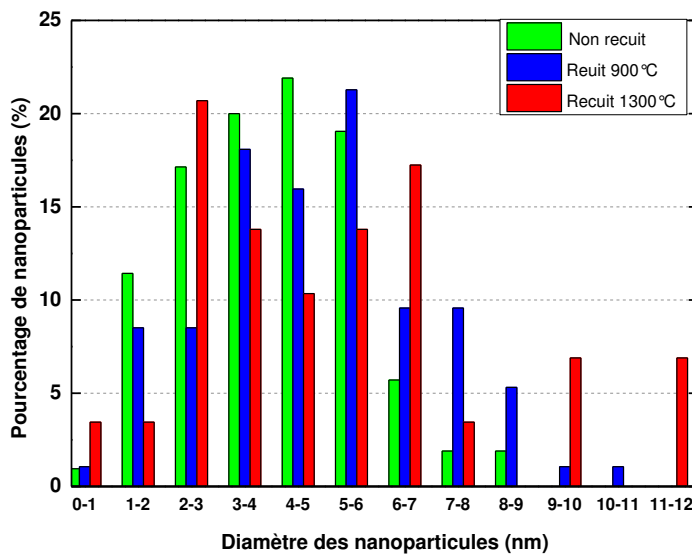


FIGURE 3- 9 : Histogrammes représentant la distribution de taille des nanoparticules pour les 3 échantillons, non recuit, recuit à 900°C et recuit à 1300°C.

Le recuit à 1300°C met en évidence une nouvelle population de nanoparticules (7 %) de diamètre compris entre 11 et 12 nm. Concernant les petites nanoparticules ayant une taille comprise entre 1 et 4 nm, leur population décroît de 8 % par rapport à l'échantillon non recuit. Tout se passe comme si le traitement thermique provoquait l'agglomération des petites nanoparticules.

Connaissant la taille de chaque nanoparticule individuellement, il est possible maintenant de calculer le diamètre moyen des nanoparticules pour chacun des échantillons analysés.

La [figure 3-10](#) représente l'évolution du diamètre moyen des nanoparticules en fonction du traitement thermique.

Pour l'échantillon non recuit les nanoparticules ont un diamètre moyen de 4,0 nm. Les nanoparticules voient leur diamètre moyen croître légèrement pour atteindre 4,9 nm après le recuit à 900°C. Le traitement thermique à 1300°C entraîne une augmentation de leur diamètre moyen pour s'établir à 5,4 nm. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles obtenues dans des échantillons comparables étudiés précédemment en XRD (X-Ray Diffraction), TEM (Transverse Electron Microscopy) et GISAXS (Grazing Incidence Small Angle Scattering) [[Dup-09b](#)].

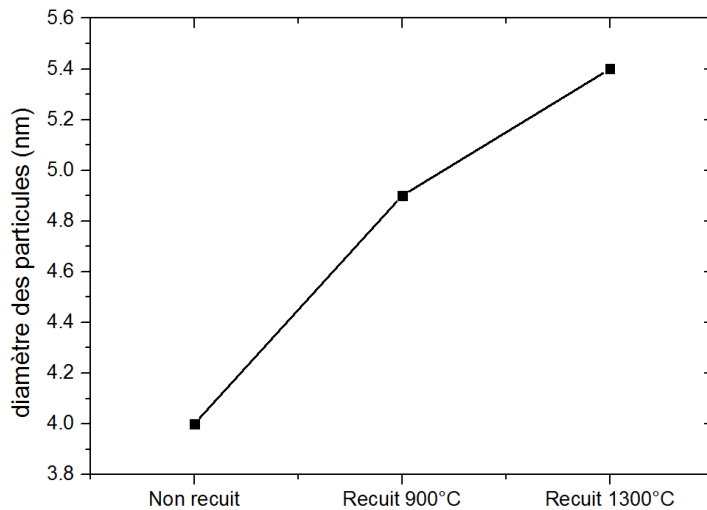


FIGURE 3- 10 : Evolution du diamètre moyen des nanoparticules en fonction du traitement thermique.

- **Fraction volumique et densité**

Fraction volumique et densité numérique

La densité numérique N_V ainsi que la fraction volumique F_V ont été calculées pour les trois échantillons, non recuit, recuits à 900 et 1300°C. L'ensemble des résultats est résumé dans le **tableau 3-8**

Echantillon	$N_V(\text{cm}^{-3})$	$F_V(\%)$	%Fe	
			dilué	précipités
Non recuit	$1,092 \times 10^{+18}$	5,55	73	27
Recuit 900°C	$5,484 \times 10^{+17}$	5,25	56	44
Recuit 1300°C	$2,874 \times 10^{+17}$	4,72	34	66

TABLEAU 3- 8 : Valeurs numériques de la densité numérique de précipités N_V , de la fraction volumique F_V et des pourcentages de Fe dans la matrice et dans les nanoparticules pour les 3 échantillons, non recuit, recuit à 900°C et recuit à 1300°C.

Les valeurs de la densité numérique des nanoparticules N_V , la densité volumique F_V et le pourcentage des atomes de Fe dans la matrice et dans les nanoparticules dépendent de la température du recuit appliqué à l'échantillon.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de densité N_v sont très proches pour les échantillons recuits à 900 et 1300°C, respectivement de $5,484 \times 10^{+17}$ et $2,874 \times 10^{+17} \text{cm}^{-3}$. Cela montre que le nombre de nanoparticules a très légèrement diminué (facteur 2) entre les recuits à 900 et 1300°C, même si leurs compositions ont pu évoluer. Cette densité diminue aussi d'un facteur 2 lors du passage de l'échantillon non recuit à l'échantillon recuit à 900°C ($1,092 \times 10^{+18} \text{cm}^{-3}$). Cela est dû au fait que l'échantillon non recuit possède davantage de nanoparticules (à volume identique) que les 2 autres échantillons. Cela va dans le même sens que ce qui a été observé précédemment, c'est-à-dire l'agglomération ou la densification des nanoparticules due aux recuits.

La fraction de Fe précipité augmente en fonction du traitement thermique appliqué. Elle est de 27, 44 et 66 % respectivement pour les échantillons non recuit, recuit à 900°C et recuit à 1300°C.

En augmentant la température de recuit, il y a vraisemblablement un phénomène double, de migration (diffusion) des atomes de Fe de la matrice vers les nanoparticules et de recombinaison entre les particules pour former de plus gros amas. Ainsi pour l'échantillon recuit à 1300°C, 66 % des atomes de Fe se trouvent au sein des nanoparticules, ce qui ne sera pas sans conséquence sur les propriétés magnétiques.

III. Echantillons 6H-SiC implantés 4% Fe à 380°C

L'observation à l'échelle atomique des échantillons 6H-SiC implantés à 550°C avec 6% de Fe a mis en évidence la formation de nanoparticules majoritairement riches en Fe. Notamment, les mesures SAT ont montré la formation de nanoparticules de composition chimique Fe_3Si dans des échantillons ayant subi un recuit thermique à 1300°C. Dans le but de limiter la formation des nanoparticules et de réaliser des échantillons ayant une répartition totalement diluée en atomes de Fe dans la matrice, nous avons choisi de diminuer légèrement la température d'implantation (380°C au lieu de 550°C) ainsi que la concentration d'atomes de Fe (4% au lieu de 6%). A cette température, les échantillons de 6H-SiC se trouvent juste au-dessus du seuil d'amorphisation du SiC. Cette partie concerne donc deux échantillons implantés à 380°C à une concentration de 4% d'atomes de Fe ; un premier échantillon n'ayant subi aucun recuit thermique et un deuxième échantillon ayant subi un recuit thermique à 1000°C pendant 85 minutes. La microstructure de ces deux échantillons est étudiée en SAT afin d'observer la répartition des atomes de Fe. Les représentations 3D réalisées en SAT de ces deux échantillons sont présentées dans les [figures 3-11 et 3-12](#).

Pour l'échantillon non recuit, l'observation directe met en évidence la présence de petites régions de diamètre de l'ordre de 1 nm ou semblent s'agglomérer des atomes de Fe. Un seuil de concentration d'atomes de Fe de 15% a été utilisé pour cet échantillon comme pour l'échantillon recuit afin de pouvoir observer ces nanoparticules.

Pour l'échantillon recuit à 1000°C, la formation de nanoparticules riches en Fe devient plus évidente.

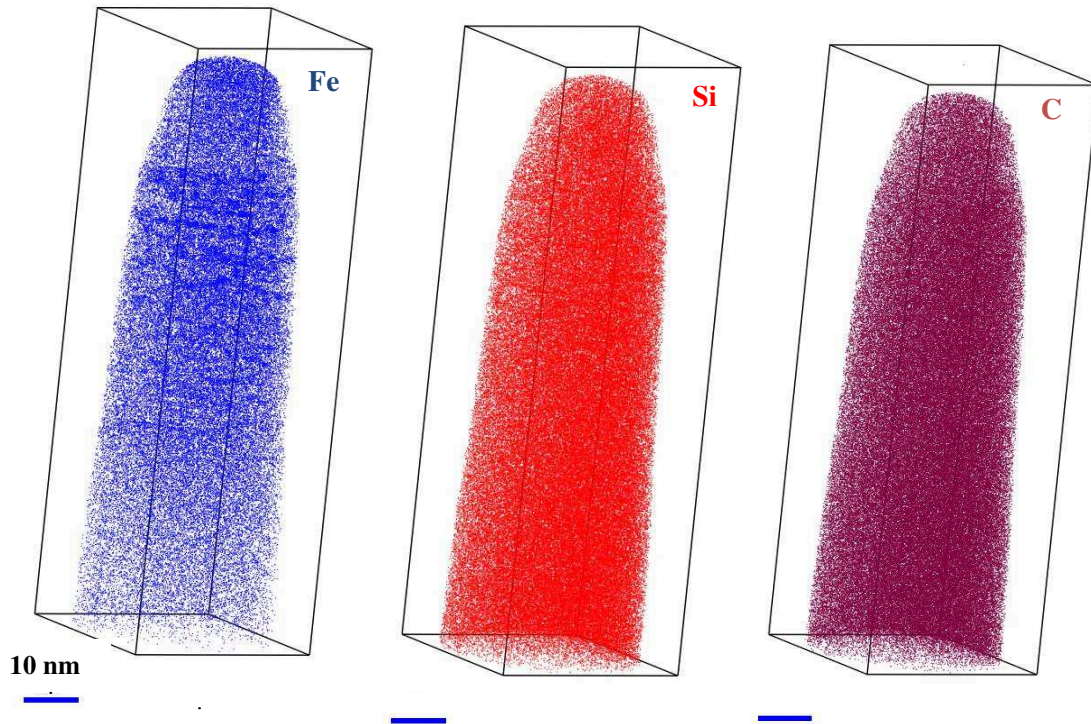


FIGURE 3- 11 : Représentation 3D des atomes de Fe, Si et C d'un échantillon implanté 4% Fe à 380°C (non recuit)

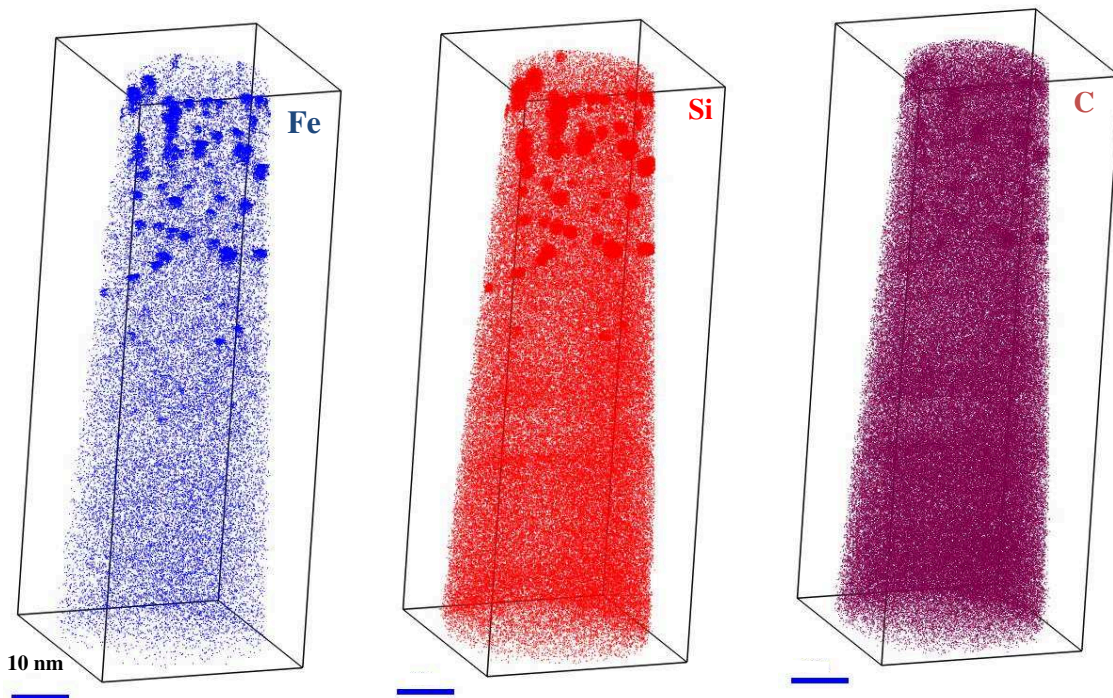


FIGURE 3- 12 : Représentation 3D des atomes de Fe, Si et C d'un échantillon implanté 4% Fe à 380°C puis recuit à 1000°C.

La séparation entre les atomes de Fe dilués dans la matrice et ceux contenus dans les nanoparticules a permis de mettre en évidence une quantité importante d'atomes de Fe dilués dans la matrice SiC. En effet, la proportion d'atomes de Fe dilués dans la matrice est de 98 % pour l'échantillon non recuit, elle est de 91 % pour l'échantillon recuit à 1000°C.

Une fois les nanoparticules identifiées, le calcul de leur diamètre est effectué comme indiqué plus haut. Les valeurs des diamètres calculées pour les 10 plus grosses nanoparticules détectées dans les deux échantillons sont présentées dans les [tableaux 3-9](#) (non recuit) et [3-10](#) (recuit à 1000°C). Les distributions en tailles des précipités des deux échantillons sont présentées sur la [figure 3-13](#).

Pour l'échantillon non recuit, la taille des nanoparticules s'étend de 1 à 4 nm. Pour cet échantillon, 11 % des nanoparticules ont un diamètre compris entre 3 et 4 nm. Les 89 autres % ont un diamètre inférieur ou égal à 3 nm. Certaines nanoparticules observées ont des diamètres inférieurs à 1 nm.

Le recuit à 1000°C induit une croissance de ces nanoparticules comme le montre le décalage de la distribution de tailles vers les plus hautes valeurs de diamètres. Ainsi, il y a un fort accroissement des nanoparticules ayant des diamètres compris entre 3 et 4 nm et apparition de nanoparticules ayant des diamètres supérieurs à 4 nm. L'augmentation du nombre de nanoparticules après recuit est mise en évidence par l'augmentation de la densité numérique de nanoparticules qui passe de $9,5 \cdot 10^{+18}$ nanoparticules par cm^3 pour l'échantillon non recuit à $3,85 \cdot 10^{+19}$ par cm^3 pour l'échantillon recuit.

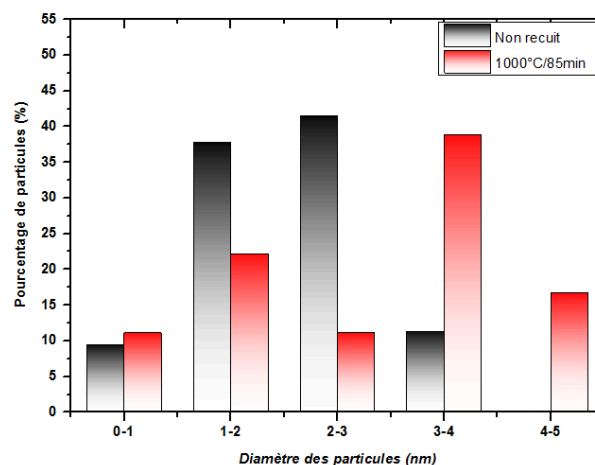


FIGURE 3- 13 : Histogrammes représentant la distribution de tailles des nanoparticules pour les échantillons implantés à 380°C non recuit et recuit à 1000°C

- **Composition des nanoparticules**

Les **tableaux 3-9 et 3-10** recensent les mesures de compositions des dix nanoparticules les plus grosses détectées dans les échantillons non recuit et recuit à 1000°C.

On peut d’abord remarquer que le nombre d’atomes par nanoparticule a fortement augmenté en passant de l’échantillon non recuit à l’échantillon recuit à 1000°C. Cette augmentation a plus que doublé entre les deux états faisant apparaître des nanoparticules légèrement plus riches en Fe. Néanmoins, le nombre total d’atomes pour chacune des 10 nanoparticules de l’échantillon recuit à 1000°C est beaucoup plus réduit que pour l’échantillon implanté à 550°C non recuit (voir **tableau 3- 6** où la plus grosse nanoparticule comporte 15700 atomes et le **tableau 3- 9** où la plus grosse nanoparticule comporte 4466 atomes). Cette comparaison est encore plus significative entre les 2 échantillons non recuits implantés à 550°C (plus grosses nanoparticules à 15700 atomes) et 380°C (plus grosse nanoparticule à 1251 atomes). On peut y voir ici le double effet d’une implantation à plus basse température et d’une concentration en atomes de Fe plus faible sans arriver pour autant à bien quantifier ces 2 paramètres.

N° nanoparticule	Nombre total d’atomes	Diamètre moyen (nm)	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$
1	1251	3,55	0,50
2	1134	3,44	0,93
3	1044	3,34	0,47
4	1025	3,32	0,48
5	997	3,29	0,88
6	946	3,24	0,5
7	731	2,97	0,52
8	722	2,96	0,56
9	702	2,93	0,49
10	636	2,83	0,52

TABLEAU 3- 9 : Pour l’échantillon non recuit sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3 et 4 pour chaque nanoparticule : Le numéro de la nanoparticule par nombre d’atomes décroissant, le nombre total d’atomes contenu dans chaque nanoparticule, le diamètre moyen de chaque nanoparticule en supposant son volume sphérique et le rapport N_{Fe}/N_{Si} du nombre d’atomes de Fe sur le nombre d’atomes de Si.

N° nanoparticule	Nombre total d'atomes	Diamètre moyen (nm)	$\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$
1	4466	4,58	0,67
2	3026	4,02	0,65
3	2972	4,00	0,78
4	2913	3,97	0,75
5	2357	3,70	0,71
6	2138	3,58	0,79
7	1901	3,44	0,70
8	1792	3,38	0,70
9	1738	3,34	0,67
10	1486	3,17	0,66

TABLEAU 3- 10 : Pour l'échantillon recuit à 1000°C sont indiqués aux colonnes 1, 2, 3 et 4 pour chaque nanoparticule : Le numéro de la nanoparticule par nombre d'atomes décroissant, le nombre total d'atomes contenu dans chaque nanoparticule, le diamètre moyen de chaque nanoparticule en supposant son volume sphérique et le rapport N_{Fe}/N_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si.

L'évolution du paramètre $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ permet aussi d'observer l'enrichissement en Fe des nanoparticules avec le recuit. Cependant, leurs tailles trop réduites ne permettent pas d'obtenir avec suffisamment de précision les cœurs de nanoparticules et donc les phases à cœur, comme on a pu le faire pour les 3 échantillons précédents implantés à 550°C. On peut néanmoins observer qu'en raison du nombre d'atomes plus réduit encore que pour l'échantillon implanté à 550°C non recuit et des rapports $\frac{N_{Fe}}{N_{Si}}$ similaires (recuit à 1000°C) voire inférieurs (non recuit) il est vraisemblable qu'il n'existe pas dans les 2 échantillons implantés à 380°C de phases à cœur plus riches en Fe que la phase FeSi.

L'échantillon recuit à 1000°C présente des propriétés structurales (peu de nanoparticules) et magnétiques intéressantes (voir plus loin chapitre magnétisme) qui pourrait en faire un candidat potentiel en vue de l'élaboration d'un semi-conducteur magnétique dilué. Pour s'assurer de l'homogénéité des atomes de Fe hors nanoparticules dans la matrice semi-conductrice, il est nécessaire de traiter les données de manière statistique. En effet, dans un échantillon où la distribution d'atomes semble homogène, des fluctuations de concentrations

de faibles amplitudes peuvent avoir lieu et donner lieu à des inhomogénéités invisibles à l'œil. Pour s'assurer de la distribution aléatoire des atomes de Fe (hors nanoparticules), deux tests statistiques sont couramment utilisés. Le premier, le test χ^2 consiste à comparer la distribution expérimentale de la loi binomiale. Cependant, ce test peut présenter quelques limitations du fait que la distribution de fréquence peut énormément changer avec la taille des blocs d'atomes choisie [Thu-98]. Nous proposons d'utiliser ici le test statistique développé par Thuvander et al. [Thu-98] qui est souvent considéré comme une amélioration du test χ^2 . Le test Thuvander consiste à comparer l'erreur type s^2 de la distribution de fréquence de concentration d'un élément, à l'écart type σ^2 de la distribution binomiale. L'erreur type est calculée par l'expression :

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (c_i - c_0)^2 \quad (3-5)$$

Avec n_b le nombre de blocs, c_i la concentration de l'élément dans le bloc i et c_0 la concentration moyenne de l'élément dans le volume. La valeur de s^2 est ensuite comparée à l'écart type σ^2 de la distribution binomiale de la forme :

$$\sigma^2 = \frac{c_0(1 - c_0)}{N} \quad (3-6)$$

Avec N le nombre d'atomes dans le bloc choisi. Il s'agit donc de calculer les valeurs de s^2 et de σ^2 pour plusieurs valeurs de n_b et de tracer ensuite s et σ en fonction de n_b . La condition d'une distribution aléatoire des atomes de Fe est obtenue lorsque la courbe expérimentale s'ajuste avec la courbe théorique. Dans le cas où la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe théorique, ceci traduit une distribution inhomogène. La [figure 3-14 \(b\)](#) présente le résultat de ce test obtenu sur l'échantillon recuit à 1000°C.

La distribution des atomes de Fe que l'on observe sur la représentation 3D de la [figure 3-14 \(a\)](#) montre très clairement deux régions dans l'échantillon recuit à 1000°C, une région où on note la présence de nanoparticules (9 % Fe) et une région constituée d'une quantité d'atomes de Fe distribués aléatoirement (91 % Fe) dans la matrice de SiC. Le test statistique confirme l'homogénéité des atomes de Fe (hors nanoparticules). Le même test effectué sur l'échantillon non recuit conduit au même résultat en raison notamment du nombre de précipités plus petit et en nombre plus réduit. Ce résultat est déterminant dans l'obtention d'un DMS comme nous le montrerons dans le chapitre 4.

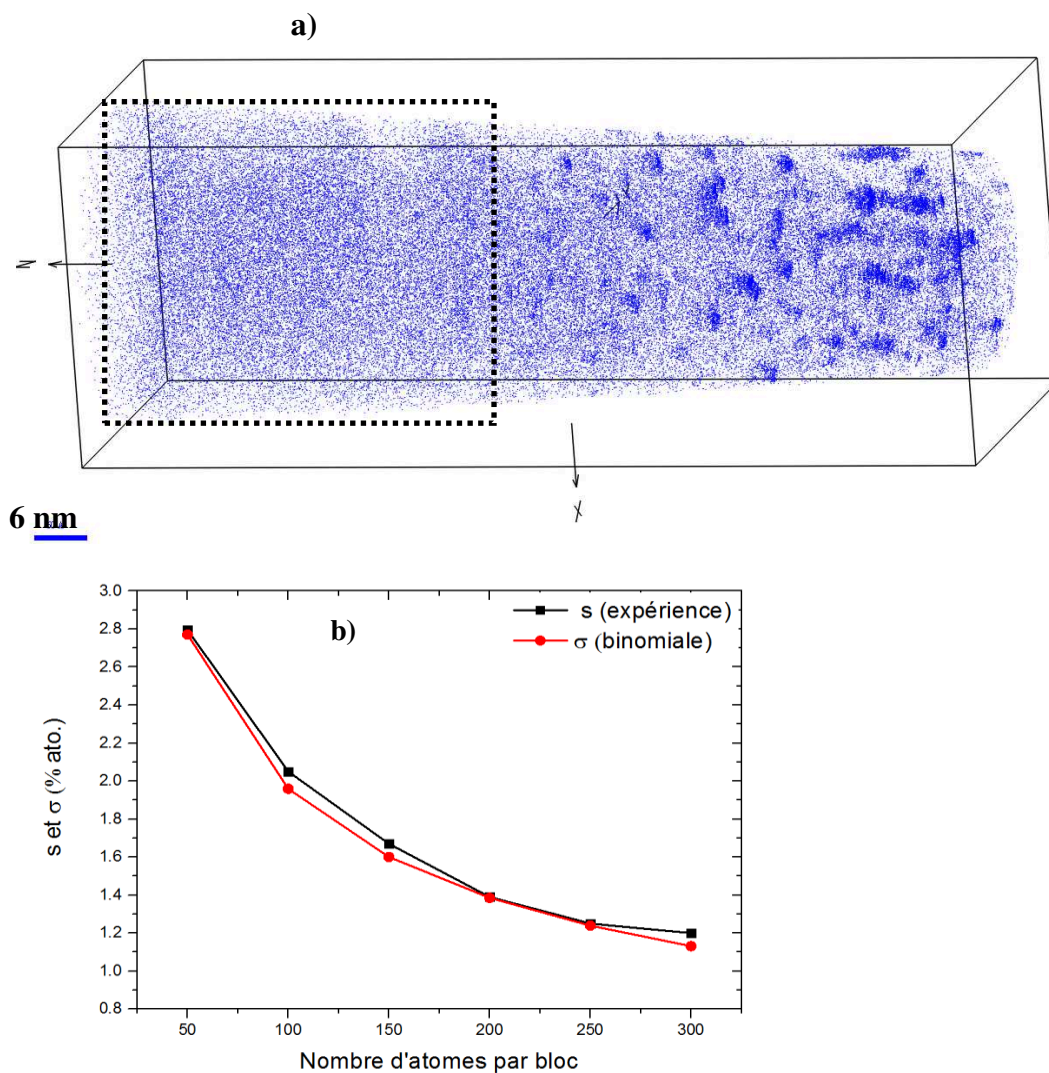


FIGURE 3- 14 : a) Représentation 3D de la distribution des atomes de Fe dans la matrice semi-conductrice 6H-SiC de l'échantillon recuit à 1000°C, la zone en pointillés indique la zone à l'intérieure de laquelle est prise le volume d'échantillonnage pour effectuer le test statistique. b) Test statistique de Thuvander

CHAPITRE 4 Caractérisations magnétiques des échantillons 6H-SiC implantés Fe.

I. Mesures de spectrométrie Mössbauer

Les échantillons analysés en sonde atomique ont été caractérisés par spectrométrie Mössbauer à 300 K par électrons de conversion (CEMS). Suite à nos observations en sonde atomique, il convient de rappeler que les informations issues de la spectrométrie Mössbauer en géométrie CEMS concerne essentiellement la partie supérieure des échantillons étudiés (Figure 1-13 p29). Or, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, la distribution des atomes de Fe entre nanoparticules riches en Fe et atomes de Fe dilués dans la matrice est fortement inhomogène en profondeur. En conséquence, les informations obtenues avec la technique CEMS ne pourront pas être utilisées de façon quantitative en comparaison des résultats obtenus en SQUID, qui concernent le volume total de l'échantillon.

Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à celui du Fe α à 300 K. 2 types d'échantillons ont été analysés en spectrométrie Mössbauer, les échantillons implantés à 380°C (non recuit et recuit à 1000°C pendant 85 minutes) et ceux implantés à 550°C (non recuit et recuits à 900 et 1300°C pendant 4 minutes). Les échantillons implantés à 380°C sont présentés et analysés au paragraphe II en utilisant la méthode de Gunnlaugsson exposée au chapitre 2 [Gun-06]. Les échantillons implantés à 550°C, dont certains comportent d'importantes composantes ferromagnétiques, sont présentés au paragraphe III.

