



HAL
open science

Etude à l'échelle atomique de l'implantation du fer dans le carbure de silicium (SiC) : Elaboration d'un semiconducteur magnétique dilué à température ambiante.

Lindor Diallo

► To cite this version:

Lindor Diallo. Etude à l'échelle atomique de l'implantation du fer dans le carbure de silicium (SiC) : Elaboration d'un semiconducteur magnétique dilué à température ambiante.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMR053 . tel-02950051

HAL Id: tel-02950051

<https://theses.hal.science/tel-02950051>

Submitted on 27 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Etude à l'échelle atomique de l'implantation du fer dans le carbure de silicium (SiC): Elaboration d'un semi-conducteur magnétique dilué à température ambiante

Présentée et soutenue par

Lindor Diallo

Thèse soutenue publiquement le (09/10/2019)

devant le jury composé de

M. David Babonneau	Directeur de Recherche, Institut PPRIME, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ENSMA	Rapporteur
M. Alain Marty	Chercheur, CEA SPINTEC, Université de Grenoble Alpes/CNRS/CEA	Rapporteur
Mme Hélène Bea	Maître de Conférences, CEA SPINTEC, Université de Grenoble Alpes/CNRS/CEA	Examinatrice
M. Denis Ledue	Professeur, Groupe de Physique des Matériaux, Université de Rouen	Examineur
M. Nirina Randrianantoandro	Professeur, Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Mans	Examineur
M. Alain Declémy	Chargé de Recherche, Institut PPRIME, UPR 3346 CNRS, Université de Poitiers, ENSMA	Codirecteur de thèse
M. Luc Lechevallier	Maître de Conférences, Groupe de Physique des Matériaux, Université de Rouen	Codirecteur de thèse
M. Abdeslem Fnidiki	Professeur, Groupe de Physique des Matériaux, Université de Rouen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par M. Abdeslem FNIDIKI (Luc Lechevallier et Alain Declémy co-directeurs), **laboratoire Groupe de Physique des Matériaux.**

Ce travail de thèse porte sur l'étude du carbure de silicium, dopé avec du fer dans le but de réaliser un semi-conducteur magnétique dilué à température ambiante pour des applications à la spintronique. Le dopage en fer a été réalisé par implantation ionique de type multi-énergie (30 - 160 keV) à différentes fluences, conduisant à une concentration atomique constante de 2 % de 20 à 100 nm. Il a été suivi d'un recuit à haute température dans le but d'homogénéiser la concentration en dopants. Les implantations se sont déroulées à une température de 550 °C. L'optimisation des propriétés magnétiques et électroniques du SiC-Fe, de même que la compréhension des mécanismes physiques à l'origine du magnétisme induit, ont nécessité une caractérisation poussée de la microstructure des matériaux implantés. Les objectifs de ce travail ont été d'une part, de réaliser une étude à l'échelle atomique de la nanostructure en fonction des conditions d'implantations (température, fluence) et des traitements thermiques post-implantation, et d'autre part, de déterminer les propriétés magnétiques des matériaux implantés. Dans ce travail, nous avons montré par Sonde Atomique Tomographique, la présence de nanoparticules dont la taille moyenne augmente avec la température de recuit. La cartographie chimique des nanoparticules a permis de révéler l'existence de phases riches en Fe pour les échantillons recuits. L'étude magnétique (spectrométrie Mössbauer et Squid) a montré que la contribution ferromagnétique est due principalement aux nanoparticules magnétiques et/ ou aux atomes de fer magnétiques dilués dans la matrice. La corrélation entre les propriétés structurale et magnétique a permis de montrer que les atomes de fer dilués dans la matrice et substitués sur sites de silicium contribuent au signal ferromagnétique en dessous de 300 K. Nous avons donc montré dans ce travail, que la taille et la nature des phases présentes dans les nanoparticules dépendent des conditions d'implantation et des températures de recuit et qu'il est nécessaire de recuire les échantillons à haute température pour faire apparaître un ordre ferromagnétique.

Mot clés : Carbure de silicium, implantation ionique, semi-conducteur magnétique dilué, spectrométrie Mössbauer, sonde atomique tomographique, magnétométrie squid.

Fe-implanted 6H-SiC Study at fine scale : Elaboration of diluted magnetic semiconductors at room temperature

This PhD thesis focuses on the study of SiC, doped with Fe in order to elaborate a diluted magnetic semiconductor at room temperature for spintronic applications. The iron doping was carried out by ion implantation of multi-energy type (30-160 keV) at different fluences, leading to a 2% constant atomic concentration between 20 to 100 nm, followed by a high temperature annealing in the goal of homogenizing the dopant concentration. The implantation temperature during this process is 550 °C, in order to avoid amorphization. The optimization of the magnetic and electronic properties of SiC-Fe, as well as the understanding of the physical mechanisms at the origin of induced magnetism, require a thorough characterization of the microstructure of the implanted materials. The objectives of this work are, on the one hand, to carry out an atomic scale study of the nanostructure according to the implantation conditions (temperature, fluence) and the post-implantation annealing and the other hand, to characterize the magnetic properties of implanted materials. In this work, we have shown by atom probe tomographic, the existence of nanoparticles whose the average size increases with the annealing temperature. The chemical mapping of the nanoparticles shows the presence of the Fe-rich phases for the annealed samples. Magnetic study (Mössbauer spectrometry and Squid) shows the ferromagnetic contribution is due to the magnetic nanoparticles and/or the diluted Fe atoms in the matrix. The correlation between structural and magnetic properties allowed showing that diluted Fe atoms and substitute to Si sites contribute to the ferromagnetic contribution below 300 K. In coupling many characterization techniques in order to give a detailed description of the different studied samples, we have shown that the size and nature of the phase present in the nanoparticles depend on the implantation conditions and the annealing temperatures and consequently it is necessary to anneal our samples at high temperature to reveal ferromagnetic order.

Keywords: silicon carbide, ion implantation, diluted magnetic semiconductor, Mössbauer spectrometry, Atom probe tomography, Squid magnetometry.

Remerciement

Ce manuscrit est le fruit de trois années de recherche au sein du laboratoire de groupe de physique des matériaux (GPM). J'ai beaucoup de monde à remercier alors j'en oublierai sans doute quelques-uns, qu'ils m'en excusent donc à l'avance.

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

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Abdeslem Fnidiki, mon directeur de thèse, mon mentor, Professeur à l'Université de Rouen Normandie, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses nombreuses connaissances. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon Co-directeur de thèse, Monsieur Luc Lechevallier, mon ami, Maître de conférences au GPM, pour son attention de tous les instants sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants dans la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Un grand merci à Monsieur Alain Declémy, Co-directeur de thèse, membre du laboratoire de Physique des Matériaux PPrime de l'Université de Poitiers, pour son implication totale dans le projet, notamment sur la problématique d'optimisation des échantillons et l'interprétation des résultats. Il m'a beaucoup appris, j'ai apprécié son enthousiasme, sa sympathie et son foisonnement d'idées. On ne voit pas vraiment le temps passer avec lui.

Je tiens à remercier les membres du jury de thèse:

Monsieur David Babonneau, Directeur de Recherche à l'Institut PPRIME de l'Université de Poitiers, pour l'honneur qu'il me fait de participer à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail. Je le remercie pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'il m'a indiquées.

Monsieur Alain Marty, Chercheur au laboratoire SPINTEC du CEA de Grenoble, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant également d'être rapporteur de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'associe à ces remerciements Mme Hélène Bea, Maître de Conférences, au laboratoire SPINTEC du CEA de Grenoble d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Monsieur Denis Ledue, Professeur à la Faculté des sciences et techniques de l'Université de Rouen Normandie, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité d'examineur de mon travail de thèse. Je n'oublie pas non plus ses passionnants de mathématiques pour la physique et en particuliers les chapitres concernant les espaces Hilbertiens.

Monsieur Nirina Randrianantoandro, Professeur au laboratoire de IMMM de l'Université du Mans, qui a bien voulu juger une grande partie de ce travail en tant qu'examineur. Je le remercie pour le temps consacré à la lecture de ma thèse.

Je désire grandement remercier Monsieur Jean Juraszek, Responsable de l'équipe ERMMA, pour son implication dans le projet MAGMA. Je lui suis très reconnaissant pour ses remarques, son ouverture d'esprit, sa franchise, sa gentillesse, ses encouragements, autant d'éléments qui m'ont permis d'atteindre mes objectifs dans ce travail de thèse.

Je tiens à remercier tous mes collaborateurs, en particuliers Dominique Eyidi pour ses analyses de microscopie électronique, Fabien Paume pour son soutien sur les mesures de transport. Je remercie aussi Michel Viret pour les premières mesures magnétiques, Vincent Baltz ainsi que son doctorant Rafel Lopez pour leur aide précieuse sur les mesures d'effet Hall et l'interprétation physique des données.

Je tiens à remercier Fabien Cuvilly pour sa formation en microscopie électronique à balayage notamment le lift-out et pour ses disponibilités.

Je désire remercier Madame Pareige et Monsieur Constantin Hatzoglou pour leur aide et leurs précieux conseils concernant les traitements des données de sonde atomique. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux.

Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du GPM et en particulier à mes collègues doctorants. Je pense notamment à Aurélie Bourdet et Papa Modou Gueye avec lesquels j'ai passé d'agréables moments.

Je ne saurais finir mes remerciements sans avoir une pensée spéciale pour mes parents pour leur soutien tout au long de mes études.



Normandie Université



Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques dilués cas du SiC	7
1. Electronique de spin	7
1.1.Les Semi-conducteurs magnétiques dilués	10
1.2.Etat de l'art du carbure de silicium (SiC)	16
1.3.Cristallographie du SiC.....	17
1.4.Propriétés physique du SiC.....	20
1.5.Implantation ionique	21
1.6.Caractérisation des défauts d'implantation	22
1.7.Evolution de la microstructure avec la température de recuit.....	23
1.8.Corrélation entre structures et propriétés magnétiques.....	25
1.9.Détermination de la structure des phases par spectrométries Mössbauer.....	28
1.10. Théorie sur le magnétisme des nanoparticules	30
Chapitre 2 : Techniques de caractérisation des échantillons	36
2.1.La sonde atomique tomographique (SAT).....	39
2.1.1. Principe de base	39
2.1.2. Spectre de masse à temps de vol.....	40
2.1.3. Reconstruction en 3 dimensions (3D).....	41
2.1.4. Détermination du seuil de concentration	44
2.1.5. Préparation des échantillons	45
2.2.Spectrométrie Mössbauer.....	47
2.2.1. Principe de la technique	47
2.2.2. Interaction hyperfine	49
2.2.3. Interaction mono-polaire électrique.....	50
2.2.4. Interaction quadrupolaire électrique	50
2.2.5. Interaction dipolaire magnétique	51
2.2.6. Dispositif expérimental.....	52