II. Ajustement des spectres Mössbauer des échantillons implantés 4% Fe à 380°C

II.1. Avec des distributions

Les spectres Mössbauer des deux échantillons implantés à 380°C (non recuit et recuit à 1000°C) sont présentés sur la figure 4-1. Les mesures SAT ont montré dans le cas de l'échantillon non recuit une distribution quasi-homogène des atomes de Fe comportant très peu de nanoparticules. Le doublet asymétrique obtenu par spectrométrie Mössbauer à 300 K montre l'état paramagnétique de cet échantillon.

Pour des échantillons non magnétiques, il est d'usage d'ajuster le spectre Mössbauer par une distribution d'effets quadripolaires $P(SQ)$. En effet, ce type d'ajustement reflète souvent différents environnements donc un certain désordre [Vin-94] autour des atomes de ^{57}Fe . Les différents environnements et symétries perçus par les atomes de ^{57}Fe conduisent à une distribution de séparations quadripolaires et de déplacements isomériques. L'ajustement d'un spectre asymétrique consiste à déconvoluer le spectre expérimental en sous spectres (une dizaine) en utilisant une relation linéaire entre la séparation quadripolaire (SQ) et le déplacement isomérique (δ). C'est ce qui a été fait pour l'échantillon non recuit.

Dans le cas de l'échantillon recuit à 1000°C le spectre Mössbauer obtenu sur une plage de vitesse allant de -2 à $+2$ mm/s semble être aussi un doublet asymétrique typique d'un échantillon paramagnétique. Les spectres Mössbauer ont donc été ajustés à l'aide d'une distribution de séparations quadripolaires (Figure 4-1). Les valeurs de $\langle SQ \rangle$ et de $\langle \delta \rangle$ moyens obtenues sont présentées dans le tableau 4-1.

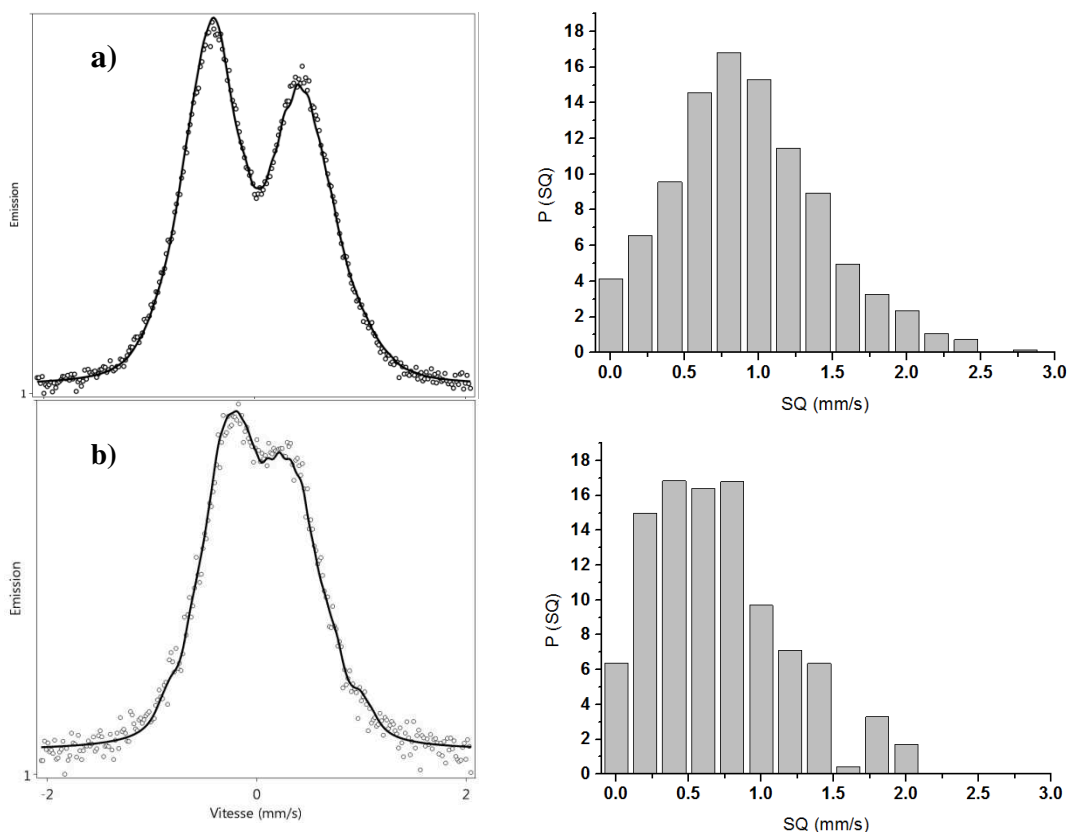


FIGURE 4- 1 : Spectres Mössbauer à 300 K des échantillons implantés à 380°C (a) non recuit, (b) recuit à 1000°C ajustés avec les distributions correspondantes $P(SQ)$

Dans le cas de l'échantillon non recuit la distribution discrète de séparations quadripolaires est très étalée et conduit à une valeur moyenne élevée de la séparation quadripolaire ($\langle SQ \rangle = 0,92$

mm/s), ce qui indique un environnement très désordonné autour des atomes de Fe. Après le traitement thermique à 1000°C, on observe un spectre Mössbauer et une distribution de SQ plus étroits, se traduisant par une diminution de la valeur moyenne de la séparation quadripolaire. Cet effet peut être attribué à un effet de restructuration de l'environnement autour des atomes de Fe, donc à une diminution de l'endommagement de la matrice SiC-Fe.

	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)	$\langle SQ \rangle$ (mm/s)
Non recuit	0,12	0,92
Recuit 1000°C/85min	0,145	0,7

TABLEAU 4- 1 : Valeurs moyennes du déplacement isomérique et de la séparation quadripolaire après ajustement des différents spectres obtenus sur des échantillons implantés à 380°C ayant subi les traitements indiqués.

Dans le cas de l'échantillon recuit à 1000°C, les caractérisations magnétiques (mesures en SQUID) ont montré l'apparition d'un cycle d'hystérésis sur les courbes M(H) à 10 K typique du cycle d'un échantillon ferromagnétique (Figure 4-10 p117). Par conséquent, pour observer les interactions ferromagnétiques sur le spectre Mössbauer, une deuxième mesure sur une plage de vitesse plus étendue (entre -11 et +11 mm/s) a été effectuée (Figure 4-2 (b))

II.2. Environnement immédiat des atomes de Fe

Dans ces 2 échantillons, la contribution au spectre Mössbauer la plus importante est la contribution paramagnétique. Elle est de 100 % pour l'échantillon non recuit et de l'ordre de 74 % pour l'échantillon recuit à 1000°C, comme on le verra ultérieurement. C'est pourquoi les spectres Mössbauer ont été ajustés selon la méthode de Gunnlaugsson [Gun-06] exposée au chapitre 2 en commençant par l'échantillon non recuit, totalement paramagnétique et en poursuivant par le second échantillon recuit.

On a vu dans la description du modèle de Gunnlaugsson que les spectres Mössbauer du Fe en faible concentration (dilué) dans SiC pouvaient être ajustés à partir de 4 composantes. La composante Fd, est représentée à l'aide d'un doublet, elle a été attribuée aux atomes de Fe localisés dans de petites zones 'amorphes' (en fait en TEM [Dup-09b], ces zones apparaissent encore cristallines, bien que fortement endommagées), ces zones résultant de

l'endommagement de la structure cristalline de SiC causé lors de l'implantation à 380°C. Les composantes $Fe\ i(C)$ et $Fe\ i(Si)$ sont des singulets qui correspondent au positionnement de l'atome de Fe sur des sites interstitiels entourés de 4 atomes de C ou de 4 atomes de Si. Les résultats de Gunnlaugsson ont montré que la composante $Fe\ i(Si)$ est beaucoup plus faible que la composante $Fe\ i(C)$ et qu'elle disparaît au-delà de 600°C. Les échantillons étant implantés à 380°C et recuits à 1000°C, nous n'avons pas tenu compte de cette composante, afin de limiter le nombre de paramètres. La composante Fs concerne les atomes de Fe dilués dans la matrice SiC et substitués Si ou C, sans distinction. Or, il a été montré que Fe dilué dans la matrice SiC se met soit en interstitiel, soit en substitution Si (uniquement et pas C) [Los-07][Los-09][Mia-03] où il est alors ferromagnétique [Sha-04] ou ferromagnétique et paramagnétique [Los-07][Los-09]. La composante Fs paramagnétique est alors représentée par un singulet et la composante ferromagnétique par un sextuplet et est notée Fe (Ferro). La somme des composantes $Fe\ i(C)$ et Fs (paramagnétique) correspond donc à la composante paramagnétique des spectres Mössbauer.

La simulation des spectres a été réalisée en introduisant les valeurs données par Gunnlaugsson en entrée pour les valeurs de déplacements isomériques ; une valeur de largeur de raie typique du Fe est également introduite en entrée. L'optimisation des valeurs de ces paramètres permet de reproduire le spectre expérimental.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon non recuit a donc été ajusté à l'aide de deux singulets Fs et $Fe\ i(C)$ et d'un doublet Fd . L'ajustement des spectres des échantillons non recuit et recuit à 1000°C est présenté sur la [figure 4-2](#). Les paramètres d'ajustement de ces deux échantillons sont regroupés dans le [tableau 4-2](#).

Pour l'échantillon non recuit, la composante principale (75,7 % du spectre) est la composante Fd qui correspond à des zones 'amorphes' causées par l'implantation. Ainsi, à l'état implanté non recuit, l'environnement autour des atomes de Fe est très désordonné et témoigne de l'inhomogénéité de la microstructure. Les fractions de sites substitués Fs et de sites interstitiels $Fe\ i(C)$ sont beaucoup plus réduites et correspondent respectivement à 16,6 et 7,7 % de l'aire totale du spectre.

	Composantes	DI (mm/s)	SQ (mm/s)	B_{hf} (T)	Aire relative (%)
Non recuit	Fd	0,140	1,014		75,7
	Fs	-0,160	0		16,6
	Fe i(C)	0,423	0		7,7
Recuit 1000°C	Fs	-0,146	0		37,9
	Fe i(C)	0,462	0		35,5
	Fe (Ferro)	0,131	0	22,5	26,6

TABLEAU 4- 2 : Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer pour les échantillons implantés à 380°C.

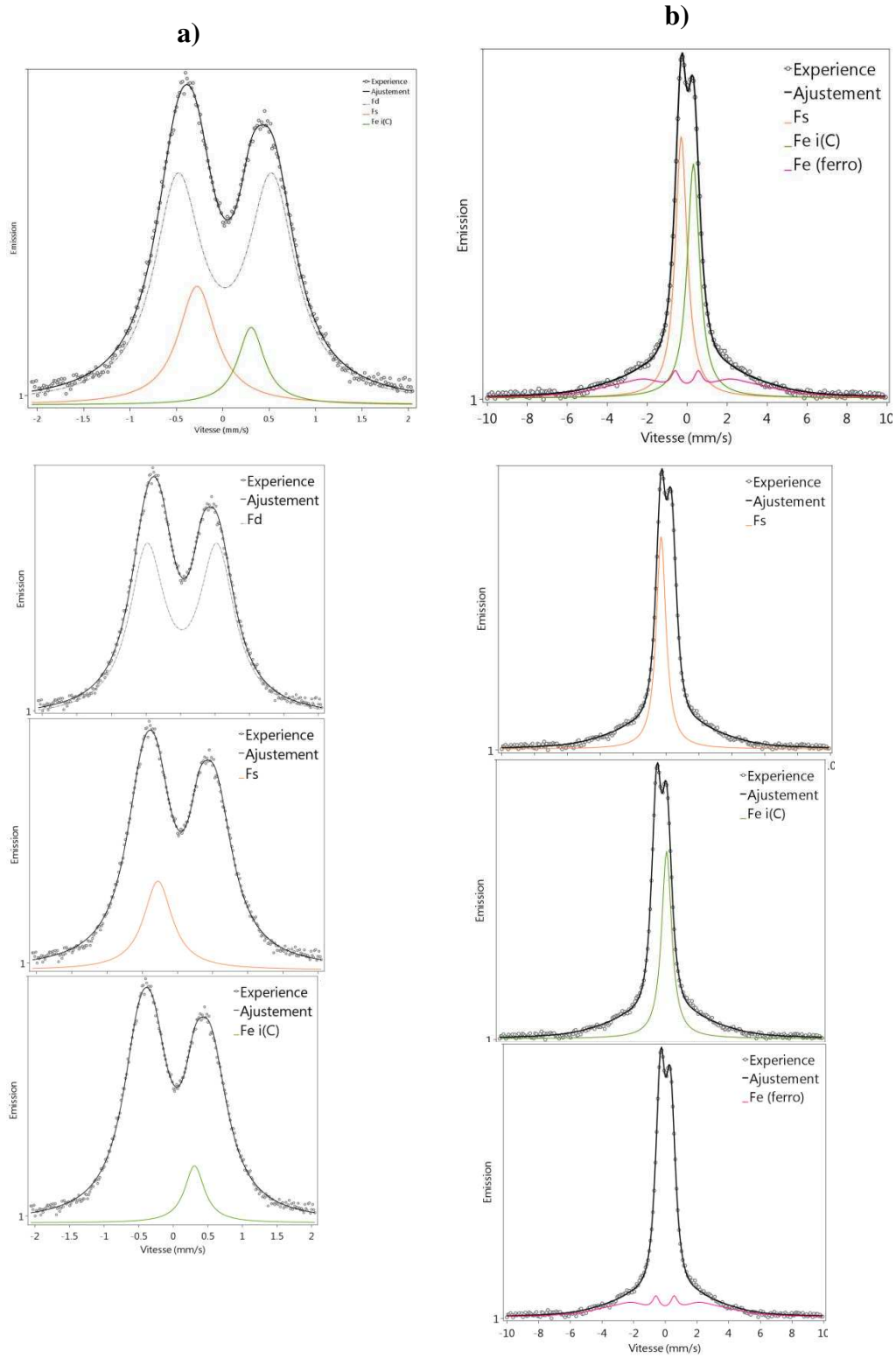


FIGURE 4- 2 : Spectres ajustés des échantillons implantés à 380°C a) Non recuit et b) Recuit à 1000°C

Le spectre Mössbauer de l'échantillon recuit à 1000°C est représenté **figure 4-2 (b)** entre -10 et +10 mm/s. Après ce recuit thermique, la composante Fd attribuée aux zones 'amorphes' disparaît complètement, ce qui traduit une restauration de la structure cristalline du matériau, comme l'a également montré la XRD [Dup-09b]. Ce spectre a pu être ajusté à l'aide des singulets Fs et Fe i(C) caractéristiques d'une contribution paramagnétique mais aussi d'un sextuplet, caractéristique d'une contribution ferromagnétique Fe(Ferro). Cette composante Fe(Ferro) concerne les atomes de Fe dilués dans la matrice SiC substitués Si (ferromagnétiques). On observe une augmentation de la fraction d'atomes de Fe substitués (Fs) et de la fraction d'atomes de Fe en interstitiels Fe i(C). Elles passent respectivement à 37,9 % pour Fs et à 35,5 % pour Fe i(C). La somme de ces 2 composantes est inférieure à 100 %. En effet, il apparaît sur le spectre Mössbauer un sextuplet qui témoigne de l'apparition d'une contribution ferromagnétique non négligeable (26,6%). C'est cette dernière composante, (**figure 4-2 (b)** du bas) qui a nécessité une représentation entre -10 et +10 mm/s.

III. Ajustement des spectres Mössbauer des échantillons implantés 6% Fe à 550°C

III.1. Avec des distributions

La **figure 4-3** présente les spectres CEMS pour les échantillons non recuit, recuits à 900°C et à 1300°C. Les spectres obtenus au cours de cette étude sont la superposition de deux types de composantes, une (ou des) composante(s) paramagnétique(s) et une (ou des) composante(s) ferromagnétique(s) dont les fractions varient en fonction du recuit thermique.

Pour l'échantillon non recuit (**figure 4-3 (a)**), on observe un seul doublet asymétrique mettant en évidence l'absence d'interaction magnétique. Le doublet est attribué à un état paramagnétique. Il correspond aux atomes de Fe situés dans un environnement non magnétique. Le doublet peut également être caractéristique d'un état superparamagnétique. En effet, si des atomes de Fe se trouvent dans des zones magnétiques (nanoparticules à fortes teneurs en Fe) mais de très petites tailles (quelques nm), isolées magnétiquement les unes des autres, une relaxation des moments se produit faisant apparaître ces domaines comme paramagnétiques.

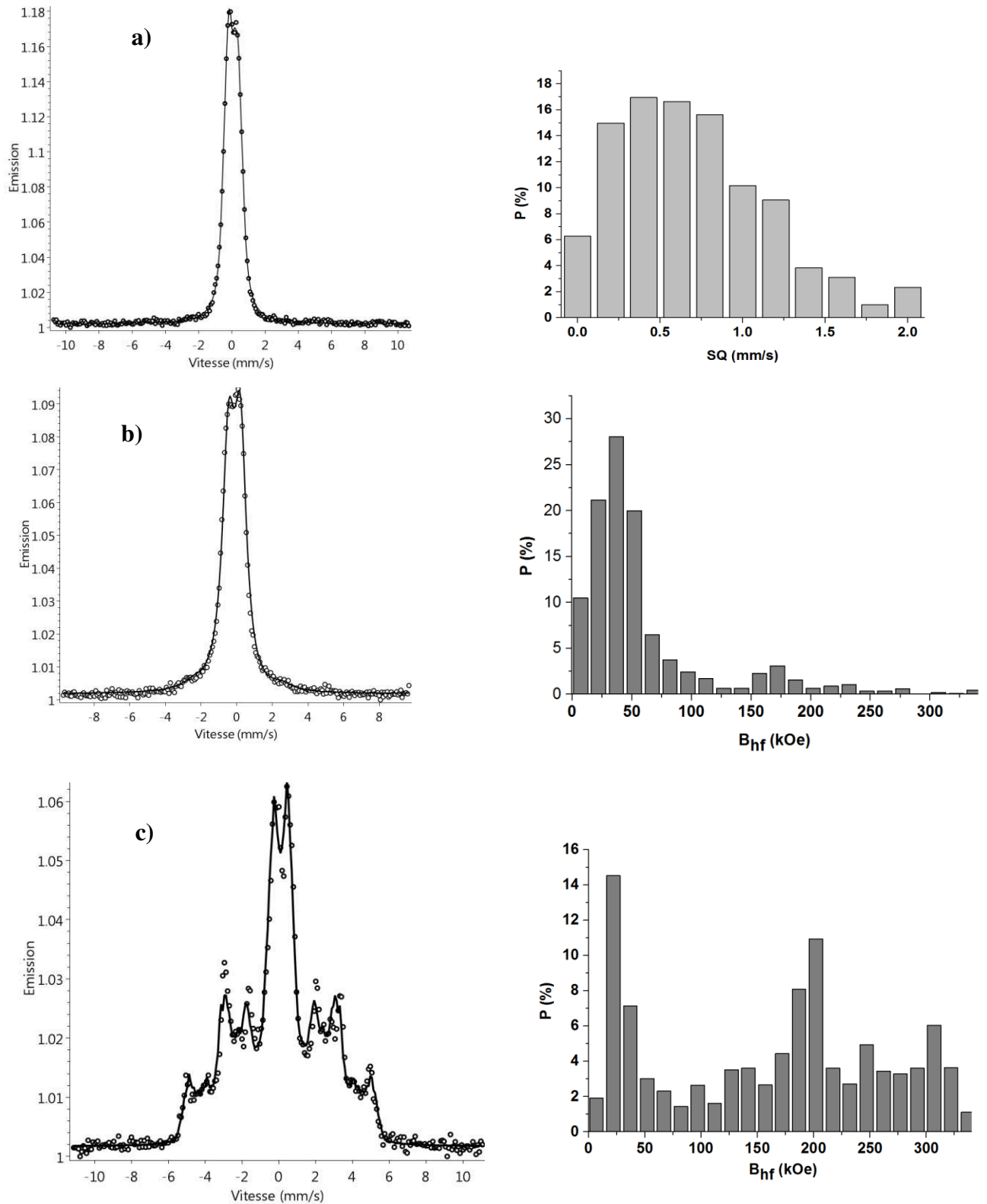


FIGURE 4- 3 : Spectres Mössbauer des échantillons implantés à 550°C (a) non recuit, (b) recuit à 900°C et (c) recuit à 1300°C avec les distributions correspondantes $P(SQ)$ pour (a) et $P(B_{hyp})$ pour (b) et (c)

Pour des échantillons magnétiques, il apparaît, comme on l'a vu pour l'échantillon implanté à 380°C et recuit à 1000°C, un autre paramètre le champ hyperfin (B_{hyp}). De la même manière que pour l'ajustement d'un spectre non magnétique l'ajustement d'un spectre magnétique peut se faire grâce à une distribution de champs hyperfins. C'est ce qui a été pratiqué pour les 2 échantillons recuits y compris pour l'échantillon recuit à 900°C pour lequel la contribution magnétique est relativement faible. Le tableau 4-3 donne les paramètres hyperfins moyens des spectres CEMS des 3 échantillons non recuit, recuits à 900 et 1300°C.

Le spectre de l'échantillon non recuit, ajusté par une distribution $P(SQ)$, est représenté à la figure 4-3 (a). La distribution $P(SQ)$ extraite est large et s'étend à des valeurs comprises entre 0 et 2 mm/s. Cette large gamme reflète une structure assez désordonnée autour des atomes de Fe. La valeur du déplacement isomérique moyen, de 0,135 mm/s pour cet échantillon, est comparable à celle d'études similaires d'implantations de faibles doses de Fe dans SiC [Str-06]. Avec le recuit à 900°C, la valeur du déplacement isomérique moyen n'a quasiment pas changé ($\langle\delta\rangle = 0,15$ mm/s) comparée à l'échantillon non recuit. Ceci indique que les atomes de Fe gardent le même état de charge pour les échantillons non recuit et recuit à 900°C. Ces valeurs de déplacement isomérique sont comparables à celles observées dans les échantillons implantés à 380°C non recuit et recuit à 1000°C (tableau 4-1). Dans les deux cas la valeur moyenne du déplacement isomérique δ est positive et relativement faible ($0,12 < \delta < 0,15$ mm/s), ce qui indique que les liaisons formées par les atomes de Fe sont plutôt de nature covalente [Hor-92].

Echantillon	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle SQ\rangle$ (mm/s)	$\langle B_{hyp}\rangle$ (T)	Fraction Ferro(%)	Fraction para(%)
Non recuit	0,135	0,70	-	0	100
Recuit					
900°C/4min	0,15	-	5,6	13	87
Recuit					
1300°C/4min	0,23	-	16,2	67	33

TABLEAU 4- 3 : Paramètres hyperfins moyens des spectres CEMS des 3 échantillons implantés à 550°C non recuit, recuits à 900°C et 1300°C. L'échantillon non recuit a été ajusté avec une distribution $P(SQ)$ et les 2 autres avec une distribution $P(B_{hyp})$

C. J. McHargue et al [McH-91] ont effectué des implantations de Fe dans SiC à des doses de 1×10^{16} , 3×10^{16} et $6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ et obtenus des valeurs moyennes du déplacement isomérique δ allant de 0,150 à 0,159 mm/s et de séparation quadripolaire SQ allant de 1,05 à 1,30 mm/s. Ces résultats, très cohérents avec les nôtres, indiquent des environnements différents autour des atomes Fe avec des liaisons à caractère covalent.

Sur les spectres des deux échantillons recuits à 900 et 1300°C on peut remarquer la présence d'épaulements aux pieds du doublet (Figures 4-3 (b) et (c)). Ces épaulements sont caractéristiques d'une interaction ferromagnétique. Pour ces deux échantillons, le spectre Mössbauer peut donc être divisé en deux composantes, d'une part un doublet asymétrique caractéristique d'une composante paramagnétique et d'autre part un sextuplet typique d'une composante ferromagnétique.

Les spectres Mössbauer de ces deux échantillons ont été ajustés par une distribution de champs hyperfins $P(B_{\text{hyp}})$ qui traduit une distribution d'environnements locaux d'ordre ferromagnétique. Pour l'échantillon recuit à 900°C, le spectre montre une faible composante ferromagnétique (ailes). Pour l'échantillon recuit à 1300°C, les interactions magnétiques sont beaucoup plus évidentes.

En considérant que les valeurs des champs hyperfins de la distribution $P(B_{\text{hyp}})$, supérieures à 10T (100 kOe) [Mar-76] proviennent du Fe ferromagnétique, la proportion d'atomes de Fe ferromagnétiques est de 13 % pour l'échantillon recuit à 900°C. Cette proportion augmente considérablement à 67 % pour l'échantillon recuit à 1300°C. Le champ hyperfin moyen obtenu confirme aussi l'augmentation de l'ordre ferromagnétique avec l'augmentation de la température de recuit. Il passe de 5,6 T à 900°C à 16,2 T à 1300°C.

Nous pouvons remarquer pour l'échantillon recuit à 1300°C, la présence de deux champs relativement importants centrés autour de 20 et 31 T. Ces valeurs de champs hyperfins sont souvent attribuées à la présence de la phase Fe_3Si (de structure DO_3) qui a été observée en SAT. On peut également remarquer sur la distribution $P(B_{\text{hyp}})$ un champ autour de 23 T. Ce champ a été attribué dans un premier temps à une phase Fe-Si de composition Fe_5Si_3 . En effet, les mesures de SAT ont révélé la présence de nanoparticules suffisamment grosses, de composition proche de Fe_5Si_3 qui est une phase ferromagnétique. Ces 2 phases magnétiques peuvent expliquer la présence de l'ordre ferromagnétique observé dans les échantillons recuits à 900 et 1300°C.

III.2. Environnement immédiat des atomes de Fe

Les observations en SAT ont montré la présence de nanoparticules (Fe-Si) dans la matrice de SiC. Dans ces nanoparticules on a pu observer une distribution très inhomogène des atomes de Fe et notamment un gradient de la concentration en Fe, du centre vers l'interface qui ne conduit pas toujours à des structures chimiques bien définies, mêmes si des phases à cœur telles que Fe_2Si , Fe_5Si_3 ou FeSi ont pu être déterminées. La seule phase chimique parfaitement déterminée en SAT et en spectrométrie Mössbauer est la phase Fe_3Si dans l'échantillon recuit à 1300°C . Nous n'avons pas obtenu en spectrométrie Mössbauer pour les autres phases une signature aussi caractéristique que celle de la phase magnétique Fe_3Si de structure DO_3 . Il est vrai aussi que cette phase n'est observée que dans l'échantillon recuit à 1300°C , très fortement magnétique et que, dans tous les autres échantillons, la contribution au spectre Mössbauer la plus importante, qui dépasse toujours les 75 % (en aire relative) est la contribution paramagnétique, la contribution magnétique restant donc réduite.

C'est pourquoi, les spectres Mössbauer implantés à 550°C ont été ajustés comme précédemment selon la méthode de Gunnlaugsson en commençant par l'échantillon non recuit, totalement paramagnétique et en poursuivant par les 2 échantillons recuits.

Ces spectres Mössbauer sont présentés sur [la figure 4-4](#). Le spectre de l'échantillon non recuit ([Figure 4-4 \(a\)](#)) n'est ajusté qu'à l'aide de deux singulets Fs et Fe i(C) [[Gun-06](#)].

Il n'y a pas, comme pour l'échantillon implanté à 380°C non recuit, de composante Fd qui correspond à des zones 'amorphes' causées lors de l'implantation. L'implantation à 550°C suffit donc à éliminer cette composante, caractéristique d'une désorganisation de la structure, et à restaurer en grande partie la structure cristalline du matériau. Il suffit pour s'en convaincre d'observer la très forte similitude des parties paramagnétiques des spectres de l'échantillon implanté à 380°C recuit à 1000°C et de l'échantillon implanté à 550°C non recuit.

Le spectre de l'échantillon non recuit, composé uniquement d'un doublet asymétrique, a donc été ajusté par les deux composantes Fs et Fe i(C) . Les aires résonantes indiquent que 53 % des atomes de Fe se trouvent en site substitué et 47 % en site interstitiel. A l'état non recuit ces 2 composantes sont donc du même ordre de grandeur.

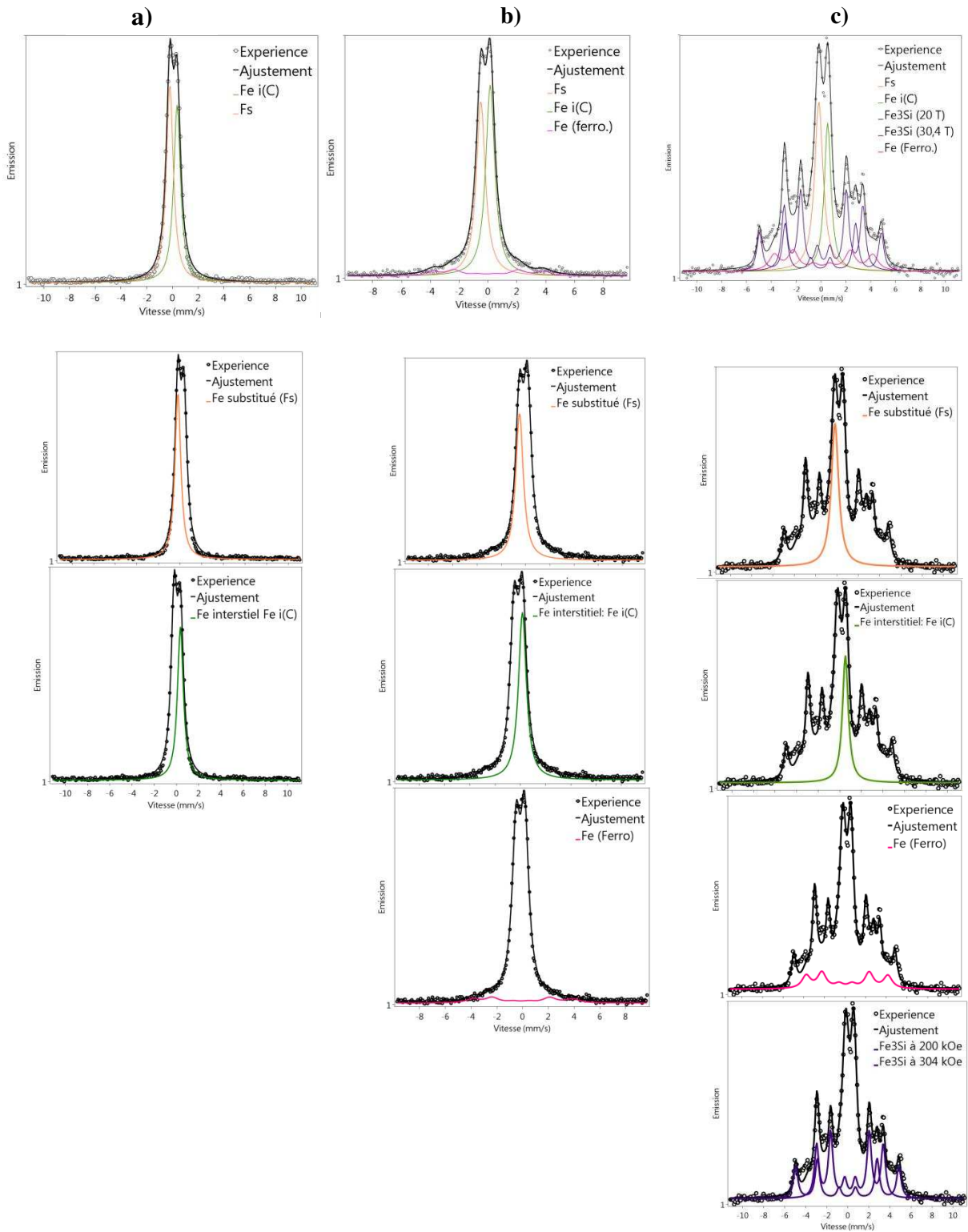


FIGURE 4- 4 : Spectres ajustés des échantillons implantés à 550°C a) Non recuit b) Recuit à 900°C, c) Recuit à 1300°C.

Pour l’ajustement des échantillons recuits à 900 et 1300°C, on a conservé le singulet Fs (attribué aux sites Si substitués par des atomes de Fe paramagnétique) et le singulet Fe i(C)

(attribué aux sites interstitiels) comme précédemment. Mais, on a ajouté 3 sextuplets (1 pour la contribution appelée Fe (Ferro) et 2 pour la phase Fe₃Si (cette phase apparaît pour l'échantillon recuit à 1300°C) en raison du comportement magnétique des échantillons. Le sextuplet Fe (Ferro) correspond donc à la fraction de Fe diluée (magnétique) dans la matrice SiC (en substitution Si) pour l'échantillon recuit 1300°C. La structure Fe₃Si connue pour être ferromagnétique est représentée par deux sextuplets, correspondant aux deux environnements différents du Fe dans la structure DO₃ du Fe₃Si, avec les deux valeurs de champ hyperfin caractéristiques de cette structure (20 T et 31 T). L'ensemble des paramètres d'ajustements est présenté dans le **tableau 4-4**.

	Composantes	DI (mm/s)	SQ (mm/s)	B _{hf} (T)	Aire relative (%)
Non recuit	Fs	-0,056	0		53,0
	Fe i(C)	0,506	0		47,0
Recuit 900°C	Fs	-0,353	0		43,4
	Fe i(C)	0,302	0		47,3
	Fe (Ferro)	0,086	0	24	9,3
Recuit 1300°C	Fs	-0,034	0		24,1
	Fe i(C)	0,675	0		16,5
	Fe (Ferro)	0,270	0	24,6	14,0
	Fe ₃ Si	0,345	0	20,1	28,3
		0,089	0	31,1	17,1

TABLEAU 4- 4 : Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer pour les échantillons implantés à 550°C

Après le recuit à 900°C, une légère évolution est observée dans le spectre Mössbauer. On note la présence de petits épaulements caractéristiques d'un comportement ferromagnétique de l'échantillon. Ce spectre a donc été ajusté comme étant la somme du sextuplet Fe (Ferro) et des deux singulets Fs et Fe i(C). La partie magnétique est néanmoins fortement réduite puisqu'elle constitue moins de 10 % (9,3 %) de la totalité du spectre, 90 % du spectre correspondant aux deux singulets Fs (43 %) et Fe i(C) (47 %). On note entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 900°C une inversion de la hauteur des pics (non impactée par la

composante magnétique), qui se caractérise par une inversion de la prédominance des 2 singulets. La fraction de Fe Fs (53 %) était en effet supérieure à celle de Fe i(C) (47 %) pour l'échantillon non recuit. Cela pourrait être dû à une augmentation de la fraction d'atomes de Fe en sites interstitiels au détriment de celle en sites de substitution en raison de l'élévation de la température de recuit. Cette hypothèse est en fait peu plausible car cette tendance n'est pas confirmée par le recuit à 1300°C, comme on le verra ci-dessous. Peut-être faut-il y voir ici une contribution paramagnétique due aux phases paramagnétiques contenues dans les nanoparticules qui se superpose aux contributions Fs et Fi jusqu'ici évoquées ?

Avec le recuit à 1300°C, les interactions magnétiques deviennent très significatives sur le spectre Mössbauer. Pour cet échantillon, les mesures en SAT ont montré la formation de grosses nanoparticules (10 nm au moins de diamètre) de composition chimique Fe₃Si. D'autre part, la distribution de champs hyperfins (Figure 4-3) a révélé l'émergence de 2 champs voisins de 20 et 30 T, de rapport 2/1, caractéristiques de la phase Fe₃Si de structure DO₃. Cette structure qui présente 2 sites de Fe, A et D a été rappelée au chapitre 1 (Figure 1-16 (c) p34). Le spectre Mössbauer à la température ambiante présente deux sextuplets de champs hyperfins 20,1 T pour le site A et 31,1 T pour le site D. Ils sont caractéristiques de la structure DO₃. Les déplacements isomériques correspondant aux sites A et D sont respectivement 0,345 et 0,089 mm/s. Par conséquent, ce spectre a été ajusté comme étant la somme de 3 sextuplets ferromagnétiques (2 pour Fe₃Si et 1 pour Fe (ferro)) et de 2 singulets Fs et Fe i(C). Les aires résonantes indiquent qu'environ 60 % de Fe est ferromagnétique (Fe₃Si et Fe (ferro)). Le passage d'un recuit de 900°C à 1300°C a donc augmenté la fraction magnétique d'environ 10 % à 60 % (14,0 + 28,3 + 17,1 = 59,4 %). Mais, cette augmentation est essentiellement due à l'émergence de la phase identifiée comme étant la phase Fe₃Si, contenue dans les plus grosses nanoparticules de l'échantillon (comme on l'a vu dans les résultats de SAT) qui représente à elle seule 46 % (28,3 + 17,1 = 45,4 %) des 60 % de la fraction magnétique. **Les 14 % restants de la fraction magnétique ont été attribués aux** atomes de Fe dilués dans la matrice SiC substitués Si (ferromagnétiques).

IV. Discussion

Afin de suivre l'évolution de l'ensemble des atomes de Fe dilués dans la matrice de SiC, on peut normaliser les fractions F_s , $F_{i(C)}$ et $F_{(Fe)}$ à 100 %. Cela revient à ne plus considérer la partie des nanoparticules de Fe_3Si dans l'échantillon recuit à 1300°C. Ainsi pour cet échantillon la fraction d'atomes de Fe substitués F_s , la fraction en interstitiel $F_{i(C)}$ et la fraction ferromagnétique $F_{(Fe)}$ sont respectivement 44,0, 30,2 et 25,6 % (au lieu de 24,1, 16,5 et 14,0 % qui représentent 54,6 % du spectre). La fraction totale d'atomes de Fe en substitution est égale à la somme $F_s + F_{(Fe)}$, si on considère que les atomes de Fe ferromagnétiques et dilués sont substitués sur les sites Si [Mia-03]. La figure 4-5 présente l'évolution des fractions ainsi obtenues en fonction de la température pour les échantillons implantés à 380 et 550°C.

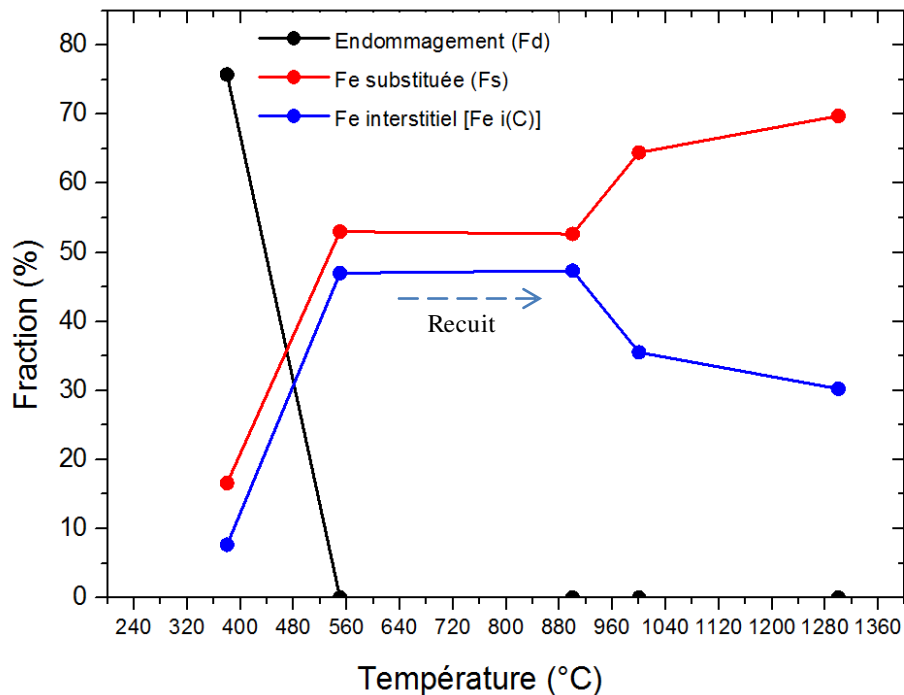


FIGURE 4- 5 : Evolution des fractions d'atomes de Fe : substitués (F_s), interstitiel $F_{i(C)}$, zones amorphes (F_d).

Les fractions obtenues pour les températures de 380 et 550°C correspondent à des températures d'implantations. Par conséquent pour ces deux températures les échantillons analysés n'ont pas subi de recuit thermique après l'implantation. Les trois autres températures (900°C, 1000°C et 1300°C) correspondent à des échantillons ayant subi un recuit thermique après l'implantation. On peut observer une différence notable selon la température

d'implantation des échantillons. On observe tout d'abord une fraction (F_d) très importante d'atomes de Fe (~75 %) localisée dans des zones 'amorphes' pour l'échantillon implanté à 380°C. Comme on l'a dit plus haut, à cette température, la structure n'a pu être encore restaurée. En revanche pour une implantation à 550°C, cette fraction devient nulle.

La fraction des atomes de Fe en substitution (F_s) et des atomes de Fe en interstitiel $Fe_i(C)$ augmente avec l'augmentation de la température d'implantation puisque à cette température (550°C) la composante (F_d) a disparu complètement. Ainsi, en conséquence la fraction F_s augmente de 16,6 à 53,0 % entre les températures d'implantation à 380 et 550°C. La fraction [$Fe_i(C)$] suit la même évolution entre ces deux températures, elle passe de 7,7 à 47,0 %.

Entre la température d'implantation de 550°C et le recuit thermique à 900°C, l'évolution du pourcentage d'atomes de Fe en substitution ainsi que du pourcentage d'atomes de Fe en interstitiel est pratiquement constante.

Au-delà de 900°C, on observe une évolution significative des fractions d'atomes de Fe en sites substitués et des atomes de Fe en sites interstitiels. Ces deux fractions évoluent en sens inverse. L'augmentation de la température de recuit à des températures supérieures à 900°C entraîne une augmentation de la fraction de Fe en substitution et une diminution de la fraction de Fe en interstitiel. Cette évolution révèle la migration des lacunes V_{Si} dans SiC, qui se produit autour de 750°C [Lef-08]. Ainsi les fractions d'atomes de Fe en substitution (F_s) et d'atomes en interstitiel $Fe_i(C)$ sont respectivement de 64,5 % (37,9 + 26,6) et 35,5 % pour le recuit à 1000°C.

Avec le recuit à 1300°C, la fraction F_s s'établit à 69,7 % et la fraction $Fe_i(C)$ à 30,2 %. Une température de recuit élevée favorise donc la mise en substitution des atomes de Fe au détriment des sites interstitiels. Ce phénomène est le même que celui qui se produit lors de l'activation des dopants électriques par recuit thermique dans les composants électroniques.

V. Magnétométrie SQUID

V.1. Mesures

Les propriétés magnétiques des échantillons ont été déterminées par des mesures au magnétomètre SQUID. Dans cette partie nous présentons les propriétés magnétiques des échantillons 6H-SiC implantés à 380°C et 550°C à des concentrations respectives de 4 et 6 % d'atomes de Fe.

Ces concentrations faibles (4 et 6 %) d'ions magnétiques entraînent des difficultés de détection du (faible) signal ferromagnétique de la couche (mince, environ 180 nm) de Fe implantée par rapport au (fort) signal diamagnétique du substrat (épais, environ 0,34 mm) de SiC. En effet, les courbes d'aimantation obtenues en SQUID sous différentes inductions montrent une importante contribution diamagnétique, caractérisée par une pente négative, qui provient du substrat de SiC. Les courbes présentées dans ce travail sont obtenues après soustraction du signal diamagnétique du substrat.

Des mesures d'aimantation réalisées en VSM (300K) dans le plan et perpendiculairement au plan des échantillons ont montré que, dans tous les cas, l'axe de facile aimantation est dans le plan de l'échantillon. Les mesures $M(H)$ de l'aimantation en fonction de l'induction magnétique appliquée (jusqu'à 2 T) ont donc été réalisées en SQUID avec H dans le plan de l'échantillon à 10 K et 250 K. Des mesures d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ ont également été réalisées sous inductions magnétiques 0,1 T. Les valeurs d'aimantation extraites sont exprimées en $\mu_B/\text{at.Fe}$ à partir de la fluence de fer mesurée en EDS (Energy Dispersion Spectrometry) présentée dans l'ANNEXE A1.

Enfin, des mesures Zero Field Cooled-Field Cooled (ZFC-FC) ont été réalisées afin d'observer d'éventuelles contributions superparamagnétiques. Ces mesures ont été effectuées au sein du notre laboratoire qui dispose d'un magnétomètre à SQUID, de modèle MPMS XL de Quantum Design [Qua-99]. La sensibilité de ce magnétomètre permet de mesurer des variations d'aimantation de l'ordre de 10^{-8} emu.

V.2. Echantillons 6H-SiC implantés 6% Fe à 550°C

V.2.1. Cycles d'aimantation

Les figures 4-6 et 4-7 présentent les cycles d'aimantation à 10 et 250 K en fonction du champ appliqué pour les échantillons implantés à 550°C, non recuit et recuits à 900 et 1300°C. Ces mesures nous donnent accès aux aimantations à saturation M_s et au champ coercitif H_c . L'ensemble des données déduites des cycles est présenté dans le tableau 4-5

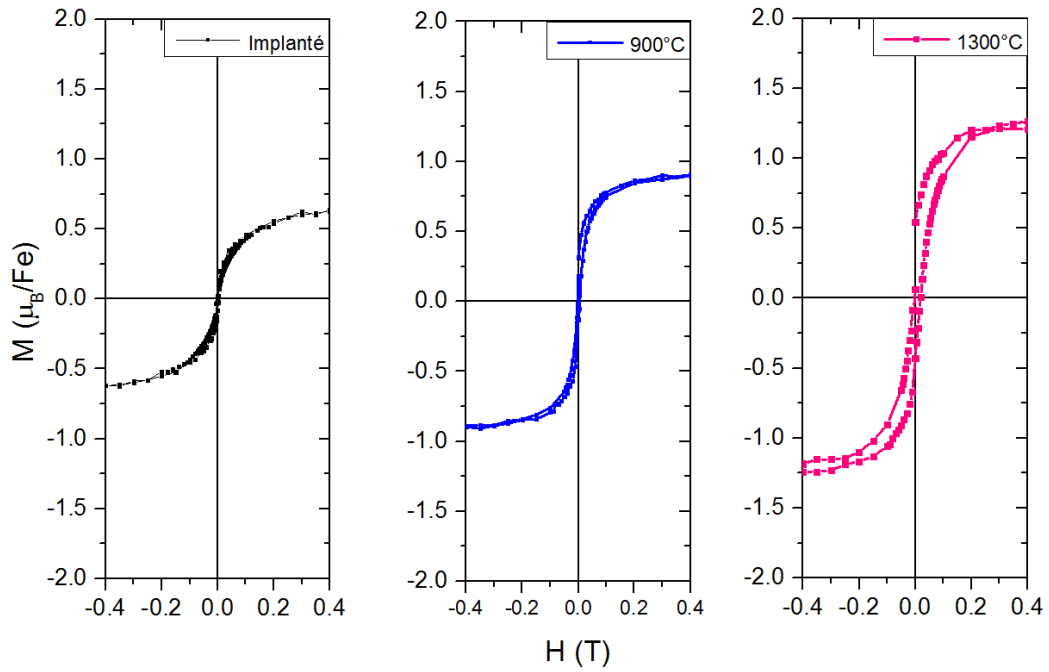


FIGURE 4- 6 : Cycles d'aimantation enregistrés à 10 K sur des échantillons implantés à 550°C, non recuit (implanté) et recuits à 900 et 1300°C.

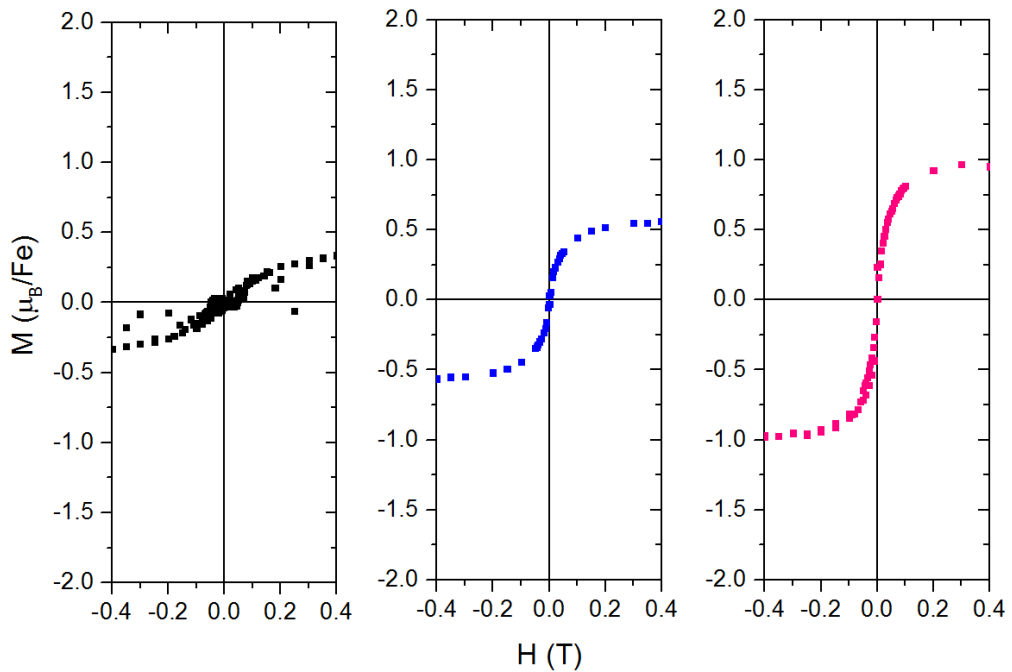


FIGURE 4- 7 : Cycles d'aimantation enregistrés à 250 K sur des échantillons implantés à 550°C, non recuit (implanté) et recuits à 900 et 1300°C.

Echantillons	SQUID 10K		SQUID 250K	
	Ms (μ_B/Fe)	H _c (mT)	Ms (μ_B/Fe)	H _c (mT)
Non recuit	0,6	-	0,35	-
900°C	0,9	7	0,55	-
1300°C	1,25	18	0,95	-

TABLEAU 4- 5 : Valeurs des aimantations à saturation et des champs coercitifs, mesurées par magnétométrie SQUID à 10 et 250 K sur des échantillons implantés à 550°C, non recuit (implanté) et recuits à 900°C et 1300°C.

Les courbes M(H) obtenues pour les échantillons non recuit et recuits à 900°C et 1300°C montrent un faible effet d'hystérésis et des champs coercitifs qui s'annulent quasiment pour la température de mesure de 250 K. On observe une augmentation de l'aimantation à saturation à 10 K et à 250 K lorsque la température de recuit augmente. A 10 K, Pour ces 3 échantillons l'aimantation à saturation augmente avec la température de recuit, passant de 0,6 à 0,9 puis à 1,25 μ_B par atome de Fe.

A 10 K le champ coercitif est de 7 mT pour l'échantillon recuit à 900°C et de 18 mT pour celui recuit à 1300°C. Il est proche de zéro pour l'échantillon non recuit.

Les cycles obtenus sont saturés sous un champ magnétique appliqué proche de 0,2 T (Figures 4-6 et 4-7) indiquant un comportement ferromagnétique. Le signal global ferromagnétique mesuré en SQUID pour les 3 échantillons aux 2 températures d'analyse (10 et 250 K) ne rend donc pas compte des importantes contributions paramagnétiques observées en spectrométrie Mössbauer (à température ambiante) et n'interdit pas non plus que certaines petites nanoparticules soient dans un état superparamagnétique en raison de la large distribution de leurs tailles observée précédemment dans les mesures SAT. En effet, pour ces échantillons la taille des nanoparticules s'étend de 1 à 10 nm pour le recuit à 900°C et jusqu'à 13 nm pour le recuit à 1300°C. Rien n'exclut alors que les petites nanoparticules soient dans un état paramagnétique ou superparamagnétique mais que ce signal soit faible et donc noyé dans le signal ferromagnétique global de l'échantillon.

Nous avons vu en spectrométrie Mössbauer que l'échantillon recuit à 900°C présente une contribution paramagnétique (ou superparamagnétique) d'environ 90 % (Chapitre Mossbauer tableau 4-3), alors que la contribution ferromagnétique n'est que de 10 %. Si l'on considère

que l'échantillon est exclusivement paramagnétique son aimantation M est donnée par l'expression (4-1) :

$$M = M_{\text{sat}} \cdot L(x) \quad (4-1)$$

où $M_{\text{sat}} = N \cdot \mu_{\text{at}}$ (4-2)

M_{sat} représente l'aimantation à saturation et $L(x)$ la fonction de Langevin définie par :

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \quad (4-3)$$

où $x = \frac{\mu_{\text{at}} \cdot B}{k_B T}$ (4-4)

μ_{at} est le moment magnétique porté par l'atome de Fe, B l'induction magnétique, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue. N est le nombre d'atomes par unité de volume porteurs d'un moment magnétique μ_{at} .

Il vient en divisant l'expression (4-1) par N :

$$\frac{M}{N} = \frac{M_{\text{sat}}}{N} \times L(x) = \mu_{\text{at}} \times L(x) = \langle \mu \rangle_{T,B} \quad (4-5)$$

où $\langle \mu \rangle_{T,B}$ est le moment magnétique moyen à la température T sous induction B .

A 10 K l'aimantation sature à $0,9\mu_B / \text{Fe}$. On peut donc considérer que la valeur de μ_{at} est proche de $0,9\mu_B$. Le calcul de x à 10 K à $B = 0,4$ T donne alors avec $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ A.m² et $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹:

$$x = \frac{\mu_{\text{at}} \cdot B}{k_B T} = \frac{0,9\mu_B \cdot B}{k_B T} = \frac{0,9 \times 9,27 \times 10^{-24} \times 0,4}{1,38 \times 10^{-23} \times 10} = 0,024 \quad (4-6)$$

On en déduit donc que $x \ll 1$, domaine de variation de x pour lequel :

$$L(x) \sim x/3 \quad (4-7)$$

La fonction de Langevin $L(x)$ est alors linéaire en fonction de x . Or, la courbe à 10 K de l'échantillon recuit à 900°C représentée à la **figure 4-6** n'est absolument pas linéaire entre -0,4 et 0,4 T. L'échantillon comporte donc une composante autre que paramagnétique qui est ferromagnétique, la composante paramagnétique étant négligeable devant la composante ferromagnétique.

De plus, on peut calculer la valeur que prendrait l'aimantation à $T = 250$ K et $B = 0,4$ T.

D'après l'expression (4-7) $L(x) \sim x/3$ d'où en reportant dans (4-5) il vient :

$$\langle \mu \rangle_{T,B} = 0,9\mu_B \times \frac{x}{3} \quad (4-8)$$

Avec $x = \frac{\mu_{\text{at}} \times B}{k_B T} = \frac{0,9\mu_B \times B}{k_B T} = \frac{0,9 \times 9,27 \times 10^{-24} \times 0,4}{1,38 \times 10^{-23} \times 250} = 9,67 \times 10^{-4} \ll 1$ (4-9)

$$\text{d'où} \quad \langle \mu \rangle_{T,B} = 0,9 \times \frac{X}{3} \times \mu_B = 2,9 \times 10^{-4} \mu_B \quad (4-10)$$

A 250 K et à une induction de 0,4 T, la contribution paramagnétique serait donc de $2,9 \cdot 10^{-4} \mu_B$ par atome de Fe alors que la contribution ferromagnétique est de $0,55 \mu_B$ par atome de Fe. On en déduit donc que la contribution paramagnétique est négligeable devant la contribution ferromagnétique (approximativement de $0,55 \mu_B / \text{Fe}$), ce qui explique l'allure horizontale de chaque cycle d'hystérésis (caractéristique d'une structure ferromagnétique), y compris pour les échantillons qui comportent une forte composante paramagnétique (révélée en spectrométrie Mössbauer), comme c'est le cas des échantillons non recuit et recuit à 900°C .