Chapitre 3 : Etude structurale des échantillons implantés à 550 °C	57
3. Mesure par sonde atomique tomographique (SAT)	57
3.1. Spectre de masse de l'échantillon recuit à 1300 °C	58
3.1.1. Détermination des paramètres de reconstruction	58
3.1.2. Morphologie des nanoparticules	59
3.1.3. Identification des nanoparticules	60
3.1.4. Composition chimique des nanoparticules de l'échantillon de référence.....	61
3.1.4.1. Dimensions des nanoparticules	61
3.1.4.2. Mesures de la composition de la matrice	63
3.1.4.3. Mesure de la composition des nanoparticules.....	64
3.2. Etude de l'échantillon recuit à 900 °C	71
3.2.1. Composition des nanoparticules	72
3.3. Etude de l'échantillon non recuit	73
3.4. Comparaison entre l'échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe non recuit et l'échantillon implanté avec 6 at.% de Fe non recuit : Effet de la diminution de la concentration atomique de Fe	74
Chapitre 4 : Propriétés magnétiques des échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe	79
4.1. Spectrométrie Mössbauer	79
4.1.1. Ajustement des spectres avec une distribution : Etat d'oxydation du Fe dans les échantillons implantés	79
4.1.2. Echantillons non recuit, recuits à 900 et 1100 °C	80
4.1.3. Echantillon recuit à 1300 °C	83
4.1.4. Ajustement des spectres Mössbauer par la méthode de Gunnlaugsson des échantillons implantés sous différentes températures de recuit.....	84
4.2. Mesures par magnéto-métrie SQUID des échantillons implantés à 550 °C	88
4.3. Vers un modèle magnétique pour la détermination de la température de Curie des atomes de Fe dilués et des nanoparticules	91



4.4.Effet du traitement thermique sur les échantillons implantés à 380 °C et à 550 °C	93
4.5.Evolution des fractions F_d , F_s et F_{FeC} en fonction de la température de recuit et d'implantation des échantillons implantés à 550 °C	94
4.6.Fe dans SiC.....	95
Conclusion.....	99
Annexe A : Etude structurale de l'échantillon implanté à 380 °C	102
Annexe B : Etude par spectrométrie Mössbauer des échantillons implantés à 380 °C avec 2 at.% de Fe	103
Annexe C : Propriétés de transport (résultats préliminaires)	106
Références bibliographiques	115

Listes des Figures :

Figure 1-1 : Densité d'états en fonction de l'énergie pour les bandes de conduction de spin \uparrow (spins majoritaires) et spin \downarrow (spins minoritaires) dans un métal de transition ferromagnétique comme le fer. On distingue les bandes $s \uparrow$ et $s \downarrow$ (issues des niveaux 3d) décalées en énergie par les interactions dites d'échange (l'aimantation spontanée d'un métal ferromagnétique est associée à ce décalage). Il en résulte que les fonctions d'onde des électrons au niveau de Fermi EF qui déterminent les propriétés de transport sont différentes pour les deux directions de spin, ce qui est à l'origine de la dépendance en spin de la conduction et génère la magnétorésistance géante.....	8
Figure 1-2 : Schéma du transistor à spin Spin-FET de Datta et Das.....	9
Figure 1-3 : Les deux familles de semi-conducteurs : (a) Semi-conducteur ne contenant pas d'ions magnétiques, (b) Semi-conducteur magnétique dilué.....	10
Figure 1-4 : a) Image TEM en coupe transverse de substrats 6H-SiC de type p implantés avec une dose de 5 % de Fe+. b) Courbe M(H) à 10 K. c) Courbes ZFC-FC pour ces mêmes échantillons	12
Figure 1-5 : Observation au MET d'un échantillon implanté au Mn avec une dose de $3,8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ mettant en évidence la formation de nanoparticules de diamètre 40 nm	13
Figure 1-6 : a) Image TEM en coupe transverse des substrats SiC de type p implantés avec une dose de 3 % de Ni+. b) Courbe M(T) pour 5% c) Courbe M(T) pour 3%	14
Figure 1-7 : (a) Aimantation mesuré à 5 K en fonction du champ magnétique sur 6H-SiC irradié aux neutrons à différentes doses, (b) Cycle d'hystérésis à 5 K de l'échantillon irradié avec $2,29 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ ions, (c) Cycle d'hystérésis à 300 K de l'échantillon irradié.....	15
Figure 1-8 : Densité d'états du système SiC:Fe, décomposée selon les deux états de polarisation, calculée avec l'approximation de la densité locale de spin ou LSDA. Le dopant Fe est sur le site silicium. Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi.....	16
Figure 1-9 : Tétraèdres réguliers dans lesquels chaque atome de Si (C) est lié à 4 atomes de C (Si).	17
Figure 1-10 : Séquences d'empilements des principaux poly-types de SiC.....	18
Figure 1-11 : Différents poly-types du SiC (en rouge représentant les atomes de Si et en bleu les atomes de C).....	18
Figure 1-12 – Empilements des bicouches SiC dans le plan (1120) selon l'axe vertical (0001) pour les poly-types 3C, 6H et 4H.....	19
Figure 1-13 : Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et la matière lors de l'implantation ; profil de concentration associé.....	22
Figure 1-14 : Imageries MEB avec contraste en Z des échantillons : (a) état non recuit (b) recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}/85 \text{ min}$ et (c) recuit à $1300 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ min}$	24
Figure 1-15 : Image TEM enregistrée en coupe transverse sur l'échantillon implanté avec 6 at.% de Fe à $380 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) dans l'état non recuit et (b) recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}/85 \text{ min}$	24
Figure 1-16 . Diagramme de phase binaire partiel Fe-Si.....	26
Figure 1-18 . Cycle d'hystérésis de la phase Fe ₃ Si épitaxiée sur GaAs.....	28



Figure 1-19. Variation de l'énergie d'anisotropie en fonction de l'angle θ	31
Figure 1-20. Courbes FC/ZFC d'un échantillon implanté avec 6 at.% de Fe à 550 °C recuit à 900 °C/4min. En rouge la matrice SiC et en bleu les nanoparticules Fe-Si magnétiques.....	33
Figure 1-21. Courbes FC/ZFC d'un échantillon implanté à 550 °C avec 6 at.% de Fe recuit à 1300 °C/4min.....	34
Figure 2-1 : Profil d'implantation de Fe dans SiC calculé par SRIM.....	37
Figure 2-2: Courbe de montée en température du four RTA pour un recuit à 1300°C/4min...	38
Figure 2- 3 : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique laser.....	40
Figure 2-4 : Géométrie pointe détecteur déterminant les paramètres de projection nécessaires pour la reconstruction en 3D.....	42
Figure 2-5 : Reconstruction 3D des échantillons 6H-SiC implantés avec 6 at.% de Fe a) non recuit, b) recuit à 900°C et c) recuit à 1300°C de volumes (35 x 35x 69 nm ³).....	43
Figure 2-6: (a) Détermination du seuil de concentration par la méthode d'Iso-position : Distributions expérimentale et aléatoire en fonction de la concentration de Fe (b) Reconstruction en 3D obtenue après application du seuil déterminé.....	45
Figure 2-7: Préparation des échantillons au MEB pour la sonde : méthode lif-out.....	46
Figure 2-8 : Images en microscopie électronique à balayage (a, b, c, d) des différentes étapes de l'usinage annulaire de l'échantillon par bombardement ionique, de la pointe (e,f) pendant et après le "cleaning".....	47
Figure 2-9: Absorption résonnante.....	48
Figure 2-10 : Position en énergie des raies d'émission et d'absorption de photons γ correspondant à des atomes libres. Sans effet de recul celles-ci seraient superposées mais l'existence d'énergie de recul provoque la séparation des deux raies dont le recouvrement est limité, même par élargissement thermique.....	48
Figure 2-11: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas de la transition entre états des spins 3/2 et 1/2 du noyau de Fer (⁵⁷ Fe).....	51
Figure 2-12 : Production de rayonnement secondaire en géométrie de réflexion.....	53
Figure 2-13 : Probabilité d'émergence TK (x) à la surface pour un électron de conversion K du fer en fonction de la profondeur x de son origine.....	54
Figure 2-14 : Dispositif de spectrométrie Mössbauer utilisé au laboratoire et aspect pratique de la technique Mössbauer.....	55
Figure 3-1 : Spectre de masse obtenu lors de l'analyse du SiC implanté avec 2 at.% Fe recuit à 1300°C.....	58
Figure 3-2 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300 °C de volume (70x70x72 nm ³). Les précipités de Fe apparaissent de couleurs différentes dans la matrice SiC en rouge. a) Vue plane et b) Vue en 3 dimensions.....	59
Figure 3-3 (a) Image de microscopie électronique en transmission en vue transverse d'un échantillon implanté avec 2 at.% de Fe 16. Reconstructions 3D obtenues (b) en vue transverse et (c) en vue plane sur SiC-Fe.....	60



Figure 3-4. : Représentation en vue plane d'un substrat SiC-Fe, (a) les atomes de Fe sont représentés en bleu et ceux de la matrice en rouge, (b) Identification des nanoparticules en présence, les différentes couleurs représentent les différentes nanoparticules identifiées, les cercles en pointillés représentent les nanoparticules qui doivent être séparées manuellement 61

Figure 3-5 : (a) reconstruction 3D d'une nanoparticule : Profils de concentration à travers une particule suivant ses trois dimensions caractéristiques permettant d'obtenir les dimensions : (b) z, (c) y et (d) x. Ces figures montrent la procédure de mesure des dimensions à partir des profils associés au volume.....62

Figure 3-6 : Représentations en vue plane d'un échantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe recuit à 1300 °C comportant, (a) tous les atomes de l'échantillon (b) les atomes appartenant aux particules, (c) les atomes de la matrice. (d) représentation en 3 dimensions.....63

Figure 3-7: Concentrations atomiques en Fe, Si et C des particules exprimées en pourcents, en fonction de leurs tailles (nm).....65

Figure 3-8 : Représentation schématique de l'effet de grandissement local sur une nanoparticule à bas champ d'évaporation, (a) avant analyse en sonde atomique (b) en prenant en compte l'effet de recouvrement de trajectoire ionique.....68

Figure 3-9 : Distribution de la concentration moyenne en Fe des nanoparticules avant et après correction.....69

Figure 3-10 : (a) Reconstruction 3D d'une nanoparticule riche en Fe suivant l'axe Z localisée dans une boîte de volume (9 x 7 x12 nm³) et (b) Profil de concentrations des atomes de Si, C et Fe.....71

Figure 3-11 : Reconstruction 3D de l'échantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe recuit à 900°C. Représentation des atomes de Fe contenus : a) Dans la matrice et les nanoparticules b) Dans les nanoparticules et c) dans la matrice.....72

Figure 3-12 : Reconstruction 3D d'un échantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe recuit à 900°C, (a) vue de profil des nanoparticules présentes dans la matrice SiC, et (b) vue plane du même échantillon.....72

Figure 3-13 : Représentations 3D des atomes de Si (a), C (b) et Fe (c) d'un échantillon implanté à 550°C avec 2 at.% de Fe (non recuit).....73

Figure 3-14 : Enthalpies de formation des phases Fe-Si 82 ; (FM : ferromagnétique).....74

Figure 3-15 : Reconstructions 3D des échantillons 6H-SiC non recuits implantés à 550 °C avec a) une concentration de 6 at.% de Fe⁸⁴ et b) une concentration de 2 at.% de Fe.....75

Figure 3-16 : Reconstructions 3D des échantillons 6H-SiC implantés à 550 °C recuits à 1300 °C avec a) une concentration de 2 at.% de Fe et b) une concentration de 6 at.% de Fe.....76