Pour vérifier l'hypothèse d'une contribution superparamagnétique sur les courbes $M(H)$, nous avons réalisé des mesures ZFC-FC sur ces échantillons.

V.2.2 Courbes Zero Field Cooled (ZFC) - Field Cooled (FC)

La [figure 4-8](#) présente les courbes ZFC-FC des échantillons non recuit, recuits à 900°C et 1300°C . L'échantillon est refroidi de la température ambiante à 5 K en l'absence de champ. La courbe (ZFC) est obtenue en mesurant l'aimantation sous faible champ (100 Oe, 0,01T) en augmentant la température de l'échantillon de 5 K jusqu'à 300 K. La courbe (FC) est obtenue en mesurant l'aimantation sous ce même champ en refroidissant l'échantillon de 300 K jusqu'à 5 K.

Pour l'échantillon non recuit ([figure 4-8 \(a\)](#)) les deux branches ZFC et FC sont indifférenciées sur la plage de température allant de 15 à 300 K. Pour $T < 15$ K les 2 courbes se séparent et une très légère diminution est observée sur la branche ZFC. Cette observation suggère la présence d'une contribution superparamagnétique, de température T_B voisine de 10 K que l'on explicitera beaucoup mieux sur l'échantillon recuit à 900°C (ci-dessous) qui présente une courbe ZFC beaucoup plus caractéristique de ce type de comportement. Le superparamagnétisme de cet échantillon est cohérent avec les mesures SAT qui ont montré une distribution de tailles de nanoparticules (nombreuses) mais de dimension relativement réduite allant de 1 à 8 nm.

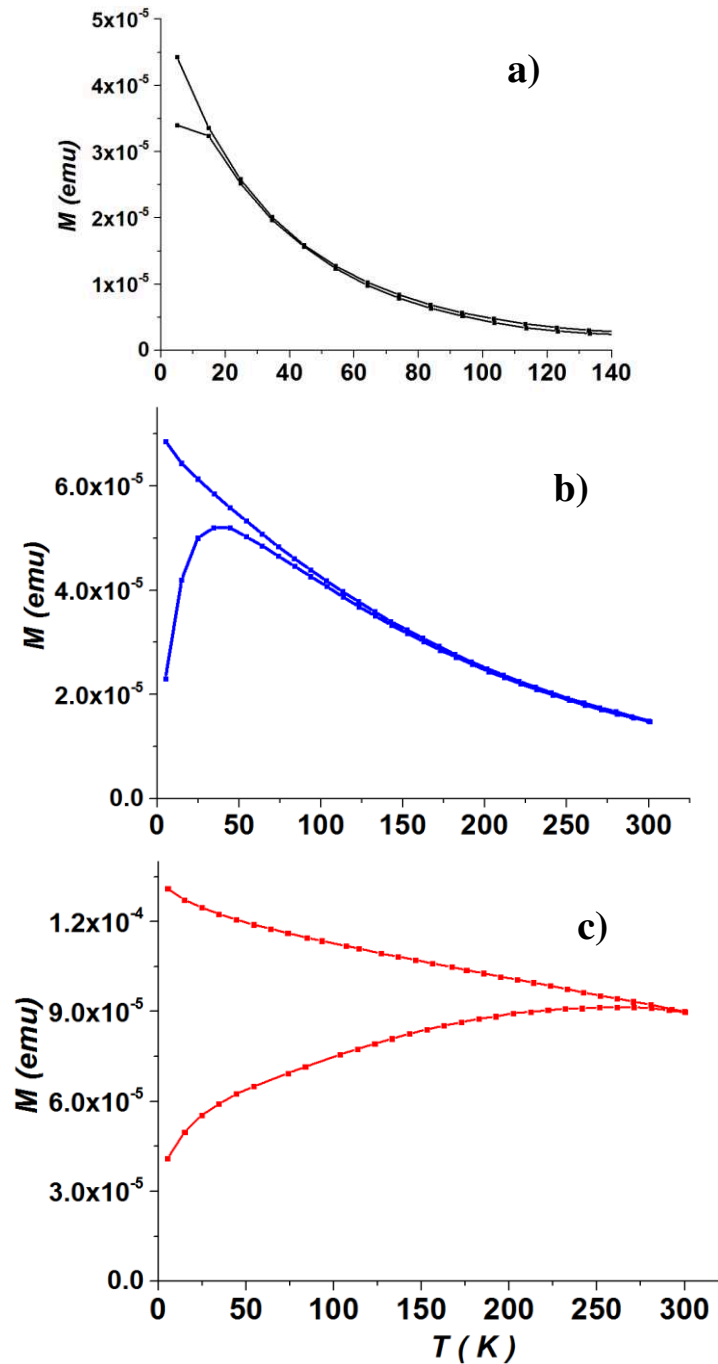


FIGURE 4- 8 : Courbes ZFC-FC effectuées sur les échantillons implantés à 550°C a) non recuit, b) recuit à 900°C et c) recuit à 1300°C

Pour les échantillons recuits à 900 et 1300°C on observe une nette séparation des courbes ZFC et FC. Le point de coïncidence de ces deux courbes augmente avec l'augmentation de la température du recuit thermique, il a lieu à la température dite d'irréversibilité. Cette température est de l'ordre de 90 K pour l'échantillon à 900°C. Elle est

légèrement supérieure à 300 K pour l'échantillon recuit à 1300°C. L'augmentation de la température d'irréversibilité avec l'augmentation de la température est souvent attribuée à la coexistence de phases superparamagnétiques et ferromagnétiques [Gal-01]. Cela est en accord avec les mesures des cycles d'hystérésis montrés dans la section V.2 et les mesures de spectrométrie Mössbauer. En effet, pour les échantillons recuits à 900 et 1300°C, les spectres Mössbauer ont été ajustés par la somme de contributions non magnétiques et de contributions ferromagnétiques.

Pour l'échantillon recuit à 900°C, l'aimantation de la courbe ZFC augmente avec la température, atteint un maximum à 44 K puis diminue. Ce maximum est lié à la configuration des moments magnétiques au sein des nanoparticules. En effet, la descente à 5 K s'effectue en l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des nanoparticules comme de la matrice sont gelés dans des directions aléatoires. A partir de 5 K et en augmentant la température sous faible champ, on aligne progressivement les moments situés à l'intérieur des nanoparticules jusqu'à un alignement total de tous ces moments et donc la formation d'un macro-spin. L'aimantation atteint alors son maximum. En continuant d'augmenter la température, l'agitation thermique va progressivement casser cet alignement en commençant par les plus petites nanoparticules puis en poursuivant par les plus grosses. L'aimantation diminue alors jusqu'au désalignement total de tous les moments au sein de toutes les nanoparticules situées dans l'échantillon. La température qui correspond alors au maximum de l'aimantation caractérise la température de blocage T_B des moments situés au sein des nanoparticules présentes dans l'échantillon. Plus ce maximum est large et plus la distribution de taille des nanoparticules est importante.

On observe ici que ce maximum est relativement étroit, il est caractéristique d'une distribution de tailles relativement limitée, comme cela a été observé en SAT. La courbe décroît ensuite jusqu'à 300 K. Cette température de blocage est caractéristique du comportement superparamagnétique de l'échantillon et de la présence en son sein de particules monodomaines magnétiques.

La courbe FC augmente quant à elle de façon continue avec la diminution de la température. Elle est caractéristique d'un alignement progressif de tous les moments de l'échantillon (nanoparticules et matrice). Cette allure de la courbe FC est interprétée par une absence d'interactions entre les particules superparamagnétiques [Zys-01].

Pour l'échantillon recuit à 1300°C, on observe une absence de maximum dans la courbe ZFC, l'aimantation augmentant de façon continue avec la température. La courbe FC ne présente pas non plus de maximum. L'absence de maximum dans les courbes ZFC-FC mesurées jusqu'à 300 K, est caractéristique du comportement d'un échantillon massif ferromagnétique. L'allure des courbes ZFC-FC montre que cet échantillon est ferromagnétique et que la température de blocage des nanoparticules est supérieure à 300 K. Ceci est cohérent avec les mesures de spectrométrie Mössbauer qui indiquent que cet échantillon a un comportement ferromagnétique et avec les mesures SAT qui ont révélé de très grosses nanoparticules, de taille supérieure à 10 nm, de phase majoritaire Fe₃Si ferromagnétique.

V.2.3 Température de Curie des échantillons

Afin d'estimer la température de Curie des échantillons, des courbes d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ ont été effectuées sous champ magnétique fixé à 0,1 T (figure 4-9). Aucune correction diamagnétique n'a été effectuée car le paramagnétisme de Pauli et le diamagnétisme de Landau (contribution des porteurs libres dans les SC) évoluent de façon complexe avec la température.

On observe un comportement similaire pour tous les échantillons, une diminution de l'aimantation lorsque la température augmente. On peut noter une variation très lente de l'aimantation entre 10 et 250 K qui ne correspond pas à la courbe de Brillouin classique (plus arrondie). Les mesures effectuées jusqu'à 250 K ne permettent pas de mettre en évidence la température de Curie des 3 échantillons. On observe cependant qu'à 250 K on n'est pas très loin de la température de Curie (aimantation de 0,35 μ_B /at Fe) pour l'échantillon non recuit, ce qui n'est plus du tout le cas pour l'échantillon recuit à 1300°C où l'aimantation est encore à 1,4 μ_B /Fe présumant d'une température de Curie beaucoup plus élevée. Des mesures de VSM jusqu'à 600°C sur des échantillons comparables ne montrent pas de décrochage notable. On peut supposer que la température de Curie est plus élevée que 250 K et nécessiterait pour l'observer des mesures à beaucoup plus hautes températures.

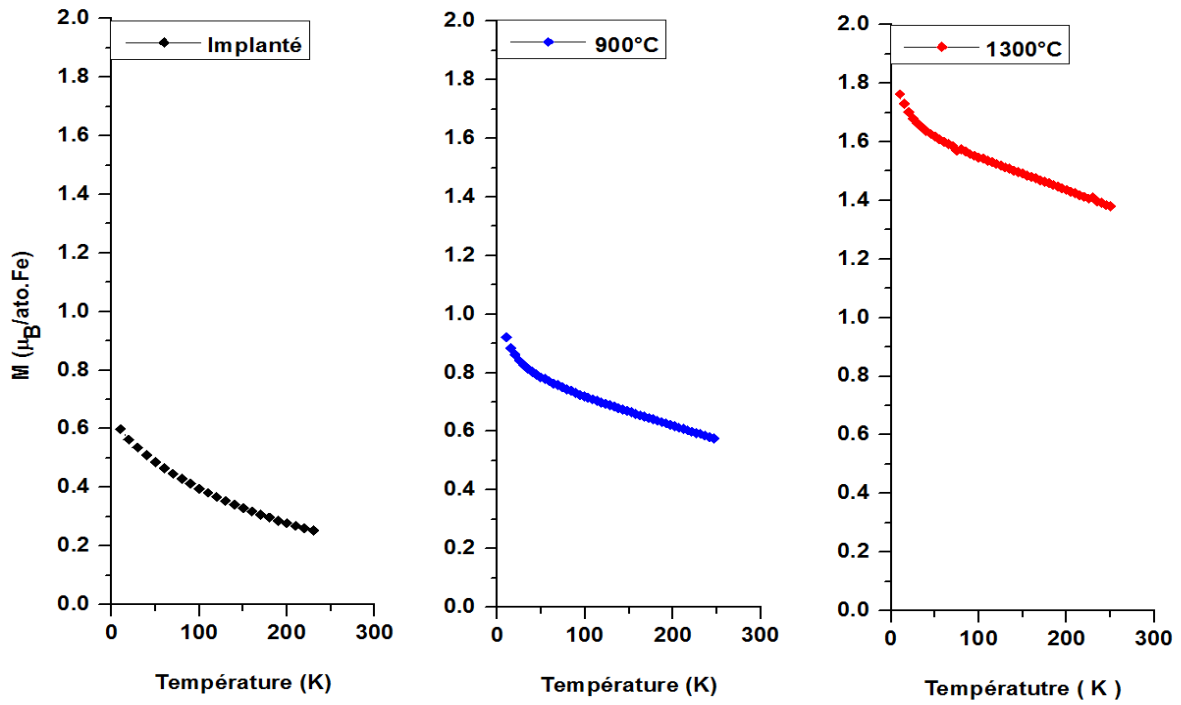


FIGURE 4- 9 : Aimantation en fonction de la température mesurée par magnétométrie SQUID sur les échantillons implantés à 6% de Fe à 550°C non recuit puis recuits à 900 et 1300°C, sous une induction magnétique de 0,1T

V.3. Echantillon implanté 4% de Fe à 380°C et recuit à 1000°C/85 min

Les courbes d'aimantations en fonction du champ magnétique appliqué mesurées aux températures 10 et 250 K de l'échantillon implanté à 380°C et recuit à 1000°C sont présentées sur la **figure 4-10 (a) et (b)**. Les données déduites de ces cycles sont présentées dans le **tableau 4-6**. La **figure 4-10 (c)** représente les courbes ZFC-FC effectuées sur l'échantillon recuit à 1000°C.

On rappelle que pour cet échantillon recuit à 1000°C, les observations en SAT ont montré une proportion d'atomes de Fe d'environ 12 % (Annexe B) dans les nanoparticules (donc très réduite) et de 88 % dans la matrice, en raison d'un nombre très restreint de nanoparticules, contrairement au cas précédent où les échantillons ont été implantés à 550°C. Ceci montre l'importance de la température d'implantation et de la concentration d'atomes de Fe dans l'apparition en très grande nombre (ou pas) des nanoparticules.

La courbe $M(H)$ mesurée à 10 K pour l'échantillon recuit à 1000°C montre l'apparition d'un cycle d'hystérésis d'aimantation à saturation $1,35 \mu_B/Fe$ et de champ coercitif 8 mT. Ce cycle est caractéristique du comportement ferromagnétique global de l'échantillon. D'autre part, l'allure des courbes ZFC-FC révèle le comportement superparamagnétique de cet échantillon de température de blocage 34 K. Ces courbes sont proches de celles de l'échantillon recuit à 900°C, caractérisant vraisemblablement une distribution de tailles des nanoparticules assez similaire malgré un nombre de nanoparticules beaucoup plus réduit.

Le cycle $M(H)$ à 250 K montre un champ coercitif nul et une aimantation à saturation de $0,85 \mu_B/Fe$. Dans ce cas la température de mesure est supérieure à la température de blocage des nanoparticules qui sont (rappelons-le) en nombre très réduit. **Il est donc ici impossible de relier l'aimantation résultante avec les moments des atomes de Fe situés au sein des nanoparticules. Le magnétisme observé ici est dû essentiellement au moment des atomes de Fe situés au sein de la matrice. Ce résultat est déterminant comme on va le montrer ci-dessous.**

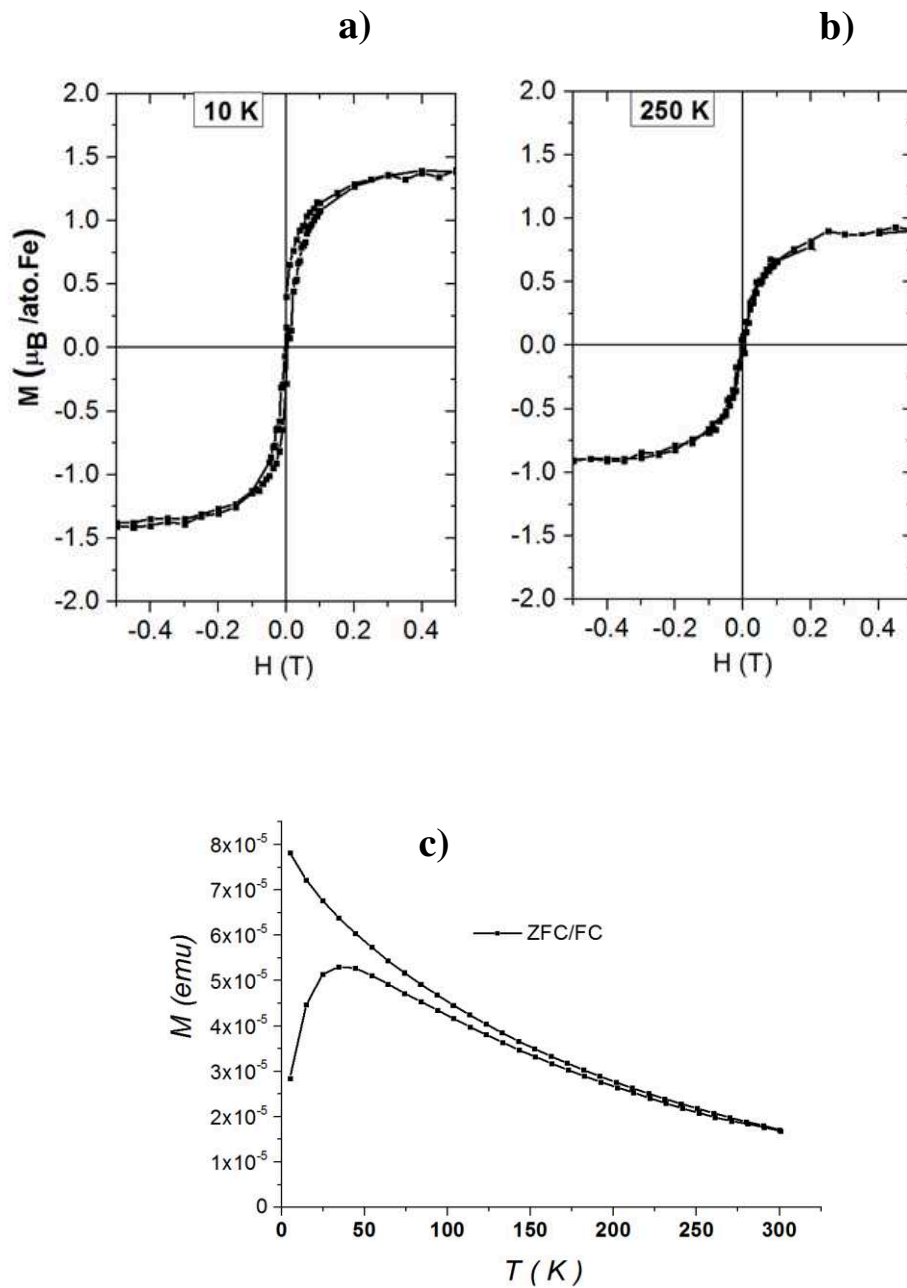


FIGURE 4- 10 : Cycles d'aimantation enregistrés a) à 10 K et b) à 250 K sur l'échantillon implanté à 380°C et recuit à 1000°C. c) Courbes ZFC-FC de l'échantillon recuit à 1000°C.

Echantillon	SQUID 10K		SQUID 250K	
	Ms (μ_B/Fe)	H _c (mT)	Ms (μ_B/Fe)	H _c (mT)
1000°C	1,35	8	0,85	-

TABLEAU 4- 6 : Valeurs des aimantations à saturation et des champs coercitifs, mesurées par magnétométrie SQUID à 10 et 250 K sur l'échantillon implanté à 4 % de Fe à 380°C, recuit à 1000°C.

Le **tableau 4-6** montre que l'échantillon recuit à 1000°C présente une aimantation à saturation à 10 K de $1,35 \mu_B/\text{Fe}$. Si on considère que les atomes de Fe dilués (88%) ne sont pas magnétiques, on obtient une aimantation moyenne des atomes de Fe présents dans les nanoparticules (12 %) d'environ $1,35/0,12$ soit $>10 \mu_B/\text{Fe}$, ce qui est totalement irréaliste. L'aimantation mesurée sur cet échantillon provient donc essentiellement des atomes de Fe dilués dans la matrice. De plus, la SAT a montré que les nanoparticules présentes dans cet échantillon sont exclusivement de type FeSi et Fe_5Si_3 , dont l'aimantation maximale à l'état massif est de $1,3 \mu_B/\text{Fe}$. En prenant cette valeur maximale d'aimantation pour les atomes de Fe présents dans les nanoparticules de cet échantillon, et en considérant les proportions d'atomes de Fe dilués et présents dans les nanoparticules à l'échelle de l'échantillon complet comme expliqué dans l'ANNEXE B2, on obtient alors une valeur minimale d'**aimantation pour les atomes de Fe dilués** de $(1,35 - 0,12 \times 1,3 = 1,19) / 0,88 = \mathbf{1,36 \mu_B / Fe}$. A 250 K, les mesures SQUID montrent une aimantation à saturation de $0,85 \mu_B/\text{Fe}$ implanté, soit une aimantation $\sim (0,85 - 0,12 \times 1,3 = 0,69) / 0,88 = \mathbf{0,79 \mu_B / Fe}$ dilué. **Ce résultat montre donc clairement que les atomes de Fe dilués dans SiC portent un moment magnétique significatif jusqu'à la température 250 K.**

VI. Corrélation des résultats SAT et magnétométrie: Comparaison aux calculs ab-initio

Pour discuter du comportement magnétique des échantillons de SiC implantés avec des atomes de Fe, on va corréler les résultats obtenus en SAT, et en magnétométrie SQUID.

Les résultats de SAT ont montré pour l'échantillon implanté à 550°C (6 % de Fe) non recuit la présence des nanoparticules de phases FeSi et FeSi_2 . Le recuit thermique à 900°C a entraîné l'apparition d'une phase, plus riche en Fe au sein de quelques nanoparticules, la phase Fe_5Si_3 qui est ferromagnétique de température de Curie 373 K [Shi-63]. Enfin, le traitement thermique à 1300°C a conduit à l'apparition d'une autre phase encore plus riche en Fe, la phase magnétique Fe_3Si , sous forme de très grosses nanoparticules (10 nm et plus). Cette phase magnétique présente une température de Curie de 803 K [Jen-05]. En plus de la formation de nanoparticules, les mesures de SAT ont montré l'existence d'une fraction de Fe dilué au sein des échantillons dont la quantité évolue en fonction du recuit. Cette fraction de Fe dilué est respectivement de 73, 56 et 34 % pour les échantillons non recuit et recuits à

900°C et 1300°C. Le tableau 4-7 donne les compositions chimiques des phases détectées en SAT et les valeurs moyennes du moment magnétique porté par l'atome de Fe pour chacune de ces phases.

Phase chimique	Moment magnétique moyen (μ) porté par un atome de Fe à 10 K dans la phase magnétique en μ_B
Fe ₃ Si	1,6 [Shi-63]
Fe ₅ Si ₃	1,3 [Shi-63][Lie-09][Hat-07]
Fe ₂ Si	1,3 [Yel-00]
FeSi	0 [Kur-07b][Len-05]
FeSi ₂	0 [Lia-06]

TABLEAU 4- 7 : Aimantation en μ_B portée par les atomes de Fe dans les siliciures à 10 K.

Grâce aux mesures de SAT qui donnent le nombre d'atomes de Fe dans la matrice et dans les nanoparticules, on peut considérer l'aimantation totale à saturation mesurée en SQUID, comme étant la somme de 2 contributions magnétiques : la contribution des nanoparticules qui sont ferromagnétiques et la contribution du Fe restant dilué dans la matrice. Le moment magnétique par atome de Fe dilué dans la matrice est alors déduit en considérant que l'aimantation totale à saturation (M_s) mesurée en SQUID est la somme de la contribution des nanoparticules $\langle M(\text{Fe})_{\text{nanop}} \rangle$ et de la contribution de Fe restant dilué $\langle M(\text{Fe})_{\text{dilué}} \rangle$ dans la matrice, affectées chacune du pourcentage de chaque contribution. On peut donc écrire :

$$M_S(\mu_B/\text{Fe}) = \langle M(\text{Fe})_{\text{nanop}} \rangle \times \% \text{Fe}_{\text{nanop}} + \langle M(\text{Fe})_{\text{dilué}} \rangle \times \% \text{Fe}_{\text{dilué}} \quad (4-11)$$

Où $\langle M(\text{Fe})_{\text{nanop}} \rangle$ est le moment magnétique moyen du Fe sur l'ensemble des nanoparticules et $\langle M(\text{Fe})_{\text{dilué}} \rangle$ le moment magnétique moyen du Fe dilué dans la matrice.

Le moment $\langle M(\text{Fe})_{\text{nanop}} \rangle$ est calculé en utilisant les résultats obtenus en SAT et en considérant les valeurs moyennes d'aimantation dans des composés massifs.

Prenons l'exemple de l'échantillon recuit à 1300°C pour lequel la SAT a montré l'existence de phases de types Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi et FeSi₂. Dans ces phases Fe est porteur d'un moment magnétique (μ). Pour des températures inférieures à 10 K, le moment magnétique

moyen d'un atome de Fe dans les phases magnétiques Fe₃Si, Fe₅Si₃, Fe₂Si, FeSi, et FeSi₂ est respectivement de 1,6, 1,3, 1,3, 0, 0 μ_B (Tableau 4-7).

Ainsi le moment magnétique total des nanoparticules peut se calculer à l'aide de la formule suivante :

$$M_{\text{nanop}} = \sum \mu_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_3\text{Si}} \times N_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_3\text{Si}} + \sum \mu_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_5\text{Si}_3} \times N_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_5\text{Si}_3} + \sum \mu_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{Si}} \times N_{\text{Fe}}^{\text{Fe}_2\text{Si}} + \sum \mu_{\text{Fe}}^{\text{FeSi}} \times N_{\text{Fe}}^{\text{FeSi}} + \sum \mu_{\text{Fe}}^{\text{FeSi}_2} \times N_{\text{Fe}}^{\text{FeSi}_2}$$

Où μ_{Fe}ⁱ est le moment magnétique moyen porté par un atome de Fe dans la structure i et N_{Fe}ⁱ le nombre d'atomes de Fe dans le cœur de la nanoparticule de phase i.

En effet, rappelons que dans les résultats de SAT, les phases sont déduites en dénombrant le nombre d'atomes de Fe et de Si contenus dans le cœur de la nanoparticule. Cette méthode permet de s'affranchir des effets de grandissement local et d'interface que l'on observe lors de l'évaporation à l'interface de 2 matériaux différents.

Pour l'échantillon recuit à 1300°C, le moment magnétique moyen des atomes de Fe des nanoparticules est déterminé en utilisant les données du tableau 4-8 qui recensent le nombre total d'atomes de Fe contenus à cœur dans chaque type de nanoparticule. Connaissant le moment magnétique moyen (μ) d'un atome de Fe dans chacune des structures concernées (tableau 4-7), on peut ainsi calculer le moment magnétique total à cœur de la nanoparticule puis de l'ensemble de la nanoparticule. Dans cet échantillon, on a ainsi détecté respectivement 3, 9, 3, 11 et 2 nanoparticules de composition chimique Fe₃Si, Fe₅Si₃, Fe₂Si, FeSi et FeSi₂.

Composition chimique	Fe ₃ Si	Fe ₅ Si ₃	Fe ₂ Si	FeSi	FeSi ₂
Nombre d'atomes de Fe dans le cœur des nanoparticules	3601	1966	2254	2631	293
Moment total M (μ _B)	5761,6	2555,8	2930,2	0	0

TABLEAU 4- 8 : Composition chimique détectée (phases à cœur) et moment magnétique total dans les nanoparticules pour l'échantillon recuit à 1300°C.