Figure 4-1. Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante sur des échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe: (a) à l'état non recuit, (b) après recuit à 900 °C et (c) après recuit à 1100 °C : Distributions de séparations quadrupolaires obtenues à partir des ajustements des spectres expérimentaux pour les échantillons (d) non recuit, (e) recuit à 900 °C et (f) recuit à 1100 °C.....80

Figure. 4-2 : (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1100 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.....82



Figure. 4-3. (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.....	83
Figure 4-4: Spectres Mössbauer ajustés des échantillons implantés avec 2 at.% de Fe a) Non recuit b) Recuit à 900 °C, c) Recuit à 1100 °C d) Recuit à 1300 °C.....	86
Figure 4-5 : Cycles d'aimantation enregistrés à (a) 10 K et (b) à 300 K sur des échantillons implantés à 550 °C recuits à 900, 1100 et 1300 °C.....	89
Figure 4-6 : Aimantation en fonction de la température obtenue par magnétométrie SQUID en mode RSO avec un champ appliqué de 0,5 T sur un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C. Courbe rouge (données expérimentales) et courbe noire en pointillés (données obtenues en simulation).....	91
Figure 4-7: Evolution des fractions d'atomes de Fe substitués (Fs), d'atomes de Fe en interstitiel Fei (C) et des atomes de Fe dans des zones amorphes (Fd) d'échantillons implantés avec 2 at.% de Fe.....	94
Figure 4-8. (a) Structure Hexagonale 6H-SiC où les atomes de C et de Si sont respectivement représentés en bleu et rouge, (b) tétraèdre de base du SiC avec un atome de Fe se substituant à l'atome de Si d'après Los et al.....	96
Figure 4-9 : Dépendances de l'énergie totale du cristal en fonction de la distance entre l'atome de Fe et l'atome de C situé au-dessus dans le tétraèdre élémentaire d'après Los et al.....	97
Figure A-1 : Reconstruction 3D de l'échantillon non recuit et implanté à 380 °C avec 2 at.% de Fe.....	102
Figure A-2 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300 °C et implanté à 380 °C avec 2 at.% de Fe.....	102
Figure B-1. Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante sur des échantillons implantés à 2% de Fe à 380 °C : (a) à l'état non recuit, (b) après recuit à 900 °C et (c) après recuit à 1100 °C : Distributions de séparations quadrupolaires obtenues à partir des ajustements des spectres expérimentaux pour les échantillons (d) non recuit, (e) recuit à 900 °C et (f) recuit à 1100°C.....	103
Figure. B-2. (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon de 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe à 380°C et recuit à 1300 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.....	105
Figure C-1 : (Photo) Appareil de Mesure électrique du laboratoire PhyMat de Poitiers.....	106
Figure C-2 : Exemple de contacts ohmiques.....	107
Figure C-3 : Exemple de mesure de la tension en fonction du courant sur du 6H-SiC avec contact Ti/Al sur le substrat.....	107
Figure C-4 : (a) dispositif expérimental, (b) Mesures de la tension transverse (UT) en fonction du champ magnétique pour l'échantillon comportant 4 at.% de Fe et recuit à 1000 °C/85 min. Le courant appliqué ici est 10 µA.....	109
Figure C-5 : Mesures de la tension transverse UT en fonction du champ magnétique pour l'échantillon comportant 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C/4 min. Le courant appliqué est 10 µA.....	111



Figure C-6 : Mesures de la tension transverse (UT) en fonction du champ magnétique et de la température pour l'échantillon comportant 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C/4 min (a) à 75 K, (b) à 76 K et (c) à 78 K.....112

Figure C-7 : Mesures de la tension de Hall (UH) en fonction du champ magnétique B (Oe) à 75 K (après descente sous champ appliqué) en fonction de l'angle d'orientation de l'échantillon par rapport au champ.....113

Liste des Tableaux :

Tableau 1-1: Moments magnétiques (en μB) calculés pour différents métaux de transition en fonction du site substitutionnel et de leur concentration. MMT est le moment magnétique par super-cellule (96 atomes) et MMI est le moment magnétique par métaux de transition.....16

Tableau 1-2. Propriétés physiques à température ambiante des principaux poly-types du SiC comparées à celles de Si, GaAs, GaN, ZnO et du diamant.....20

Tableau 1-3 : Paramètres hyperfins des phases ϵ -FeSi, β -FeSi₂ et α -FeSi₂ tirés de la littérature.....29

Tableau 1-4 : Enthalpies de formation (kJ/mol) des siliciures de Fe (par atomes de Si).....30

Tableau 3-1: Pour l'échantillon recuit à 1300 °C sont indiqués pour chaque coeur de nanoparticule : le rapport X_{Fe}/X_{Si} du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage d'atomes de C dans la particule, le rapport X_C/X_{Si} du nombre d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si, le diamètre moyen de la particule et la phase présente à coeur.64

Tableau 3-2 : Pourcentages de Fe dans la matrice et dans les nanoparticules pour les 3 échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe, non recuit, recuits à 900 et 1300 °C.....77

Tableau 4-1 : Valeurs moyennes du déplacement isomérique δ et de la séparation quadrupolaire SQ après ajustement des différents spectres obtenus sur des échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe ayant subi les traitements thermiques indiqués.....82

Tableau 4-2 : Paramètres hyperfins des sites de Fe (substitutionnel ou interstitiel) d'échantillons implantés d'après la méthode de Gunnlaugsson et al.....85

Tableau 4-3 : Déplacements isomériques (δ) (mm/s) et pourcentages d'aires relatives déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer d'échantillons implantés avec 2 at.% de Fe, non recuit et recuits à 900, 1100 et 1300 °C.....88

Tableau 4-4 : Valeurs des aimantations à saturation, mesurées par magnétométrie SQUID à 10, et 300 K sur des échantillons implantés à 550°C, recuits à 900, 1100 et 1300 °C.....90

Tableau B : Résumé des valeurs moyennes du déplacement isomérique δ et de la séparation quadrupolaire SQ après ajustement des différents spectres obtenus sur des échantillons 6H-SiC implantés avec 2 at.% de Fe à 380°C ayant subi les traitements thermiques indiqués.....104



Normandie Université

Introduction générale

Depuis les débuts de la microélectronique avec la découverte du transistor en 1948, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont dissociées. Cette séparation s'est imposée naturellement pour des raisons technologiques. Les composants qui assurent la fonction de calcul et de traitement de l'information dans lesquels l'information est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction utilisent des transistors à base de matériaux semi-conducteurs. Par contre, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ce cas, l'information est contenue dans l'aimantation de matériaux magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information. L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle du courant de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Or, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up \uparrow) et $-1/2$ (down \downarrow). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques.

L'électronique standard qui anime les dispositifs, civils, industriels ou militaires que nous utilisons depuis les années soixante-dix, se heurte aujourd'hui à des limitations sévères. Une conjecture célèbre, dite loi de Moore, prévoyait un doublement du nombre de transistors sur une puce de silicium tous les deux ans. A ce rythme, l'année 2017 aurait dû voir la fin de cette conjecture en raison des limitations quantiques (effet tunnel, interférences...) imposées



par la finesse de gravure. L'électronique basée sur le seul transport de charge des porteurs (électrons ou trous) dans des semi-conducteurs, tels que le silicium, a vu se développer progressivement une nouvelle technologie capable d'utiliser le degré de liberté de spin responsable du magnétisme, la spintronique. La spintronique, est déjà très répandue dans nos ordinateurs. En effet le phénomène de magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance Effect (GMR)) utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels a permis de multiplier par 1000 les capacités de stockage. La découverte de ce phénomène a valu à A. Fert et P. Grünberg le prix Nobel de physique 2007. Un autre champ d'application concerne l'élaboration de nouvelles mémoires vives (MRAM Magnetic Random Access Memory) alliant rapidité d'accès, non volatilité de l'information, faible consommation électrique et grande stabilité dans le temps. Cependant, les têtes de lecture des disques durs et les mémoires MRAM utilisent des alliages de métaux ferromagnétiques dont les applications sont orientées vers le seul stockage de données. L'un des grands défis consisterait à substituer en partie ces métaux par des semi-conducteurs, l'objectif étant de conduire à l'élaboration de composants électroniques versatiles combinant fonctions de stockage, de logique et de communication fonctionnant au-delà de la température ambiante. Dans cette course internationale, de nouveaux matériaux combinant à la fois propriétés semi-conductrices et ferromagnétisme, ont fait leur apparition dans les années 80 : les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

La découverte de DMS présentant des températures de Curie relativement élevées, comme $(\text{In,Mn})\text{As}^1$ et surtout $(\text{Ga,Mn})\text{As}$, a initié un grand élan international de recherche durant les deux dernières décennies afin de mieux comprendre l'origine et le mécanisme des propriétés de ce type de matériaux. De nombreux progrès ont été réalisés dans la croissance et le recuit des échantillons afin de minimiser la présence de phases secondaires ou de défauts. De par la quantité de programmes de recherche entrepris $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ est considéré comme un prototype pour les DMS. Il présente en effet, parmi tous les systèmes III-V abondamment étudiés, la température de Curie la plus élevée^{2,3}. Il s'agit là d'une grande avancée mais l'émergence d'un candidat présentant un ordre ferromagnétique à température ambiante, voire au-delà, est toujours attendue.

Les caractéristiques uniques des DMS les rendent très attractifs pour des utilisations requérant à haute température de fortes puissances ou des fréquences élevées pour lesquelles le silicium (Si) est inopérant. Parmi ceux-ci, le carbure de silicium (SiC) constitue un matériau de choix car ses propriétés remarquables, mettant en exergue une mobilité électronique et un champ de claquage considérables, associés à une vitesse de dérive électronique conséquente⁴ le

destinent tout naturellement au domaine de la microélectronique. Si l'on considère, par ailleurs, sa faible section efficace d'interaction avec les neutrons et sa conductivité thermique élevée, SiC devrait également convenir pour des usages dans l'industrie électronucléaire. Il pourrait ainsi servir comme composant de structure des futurs réacteurs à fusion⁵ et comme enrobant du combustible dans les réacteurs à fission de quatrième génération⁶. Le développement de la filière SiC est actuellement limité par un certain nombre de contraintes technologiques particulièrement complexes à surmonter. Les difficultés rencontrées pour la synthèse d'un cristal de grande pureté électronique d'une part et l'incorporation de dopants⁷ d'autre part, freinent actuellement l'engouement pour ce matériau. Le SiC existant par ailleurs dans différents poly-types, l'inclusion de structures cristallographiques inopportunes fut longtemps un obstacle majeur à l'obtention de couches monocristallines de qualité satisfaisante pour une exploitation dans l'industrie et la recherche fondamentale. Si des progrès substantiels ont été récemment accomplis dans le processus d'élaboration des structures hexagonales 4H et 6H, la production de la phase cubique 3C est encore difficilement maîtrisée.