Dans l'échantillon analysé on a détecté 3 grosses nanoparticules de structure **Fe₃Si**. Le nombre d'atomes de **Fe contenus dans le cœur** de ces 3 nanoparticules est 3601. Sachant que dans cette structure un atome de Fe possède un moment magnétique de 1,6 μ_B on en déduit que le moment magnétique $M_{Fe}^{Fe_3Si}$ **dans les cœurs des nanoparticules de phase Fe₃Si** est :

$$M_{Fe}^{Fe_3Si} = N_{Fe} \times \mu_{Fe} = 3601 \times 1,6 = 5761,6 \mu_B \quad (4-12)$$

Le même raisonnement appliqué aux atomes de Fe contenus dans les nanoparticules de phase Fe₅Si₃ et Fe₂Si (**Tableau 4-8**) donne respectivement pour les nanoparticules de chacune de ces phases un moment magnétique total à cœur de 2555,8 et 2930,2 μ_B . Ainsi, le moment magnétique total à cœur M dû aux nanoparticules est la somme des moments portés par les nanoparticules de chacune des phases. Il est égal à 11247,6 μ_B . Le nombre d'atomes de Fe contenus dans le cœur de toutes ces nanoparticules étant la somme des atomes obtenue pour chacune des phases (**ligne 2 du tableau 4-8**), on peut alors déterminer le moment magnétique moyen $\langle M(Fe)_{nanop} \rangle$ porté par chaque atome de Fe sur l'ensemble des cœurs de nanoparticules par la relation :

$$\langle M(Fe)_{nanop} \rangle = \frac{M_{nanop}}{N_{Fe}^{nanop}} = \frac{11247,6}{10745} = 1,04 \mu_B / Fe \quad (4-13)$$

avec N_{Fe}^{nanop} le nombre total d'atomes de Fe contenus au sein des cœurs de nanoparticules. Ce nombre est de 10745 atomes de Fe dans l'exemple choisi.

Le moment magnétique moyen porté par chaque atome de Fe contenu dans tous les cœurs des nanoparticules, détecté dans l'échantillon recuit à 1300°C est donc de **1,04 μ_B/Fe** .

On va attribuer cette valeur moyenne du moment magnétique à tous les atomes de Fe contenus dans toutes les nanoparticules de l'échantillon et ceci, bien au-delà du cœur de chaque nanoparticule. **Cette hypothèse maximalise la contribution magnétique du moment des atomes de Fe situés dans les nanoparticules** car les valeurs des moments sont vraisemblablement plus faibles aux interfaces nanoparticule/matrice qu'à cœur. Ce calcul va nous permettre de déterminer **une valeur minimale du moment magnétique moyen des atomes de Fe dilués** situés dans la matrice.

D'après l'équation (4-10) on peut déduire la valeur du moment magnétique par atome de Fe dilué par :

$$\langle M(Fe)_{dilué} \rangle = \frac{M_s - \left[\langle M(Fe)_{nanop} \rangle \times (\%Fe_{nanop}) \right]}{\%Fe_{dilué}} \quad (4-14)$$

M_s étant égal à $1,25 \mu_B/\text{Fe}$ (tableaux 4-5 et 3-8) et les pourcentages de Fe (nanoparticule) et Fe dilué étant respectivement de 66 et 34 % :

$$\langle M(\text{Fe})_{\text{dilué}} \rangle = \frac{1,25 - (1,04 \times 0,66)}{0,34} \quad (4-15)$$

$$\langle M(\text{Fe})_{\text{dilué}} \rangle = 1,65 \mu_B/\text{Fe}$$

Par conséquent, le moment magnétique par atome de Fe dilué dans la matrice est de **1,65 μ_B** à 10 K pour l'échantillon recuit à 1300°C. La valeur du moment magnétique par atome de Fe (dans les nanoparticules) étant une valeur maximale (voir plus haut), on en déduit donc que **cette valeur de 1,65 μ_B par atome de Fe dilué est une valeur minimale** et donc que la valeur réelle est très vraisemblablement supérieure à cette valeur. En dépit des hypothèses de calcul émises pour obtenir ce résultat expérimental, cette valeur de **1,65 μ_B par atome de Fe dilué** est extrêmement prometteuse dans l'obtention d'un DMS à température ambiante mais aussi dans l'étude de SiC implanté avec de plus faibles quantités de Fe.

Rappelons que des calculs ab-initio [Sha-04] (Tableau 1-3 chapitre 1) réalisés sur le 6H-SiC implanté avec une concentration d'atomes de Fe de 2% en substitution du silicium ($\text{Si}_{0,48}\text{Fe}_{0,2}\text{C}_{0,5}$), montrent un moment magnétique de **2,76 μ_B par atome de Fe** à la température du zéro absolu.

Ce résultat théorique très intéressant nous permet de confirmer expérimentalement que dans les échantillons étudiés, les atomes de Fe dilués dans la matrice substitués sur les sites de Si et ferromagnétiques contribuent (et majoritairement) à l'aimantation à saturation observée en SQUID et donc au magnétisme des échantillons.

Rappelons aussi que ces calculs théoriques ont été effectués avec une concentration de 2% d'atomes de Fe alors que nos échantillons en contiennent 6%. Mais, la présence de très grosses nanoparticules de Fe dans l'échantillon recuit à 1300°C a pour conséquence de diminuer fortement la concentration des atomes de Fe contenus dans la matrice. Ainsi, si l'on considère les pourcentages d'atomes de Fe contenus dans les nanoparticules et la matrice pour cet échantillon (soit environ 2/3-1/3, voir tableau 3-8), il en résulte que la concentration d'atomes de Fe dans la matrice est de l'ordre de 2%, ce qui correspond à la valeur utilisée dans ces calculs.

Le même calcul a été effectué pour les échantillons non recuit et recuit à 900°C. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 4-9. **On peut donc conclure que chaque atome de Fe dilué dans la matrice apporte une contribution ferromagnétique à l'aimantation totale mesurée.**

Echantillon	Structures chimiques détectées	%Fe dilué	%Fe précipité	Ms (μ_B/Fe)	Moment magnétique par Fe dilué (μ_B)
Non recuit	Fe ₂ Si, FeSi, FeSi ₂	73	27	0,6	0,81
Recuit 900°C	Fe ₅ Si ₃ , Fe ₂ Si, FeSi, FeSi ₂	56	44	0,9	0,95
Recuit 1300°C	Fe ₃ Si, Fe ₅ Si ₃ , Fe ₂ Si, FeSi	34	66	1,25	1,65

TABEAU 4- 9 : Compositions chimiques, pourcentages de Fe dilué et de Fe précipité déduits des mesures de SAT, aimantations à saturation (M_s) et moment magnétique moyen porté par chaque atome de Fe dilué dans la matrice de SiC pour les échantillons implantés à 550°C non recuit, recuit à 900°C et recuit à 1300°C.

Enfin, on peut rappeler les travaux théoriques (calculs ab-initio) de A.V. Los et al. qui ont établi que l'état ferromagnétique était stabilisé par une dilatation de la matrice d'environ 5 % [Los-07], ce qui est parfaitement en accord avec nos résultats de diffraction de rayons X [Dup-09b], et l'observation d'un comportement ferromagnétique dans les échantillons étudiés. Tenant compte de nos résultats et des calculs ab-initio [Shap-04], on peut alors estimer le taux de substitution des atomes de Fe dilués sur les sites de Si ferromagnétiques de la matrice hôte. Ce taux de substitution est calculé en faisant le rapport du moment magnétique de Fe dilué obtenu expérimentalement à 10 K sur le moment magnétique calculé théoriquement pour le Fe situé sur les sites de Si de la matrice hôte.

Ainsi pour l'échantillon recuit à 1300°C le taux de substitution est :

$$\% \text{ substitution} = \frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{théo}}} = \frac{1,65}{2,76} \times 100 \quad (4-16)$$

$$\% \text{ substitution} \approx 60 \%$$

Ce calcul permet ainsi de déduire un taux de substitution moyen des atomes de Fe dilués sur les sites de Si ferromagnétiques de 60% pour l'échantillon recuit à 1300°C, de 34% pour l'échantillon recuit à 900°C, et de 29% pour l'échantillon non recuit. De même, pour l'échantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C, on obtient :

$$\% \text{ substitution} = \frac{1,36}{2,76} \times 100 = 49\% \quad (4-17)$$

L'ensemble de ces résultats est présenté dans le [tableau 4-10](#)

Echantillon	Taux de substitution du Fe dilué sur le site Si ferromagnétique (en %)	Moment magnétique par atome de Fe dilué (en μ_B) à 10 K
Implanté 550°C, non recuit	29	0,81
Implanté 550°C, recuit 900°C	34	0,95
Implanté 380°C, recuit 1000°C	49	1,36
Implanté 550°C, recuit 1300°C	60	1,65

TABLEAU 4- 10 : Taux de substitution des atomes de Fe dilués sur le site Si ferromagnétique et moment magnétique par atome de Fe pour les échantillons implantés et recuits à 900°C, 1000°C et 1300°C.

Ainsi, la mise en œuvre de la sonde atomique nous a permis, indépendamment de la présence de nanoparticules, de tracer la courbe d' « activation » du dopant magnétique (Fe dilué à ~ 2% dans 6H-SiC) en fonction de la température, du type des courbes d'activation des dopants électriques dans les semi-conducteurs standards (Figure 4-11)

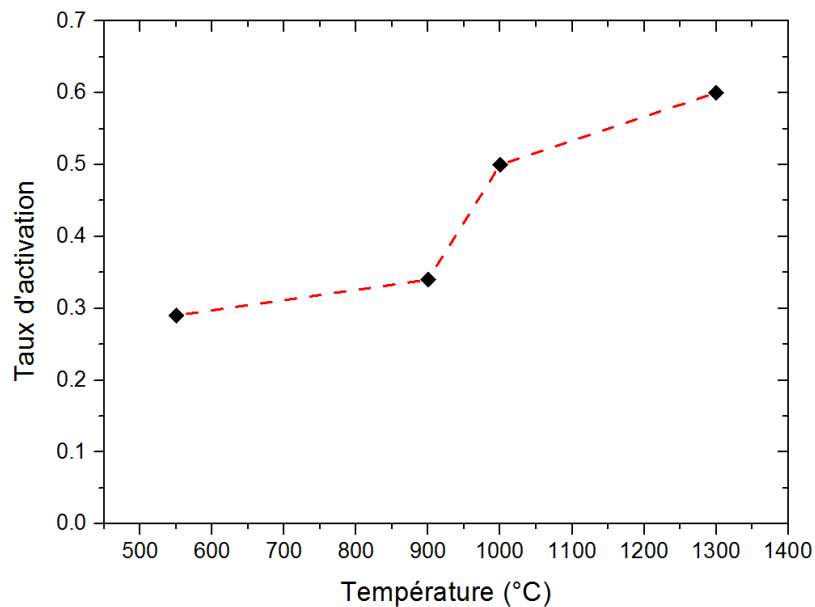


FIGURE 4- 11 : Taux d'activation du Fe dans le 6H-SiC

Nous pouvons également estimer le taux net de substitution Fe en site Si ferromagnétique. Ce taux net est défini par le produit du nombre d'atomes substitués en site Si ferromagnétique par le nombre total d'atomes de Fe implantés dilués (Tableau 4-11 et figure 4-12)

Echantillon	Taux de substitution du Fe dilué sur le site Si ferromagnétique(en %)	%Fe dilué	Taux net de substitution sur le site Si ferromagnétique (en%)
Implanté 550°C, non recuit	29	73	21
Implanté 550°C, recuit 900°C	34	56	19
Implanté 380°C, recuit 1000°C	49	88	43
Implanté 550°C, recuit 1300°C	60	34	20

TABLEAU 4- 11 : Taux net de substitution des atomes de Fe dilués sur le site Si ferromagnétique pour les échantillons implantés et recuits à 900°C, 1000°C et 1300°C.

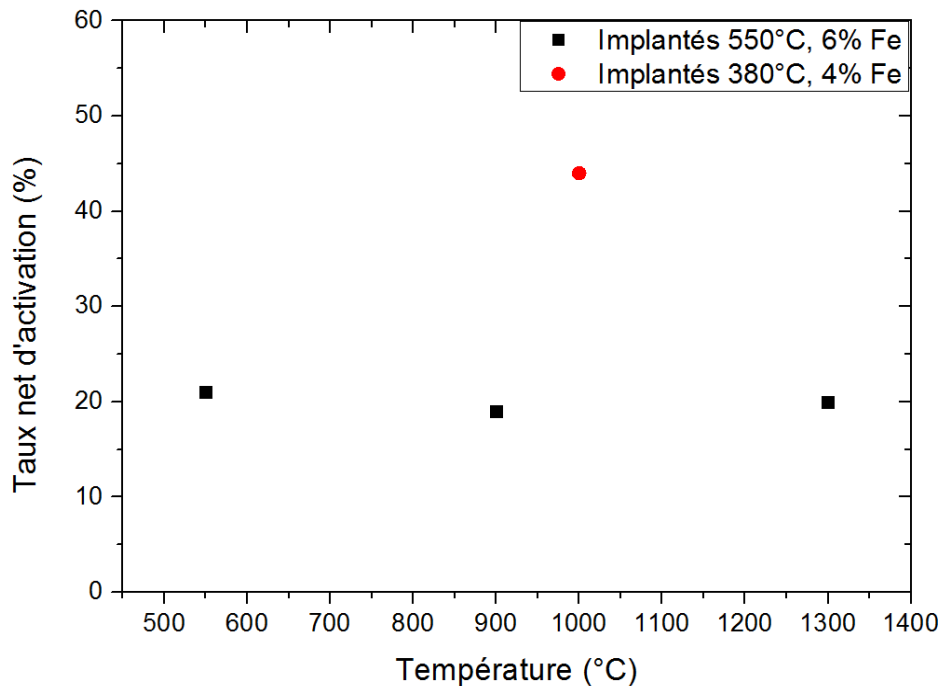


FIGURE 4- 12 : Taux net de substitution des atomes de Fe dilués sur le site Si ferromagnétique pour les échantillons implantés à 380°C et 550°C et recuits à 900°C, 1000°C et 1300°C.

On peut remarquer que l'échantillon implanté 4%Fe à 380°C et recuit 1000°C/85 min atteint un taux voisin de 50%, ce qui est très encourageant dans l'élaboration de semi-conducteurs magnétiques dilués à température ambiante.

CONCLUSION

Le carbure de silicium (6H-SiC) implanté en Fe est un matériau prometteur pour la réalisation de semi-conducteurs magnétiques dilués car il pourrait conduire au développement de nouveaux dispositifs de l'électronique de spin pouvant fonctionner à température ambiante. Dans ce matériau, les propriétés magnétiques observées dépendent fortement de la nanostructure, des conditions d'implantations (température, fluence) et des traitements thermiques post-implantation. L'optimisation des propriétés magnétiques et électroniques de ce matériau passe par une compréhension fine à l'échelle atomique de la distribution des atomes de Fe, ce qui constitue une partie importante de ce travail de thèse.

Dans ce but des substrats monocristallins du polytype 6H-SiC ont été multi-implantés en Fe à différentes concentrations et différentes températures et ont fait ensuite l'objet de recuits post-implantation. L'originalité de ce travail est l'utilisation pour la première fois de la sonde atomique tomographique (SAT) couplée à la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe pour caractériser le système SiC:Fe. Ceci a permis d'obtenir une caractérisation approfondie des échantillons et de corrélérer ensuite la nanostructure avec les propriétés magnétiques observées en SQUID.

Dans une première partie, les cartographies chimiques 3D effectuées grâce à la SAT nous ont permis de suivre l'évolution de la nanostructure sur une première série d'échantillons 6H-SiC implantés à 550°C avec 6% d'atomes de Fe et recuits à différentes températures (900 et 1300°C). Cette étude a montré l'existence de nanoparticules riches en Fe dans l'ensemble de nos échantillons et a révélé leurs phases à cœur. Nous avons ainsi pu montrer, que le nombre de nanoparticules, leurs tailles et leurs phases à cœur dépendent de la température d'implantation et de la température de recuit. Pour ces échantillons, l'augmentation de la température de recuit entraîne l'augmentation de la taille des particules, la diminution de leur nombre et l'enrichissement en atomes de Fe des phases à cœur. Pour l'échantillon non recuit, on relève la présence de nanoparticules n'excédant pas la taille de 8 nm et dont la phase à cœur la plus riche en Fe est la phase FeSi. Après le recuit à 900°C, la taille des nanoparticules atteint 10 nm et il apparaît des phases Fe-Si plus riches en Fe telles que les phases Fe_5Si_3 et Fe_2Si . Après le recuit à 1300°C, on observe des nanoparticules dont la taille maximale est de

l'ordre de 13 nm, de phase à cœur Fe_3Si . Cette phase n'est observée que dans les plus grosses nanoparticules et uniquement pour le recuit à 1300°C .

Dans une deuxième partie, une deuxième série d'échantillons 6H-SiC implantés à 380°C avec des atomes de Fe à une concentration de 4% a aussi été étudiée. Cette concentration permet de rester dans les conditions des travaux théoriques et d'observer encore des propriétés magnétiques de la couche implantée. Dans les 2 échantillons étudiés (non recuit et recuit à 1000°C), nous avons pu observer que le nombre de nanoparticules et leurs tailles sont beaucoup plus réduits que dans les échantillons implantés à 550°C . Les nanoparticules contenues dans ces 2 échantillons sont aussi beaucoup moins riches en Fe que dans les 3 échantillons implantés à 550°C et aucune structure chimique bien définie n'a pu être décelée à cœur. Dans cette série nous avons montré que plus de 90% des atomes de Fe restent parfaitement distribués, de façon homogène dans la matrice SiC et que le matériau possède des propriétés ferromagnétiques jusqu'à 250 K. Pour tous ces échantillons, les nombres d'atomes de Fe au sein des nanoparticules et de la matrice ont été quantifiés, ces valeurs étant de première importance dans l'étude des propriétés magnétiques et la détermination du moment magnétique porté par l'atome de Fe.

La spectrométrie Mössbauer nous a permis de révéler le magnétisme (paramagnétisme ou ferromagnétisme) de tous nos échantillons et de quantifier les composantes paramagnétiques et ferromagnétiques de chacun d'eux. Si les échantillons non recuits sont essentiellement paramagnétiques, le ferromagnétisme apparaît dès le recuit à 900°C . Pour les recuits à 900 et 1000°C la contribution principale des spectres Mössbauer est toujours la contribution paramagnétique. Pour le recuit à 1300°C , c'est la contribution ferromagnétique qui est prédominante. Elle est due principalement à la phase Fe_3Si contenue dans les plus gros clusters de cet échantillon. Cette technique nous a permis de révéler, sans ambiguïté, que la phase Fe_3Si est de structure DO_3 . Cette technique nous a aussi permis de déterminer l'emplacement des atomes de Fe dans la structure 6H-SiC sur les sites de substitution ou les sites interstitiels et de quantifier les fractions d'atomes de Fe sur chacun de ces sites (atomes de Fe substitués F_s ou en interstitiel F_i). Nous avons montré que la majorité des atomes de Fe se substituent sur les sites de Si et que cette substitution augmente avec la température de recuit. L'ajustement des spectres a été effectué en décomposant la fraction F_s en 2 parties, l'une paramagnétique notée F_s et l'autre ferromagnétique notée F_e (Ferro). C'est cette dernière

contribution, due à la substitution des atomes de Si par les atomes de Fe situés dans la matrice qui est responsable du magnétisme porté par les atomes de Fe dilués et qui donne tout son intérêt à ce matériau en tant que potentiel DMS. Ce résultat très intéressant, est en parfait accord avec les travaux théoriques qui indiquent que la configuration (Fe substituée Si) est la seule pouvant induire du magnétisme dans ces échantillons.

L'étude de magnétométrie SQUID nous a permis de montrer, que tous les échantillons recuits sont ferromagnétiques même si la composante ferromagnétique est parfois très réduite (de l'ordre de 10% de l'aire globale du spectre Mössbauer). Elle est toujours accompagnée d'une contribution paramagnétique, généralement négligeable en termes d'aimantation. Les aimantations à saturation ont été déterminées pour tous les échantillons en nombre de magnétons de Bohr par atomes de Fe ($\mu_B/\text{at.Fe}$). La corrélation des résultats de cette étude et de l'étude en SAT a permis d'évaluer les moments magnétiques portés par les atomes de Fe contenus dans la partie diluée (matrice SiC) et dans les nanoparticules des différents échantillons. Nous avons ainsi pu montrer que pour tous les échantillons étudiés, le magnétisme observé était dû en majorité à la contribution des atomes de Fe distribués dans la matrice (et non dans les nanoparticules).

Ces différentes informations permettent ainsi de mettre en lumière de nouveaux éléments quant à l'interprétation des différentes contributions magnétiques observées dans les échantillons. En effet l'identification chimique des nanoparticules et la quantification des atomes de Fe dans les nanoparticules et la matrice (Fe dilués) permettent d'expliquer respectivement les contributions paramagnétiques et ferromagnétiques des échantillons étudiés.

Plusieurs pistes et perspectives peuvent être envisagées compte tenu des nouveaux résultats et observations réalisées dans ce travail. Dans un premier temps, la continuité du travail d'analyse par sonde atomique tomographique sur d'autres séries d'échantillons avec des concentrations en Fe plus faibles peut s'avérer nécessaire pour affiner les paramètres d'élaboration et de traitement thermique conduisant à des matériaux, parfaitement homogènes (sans particules), magnétiques et semi-conducteurs à l'ambiante. Des mesures de transport (mesures de résistivité en fonction de la température, mesures d'effet Hall, mesures de magnéto-résistance) seraient également pertinentes dans la compréhension des mécanismes

CONCLUSIONS

conduisant à un ordre ferromagnétique de la couche implantée. Enfin, il serait intéressant de confronter l'ensemble des résultats expérimentaux à des modélisations numériques.

ANNEXE A : SQUID et EDS

A.1 Magnétométrie SQUID

Les propriétés magnétiques des échantillons 6H-SiC implantés au Fe ont été caractérisés par un dispositif de magnétométrie à SQUID. Ces mesures ont été effectuées au Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) du Commissariat à l'Energie atomique (CEA) de Saclay (M. Viret). Les dispositifs de magnétométrie SQUID [Gun-08] sont couramment utilisés car ils permettent la détection de très faibles flux magnétiques grâce à un principe de fonctionnement basé sur la supraconductivité. Le principe de la mesure est schématiquement représenté à la [figure A-1](#).

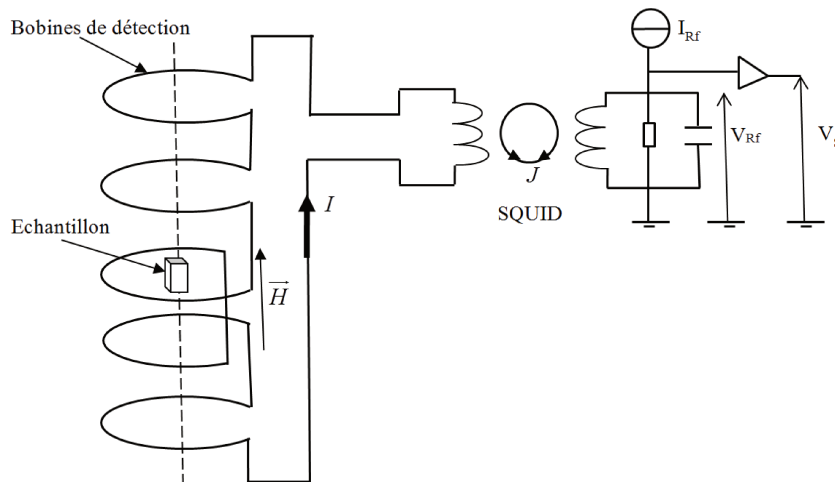


FIGURE A- 1 : Représentation schématique d'un magnétomètre SQUID radiofréquence

L'échantillon à mesurer est placé sous une excitation magnétique \vec{H} et est déplacé par pas successifs du bas en haut à travers les bobines de détection. Il s'ensuit une variation du flux proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Cette variation de flux entraîne l'apparition d'un courant qui est une fonction de la position de l'échantillon. Ce courant global recueilli est transmis à un détecteur SQUID (anneau de Josephson). Il s'ensuit une variation de flux magnétique au niveau de l'anneau et l'apparition d'un courant induit. Ce dernier est converti en tension. Cette tension extraite dépendante de la position est ensuite amplifiée. L'ajustement du signal d'extraction permet la détermination du moment magnétique de l'échantillon.

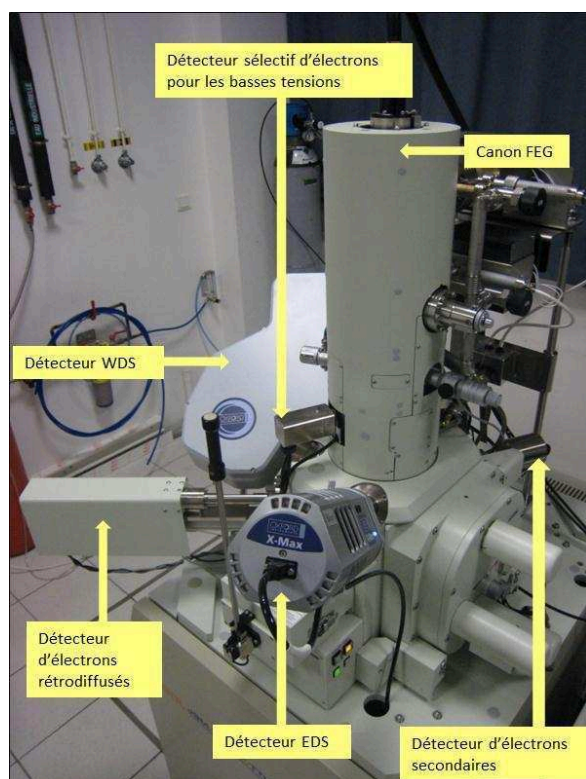
Des mesures d'aimantation réalisées en VSM à 300 K dans le plan et perpendiculairement aux échantillons sous une induction allant jusqu'à 2T ont montré que dans tous les cas l'axe de

facile aimantation est dans le plan de l'échantillon. Ceci est essentiellement dû à la géométrie des échantillons étudiés dans ce travail (couche mince ($e \sim 100-200$ nm) plus ou moins magnétique à la surface d'un échantillon massif de SiC ($e \sim 300-400$ μm , partie non implantée de l'échantillon). Ainsi, seules les courbes d'aimantation $M(H)$ avec une excitation appliquée dans le plan de l'échantillon sont exposées dans ce travail.

La géométrie des échantillons étudiés ($V \sim (S \sim 0.5 \text{ cm}^2) \times (e \sim 0.35 \text{ mm})$) induit également une forte contribution diamagnétique du substrat (SiC non implanté). Nous avons mesuré une valeur de susceptibilité diamagnétique du 6H-SiC vierge à 10 K $\sim -7 \times 10^{-6}$ MKSA sur un échantillon non implanté issu d'un wafer CREE utilisé dans ce travail, en parfait accord avec la valeur mesurée par [Liu-11], sur un échantillon de nature comparable. Cette contribution diamagnétique est ensuite systématiquement retranchée des signaux mesurés. Précisons enfin que les valeurs d'aimantation extraites sont exprimées en A.m^2 et normalisées ensuite en $\mu_{\text{B}}/\text{at.Fe}$ à partir de la fluence de fer mesurée en EDS (Energy Dispersion Spectrometry).

A.2 EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

Pour déterminer précisément la quantité réelle de fer présente dans les échantillons étudiés, nous avons utilisé l'EDS [Fré-07] disponible à l'INSTITUT PPRIME (D. Eyidi), sur un MEB-FEG de marque JEOL 7001F-TTLS (Figure A-2) pourvu du système d'analyse EDS et WDS de marque Oxford Instruments.



Eléments techniques

Le 7001F-TTLS analytique (fig. A2) est muni d'un canon à électrons à émission de champ (FEG) pouvant fonctionner entre 30 kV et 100 V avec une résolution de 1.2 nm à 30 kV pour les électrons secondaires (imagerie topographique).

Un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'imagerie topographique ou chimique est également disponible.

Ce MEB est pourvu d'un détecteur EDS (spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie) pour la quantification d'éléments semi-lourds et lourds ($11 \leq Z \leq 92$), et d'un détecteur WDS (spectrométrie de rayons X par dispersion de longueur d'onde) pour la quantification d'éléments légers ($5 \leq Z \leq 11$)

Des courants de sonde pouvant aller jusqu'à 400 nA sont accessibles pour l'analyse de traces d'éléments par WDS.

Les matériaux isolants peuvent être imagés à l'aide d'un détecteur sélectif d'électrons pour les basses tensions.

FIGURE A- 2 : Le MEB analytique JEOL 7001F-TTLS

- **Principe du MEB et de la microanalyse par EDS**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à l'échelle allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (éch. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

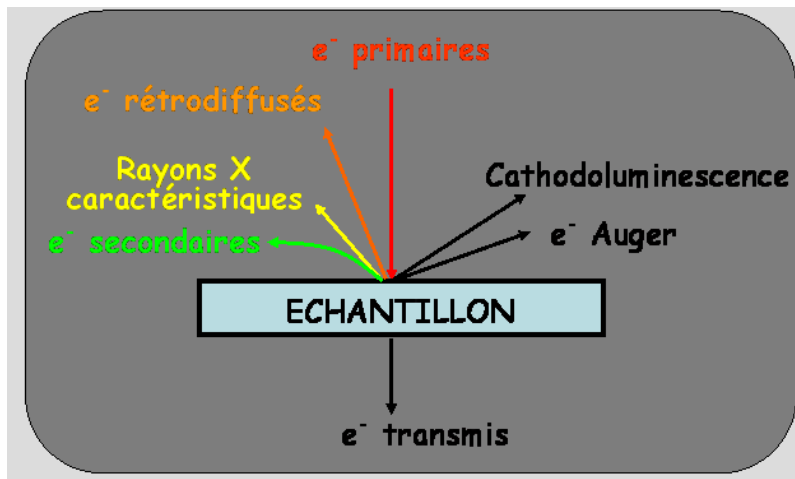


FIGURE A- 3 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Le faisceau d'électron pénétrant dans l'échantillon est dispersé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques (Figure A-3) avec les atomes dans un volume enveloppe ayant la forme générale d'une poire. Le point d'impact a la taille du faisceau incident, que l'on peut en première approche considérer comme infiniment petit. Pour un numéro atomique moyen (Fe) et une énergie primaire de 20KeV, la poire (Figure A-4) a un volume de l'ordre du micron cube, donc très grand par rapport au point d'impact. Selon la densité et l'énergie primaire, le diamètre moyen de la poire varie de 0,1 à plusieurs microns.

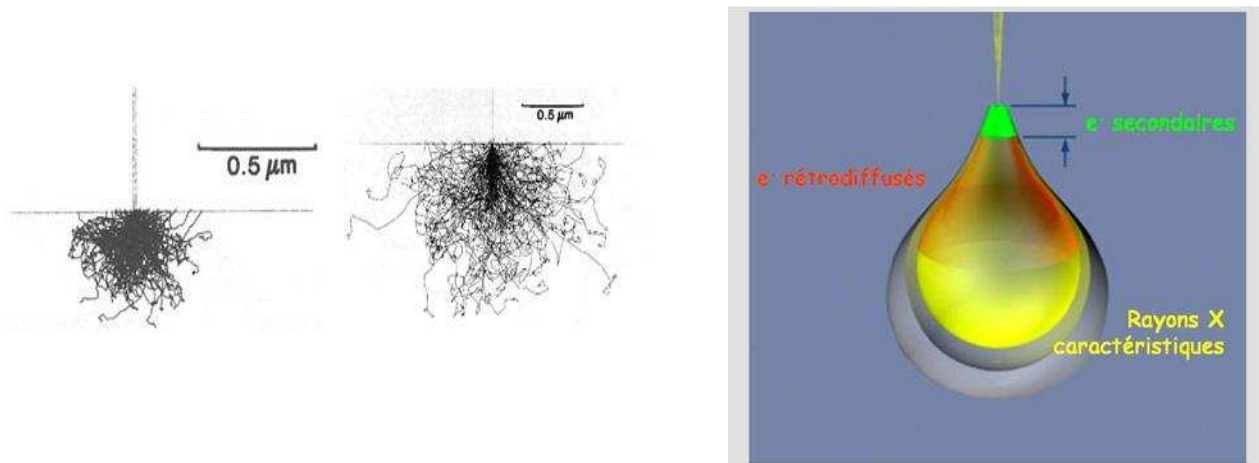


FIGURE A- 4 : Poire d'interaction et domaine des diverses interactions.

Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés (Figure A-5). La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau d'énergie externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron d'Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transmission et donc de l'élément concerné. L'indexation des raies se fait soit en énergie (eV) soit en longueur d'onde associée (nm), selon la relation $\lambda=hc/E$ (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces raies caractéristiques se superposent au spectre d'émission continu de rayons X (Bremsstrahlung, souvent appelé improprement bruit de fond). L'émission de rayon X émergente (rayonnement caractéristique et Bremsstrahlung) provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension (de l'ordre du μm^3) et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon.

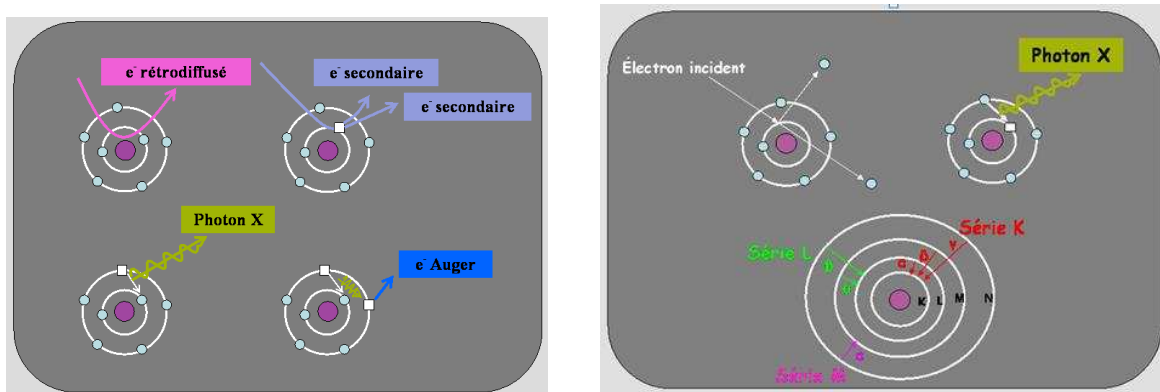


FIGURE A- 5 : Production des rayons X et nomenclature des raies

Le résultat typique d'une mesure se présente donc sous la forme d'un spectre en énergie comme celui présenté sur la figure A-6.

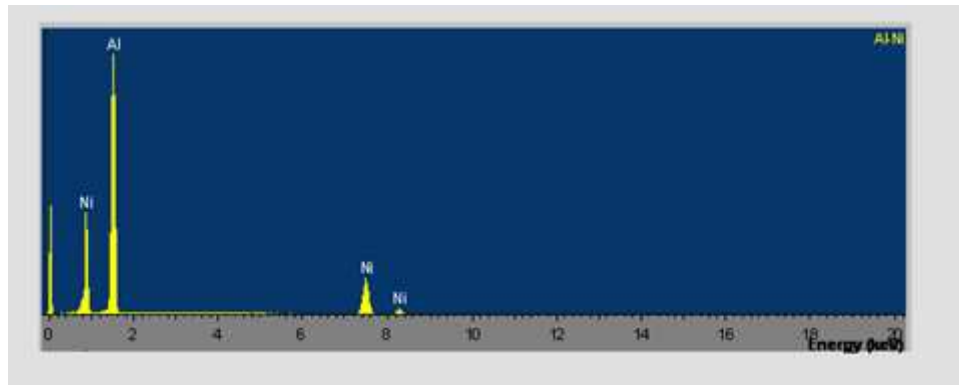


FIGURE A- 6 : Spectre de l'alliage Al-Ni

Des logiciels développés spécialement permettent de quantifier les différentes espèces présentes dans l'échantillon. Cependant, ces logiciels supposent que la composition est homogène sur l'ensemble du volume de la poire de mesure.

Dans notre cas, la distribution de fer est très inhomogène et située près de la surface de l'échantillon (100-200 nm). D'autre part, pour travailler au mieux sur ce système Fe : SiC, il a été décidé de travailler avec une énergie de 20 KeV.

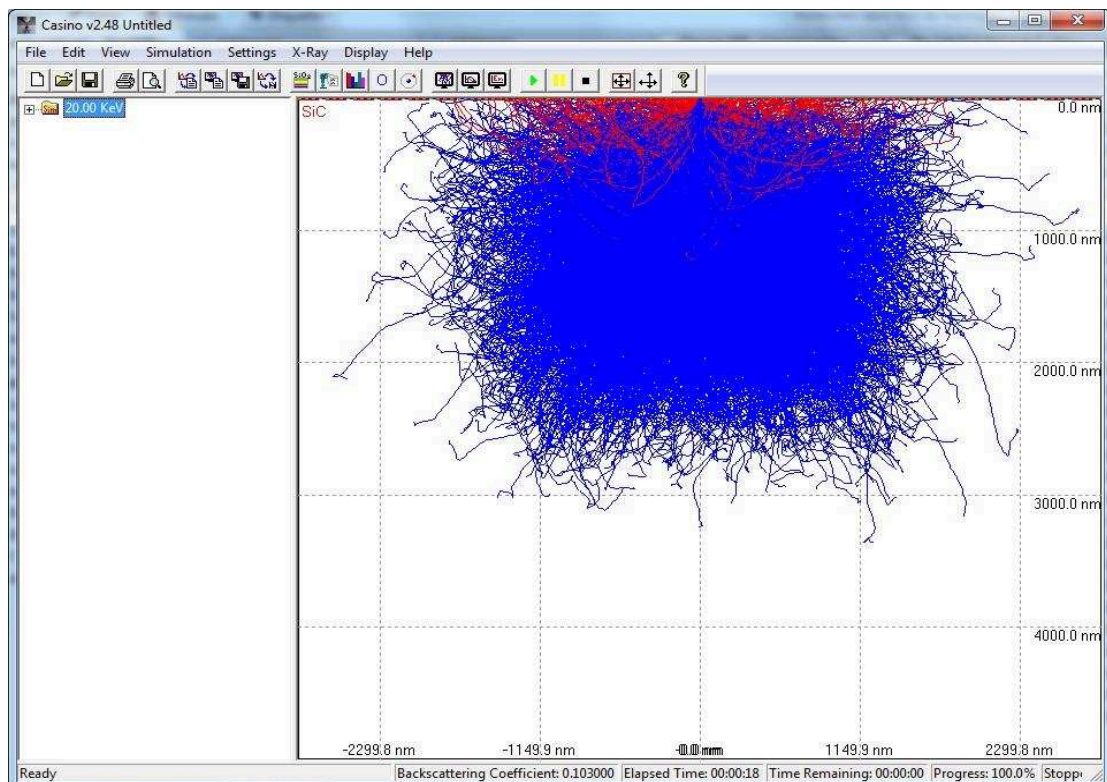


FIGURE A- 7 : Logiciel de traitement des données

Dans ces conditions, des calculs Monte-Carlo montrent (Figure A-7) que l'étendue de la poire d'interaction s'étend sur plus de 2 μm dans le matériau SiC. Ainsi, afin de corriger cet effet, nous avons développé un logiciel qui effectue une convolution entre le volume sondé et le profil normalisé du fer présent dans l'échantillon. Différentes variantes réalistes (à partir des simulations SRIM et des résultats RBS) de ce profil introduisent très peu de variation dans le résultat final. Enfin, la dispersion des valeurs de concentration du Fe dans SiC déterminées de cette façon sur un nombre important d'échantillons est inférieure à la dispersion de ces mêmes valeurs obtenues par RBS. C'est pourquoi nous avons retenu cette technique pour la mesure de la quantité réelle de fer présente dans les échantillons étudiés afin de normaliser les aimantations mesurées en SQUID.

Pour les deux séries d'échantillons étudiés dans ce travail, nous avons obtenu :

- Echantillons implantés à 380°C : CatFe $\sim 4,0(+/-0,3)\times 10^{16}/\text{cm}^2$
- Echantillons implantés à 550°C : CatFe $\sim 5,4(+/-0,4)\times 10^{16}/\text{cm}^2$

ANNEXE B : APT et RBS

Lors de la mesure en sonde atomique, plusieurs phénomènes sont à repérer. En premier lieu, lors de l'évaporation de la pointe étudiée, des phénomènes « explosifs » peuvent se produire, ce qui, dans notre cas, conduit à un volume analysé pouvant éventuellement être très différent du volume implanté de la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur ~ 200 nm. La boîte de reconstruction obtenue à partir des données de la sonde peut donc ne concerner qu'une partie de la région implantée des échantillons étudiés. Si nous voulons exploiter quantitativement les données de la sonde lors de l'analyse des résultats de mesure des propriétés magnétiques des échantillons, obtenus en SQUID, il faut rappeler que ces résultats concernent tout le volume de l'échantillon.

C'est pourquoi nous avons, dans tous les cas, déterminé le profil de Fe mesuré en sonde afin de le comparer au profil de Fe déterminé par RBS, pour, si nécessaire, replacer et/ou redimensionner la boîte de reconstruction APT par rapport au volume implanté de l'échantillon étudié.

B.1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) ont été réalisées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) de l'Université Paris-XI d'Orsay (A. Debelle). Un accélérateur de type Van de Graff [Chu-78] émet un faisceau incident d'hélium $^4\text{He}^+$ (particule alpha) d'une énergie de 1,4 MeV. Ce faisceau est ensuite envoyé vers le matériau cible où il subit essentiellement des collisions élastiques.

La RBS permet de réaliser l'analyse physico-chimique du matériau, et en particulier de déterminer la distribution en profondeur des constituants de la cible, les différentes concentrations et donc la composition chimique. La RBS/C (canalisée) [Fer-01] permet aussi d'étudier la structure cristalline du matériau cible et le degré d'endommagement de celui-ci, ainsi que les phénomènes de substitution.

Le principe de la RBS consiste à analyser les ions rétrodiffusés lors de la collision élastique de ces derniers avec les noyaux atomiques du matériau cible (Figure B-1)

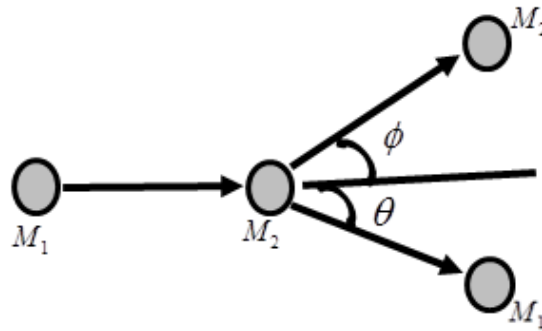


FIGURE B- 1 : RBS, ions incidents ${}^4\text{H}^+$ ($E_{1,0}$, M_1) en collision élastique avec un noyau de masse M_2 du matériau cible avec $E_{1,0}$ et M_1 énergie et masse de la particule incidente ${}^4\text{H}^+$

Il s'agit donc de mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés lors de la collision entre les ions d'hélium ${}^4\text{He}^+$ d'énergie 1,4 MeV et les atomes du matériau cible. De cette mesure, on peut déduire la masse des éléments composant le matériau, leurs distributions en profondeur (typiquement de 10 nm à 5 μm pour le SiC).

Dans la gamme d'énergie considérée, les chocs électroniques sont dominants et une faible partie des ions ${}^4\text{He}^+$ incidents interagissent élastiquement avec les noyaux de la cible et sont rétrodiffusés selon différents angles θ par rapport à la direction incidente. Selon le principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie d'une particule rétrodiffusée E_1 s'écrit :

$$E_1 = kE_{1,0} \quad k = \frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{(M_1 + M_2)}$$

Où θ est un angle défini à la [figure B-1](#)

Un spectre RBS correspond donc à un histogramme en énergie des ions rétrodiffusés. La valeur mesurée de l'énergie E_1 des ions rétrodiffusés est fonction de la masse M_1 de l'ion ${}^4\text{H}^+$, de l'angle θ et de la masse M_2 de l'atome cible. Cette mesure nous donne accès à la composition du matériau cible (M_2). Une identification chimique du matériau cible est ainsi possible.

Deux modes d'analyse sont souvent utilisés en RBS dans le cas d'une cible monocristalline, le mode « random » et le mode canalisé ou aligné.

Si le faisceau incident possède une direction quelconque par rapport au réseau cristallin de l'échantillon, on est dans le cas du mode « random » (position au hasard).

Le mode canalisé ou aligné (RBS-C) est obtenu dans le cas où la direction des particules incidentes coïncide avec une direction cristallographique du réseau. Ce mode est surtout

utilisé comme technique de caractérisation de structure et notamment des défauts cristallins, des dommages d'implantation, de la localisation des ions implantés dans le réseau...

Les spectres typiques obtenus dans le cas des échantillons monocristallins de SiC vierges et implantés à 550°C sont représentés à la [figure B-2](#). Les deux modes d'analyse (random et canalisé) sont utilisés. Pour le mode canalisé la direction de canalisation choisie dans ce travail est la direction [0001] perpendiculaire aux plans de base des échantillons de 6H-SiC.

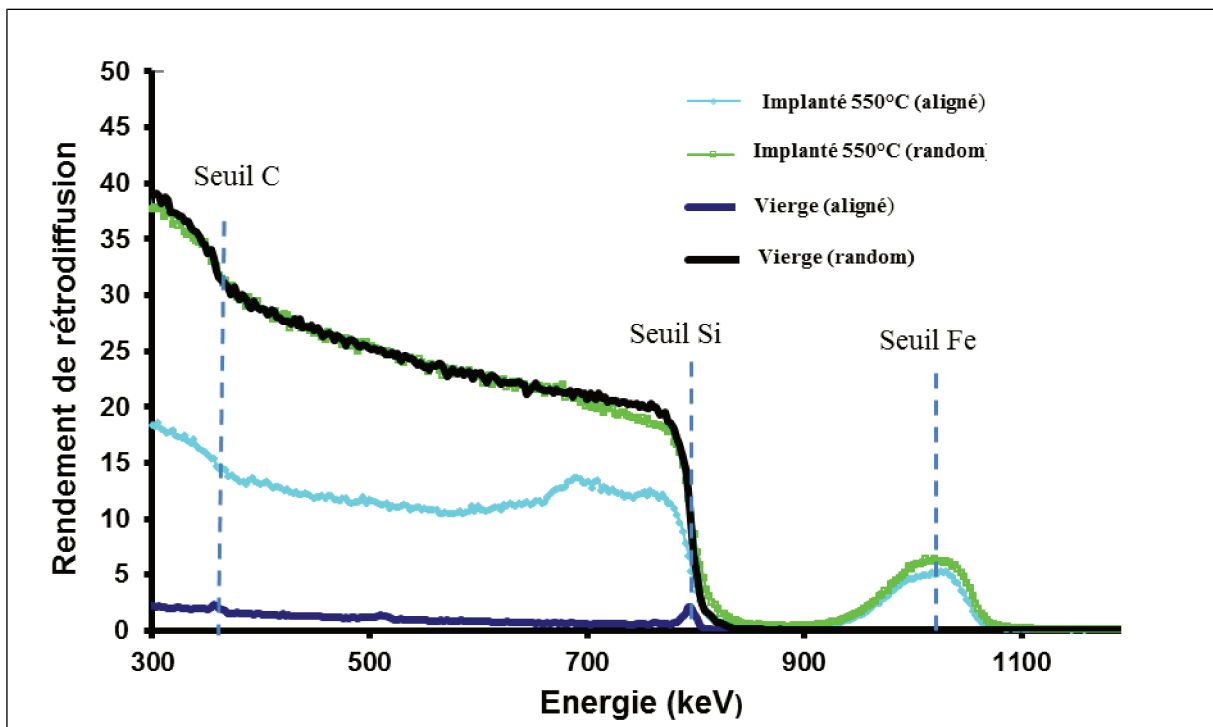


FIGURE B- 2 : Spectres RBS/C recueillis dans la direction aléatoire et dans la direction [0001] sur un échantillon vierge et sur un échantillon implanté à 550°C.

Dans le cas des échantillons de 6H-SiC implantés au Fe, les seuils de rétrodiffusion des atomes de C et Si sont respectivement $E_{\text{rétro}}(\text{C}) \approx 350$ keV, $E_{\text{rétro}}(\text{Si}) \approx 800$ keV. Le seuil de rétrodiffusion du Fe est obtenu à $E_{\text{rétro}}(\text{Fe}) \approx 1050$ keV.

En analysant les spectres obtenus en mode random, on peut déterminer précisément le profil de concentration du Fe implanté dans SiC grâce aux simulations SIMNRA [[Hor-92](#)].

Pour les échantillons étudiés dans ce travail, issus de deux implantations distinctes, on obtient les résultats suivants :

Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :

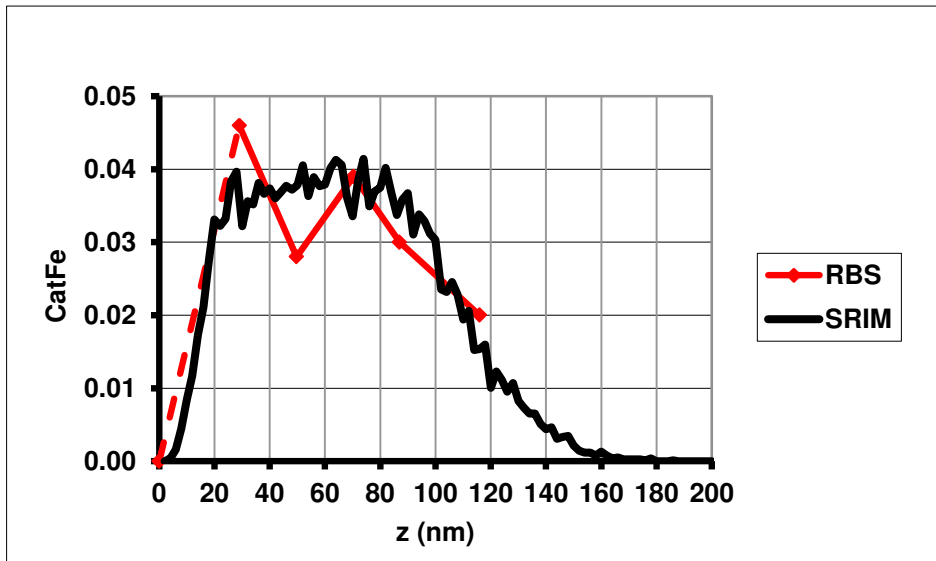


FIGURE B- 3 : Profil de concentration en Fe obtenu par RBS et SRIM pour l'échantillon implanté 4% de Fe à 380°C

Echantillons implantés à 550°C :

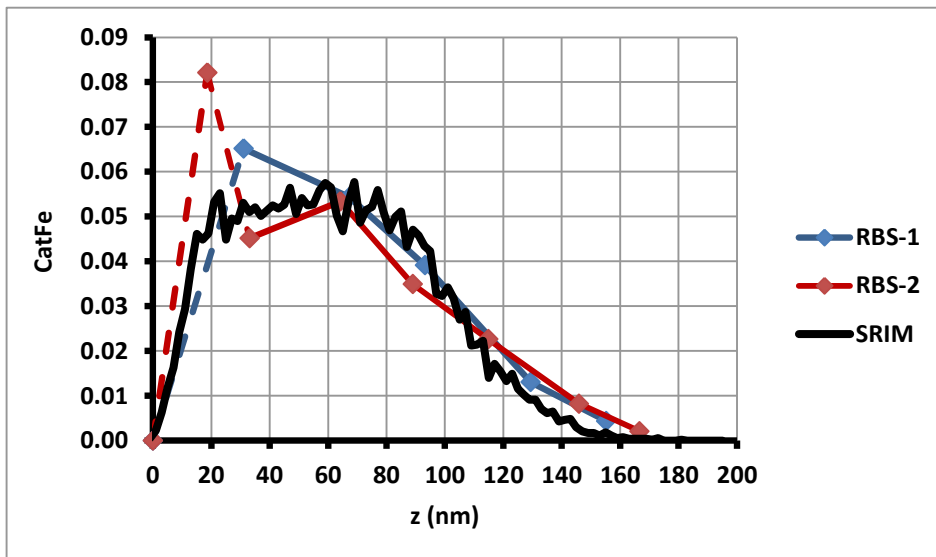


FIGURE B- 4 : Profil de concentration en Fe pour les échantillons implantés 6% de Fe à 550°C : SRIM et RBS (simulations RBS-1 et RBS-2, obtenues à partir des spectres de deux échantillons issus de cette implantation)

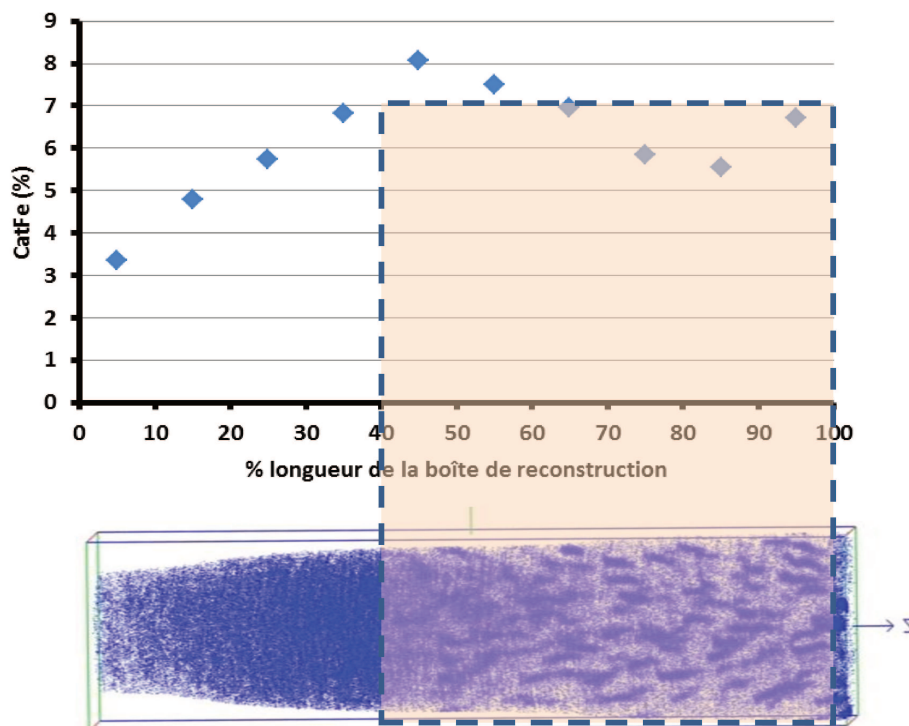
Sur ces figures, les courbes RBS sont les profils $CatFe(z)$ obtenus à l'aide du logiciel SIMNRA réalisées par A. Debelle (CSNSM-Orsay), qui reproduisent au mieux les spectres expérimentaux. On peut noter que dans les 30 premiers nm, on peut trouver différentes

solutions en fonction du nombre de points imposés dans la simulation. La courbe SRIM est le profil calculé, qui nous a permis de réaliser les implantations, normalisé à la fluence totale mesurée en EDS. On peut remarquer le très bon accord entre ces courbes, ce qui révèle que le Fe est bien déposé où nous le souhaitions. De plus, on n'observe jamais de modification notable après les différents recuits réalisés au cours de cette étude, ce qui signifie qu'au cours de ces recuits, le Fe ne diffuse pas sur de grandes distances, hors de la zone implantée.