Rendre ferromagnétiques certains semi-conducteurs permettrait de construire une électronique de spin « tout semi-conducteur », en intégrant dans un même composant les fonctions de stockage de l'information, de traitement de celle-ci, voire différents capteurs et émetteurs de lumière. En pratique, les contraintes industrielles requièrent que ce semi-conducteur soit compatible avec les procédés technologiques et les matériaux actuellement utilisés en microélectronique ou en optoélectronique : le silicium et le germanium, l'arséniure de gallium GaAs, le nitrure de gallium GaN. Le semi-conducteur magnétique "idéal" aurait une température de Curie (T_C) élevée, une polarisation du courant de 100 % (demi-métal), et serait directement épitaxiable sur le silicium. C'est vers cela que l'on souhaite tendre, mais cela s'avère expérimentalement difficile. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui, dans les métaux magnétiques, assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés, mais les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à présent sont bien inférieures à la température ambiante. Les recherches actuelles portent sur deux axes : d'une part, augmenter la température de Curie ; d'autre part, apprendre à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

L'une des barrières technologiques actuelles concerne l'injection de spin dans les semi-conducteurs et notamment dans les semi-conducteurs tels que le carbure de silicium. Il s'avère

ainsi difficile de créer de tels matériaux présentant de bonnes propriétés magnétiques. Trouver un semi-conducteur dilué ferromagnétique à température ambiante et comprendre les mécanismes fondamentaux responsables de l'apparition de ce type de magnétisme est un défi majeur à relever. A la différence des matériaux précités plus haut et actuellement tous non ferromagnétiques à température ambiante, le SiC dopé au Fe semble être un candidat prometteur en dépit de la solubilité faible du fer dans le substrat de SiC. Le ferromagnétisme, lorsqu'il est observé dans ce matériau, pourrait être lié soit aux interactions intrinsèques entre les ions magnétiques soit à la formation de précipités ou du Fe dilué dans la matrice SiC et substitué au Si. 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 semi-conducteurs magnétiques rend nécessaire des études structurales et magnétiques à l'échelle la plus fine possible comme en sonde atomique tomographique (SAT).

Les travaux de Stromberg⁸, Dupeyrat⁹ et Diallo¹⁰ ont clairement montré la présence de nanoparticules de phases Fe-Si riches en Fe (dont certaines sont magnétiques) dans les échantillons 6H-SiC implantés Fe. On est alors amené à s'interroger sur la valeur du moment magnétique porté par les atomes de Fe dilués (hors nanoparticules). Certains travaux théoriques ont montré l'existence d'un moment magnétique dilué porté par un métal de transition (fer, nickel, ...) au sein d'une matrice semi-conductrice et même calculé sa valeur¹¹⁻¹³. **Comment ces atomes magnétiques dilués contribuent-ils au signal ferromagnétique observé en SQUID ?** Dans des articles théoriques, A. Los¹⁴ a montré que Fe implanté dans SiC pouvait être ferromagnétique ou non magnétique à la température 0 K, la différence d'énergie entre ces 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 procédés d'élaboration et de traitements ultérieurs des échantillons (traitements thermiques notamment) et donner lieu à du magnétisme^{14,15}. La réponse à ce type de question nécessite la quantification précise des atomes de Fe dilués dans la matrice et contenus dans les nanoparticules et l'évaluation de ces 2 contributions à l'aimantation mesurée en SQUID. **L'objectif de ce travail est donc d'utiliser la SAT dans l'étude nano-structurale des échantillons semi-conducteurs 6H-SiC implantés Fe afin de corrélérer ces résultats avec ceux des propriétés magnétiques dans le but de se rapprocher des propriétés d'un DMS et ceci, dans le prolongement des travaux des thèses de C. Dupeyrat^{9,16} et de M. L. Diallo¹⁰.** Ce document s'organise de la manière suivante :

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur le SiC et plus particulièrement sur le SiC implanté avec des métaux de transition (MT). Une brève description des propriétés cristallographiques et physiques du semi-conducteur 6H-SiC est présentée. Les ions magnétiques étant incorporés par implantation ionique, nous détaillons les différents phénomènes qui interviennent lors de cette procédure ainsi que les conditions (fluence, température) dans lesquelles nous nous sommes placés pour implanter les échantillons. Cette méthode d'incorporation de métaux de transition produisant de nombreux défauts, différents traitements post-implantation ont été réalisés sur les échantillons implantés.

Différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre afin de réaliser une analyse microstructurale détaillée des échantillons implantés. Parmi celles-ci la sonde atomique tomographique (SAT), seule technique d'imagerie analytique capable de cartographier en 3D la distribution des atomes de Fe implantés, a été largement utilisée et son fonctionnement est détaillé dans le deuxième chapitre. Les propriétés magnétiques des échantillons implantés ont été caractérisées par spectrométrie Mössbauer qui est une méthode d'analyse extrêmement sensible à l'environnement immédiat des atomes de Fe. Plusieurs techniques complémentaires, comme la magnétométrie SQUID et les mesures électriques (Effet Hall Annexe C) ont été utilisées.

Dans le troisième chapitre nous exposons l'étude nano-structurale sur une série d'échantillons implantés à 550°C avec une concentration d'atomes de Fe de 2%. Ce faible pourcentage de Fe a été choisi afin de limiter l'apparition de nanoparticules tout en conservant un signal magnétique. Ce choix s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de M. L. Diallo et devrait être suffisant pour détecter d'éventuels effets magnétiques dans un semi-conducteur essentiellement dilué (sans nanoparticule). Dans cette partie nous étudions la structure chimique à l'échelle atomique et en 3 dimensions d'une série d'échantillons implantés à 550°C avec 2% de Fe. L'évolution nano-structurale et chimique des échantillons lors de recuits à différentes températures a également été étudiée. Dans une deuxième série, nous verrons l'effet de la réduction de la température d'implantation sur les propriétés structurales et magnétiques (Voir annexe A et B).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétiques par spectroscopie Mössbauer et par 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. Cette partie concerne la série d'échantillon

implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe. La série implantée à 380 °C avec 2 at.% sera détaillée en annexe B.

En annexe C nous présentons les résultats obtenus par mesures électriques (Effet Hall) qui nous ont permis de voir l'évolution de la tension de Hall en fonction du champ magnétique appliqué. On montre que lorsque les porteurs ont une polarisation en spin, il apparaît un effet Hall extraordinaire qui reproduit les effets d'hystérésis de l'aimantation.



Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques : cas du SiC

1. Electronique de spin

L'électronique de spin repose sur l'utilisation du spin de l'électron. En effet, celui-ci influe sur la mobilité des électrons dans les matériaux ferromagnétiques. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936¹⁷ a été ensuite observée expérimentalement et décrite théoriquement par A. Fert¹⁸. Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up \uparrow et de spin down \downarrow est le même. Dans un matériau magnétique, par contre, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans les métaux magnétiques usuels (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique. L'asymétrie de spin des porteurs de courant est le premier principe de base de la spintronique.

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle : c'est l'approximation de Mott et le deuxième principe de base de la spintronique. Par ailleurs, dans un métal magnétique, le nombre d'électrons étant différent pour les électrons de spin up et de

spin down, il s'ensuit que la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down). Cette propriété, appelée diffusion dépendant du spin, est le troisième principe de base de la spintronique. Enfin, lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité de diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin. Cet effet d'accumulation de spin est le quatrième principe de base de la spintronique.

Un métal ferromagnétique comme le fer ou le cobalt, par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des 2 directions de spin, comme illustré par la figure 1-1. Il en résulte que les électrons de spin majoritaire (spin \uparrow) et ceux de spin minoritaire (spin \downarrow) conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes ; c'est la base générale des effets de l'électronique de spin.

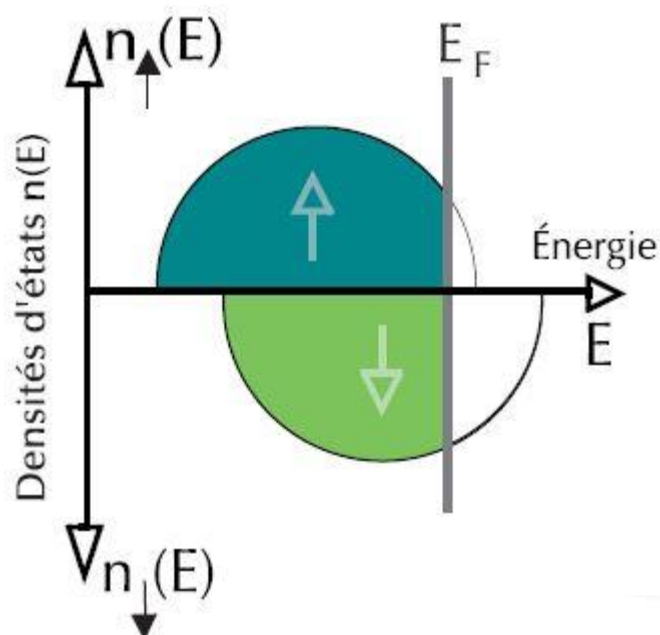
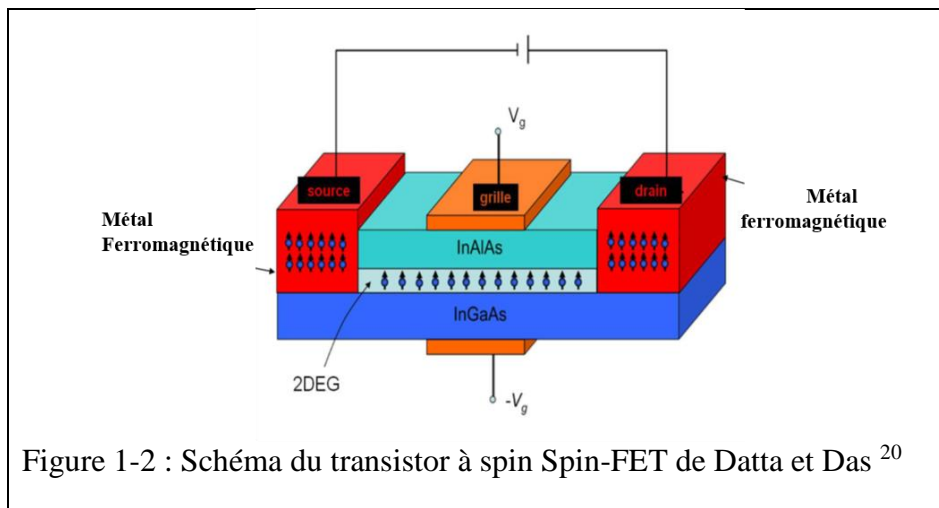


Figure 1-1 : Densité d'états en fonction de l'énergie pour les bandes de conduction de spin \uparrow (spins majoritaires) et spin \downarrow (spins minoritaires) dans un métal de transition ferromagnétique comme le fer. On distingue les bandes s \uparrow et s \downarrow (issues des niveaux 3d) décalées en énergie par les interactions dites d'échange (l'aimantation spontanée d'un métal ferromagnétique est associée à ce décalage). Il en résulte que les fonctions d'onde des électrons au niveau de Fermi E_F qui déterminent les propriétés de transport sont différentes pour les deux

directions de spin, ce qui est à l'origine de la dépendance en spin de la conduction et génère la magnétorésistance géante¹⁹.