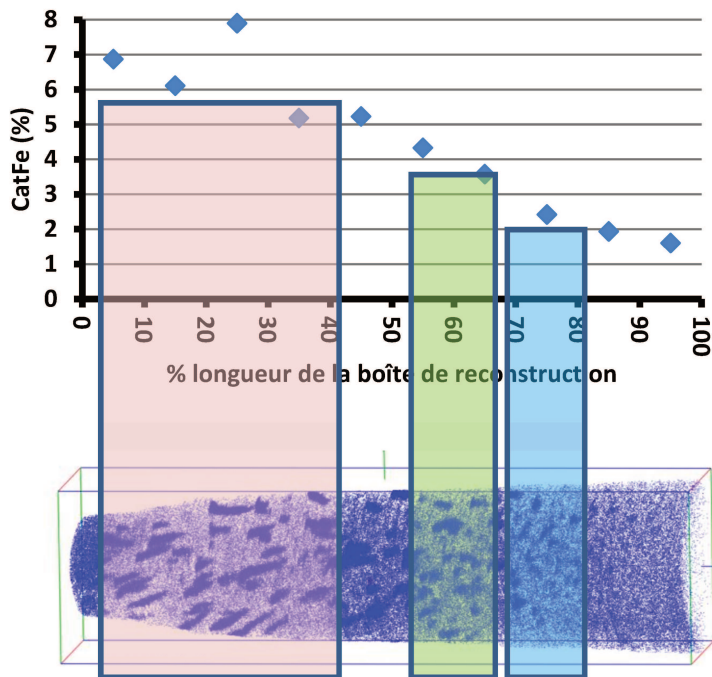
B.2 Sonde atomique tomographique

Les profils de Fe ont été obtenus en divisant la boîte de reconstruction de chaque échantillon en dix volumes égaux et en faisant le rapport du nombre d'atomes de fer sur le nombre d'atomes de silicium et de carbone dénombrés dans chacun de ces volumes élémentaires. Les profils de Fe ainsi mesurés sur la longueur de la boîte de reconstruction sont présentés ci-dessous.

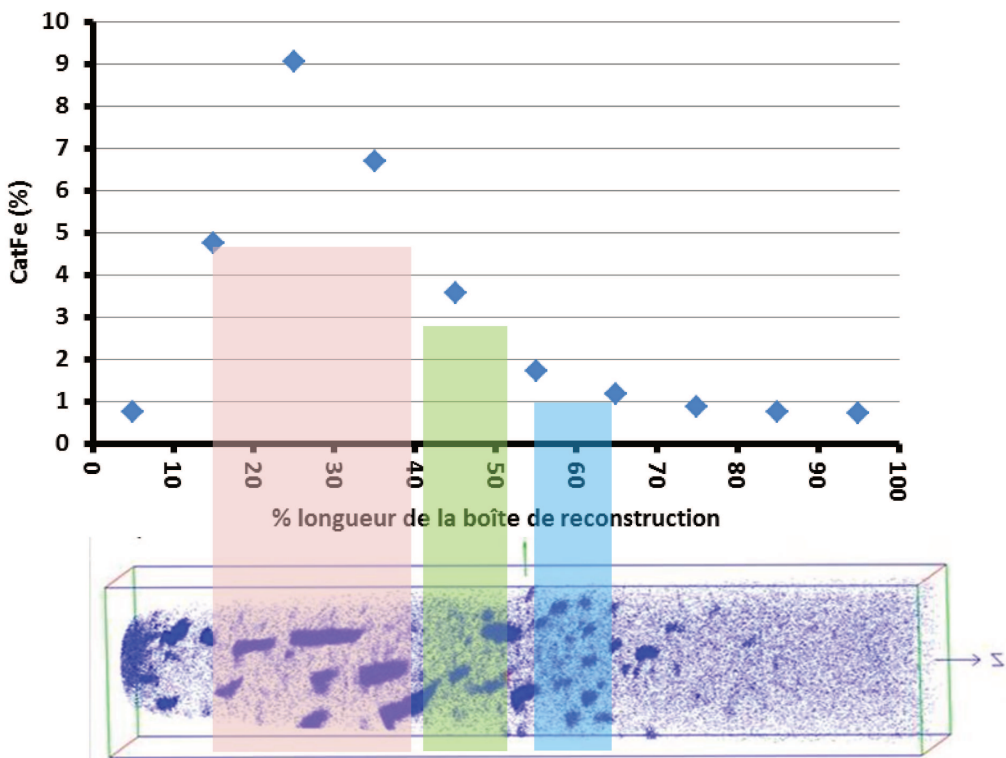
Echantillon implanté à 550°C non recuit :



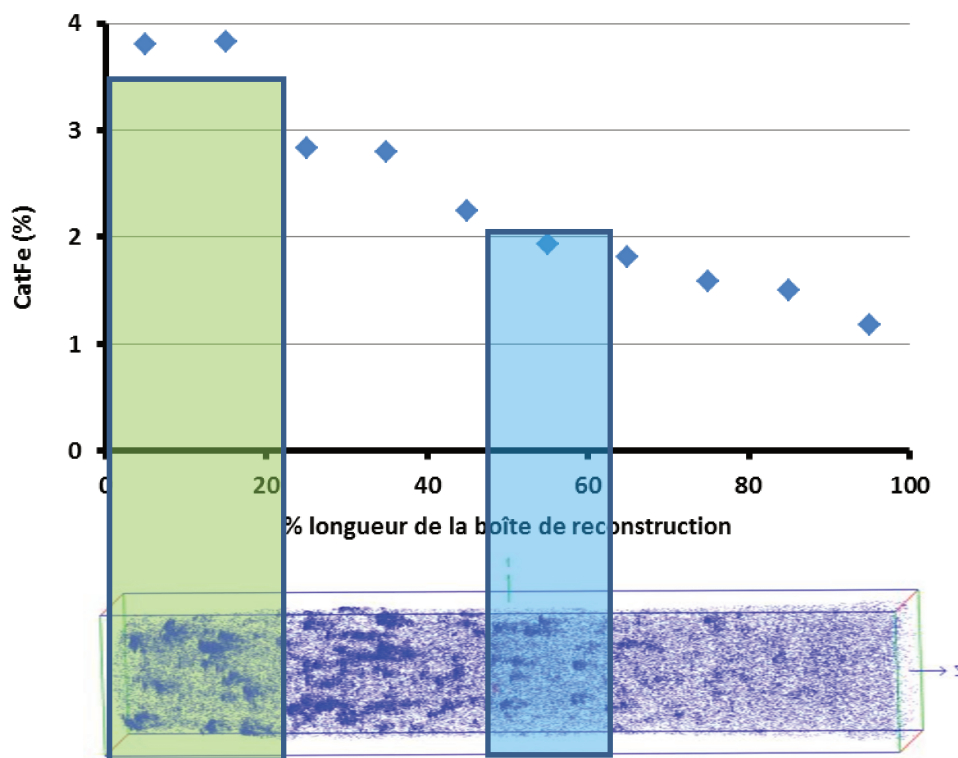
Echantillon implanté à 550°C recuit 900°C/4min. :



Echantillon implanté à 550°C recuit 1300°C/4min. :



Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :

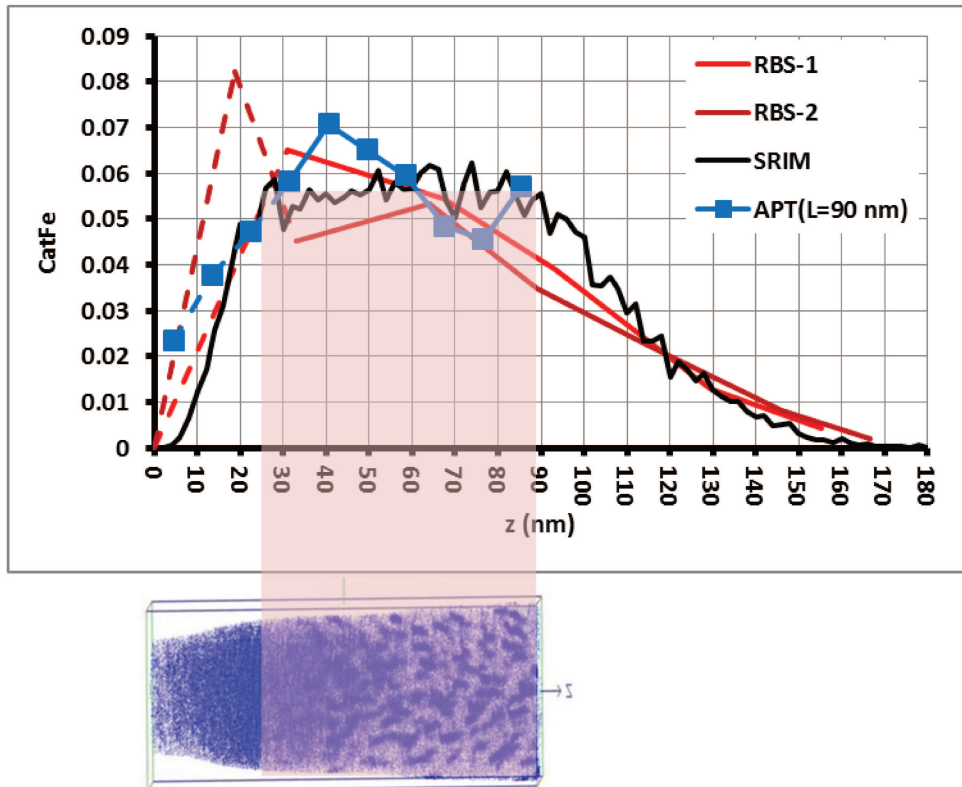


On peut remarquer sur ces figures que dans les régions de forte concentration en Fe (supérieures à ~ 3,5% pour les échantillons recuits), on observe la présence de gros amas (nanoparticules) dont la taille augmente et le nombre diminue quand la température de recuit augmente. Dans les régions de faible concentration en Fe (inférieure à ~ 2%), la majorité des atomes de Fe apparaît essentiellement diluée dans la matrice SiC.

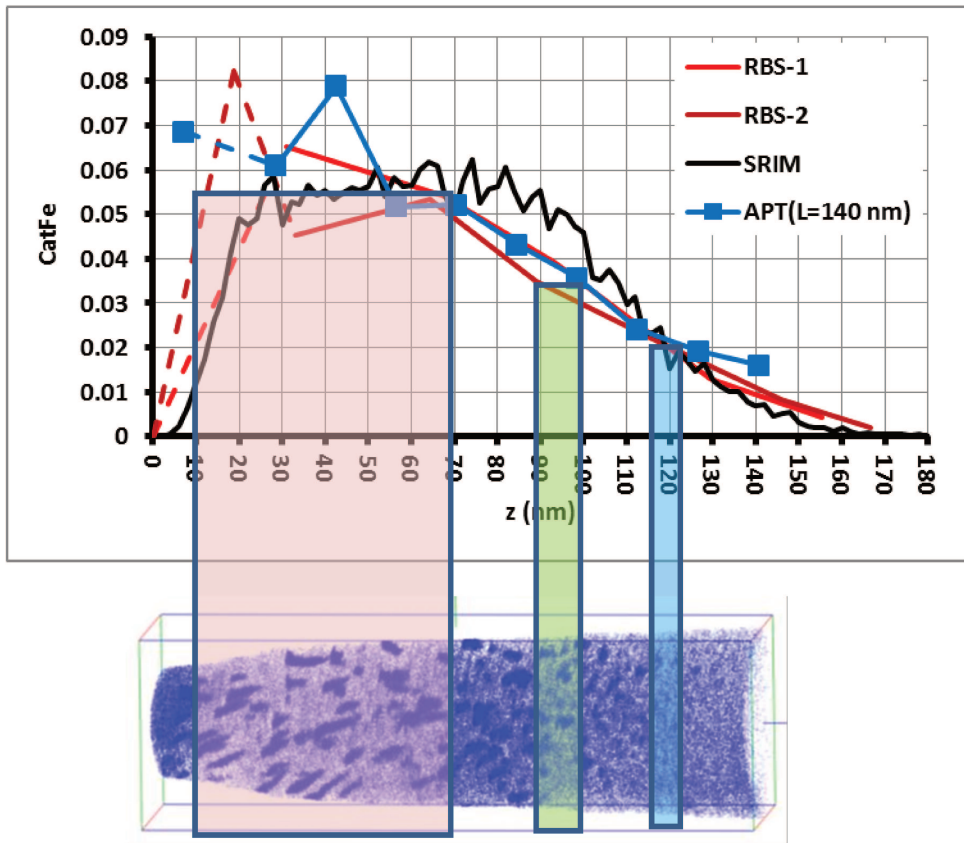
Si l'on considère le profil de Fe mesuré, il apparaît que pour les échantillons recuits 900°C et 1300°C ce profil semble correspondre grossièrement au profil de Fe implanté tel que calculé par SRIM et mesuré par RBS (voir fig. ci-dessus, Partie RBS), ce qui signifie que la boîte de reconstruction obtenue à partir de l'expérience de sonde atomique couvre à peu près l'ensemble de la zone implantée de l'échantillon. En revanche, pour l'échantillon recuit 1000°C, il semble que la partie supérieure de la zone implantée soit absente de la boîte reconstruite et que pour l'échantillon non recuit ce soit le cas de la partie la plus profonde. Ceci illustre ce que nous avons signalé dans l'introduction de cette annexe. Cela peut se

vérifier en superposant le profil de Fe mesuré en sonde aux profils SRIM et RBS présentés ci-dessus. En opérant ainsi, nous allons pouvoir replacer et/ou redimensionner la boîte de reconstruction APT par rapport au volume implanté des échantillons. On obtient alors les résultats ci-dessous :

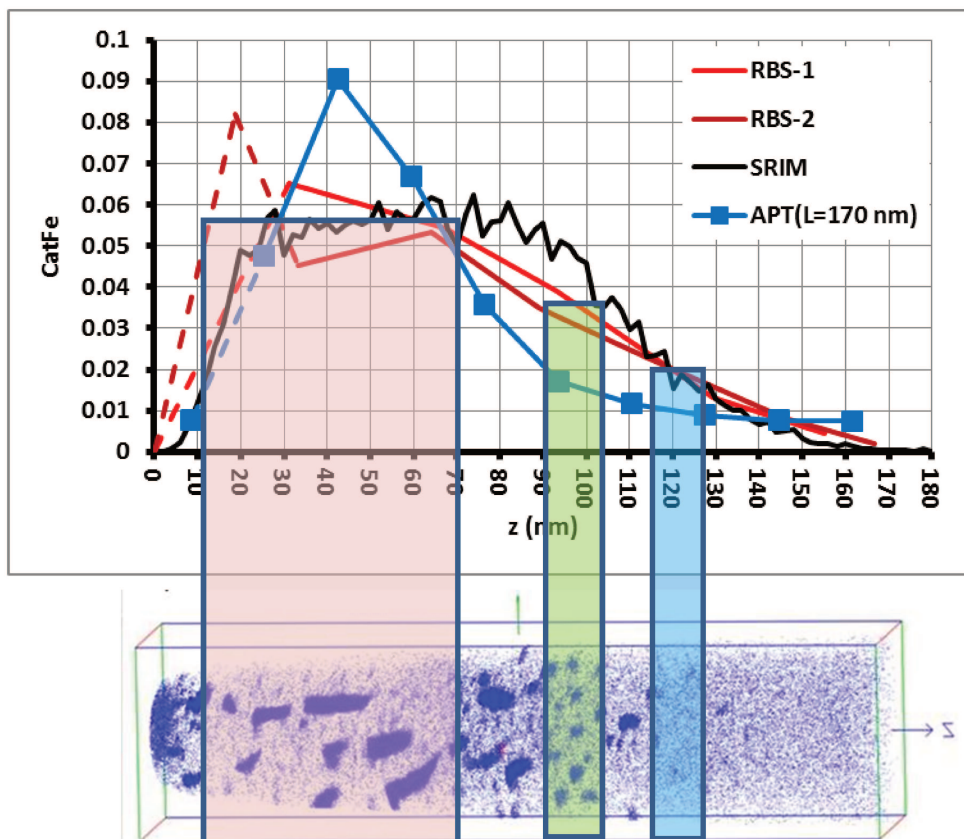
Echantillon implanté à 550°C non recuit :



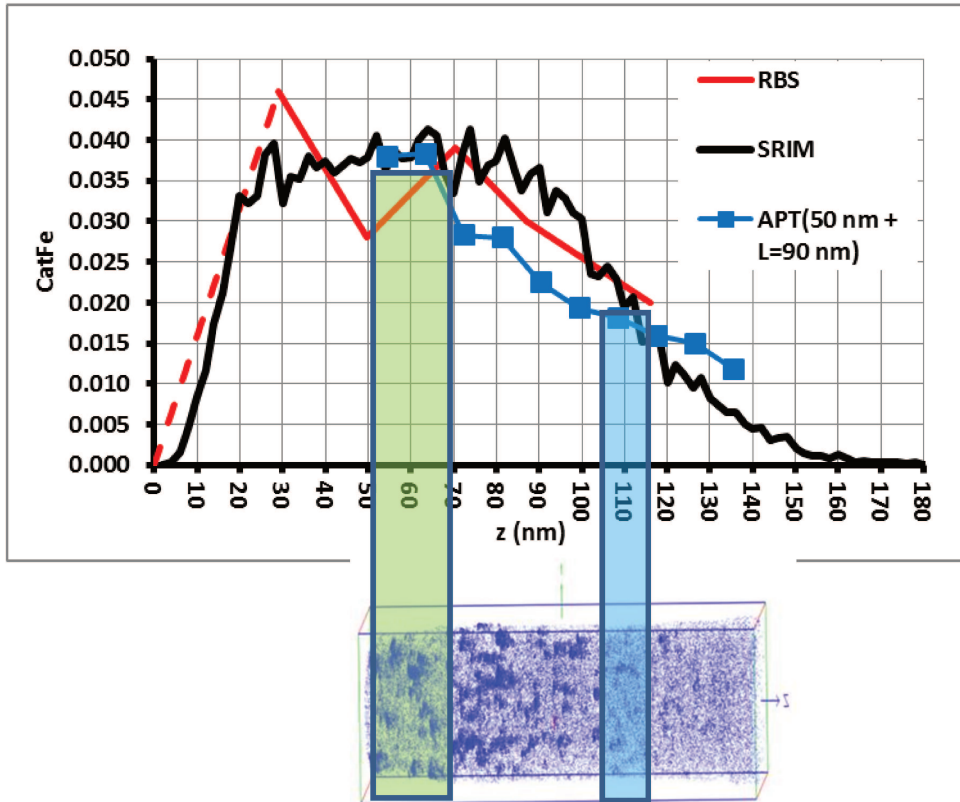
Echantillon implanté à 550°C recuit 900°C/4min. :



Echantillon implanté à 550°C recuit 1300°C/4min. :



Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :



On obtient ainsi :

Echantillon implanté à 550°C non recuit :

Lboîte ~ 90 nm ; la partie inférieure de la zone implantée est effectivement absente.

Echantillon implanté à 550°C recuit 900°C/4min.:

Lboîte ~ 140 nm.

Echantillon implanté à 550°C recuit 1300°C/4min.:

Lboîte ~ 170 nm.

Pour ces deux derniers échantillons la boîte de reconstruction recouvre pratiquement la totalité de la zone implantée.

Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :

La partie supérieure (~ 50 nm) de la zone implantée est absente. Lboîte ~ 90 nm.

Cette procédure révèle également la microstructure des échantillons :

Echantillon implanté à 550°C non recuit : Dans le volume de forte concentration en Fe (supérieure à 5,5%) de nombreux amas sont visibles.

Echantillons implantés à 550°C recuits :

Dans le volume de forte concentration en Fe (supérieure à 5,5% ; entre 10 et 70 nm) de gros amas sont visibles. Jusqu'à une concentration en Fe de ~ 2% (entre 70 et 120 nm), des amas de taille intermédiaire sont observés. Comme indiqué ci-dessus, la taille de ces amas augmente et leur nombre diminue quand la température de recuit augmente et en dessous de CatFe ~ 2%, la majorité des atomes de Fe apparaît essentiellement diluée dans la matrice SiC.

Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :

Mêmes remarques, à part que dans le cas de cette implantation, la concentration en Fe est plus homogène et reste inférieure à 4%. On peut noter que l'aspect visuel de la distribution des amas dans la boîte associée à cet échantillon correspond à celui observé dans la région $z > 90$ nm de l'échantillon implanté à 550°C recuit 900°C/4min, ce qui montre l'influence de la concentration en fer sur la distribution des amas dans ces échantillons recuits à des températures voisines.

Enfin, cette procédure va nous permettre de procéder à la renormalisation du rapport $N_{FeDilués}/N_{FeTotal}$ à l'échelle des échantillons entiers dans le cas des échantillons incomplètement analysés en sonde, ce qui est le but du travail présenté dans cette annexe, afin

de pouvoir exploiter quantitativement les résultats SQUID pour évaluer la valeur de l'aimantation des atomes de Fe dilués dans la matrice SiC.

Au vu de la discussion ci-dessus, on aboutit aux conclusions suivantes :

Echantillon implanté à 550°C non recuit :

On peut considérer que la répartition des atomes de Fe entre les amas et la matrice dans la moitié manquante de l'échantillon sera peu différente de ce qu'elle est dans la moitié supérieure, analysée en sonde. En conséquence, la valeur du rapport NFeDilués/NFe déterminé à l'intérieur de la boîte de reconstruction pourra être utilisée pour cet échantillon.

Echantillons implantés à 550°C recuits :

La valeur du rapport NFeDilués/NFe déterminé à l'intérieur de la boîte de reconstruction pourra être utilisée pour ces échantillons.

Echantillon implanté à 380°C et recuit 1000°C/85 minutes :

Dans cet échantillon, on peut considérer que la partie analysée en sonde correspond aux deux tiers inférieurs du volume total de l'échantillon implanté. Au vu de la distribution de Fe dans cet échantillon (CatFeMax ~ 4% entre 20 et 90 nm), on peut estimer que dans le premier tiers de l'échantillon, absent de la mesure en sonde, la distribution moyenne du Fe entre les amas et la matrice sera du même ordre de grandeur que celle observée dans moitié supérieure de la boîte de reconstruction analysée en sonde. Notons $[NFeAmas/NFe]_{max}$ la proportion d'atomes de Fe dans les amas dans ces régions. Dans la moitié inférieure de la boîte de reconstruction la majorité des atomes de Fe apparaît essentiellement diluée dans la matrice SiC. En conséquence, on peut évaluer le rapport NFeAmas/NFe à l'échelle de la boîte de reconstruction : $NFeAmas/NFe \sim [NFeAmas/NFe]_{max} / 2$. A l'échelle de la boîte de reconstruction, on a déterminé : $NFeAmas/NFe \sim 9\%$ ([chapitre 3, p84](#)); on en déduit donc que : $[NFeAmas/NFe]_{max} \sim 18\%$. On peut alors estimer la proportion d'atomes de Fe dans les amas à l'échelle de l'échantillon entier : $NFeAmas/NFeTotal \sim 2 \times [NFeAmas/NFe]_{max} / 3 \sim 12\%$. C'est la valeur retenue pour les calculs dans le chapitre 4 ([p.118](#)), avec $NFeDilués/NFeTotal \sim 88\%$ ([tableau 4.11, p125](#)).

BIBLIOGRAPHIE

[An-13]	Y. An, S. Wang, D. Feng, and Y. Huang, "Influence of annealing on the local structure , magnetic and transport properties of Mn-doped SiC films." J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013)
[An-98]	V. N. Antonov, O. Jepsen, W. Henrion, M. Rebien, and H. Lange, "Electronic structure and optical properties of β -FeSi ₂ ," Physical Review B vol. 57, no. 15, pp. 8934–8938, (1998)
[Ass-04]	L.V.C. Assali, W.V.M. Machado, J.F. Justo , "Structural and electronic properties of 3d transition metal impurities in silicon carbide", Phys. Rev. B 69, 155212 (2004).
[Azr-13]	M. Al Azri, M. Elzain, K. Bouziane, S.M. Chérif, A. Declémy, L. Thomé, "Model for Mn in 6H-SiC from first-principles studies", J. Appl. Physics 113 (2013) 17C305
[Bar-01]	P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, V.A. Khramtsov "Identifivation of iron in 6H-SiC crystals by electron paramagnetic resonance", Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 39-43
[Bur-08]	D. T. Burns and H. Deelstra, "Review Analytical chemistry in Belgium : an historical overview," pp. 41–66, (2008).
[Bus-03]	T. Bus, A. van Veen, A. Shiryaev, A. V. Fedorov, H. Schut, F. D. Tichelaar, and J. Sietsma. Thermal recovery of amorphous zones in 6h-sic and 3c-sic induced by low fluence 420 kev xe irradiation. Materials Science and Engineering B, 102(1-3) :269 – 276, 2003. E-MRS 2002 Symposium E : Advanced Characterisation of Semiconductors.
[Bau-87]	E. Bauer-Grosse, G. Le Caer "Structural evolution of sputtered Fe _{1-x} C _x films for 0.19<x<0.49 ," Philosophical Magazine B, Vol.56, No.4, 485-500 (1987)
[Bus-10]	I. G. Busca, These doctorat « L'étude de l'InP et du GaP suite à l'implantation ionique de Mn et à un recuit thermique » Université de Montréal (2010).
[Bol-05]	M. Bolduc, A. Stollenwerk, M. B. Huang, F. G. Ramos, G. Agnello, and V. P. Labella, "Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si," vol. 33302, no. August 2004, pp. 4–7, 2005.
[Bla-14]	D. Blavette, F. Vurpillot, B. Deconihout, Tech. Ing. Anal. Surf. Matér., 2014.
[Cho-02]	S. Choi, G. Cha, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, S. Jeong, and G. Yi, "Room-temperature ferromagnetism in chalcopyrite Mn-doped ZnSnAs ₂ single crystals," Solide State Communication vol. 122, pp. 165–167, 2002.
[Cha-12]	A. Chakraborty, R. Bouzerar, S. Kettemann, and G. Bouzerar, "Nanoscale inhomogeneities : A new path toward high Curie temperature ferromagnetism in diluted materials," Physical Review B 85, vol. 14201, pp. 1–7, 2012.
[Cha-89]	C. Chabrol, "Implantation ionique," <i>Les techniques de l'ingénieur</i> vol. 33, no. 0, 2016.
[Chu-78]	W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, Backscattering spectroscopy, Academic Press, New York, (1978)
[Dat-90]	S. Datta, B. Das, "Electronic analog of the electro-optic modulator" Appl. Phys. Lett., 56, 665, (1990)

[Dup-09a]	C. Dupeyrat, A. Declémy, M. Drouet, D. Eyidi, L. Thomé, A. Debelle, M. Viret, and F. Ott, "Microstructural and magnetic study of Fe-implanted 6H-SiC," <i>Phys. B Condens. Matter</i> , vol. 404, no. 23–24, pp. 4731–4734, (2009).
[Dup-09b]	C. Dupeyrat, "Cyril Dupeyrat Etude de l'implantation d'atomes de fer dans le carbure de silicium 6H- en vue de l'élaboration d'un nouveau semi-conducteur magnétique dilué.," (2009).
[Dec-07]	A. Declémy, M. Drouet, J. P. Eymery, C. Dupeyrat, F. Ott, and M. Viret, "Microstructural study of ferromagnetic Fe-implanted 6H-SiC," <i>Physica Status Solidi</i> vol. 1476, no. 4, pp. 1473–1476, (2007).
[Dec-09]	A. Declémy, C. Dupeyrat, L. Thomé, and A. Debelle, "Microstructural study of Fe-implanted SiC : Comparison of different post-implantation treatments," <i>Materials Science Forum</i> vol. 617, pp. 461–464, 2009.
[Dec-12]	A. Declémy, A. Debelle, C. D. L. Thomé, and I. M. D. Eyidi, "Correlation between implantation defects and dopants in Fe-implanted SiC," <i>Appl. Phys. A</i> pp. 679–685, (2012).
[Des 99]	J. Desimoni, "Overview of the Mossbauer results obtained on silicon-rich iron silicide epitaxial phases on Si," <i>Hyperfine Interactions</i> vol. 122, pp. 277–307, 1999.
[Die-00]	T. Dietl, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors," <i>Science</i> vol. 1019, no. 2000, (2012).
[Die-06]	T. Dietl, "Origin of ferromagnetism and nano-scale phase separations in diluted magnetic semiconductors," <i>Physica E</i> vol. 35, pp. 293–299, (2006).
[Dre-98]	L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, A. Bauer, and J. Kra, "High-precision determination of atomic positions in crystals : The case of 6 H - and 4 H -SiC," <i>Physical Review B</i> vol. 57, no. 5, (1998).
[Des-99]	J. Desimoni, "Overview of the Mossbauer results obtained on silicon-rich iron silicide epitaxial phases on Si," <i>Hyperfine Interactions</i> vol. 122, pp. 277–307, (1999).
[Dus-71]	Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, "Structure cristalline du disiliciure de fer, FeSi ₂ β' Acta Crystallogr. B 27, 1209, (1971).
[Esc-97]	A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. Van Steenberg, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, and G. Borghs, "Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor Ga _{1-x} Mn _x As," <i>Phys. Rev. B</i> , vol. 56, no. 20, pp. 13103–13112, (1997).
[Elz-14]	M. Elzain, S.H. Harthi, A. Gismelseed, A. Al-Rawas, A. Youssif, H. Widatallah, M. Al-Barwani, "The magnetic and hyperfine properties of iron in silicon carbide", <i>Hyperfine Interact</i> 226 (2014) 281-287
[Edv-00]	G. A. M. Edvedkin, T. I. Shibashi, T. N. Ishi, and K. H. Ayata, "Express Letter Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂ ," <i>Jpn. J. Appl. Phys</i> vol. 39, no. 10, pp. 949–951, (2000).
[Elf-99]	A. Elford and P. A. Mawby. The numerical modelling of silicon carbide high power semiconductor devices. <i>Microelectronics Journal</i> , 30(6) :527 – 534, (1999).