Un premier exemple d'effet d'électronique de spin est la magnétorésistance géante (GMR) des multicouches magnétiques. La GMR a été découverte en 1988 dans des multicouches composées d'un empilement alterné de couches de fer et de chrome¹⁹. C'est un aspect typique des phénomènes de l'électronique de spin : ils apparaissent au-dessous d'une longueur d'échelle caractéristique et donc dans des structures artificielles dont une ou plusieurs dimensions sont réduites.

L'une des applications la plus prometteuse repose sur le concept du transistor à spin (Spin-FET, Spin-Field Effect Transistor) décrit théoriquement par Datta et Das ²⁰ (figure 1-2). L'idée de Datta et Das consiste à moduler le courant de drain dans un spin-FET non seulement par l'effet de champ classique, mais également par le contrôle par la grille de l'orientation du spin des électrons dans le canal de conduction du transistor. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de polariser l'orientation du spin des électrons injectés en début de canal. C'est le rôle de la source ferromagnétique qui doit injecter préférentiellement des électrons de spin orientés perpendiculairement à l'axe source-drain. Ensuite, on souhaite pouvoir contrôler par la tension de grille la rotation du spin des électrons dans le canal du spin-FET. Or, l'existence d'un terme de couplage spin-orbite à l'interface des structures III-V dépendant du champ électrique perpendiculaire, permet ce type de contrôle. Ce couplage peut induire un mécanisme de précession du spin des électrons modulés par la tension de grille. Enfin, il faut analyser l'orientation du spin des électrons en fin de canal. C'est le rôle du drain ferromagnétique qui doit collecter préférentiellement des électrons à spin orienté perpendiculairement à l'axe source-drain.



La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique conduit à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est la raison pour laquelle l'étude des semi-conducteurs est une thématique en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

1.1. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire (figure 1-3).

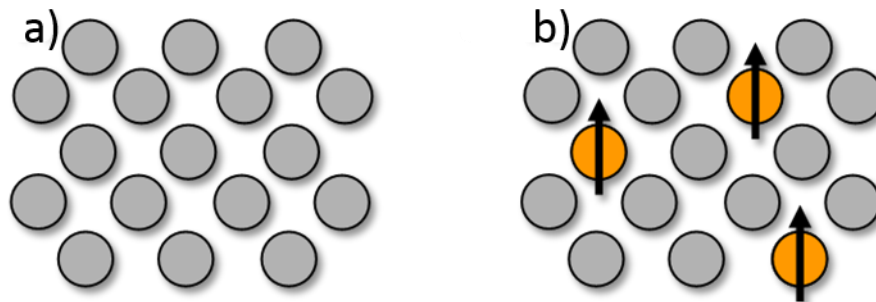


Figure 1-3 : Les deux familles de semi-conducteurs : (a) Semi-conducteur ne contenant pas d'ions magnétiques, (b) Semi-conducteur magnétique dilué ²¹.

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, on distingue plusieurs types de DMS. Le type III-V où l'on trouve entre autres le GaMnAs et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés par un élément de transition (Cr, Mn, Ni ou Fe) et les II-VI, tels que ZnTMO et CdTMTe (TM transition Metal).

- Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure dopés au manganèse ont été intensivement étudiés au cours des années 70 et 80. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés²². Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants.

Actuellement les études se concentrent prioritairement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$). Dans les DMS II-VI ($CdTe$, $ZnSe$, ...), les ions magnétiques sont isoélectriques et ne changent pas les propriétés électriques du semi-conducteur.

- Les DMS III-V, où l'on trouve entre autres le $GaMnAs$ et le $InMnAs$ ont fait l'objet de nombreuses études dans les années 80. Les résultats expérimentaux et théoriques ont montré que le ferromagnétisme dans ces systèmes est induit par les trous localisés dans la bande de valence^{21,23}. Des résultats récents, rapportés sur ces systèmes ont montré que leurs températures de Curie restaient très inférieures à l'ambiante. Des prédictions théoriques ont permis d'orienter la recherche vers certains composés comme l'étude réalisée par T. Dietl et al.²³ basée sur la théorie du champ moyen mais qui est aujourd'hui très controversée. L' $InMnAs$ a montré des propriétés ferromagnétiques car Mn est un accepteur dans un semi-conducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme par l'intermédiaire des trous. L'archétype de ces DMS est le $GaMnAs$ qui a certainement été le plus étudié et qui détient le record de la température de Curie la plus élevée, 60 K par Ohno et al.² puis 110 K toujours par Ohno et al.²¹, enfin 160 K dans des tricouches de $(Ga,Mn)As/GaAs/(Ga,Mn)As$ ²⁴.

De nombreux travaux ont été effectués dans le but de réaliser des matériaux dont les températures de Curie sont au-delà de la température ambiante. Mais, après plus d'une décennie de recherches intenses dans les DMS, la température de Curie de ces matériaux est toujours inférieure à la température ambiante et la nature comme l'origine du ferromagnétisme dans les composés III-V restent toujours très controversées²⁵.

Malgré des propriétés intéressantes et une grande compatibilité avec la technologie, peu d'attention a été consacrée au carbure de silicium (SiC). Une raison essentielle à cela est que la plupart des éléments de dopage sont très peu solubles dans le SiC en raison des liaisons covalentes (très fortes) entre les atomes de la matrice Si et C, ce qui se traduit par des coefficients de diffusion très faibles des métaux (de transition en particulier) dans le SiC . L'implantation ionique est alors la seule technique qui permet d'atteindre des concentrations élevées (quelques %) de dopants nécessaires à produire des effets intéressants dans le SiC et ce de façon contrôlée sur des épaisseurs (quelques dizaines à centaines de nm) et des surfaces (plusieurs cm^2 à plusieurs dizaines de cm^2) compatibles avec les procédés d'élaboration de la microélectronique.

Les propriétés magnétiques dépendent de la nature des éléments de substitution mais aussi des défauts existants après implantation. Theodoropoulou et al.²⁶ ont montré que 5% d'atomes de Fe implantés dans le poly-type 6H-SiC conduisent à un matériau ferromagnétique à une température d'environ 250 K après recuit à 700 °C (Figure 1-4).

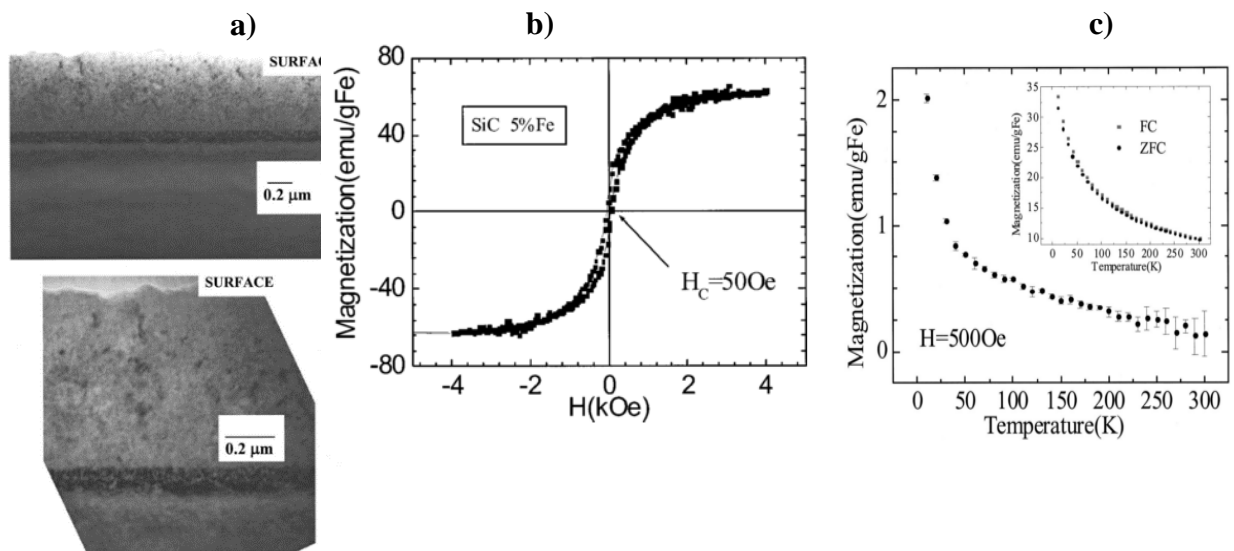


Figure 1-4 : **a)** Image TEM en coupe transverse de substrats 6H-SiC de type p implantés avec une dose de 5 % de Fe⁺. **b)** Courbe M(H) à 10 K. **c)** Courbes ZFC-FC pour ces mêmes échantillons pour un champ appliqué de 500 Oe²⁶.

Aucune phase secondaire de Fe-Si n'a été détectée dans leurs échantillons. Des conclusions similaires ont été rapportées par Pearton et al.²⁷. Stromberg et al.⁸ ont effectué une étude approfondie dans le système 6H-SiC implanté avec des doses de Fe différentes. Les auteurs ont trouvé un comportement DMS pour des concentrations de Fe inférieures à 3%. La réponse magnétique semble provenir principalement des nanoparticules de la phase Fe₃Si. Des conclusions similaires ont aussi été rapportées par Dupeyrat et al.⁹ et Diallo et al.²⁸ dans le système 6H-SiC implanté en Fe à une concentration de 6% et recuit à haute température (> 900 °C). La formation de particules de taille nanométrique est responsable en partie des propriétés magnétiques observées sur leurs échantillons après recuit. Diverses méthodes d'élaboration ont également été utilisées avec divers ions de transition dans le but de réaliser des semi-conducteurs magnétiques avec le poly-type 6H-SiC. Des mesures expérimentales sur des substrats de 4H-SiC implantés avec Mn à une concentration de $3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ont été effectuées par le groupe de Komarov et al.²⁹. La structure de l'échantillon a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (TEM) (figure 1-5) et les propriétés optiques et

magnéto-optiques réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre. Les propriétés magnétiques ont été obtenues par des mesures en SQUID. Les auteurs ont conclu que la couche de SiC implantée par Mn présente des propriétés magnéto-optiques typiques d'un semi-conducteur magnétique dilué. Dans le même temps, aucun ordre ferromagnétique n'a été observé dans l'échantillon étudié (Si, Mn) C. Comme le montre la micrographie, l'implantation d'ions Mn s'est accompagnée de la création de particules de taille allant jusqu'à environ 40 nm dans la matrice hôte SiC.

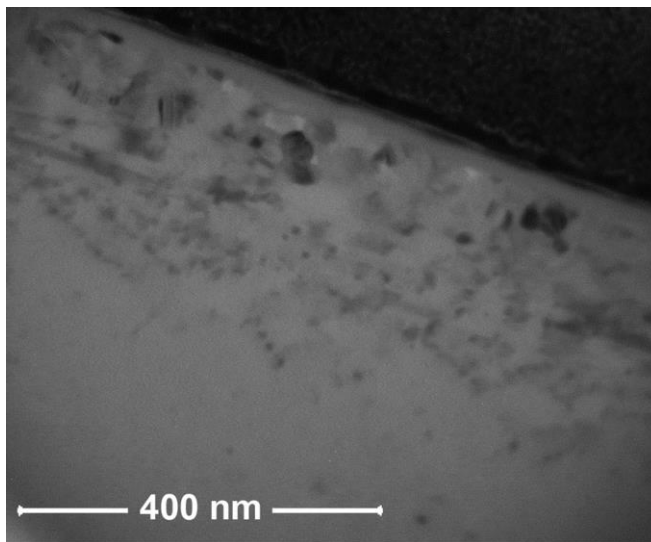


Figure 1-5: Observation au MET d'un échantillon implanté au Mn avec une dose de $3,8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ mettant en évidence la formation de nanoparticules de diamètre 40 nm ²⁹.

Pearson et al.²⁷ ont réalisé des implantations de Ni sur GaN et SiC à des doses atomiques de 3 et 5% et ensuite effectué des recuits à 700 °C afin de faire diffuser les atomes de Ni. Dans cette étude, il a été montré que le SiC implanté avec Ni présente aussi un ordre ferromagnétique avec une température de Curie de 50 K et aucune phase secondaire n'a été détectée (figure 1-6). A la recherche d'un DMS à température ambiante, Shenghuang et al.³⁰ ont implanté du Vanadium dans le 6H-SiC. Les propriétés magnétiques ont été étudiées par diffraction des rayons X et par SQUID. Les auteurs concluent avoir observé un comportement ferromagnétique à température ambiante ³⁰.

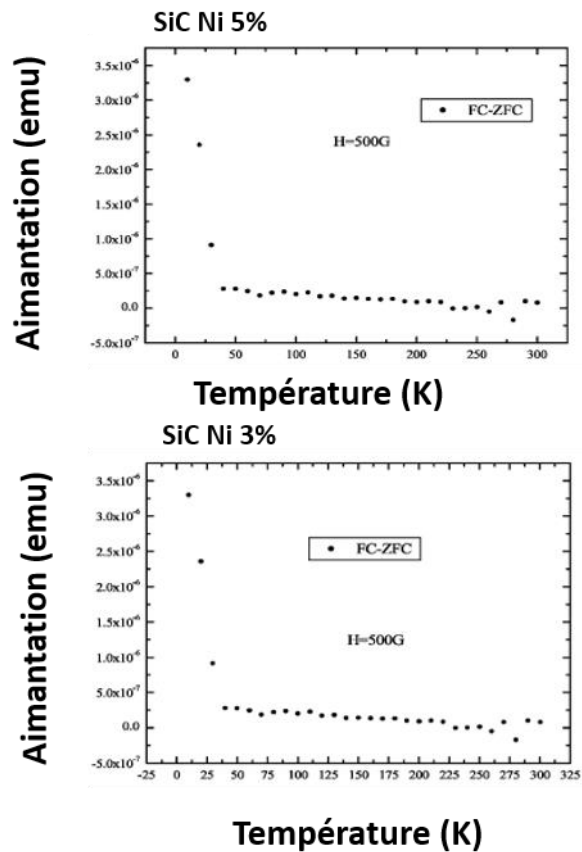
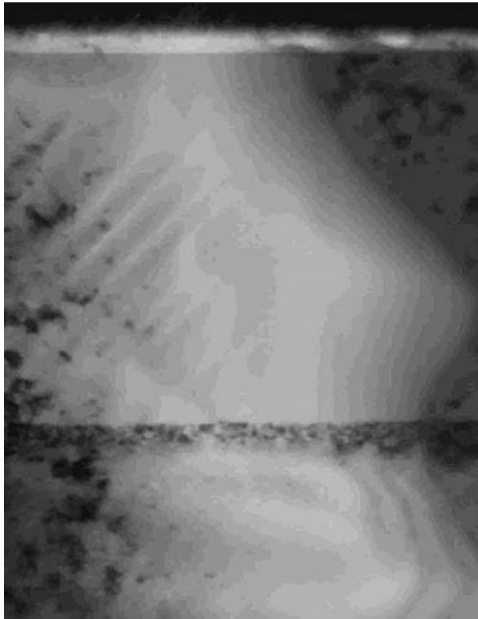


Figure 1-6 : a) Image TEM en coupe transverse des substrats SiC de type p implantés avec une dose de 3 % de Ni⁺. b) Courbe M(T) pour 5% c) Courbe M(T) pour 3% ²⁷.

En effectuant des irradiations d'ions Ne⁺ sur des cristaux 4H-SiC, Lin et al.³¹ ont montré que le ferromagnétisme peut être observé à une température supérieure à l'ambiante après recuit à 1400 °C. Expérimentalement le ferromagnétisme (figure 1-7) a été observé dans le 6H-SiC après irradiation neutronique par Lin et al.^{31,32}, où les lacunes de Si et C jouent un rôle important sur les propriétés magnétiques.

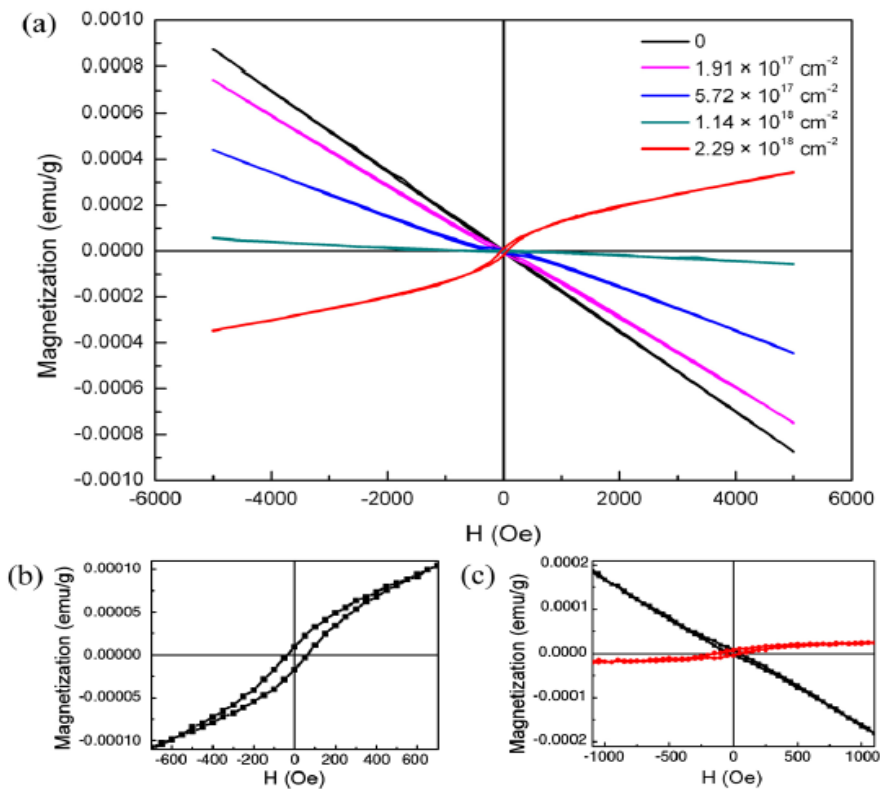


Figure 1-7: (a) Aimantation mesuré à 5 K en fonction du champ magnétique sur 6H-SiC irradié aux neutrons à différentes doses, (b) Cycle d'hystérésis à 5 K de l'échantillon irradié avec $2,29 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ ions, (c) Cycle d'hystérésis à 300 K de l'échantillon irradié, en noire la courbe expérimentale et en rouge après soustraction de la contribution diamagnétique⁽³³⁾.

Des simulations *ab initio*, peu nombreuses en comparaison de celles effectuées sur les systèmes III-V, ont été réalisées sur le SiC. La structure de bande électronique et les propriétés magnétiques des poly-types 3C et 6H du SiC dopé par différents métaux de transition ont notamment été calculées¹¹ par la méthode FLAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane wave Method) en utilisant l'approximation de la densité locale de spins (LSDA pour "Local Spin Density Approximation"). Les simulations ont montré que pour le système 6H-SiC dopé avec une concentration atomique de 2% de Fe en substitution de Si ($\text{Si}_{0,48}\text{Fe}_{0,02}\text{C}_{0,5}$), la différence de densité d'états entre les deux états de polarisation des électrons 3d (Figure 1-8) conduit à un moment magnétique de $2,76 \mu_B/\text{at. Fe}$ à la température du zéro absolu (Tableau 1-1). On peut remarquer sur le tableau 1-1 que le moment magnétique de Fe est nul lorsque l'atome de Fe se substitue sur les sites de Si pour une concentration de 16 % et également quand il se substitue sur les sites de C, indépendamment de sa 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 transition¹¹.

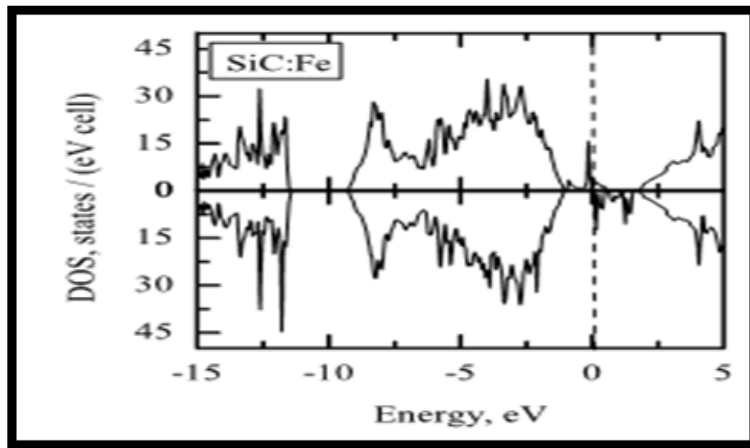


Figure 1-8 : Densité d'états du système SiC:Fe, décomposée selon les deux états de polarisation, calculée avec l'approximation de la densité locale de spin ou LSDA¹¹. Le dopant Fe est sur le site silicium. Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi.

Impurity concentration (%)	Cr		Mn		Fe	
	MMI	MMT	MMI	MMT	MMI	MMT
Dopant at the C site						
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 at the Si site						
16	1.54	1.89	1.48	1.57	0.00	0.00
2	1.50	2.00	2.17	3.00	2.76	4.00

Tableau 1-1: Moments magnétiques (en μ_B) calculés pour différents métaux de transition en fonction du site substitutionnel et de leur concentration. MMT est le moment magnétique par super-cellule (96 atomes) et MMI est le moment magnétique par métaux de transition¹¹.

1.2. Etat de l'art du carbure de silicium (SiC)

Pendant plus d'un siècle, le SiC n'a été connu du grand public que sous le nom de « Carborundum ». Ses applications industrielles étaient alors limitées à l'exploitation des propriétés mécaniques exceptionnelles (dureté proche de celle du diamant) pour la réalisation de poudres abrasives et à l'exploitation de sa résistance à la température et aux agents chimiques corrosifs pour la réalisation de céramiques de revêtement. Pendant ce temps, et en dépit d'un très fort potentiel, son utilisation en tant que matériau semi-conducteur ne s'était jamais concrétisée. Son aptitude à émettre de la lumière sous injection électrique était cependant connue depuis 1907, ce qui en fait un des plus anciens semi-conducteurs connus.

C'est à la fin des années 1950, sous l'impulsion de groupes de pression militaires et spatiaux, que les recherches qui visaient à la mise au point d'une future filière électronique SiC (et qui pendant longtemps avaient été tenues pour purement académiques) se sont accentuées. En quelques années à peine, et à cause de la nécessité toujours plus impérieuse d'économiser de l'énergie électrique, le SiC est devenu un acteur majeur de la filière électronique. Ce semi-conducteur à large bande interdite possède en effet un champ de claquage élevé, une grande vitesse de saturation des électrons et une forte conductivité thermique.