[Fuk-01]	T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, and T. Hasegawa, "Magnetic properties of Mn-doped ZnO," <i>Applied Physics Letters</i> vol. 958, no. (2001), pp. 78–81, 2012.
[Fil-96]	A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, N. N. Dorozhkin, G. V Petrov, V. E. Borisenko, W. Henrion, H. Lange, A. B. Filonov, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, N. N. Dorozhkin, and G. V Petrov, "Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide," <i>Journal of Applied Physics</i> vol. 7708, pp. 1–6, (1996).
[Foc-79]	J. Foct, J. Senateur, and J. M. Dubois, "Mossbauer Spectroscopy of different interstitial compounds and solid solutions containing ^{57}Fe " <i>Journal de Physique Colloque C2</i> , supplément au no 3, Tome 40, page C2-647 (1979).
[Fer-01]	C. Fermon. La réflectivité de neutrons. <i>J. Phys. IV France</i> , 11 :Pr9–33–Pr9–66, nov 2001.
[Fré-07]	X. Frédéric Charlot, Alexandre Crisci, Laurent Maniguet, Florence Robaut, Francine Roussel-Dherbey. "Le point sur la microanalyse" <i>SPECTRA ANALYSE</i> n° 256 • Juin - Juillet 2007, p. 22
[Gal-01]	Thèse de doctorat Sophie Galdéano, "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules (Fe,Co) dans une matrice de cuivre, Université de Paris VII, (2001).
[Gub-01]	V.A Gubanov, C. Boekema, C.Y. Fong, "Electronic structure of cubic silicon-carbide doped by 3d magnetic ions", <i>Appl. Phys. Lett.</i> 78 , 216-218 (2001).
[Gau-06]	B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, 'Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe' <i>Review Sci. Instrum.</i> , 77, 043705 (2006).
[Gun-06]	H. P. Gunnlaugsson, K. Bharuth-Ram, M. Dietrich, M. Fanciulli, H. O. U. Fynbo, and G. Weyer, "Identification of substitutional and interstitial Fe in 6H-SiC," <i>Hyperfine Interact.</i> , vol. 169, no. 1–3, pp. 1319–1323, 2006
[Gun-08]	C. Gunther, D. Bloyet. Les squid et leurs applications. <i>Techniques de l'Ingénieur</i> , 43, (2008) (Plus de squid dans exp.)
[Her-08]	J. Herfort, H. Schönherr, B. Jenichen, J. Herfort, H. Schönherr, and B. Jenichen, "Magnetic and structural properties of ultrathin epitaxial Fe ₃ Si films on GaAs (001 <i>Journal of Applied Physics</i> vol. 506, no. May 2014, pp. 101–104, 2008.
[Hin-76]	W.A. Hines, A. H. Menotti, J. I. Budnick, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu, and K. Raj, "Magnetization studies of binary and ternary alloys based on Fe ₃ Si," <i>Physical Review B</i> vol. 13, no. 9, (1976).
[Hau-97]	A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigné, "Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells," <i>Phys. Rev. Lett.</i> , vol. 79, no. 3, pp. 511–514, (1997).
[Has-02]	M. Hashimoto, Y. Zhou, M. Kanamura, and H. Asahi, "High temperature (>400 K) ferromagnetism in III - V-based diluted magnetic semiconductor GaCrN grown by ECR molecular-beam epitaxy," <i>Solid State Communications</i> vol. 122, pp. 38–40, (2002).

[Hua-07]	H. Huang and Q. Chen, "Magnetic properties of Cr-doped 6H-SiC single crystals," <i>J. Magn. Mater.</i> , vol. 313, no. 1, pp. 111–114, (2007).
[Has-08]	J. Hass, W. A. De Heer, and E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> vol. 323202, (2008).
[Hat-07]	A. N. Hattori, K. Hattori, K. Kodama, N. Hosoi, Hiroshi Daimon "Formation of ferromagnetic interface between β -FeSi ₂ and Si(111) substrate" <i>Applied Physics Letters</i> 91 , 201916 (2007)
[Ham-10]	H. H. Hamdeh, M. M. Eltabey, J. C. Ho, P. C. Lee, K. Chen and Y. Y. Chen. Magnetism in nanoparticles of semiconducting FeSi ₂ . <i>J. Mag. Mag. Mat.</i> , 322, 2227, (2010)
[Hen-98]	T. Henkel, V. Heera, R. Kögler, W. Skorupa, and W. Skorupa, "In situ laser reflectometry study of the amorphization of silicon carbide by MeV ion implantation In situ laser reflectometry study of the amorphization of silicon carbide by MeV ion implantation," <i>Journal of Applied Physics</i> vol. 3090, (1998).
[Hor-92]	L.L. Horton, J. Bentley and L.Romana "Microstructural characterization of silicon carbide of iron ion implantation," <i>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</i> 65 pp. 345-351, (1992)
[Jen-05]	B. Jenichen, V. M. Kaganer, J. Herfort, D. K. Satapathy, H. P. Schönherr, W. Braun, and K. H. Ploog, "Long-range order in thin epitaxial Fe ₃ Si films grown on GaAs (001)," <i>Physical Review B</i> no. August, pp. 1–5, (2005).
[Jan-72]	C. Janot. L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, Masson et Cie, Paris (1972)
[Jus-06]	J.F. Justo, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali, « Behavior of 3d-transition metals in different SiC polytypes», <i>Physica B</i> 376-377 (2006) 378-381
[Kaw-04]	A. Kawaharazuka, M. Ramsteiner, J. Herfort, H. Schönherr, H. Kostial, and K. H. Ploog, "Spin injection from Fe ₃ Si into GaAs," <i>Applied Physics Letters</i> vol. 85, no. 16, pp. 3492–3494, (2004).
[Kur-07a]	S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl "Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors" <i>Nature Materials</i> 6 , 440-446 (2007).
[Kur-07b]	I. Kuryliszyn-Kudelska, R. Diduszko, E. Tymicki, W. Dobrowolski, and K. Grasa, "Magnetic properties of Fe doped SiC crystals," <i>Phys. Status Solidi Basic Res.</i> , vol. 244, no. 5, pp. 1743–1746, 2007
[Kub-82]	O. Kubaschewski, "Iron-Binary Phase diagrams".Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York and Verlag Stahleisen m.b.h. Düsseldorf, (1982).
[Kim-03]	Y.S. Kim, H. Kim, Y.C. Chung, "Ab initio calculation on magnetic properties of SiC-based diluted magnetic semiconductors", <i>Nanotech</i> 3 (2003) 519-521
[Kom-11]	A.V. Komarov, A.V. Los, S.M. Ryabchenko, SM. Romanchenko, "Diluted magnetic semiconductor effects in Mn-implanted silicon carbide", <i>J. Appl. Phys.</i> 109 (2001) 083936
[kar-15]	J. Karel, J. Juraszek, J. Minar, C. Bordel, K. H. Stone, Y. N. Zhang, J. Hu, R. Q. Wu, H. Ebert, J. B. Kortright, and F. Hellman, "Effect of chemical order on the magnetic and electronic properties of epitaxial off-stoichiometry Fe _x Si _{1-x} thin films," <i>Physical Review B</i> 91 , 144402, pp. 1–9, (2015).

[Lam-08]	Y. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, “Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP (001) ”, J. Appl. Phys. 104 , 083501 (2008).
[Lac-91]	J. Lacaze and B. O. Sundman, “An Assessment of the Fe-C-Si System,” Metallurgical Transactions A, (1991).
[Lom-05]	S. F. Lomaeva, E.P. Elskov, A.N. Maratkanova, G.N.Konygin and A.V. Zagainov, Fiz. Met. Metalloved. 99 , 42 (2005).
[Len-05]	K. Lenz, E. Kosubek, K. Baberschke, H. Wende “Magnetic properties of Fe ₃ Si/GaAs(001) hybrid structures” Physical Review B 72 , 144411 (2005)
[Liu-11]	Y. Liu, G. Wang, S. Wang, J. Yang, L. Chen, X. Qin, B. Song, B. Wang, and X. Chen, “Defect-induced magnetism in neutron irradiated 6H-SiC single crystals,” Phys. Rev. Lett., vol. 106, no. 8, pp. 17–20, (2011).
[Lia-06]	S. Liang, R. Islam, D. J. Smith, P. A. Bennett, J. R. O. Brien, B. Taylor, D. J. Smith, and B. Taylor, “Magnetic iron silicide nanowires on Si (110),” Applied Physics Letters 88 vol. 113111, (2006)
[Lie-09]	S. L. Liew, D. Hwee, L. Seng, H. R. Tan, and D. Chi, “Structural and ferromagnetic response of Fe ₃ Si thin films on Si (0 0 1) to sputter-deposition rate and post-deposition annealing,” J. Phys. D: Appl. Phys. 42 vol. 105006 (2009)
[Lv-13]	Z. C. Lv, X. P. Ma, H. W. Zheng, R. An, C. X. Peng, J. D. Liu, B. J. Ye, C. L. Diao, X. Y. Liu, and W. F. Zhang, “Room temperature ferromagnetism induced by N-ion implantation in 6H-SiC single crystal,” Materials Letters vol. 93, pp. 374–376, (2013).
[Lin-10]	S. Lin, Z. Chen, P. Liang, D. Jiang, and H. Xie, “Room-temperature ferromagnetism of vanadium-doped 6H-SiC,” Chem. Phys. Lett., vol. 496, no. 1–3, pp. 56–58, (2010).
[Lec-08]	R. T. Lechner, G. Bauer, A. Bonanni, T. Li, M. Wegscheider, and Z. Mate, “Controlled Aggregation of Magnetic Ions in a Semiconductor : An Experimental Demonstration,” Physical Review Letters vol. 135502, no. September, pp. 1–4, (2008).
[Lef-08]	J. Lefevre. Thèse de Doctorat de l’Ecole Polytechnique, Palaiseau, France (2008).
[Los-07]	A. V Los, A. N. Timoshevskii, V. F. Los, and S. A. Kalkuta, “Ab initio studies of magnetism in transition-metal-doped silicon carbide,” Physical Review B, pp. 1–6, (2007).
[Los-09]	A. Los and V. Los, “Magnetic states of transition metal in silicon carbide,” J.Phys.:Condens. Matter 21 , vol. 206004 (2009)
[Mat-98]	F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, “Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As,” Physical Review B, vol. 57, no. 4, pp. 2037–2040,(1998).
[Mun-89]	H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, “Diluted magnetic III-V semiconductors,” Phys. Rev. Lett., vol. 63, no. 17, pp. 1849–1852, (1989).
[Med-00]	G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato “Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor Cd _{1-x} Mn _x GeP ₂ ” Japanese Journal of Applied Physics, Volume 39, Part 2, Number 10A (2000).
[Mor-02]	Y. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Davenport, H. K. Ploog, “Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters” J. Appl. Phys. 92 (8) , 4672 (2002).

[Mir-12]	P. Miranda, U. Wahl, N. Catarino, K. Lorenz, J. G. Correia, and E. Alves, "Damage formation and recovery in Fe implanted 6H-SiC," Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, vol. 286, pp. 89–92, 2012.
[Mia-03]	M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, "Magnetic properties of substitutional 3 d transition metal impurities in silicon carbide," Physical Review B 68, 125204, no. May, pp. 1–10, 2003.
[Mia-06]	M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, "Electronic structure and magnetic properties of transition-metal-doped 3 C and 4 H silicon carbide," Physical Review B 74 , 235218 pp. 1–10, (2006).
[Mor-99]	E.G. Moroni, W. Wolf, H. Hafner, R. Podlucky "Cohesive , structural , and electronic properties of Fe-Si compounds," Physical Review B, vol. 59, no. 20, pp. 860–871, 1999.
[McN-03]	T. McNutt, A. Hefner, A. Mantooh, D. Berning, R. Singh. Compact models for silicon carbide power devices. Solid-State Electronics, 48(10-11) :1757 – 1762, 2004. International Semiconductor Device Research Symposium 2003
[Mül-03]	E. W. Müller, J.A. Panitz, S.B. McLane "The atom-probe field Ion Microscope" Rev. Sci. Instrum., 39, 83, (2003)
[Mar-76]	G. Marchal, P. Mangin, M. Piecuch, and C. JANOT, "Mossbauer study of magnetic ordering in amorphous Fe-Si alloys" J. Phys. Colloq., no. 12, pp. 763–768, (1976)
[McH-91]	C. J. Mchargue and A. Perez, "The chemical state of iron ions implanted into silicon carbide ," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B59/60 pp. 1362–1365, (1991)
[Mos a58]	R. L. Mössbauer, Gammastrahlung in Ir ¹⁹¹ (Nuclear Resonance Absorption of Gamma rays in Ir ¹⁹¹), Z. Phys. 151 , 124 (1958)
[Mos b58]	R. L. Mössbauer, Nuclear Resonance Absorption of Gamma rays in Ir ¹⁹¹ , Naturw. 45 , 538 (1958)
[Neu-01]	P. G. Neudeck. Silicon carbide electronic devices. pages 8508 – 8519, 2001. 14
[Nis-73]	I. Nishida. "Study of Semiconductor-to-Metal Transition in Mn-Doped FeSi ₂ " Phys. Rev. B 7 , 2710 (1973)
[Ohn-92]	H. Ohno, "Magnetotransport Properties of p-Type (In , Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors," Physical Review Letters vol. 68, no. 17, pp. 6–9, 1992.
[Ohn-96]	H. Ohno, a Shen, F. Matsukura, a Oiwa, a Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 3, pp. 363–365, 1996.
[Ohn-98]	H. Ohno, "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic," Science vol. 281, no. 5379, pp. 951–956, (1998).
[Oli-03]	E. Oliviero, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, A. Van Veen, A. V Fedorov, "Helium implantation defects in SiC: A thermal helium desorption spectrometry investigation," Journal of Applied Physics, vol. 93, no.1, (2003).
[Par-07]	C. S. Park and T. W. Kang, "Curie temperature in InMnP and the mechanism of phase transition," J. Magn. Magn. Mat. vol. 309, pp. 183–187, (2007).

[Pea-02a]	S. J. Pearton, K. P. Lee, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, R. G. Wilson, and S. N. G. Chu, "Magnetism in SiC Implanted with High Doses of Fe and Mn," <i>Journal of Electronic Materials</i> vol. 31, no. 5, pp. 16–19, (2002).
[Pea-02b]	S. J. Pearton, M. E. Overberg, and C. R. Abernathy, "Magnetic and structural characterization of Mn-implanted, single-crystal ZnGeSiN ₂ ," <i>Journal of Applied Physics</i> vol. 92, no. 4, pp. 2047–2051, (2002).
[Pan-10]	H. Pan, Y. W. Zhang, V. Shenoy, H. Gao, "Controllable magnetic property of SiC by anion-codoping," <i>Appl. Phys. Lett.</i> 96 , 192510 (2010).
[Qua-99]	D. Quantum. MPMS XL- Référence manual (1999)
[Ree-01]	M. L. Reed, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, M. L. Reed, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, and M. J. Reed, "Room temperature ferromagnetic properties of (Ga,Mn)N" <i>Applied Physics Letters</i> vol. 3473, pp. 1–4, 2001.
[Ras-60]	E. I Rashba, <i>Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)</i> 2, 1224 (1960) [<i>Solid State Ionics</i> 2, 1109 (1960)]
[Sto-86]	T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, "Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe," <i>Phys. Rev. Lett.</i> , vol. 56, no. 7, pp. 777–779, (1986).
[Sta-01]	U. Starke, J. Schardt, W. Weiss, W. Meier, C. Polop, P. L. De Andres, K. Heinz "Structural and compositional phase transitions on low-index Fe ₃ Si surfaces" <i>Europhys. Letters.</i> , 56(2), pp. 822–828 (2001)
[Son-02]	S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, and Y. Yamamoto, "Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn) N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature," <i>Journal of Crystal Growth</i> vol. 239, pp. 1358–1362, (2002).
[Syv-04]	M. Syväjärvi, V. Stanciu, M. Izadifard, W. M. Chen, I. A. Buyanova, P. Svedlindh, and R. Yakimova, "As-grown 4H-SiC epilayers with magnetic properties," <i>Materials Science Forum</i> vol. 460, pp. 747–750, (2004).
[Str-06]	F. Stromberg, W. Keune, X. Chen, S. Bedanta, H. Reuther, and a Mücklich, "The origin of ferromagnetism in 57 Fe ion-implanted semiconducting 6H-polytype silicon carbide," <i>J. Phys. Condens. Matter</i> , vol. 18, no. 43, pp. 9881–9900, (2006).
[Son-08]	B. Song, J. K. Jian, H. Li, M. Lei, H. Q. Bao, X. L. Chen, and G. Wang, "New experimental evidence for origin of ferromagnetism ordering in Fe-doped SiC," <i>Phys. B Condens. Matter</i> , vol. 403, no. 17, pp. 2897–2901, (2008).
[Son-10]	B. Song, X. Chen, J. Han, J. Jian, H. Li, H. Bao, K. Zhu, H. Zuo, X. Zhang, W. Wang, and S. Meng, "Structural and magnetic properties of," <i>Solid State Commun.</i> , vol. 150, no. 37–38, pp. 1840–1844, (2010).
[Seo-09]	H. Seong, T. Park, S. Lee, and K. Lee, "Magnetic Properties of Vanadium-Doped Silicon Carbide Nanowires," <i>Met. Mater. Int.</i> vol. 15, no. 1, pp. 107–111, (2009).
[Shi-63]	T. Shinjo and Y. Nakamura "Magnetic Study of Fe ₃ Si and Fe ₅ Si ₃ by Mossbauer Effect" <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> , vol. 18, no. 6 June, (1963).
[Saw-71]	E. Sawatzky, "Magnetic and Magneto-optical Properties of Sputtered Fe ₅ Si ₃ Films," <i>IEEE Transactions</i> no. September, pp. 3–5, (1971).

[Sha-04]	V. L. Shaposhnikov and N. A. Sobolev, "The electronic structure and magnetic properties of transition metal-doped silicon carbide," <i>J. Phys.:Condens. Matter</i> 16 (2004) 1761–1768 vol. 16, pp. 1761–1768, (2004).
[Sid-59]	F. A. Sidorenko, P. V. Gel'd and L. B. Dubrovskaya. <i>Metal. Metalloved.</i> 8 , 735 (1959)
[Str-06]	F. Stromberg, W. Keune, X. Chen, S. Bedanta, H. Reuther, and a Mücklich, "The origin of ferromagnetism in 57 Fe ion-implanted semiconducting 6H-polytype silicon carbide," <i>J. Phys. Condens. Matter</i> , vol. 18, no. 43, pp. 9881–9900, (2006).
[Tak-10]	F. Takano, H. Akinaga, H. Ofuchi, S. Kuroda, and K. Takita, "Characterization of room temperature ferromagnetic Mn – Si compound synthesized on SiC substrate Characterization of room temperature ferromagnetic Mn – Si compound synthesized on SiC substrate," <i>Journal of Applied Physics</i> vol. 506, no. 2006, pp. 97–100, (2010).
[Tha-02]	G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim, F. Ren, "Magnetic properties of n-GaMnN thin films" <i>Applied Physics Letters</i> 80, 3964 (2002).
[The-02b]	N. Theodoropoulou and A. F. Hebard, "Unconventional Carrier-Mediated Ferromagnetism above Room Temperature in Ion-Implanted (Ga,Mn)P :C," <i>Physical Review Letters</i> pp. 3–6, (2002).
[The-02]	T. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, "Magnetic and structural properties of Fe ,Ni, and Mn-implanted SiC," <i>Electrochemical and Solid-State Letters</i> , vol. 579, no. 2002, pp. 9–13, 2014
[The-01]	N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, and J. M. Zavada, "Magnetic Properties of Fe- and Mn-Implanted SiC," <i>Electrochem. Solid-State Lett.</i> , vol. 4, no. 12, p. G119, 2001
[Thu-98]	M. Thuvander, H. Andre, K. Stiller, and Q. Hu, "A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM," vol. 73, pp. 279–285, 1998.
[Tei-76]	J. Teillet and F. Varret. "Programme d'ajustement NFIT". Non publié (1976)
[Vur-00]	F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, "Trajectory overlaps and local magnification in three dimensional atom probe" <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 76, 3127, (2000).
[Vot-74]	K. Vojtechovsky, T. Zemeik "Mossbauer Study of the Fe-Si intermetallic compounds" <i>Institute of Physical Metallurgy, Czech. J. Phys. B</i> 24 (1974).
[Vin-94]	I. Vincze, D. Kaptas, T. Kemény, L. F. Kiss, and J. Balogh, "Field induced magnetic moments in amorphous Fe-Zr spin-glass-like alloys," <i>Phys. Rev. Lett.</i> , vol. 73, no. 3, pp. 496–499, (1994).
[Web-98]	W. J. Weber, L. M. Wang, N. Yu, and N. J. Hess, "Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide," <i>Materials Science and Engineering</i> vol. 253, pp. 62–70, (1998).
[Yan-02]	S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, "Room-temperature magnetism in Cr-doped AlN semiconductor films," <i>Applied Physics Letters</i> vol. 2418, no. May 2013, pp. 1–4, (2002).
[Yao-10]	P. Taylor, L. Yao, B. Gault, "On the multiplicity of field evaporation events in atom probe : A new dimension to the analysis of mass spectra," <i>Philosophical Magazine Letters</i> no. 2, pp.121-129.

[Yel-00]	E. P. Yelsukov, G. N. Konygin, E. V Voronina, A. V Korolyov, A. I. Ulyanov, S. K. Godovikov, and A. V Zagainov, "Magnetic behaviour of high Si (Sn) concentration nanocrystalline Fe } Si and Fe } Sn alloys obtained by mechanical grinding," Journal of Magnetism and Magnetic Material vol. 214, pp. 258–268, (2000).
[Zha-10]	F. Zhang and A. R. Oganov, "Iron silicides at pressures of the Earth ' s inner core," Geophysical Research Letters, vol. 37, pp. 0–3, (2010).
[Zhe-13]	Zhe. W. Zheng, Y. L. Yan, Z. C. Lv, S. W. Yang, X. G. Li, J. D. Liu, B. J. Ye, C. X. Peng, C. L. Diao, and W. F. Zhang, "Room-temperature ferromagnetism in Cu-implanted 6H-SiC single crystal," Appl. Phys. Lett., vol. 102, no. 14, pp. 3–7, (2013).
[Zys-01]	R. D. Zysler, D. Fiorani, and A. M. Testa, "Investigation of magnetic properties of interacting FeO nanoparticles," J. Mag. Mat vol. 224, pp. 5–11,(2001)

Résumé :

Dans la réalisation de nouveaux composants innovants de la spintronique, de grands espoirs sont placés sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). L'enjeu technologique est de développer des matériaux ayant à la fois des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques. Le but de ce travail est de réaliser une étude nanostructurale et magnétique détaillée du système Fe :SiC candidat prometteur pour devenir un semi-conducteur magnétique dilué à température ambiante. Cependant les propriétés magnétiques du matériau (6H-SiC) implanté avec des métaux de transitions (MT) dépendent fortement de sa microstructure (concentration et nature du dopant, précipitation du dopant...). Afin d'appréhender l'ensemble des propriétés nanostructurales et magnétiques, nous avons étudié le système Fe :SiC à l'échelle de l'atome en utilisant la sonde atomique tomographique (SAT) couplée à la spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe . Des monocristaux 6H-SiC (0001) de type p et n ($\sim 10^{+18}/\text{cm}^3$) ont été multi-implantés en ^{56}Fe et ^{57}Fe à différentes énergies et différentes fluences conduisant à une concentration atomique de (6% et 4%) de 20 à 120 nm de la surface. Dans le cadre de ce travail, nous avons pu suivre l'effet de la nanostructure du système Fe :SiC en fonction de la concentration de fer et des températures d'implantation et de recuit. Nous avons établi de nouveaux résultats : nature et dimension des nanoparticules, évaluation précise du nombre d'atomes de fer dilué dans la matrice SiC. Les différentes contributions ferromagnétiques et paramagnétiques sont identifiées et clairement expliquées grâce au couplage de techniques expérimentales comme la SAT, la spectrométrie Mössbauer, la magnétométrie SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Nous avons réussi à déterminer des conditions optimales pour l'obtention d'un DMS à température ambiante. En effet dans les échantillons implantés 4% Fe à 380°C, plus de 90% des atomes de Fe sont dilués. Ces atomes de Fe dilués contribuent majoritairement aux propriétés ferromagnétiques mesurées par SQUID et par spectrométrie Mössbauer à 300 K. Ces différents résultats expérimentaux mettent en lumière la possibilité de réalisation d'un nouveau (DMS) à température ambiante

Mots clés : carbure de silicium, semi-conducteur magnétique dilué (DMS), implantation ionique, sonde atomique tomographique (SAT), spectrométrie Mössbauer, propriétés magnétiques, spintronique.

Abstract:

Great hopes are placed on diluted magnetic semiconductors (DMS) for new components of spintronics. The challenge is to develop materials with both semiconducting and ferromagnetic properties. The aim of this work is to carry out a detailed nanostructural and magnetic study of the Fe: SiC candidate promising system to become a magnetic semiconductor diluted at room temperature. However, the magnetic properties observed in (6H-SiC) implanted with transition metals (TM) depend strongly on the material microstructure (content and nature of the dopant, precipitation of the dopant, etc.). In order to understand all the nanostructural and magnetic mechanisms, we studied the Fe: SiC system at the atomic scale using atom probe tomography (APT) and Mössbauer spectrometry. p and n single crystalline 6H-SiC near (0001)-oriented samples were submitted to multi-step implantations with ^{56}Fe and ^{57}Fe ions at different energies and fluences leading to an iron concentration ($C_{\text{at}} = 6$ and 4%) at a depth between 20 nm and 120 nm from the sample surface. In this work, we were able to follow the effect of the nanostructure of the Fe: SiC system as a function of the iron concentration and the temperatures of implantations and annealing. We have established new results: nature and size of the nanoparticles, precise evaluation of the number of iron atoms diluted in the SiC matrix. The ferromagnetic and paramagnetic contributions are identified and clearly explained by the coupling of experimental techniques such as APT, Mössbauer spectrometry, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) magnetometry. We were able to put the material in optimal conditions for obtaining a DMS at room temperature. Indeed, the implanted samples (4% Fe) at 380°C more than 90% Fe atoms were distributed homogeneously. These Fe atoms are the main source of the ferromagnetic properties measured by SQUID and Mössbauer spectrometry at 300 K. These experimental results highlight the possibility of obtaining a new (DMS) at room temperature.

Keywords: Silicon carbide, diluted magnetic semiconductor (DMS), ion implantation, atom probe tomography (APT), Mössbauer spectrometry, magnetic properties, spintronics