Le SiC fait partie de la catégorie des matériaux semi-conducteurs à grand gap. En microélectronique, ce matériau suscite de l'intérêt pour ses propriétés intrinsèques telles que son énergie de bande interdite (3,2 eV pour le poly-type 4H), la vitesse de saturation des électrons (2×10^7 cm/s pour le poly-type 6H), son fort champ de claquage ($2,5 \times 10^6$ Vcm⁻¹ pour le poly-type 6H) et sa conductivité thermique (4,9 Wcm⁻¹K⁻¹ pour le poly-type 6H). Ces propriétés lui confèrent des qualités nettement supérieures aux matériaux microélectroniques (Si, GaAs) pour des applications dans des conditions extrêmes telles des applications à haute température, pour l'électronique de puissance et pour les hyperfréquences.

1.3. Cristallographie du carbure de silicium SiC

Le SiC ne se forme pas spontanément dans la nature mais peut cependant être synthétisé. Il peut alors cristalliser selon plusieurs structures appelées des poly-types. Le carbone et le silicium étant des éléments de la colonne IV du tableau périodique, forment entre eux des liaisons covalentes sous formes de tétraèdres (comme montré à la figure 1-9).

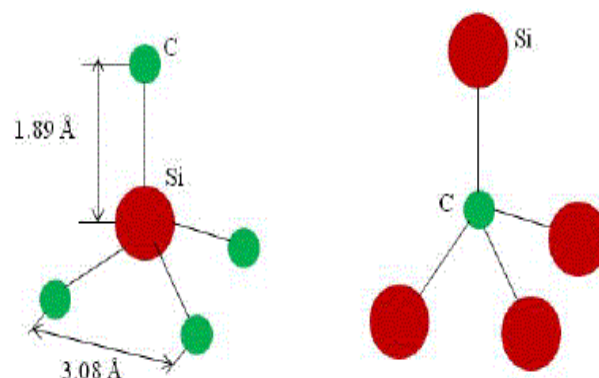


Figure 1-9 : – Tétraèdres réguliers dans lesquels chaque atome de Si (C) est lié à 4 atomes de C (Si).

Les poly-types sont différents les uns par rapport aux autres par les séquences d'empilement des tétraèdres de base qui peuvent se superposer de façon symétrique ou antisymétrique comme représentés aux figures (1-10 et 1-11). La séquence d'empilement des doubles couches peut donc varier considérablement et créer une infinité de combinaisons. Jusqu'à présent plus de 250 poly-types ont été observés. Dans la notation de Ramsdell, une lettre (C, H, R) indique la nature du réseau cristallin (Cubique, Hexagonal, ou Rhomboédrique) et un chiffre le nombre de bicouches dans la séquence d'empilements élémentaires.

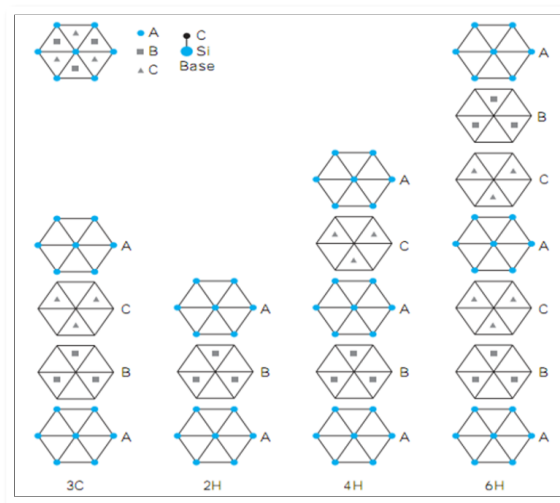


Figure 1-10 : Séquences d'empilements des principaux poly-types de SiC.

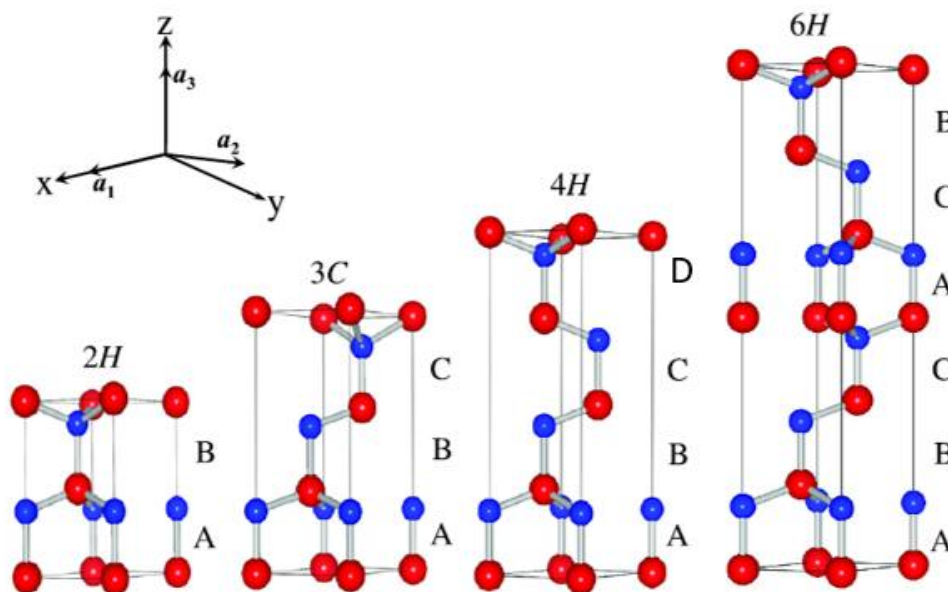


Figure 1-11 : Différents poly-types du SiC (en rouge représentant les atomes de Si et en bleu les atomes de C) ³⁴

Si l'on considère maintenant l'environnement des plus proches voisins de chaque bicouche, c'est-à-dire la bicouche précédente et la bicouche suivante dans l'empilement vertical, on s'aperçoit que les bicouches atomiques ne sont pas toutes équivalentes. Quand une bicouche est comprise entre deux bicouches appartenant au même segment de droite, le site atomique correspondant est dit cubique (k sur la figure 1-12). En revanche, si les bicouches adjacentes ne font pas partie de la même section de droite, le site atomique est dit hexagonal (noté h). Ainsi le poly-type 3C ne contient donc pas de sites (h) et le poly-type 2H-SiC est le seul à contenir uniquement des sites h. C'est pour cela qu'il est 100% hexagonal et les autres poly-types 4H et 6H sont respectivement 50 et 33% hexagonaux.

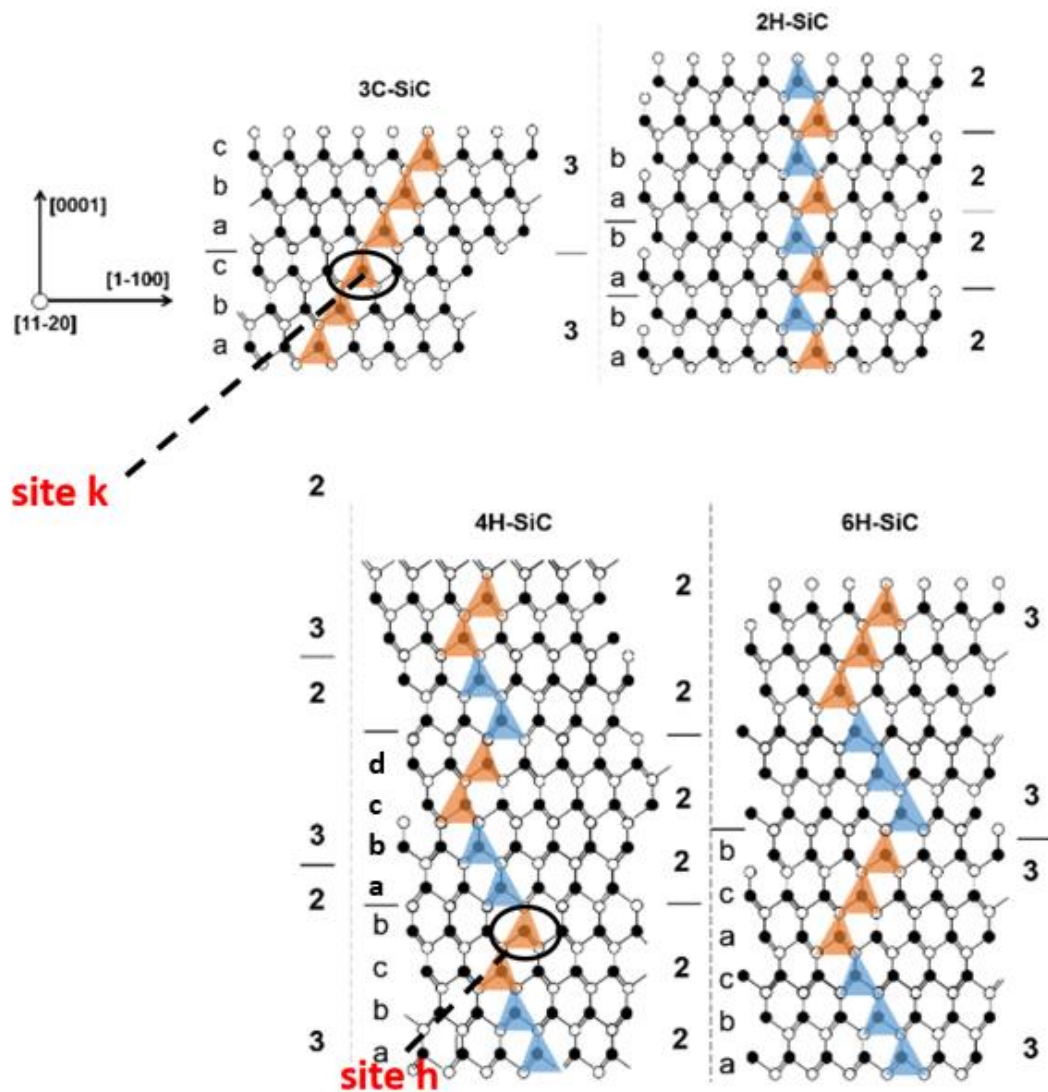


Figure 1-12 – Empilements des bicouches SiC dans le plan (1120) selon l'axe vertical (0001) pour les poly-types 3C, 6H et 4H³⁵.

1.4. Propriétés physiques du SiC

Pour évaluer l'intérêt du SiC en micro-électronique, il est nécessaire de le comparer aux semi-conducteurs les plus couramment utilisés que sont Si et GaAs. Les propriétés de matériaux semi-conducteurs à grand gap en cours de développement comme le GaN ou encore au stade du laboratoire comme le diamant ou le ZnO sont également données à titre indicatif dans le tableau 1-2.

	3C-SiC	6H-SiC	Si	GaAs	GaN	ZnO	Diamant
GAP (eV) i (indirect), d (direct)	2,4 (i)	3,0 (i)	1,1 (i)	1,42 (d)	3,4 (d)	3,4 (d)	5,5 (i)
Point de fusion (°C)	2830	2830	1414	1237	2500	1975	3200
Champ de claquage 10^6Vcm^{-1}	2,12	2,5	0,25	0,4	5	?	10
Mobilité électronique $\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	1000	800	1500	8500	900	200	2200
Vitesse de saturation des e- 10^7cms^{-1}	2,5	2,0	1,12	2	2,7	3,0	2,7
Conductivité thermique $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$	5,0	4,9	1,5	0,5	1,3	1,3	20
Mobilité des trous $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	40	90	600	400	150	5-50	1600

Tableau 1-2. Propriétés physiques à température ambiante des principaux poly-types du SiC comparées à celles de Si, GaAs, GaN, ZnO et du diamant ³⁶.

Une caractéristique importante d'un semi-conducteur est la largeur de la bande interdite (ou gap) entre les bandes de conduction et de valence, c'est à dire l'énergie qu'il faut fournir pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. De cette grandeur

dépend entre autre la concentration en porteurs intrinsèques (thermiquement générés) à l'origine du courant de fuite dans les composants électroniques. Plus la valeur du gap est grande, plus l'énergie thermique à fournir aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction est importante. Les semi-conducteurs à grand gap présentent donc des concentrations en porteurs intrinsèques faibles même à haute température. Le SiC est donc bien adapté à des applications à températures élevées. Le gap indirect (les transitions d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction sont accompagnées d'un changement de vecteur d'onde) permet d'obtenir un temps de vie relativement long des porteurs de charge. Le SiC peut aussi résister à des tensions électriques huit fois supérieures à celles de Si et GaAs sans subir de claquage (multiplication des porteurs de charge conduisant à la panne). La vitesse de saturation des électrons du SiC, deux fois supérieure à celle de Si, rend possible la réalisation de dispositifs haute fréquence. Toutes ses propriétés font du SiC un matériau de choix pour les applications haute température et/ou forte puissance³⁷. Il est à noter que la séquence d'empilement des bicouches SiC a des effets sur les propriétés électroniques du cristal. Ainsi, les valeurs du gap, du champ de claquage ou encore de la vitesse de saturation des électrons diffèrent d'un poly-type à un autre comme il peut être observé pour les poly-types 3C et 6H (Tableau 1.2).

1.5. Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique de dopage sélectif des matériaux, dont les principes de bases ont été élaborés en 1954 par Shockley³⁸. Cette méthode a connu des développements et des améliorations considérables dans les années 1960, afin de lui conférer une reproductibilité et un contrôle des plus parfaits possibles. Le principe de base est le suivant. Des atomes dopants sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés sur le matériau à doper dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes cibles. Le faisceau d'ion balaye également le matériau cible pour homogénéiser la quantité d'espèces implantées dans le matériau. Le faisceau d'ions initial fait $\sim 3 \times 10 \text{ mm}^2$; il est ensuite mis en forme, on fait un balayage en X et en Y sur $\sim 10 \text{ cm}^2$ (porte-échantillon sur lequel on peut mettre plusieurs petits ($S \sim 1 \text{ cm}^2$) échantillons lors d'une même implantation). Le balayage a pour but d'homogénéiser la quantité d'ions implantés sur la surface des échantillons. Les ions subissent alors une perte graduelle d'énergie, jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur. La profondeur moyenne est contrôlée en ajustant l'énergie d'accélération et la dose d'impuretés implantées est

fixée par le courant ionique et la durée du balayage. Le principal effet secondaire est la création de défauts ponctuels ou étendus dans le matériau dus principalement aux collisions nucléaires. Afin d'éliminer ces défauts et aussi d'activer les dopants par diffusion de ceux-ci en sites substitutionnels, un traitement thermique est ensuite nécessaire.

L'énergie transférée lors d'une première collision est de l'ordre du keV voire de la dizaine de keV, ce qui est très supérieur à l'énergie seuil de déplacement des atomes $Ed \approx 35$ eV (21 eV) pour Si (C) dans SiC^{39,40}. Des centaines ou des milliers de déplacements atomiques secondaires sont produits dans une région nanométrique entourant la trajectoire de l'ion appelée cascade de collisions. Pour un matériau cible donné, ces dommages sont d'autant plus importants que la masse atomique des ions est élevée. La température du matériau lors de l'implantation est un paramètre crucial qui détermine l'état microstructural final et donc les modifications de propriétés du matériau implanté. Les différents processus produisant des modifications structurales lors du bombardement avec des ions sont schématisés sur la figure 1-13.

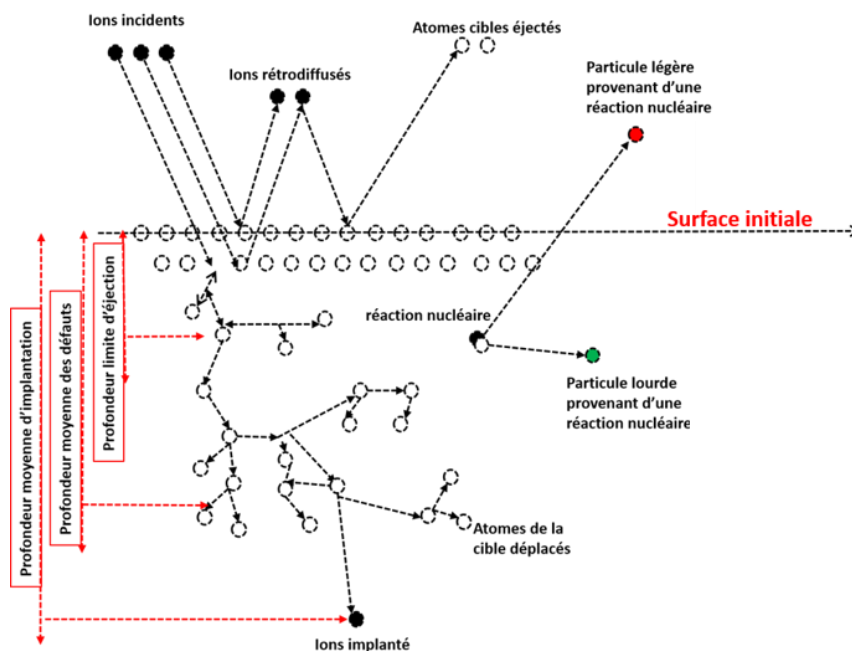


Figure 1-13 : Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et la matière lors de l'implantation ; profil de concentration associé⁴¹.

1.6. Caractérisation des défauts d'implantation

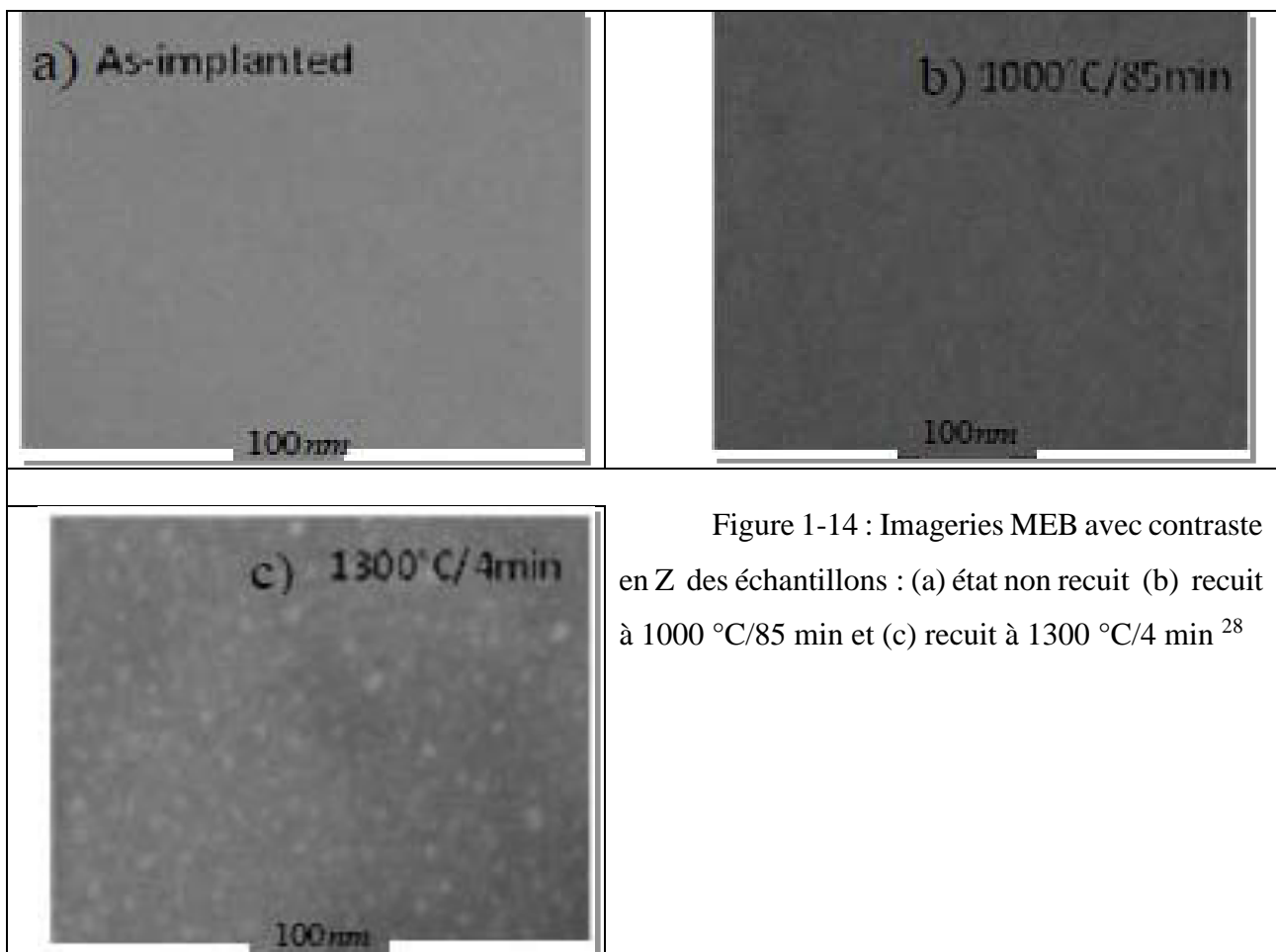
L'implantation ionique engendre des défauts en déplaçant les atomes de la cible. Les ions implantés provoquent sur leur passage des cascades (un seul ion incident peut donc déplacer de nombreux atomes par suite de nombreuses collisions nucléaires) de déplacements des atomes du réseau. Les défauts majoritairement créés par l'implantation ionique sont des paires de Frenkel (lacune, interstitiel). La distribution des défauts en fonction de la profondeur est très différente de celle des ions implantés. En effet, l'ion ne possède plus suffisamment d'énergie, lorsqu'il est en fin de parcours, pour déplacer des atomes loin de leur site d'origine. Il ne créera donc que des défauts rapidement annihilés. Bien que de nombreux défauts subsistent dans le cristal après l'implantation ionique, la structure cristallographique de l'échantillon n'est pas complètement détruite.

Un paramètre très important pour la création de défauts est la température du matériau cible lors de l'implantation. Si elle est inférieure à une température seuil, le matériau cible peut s'amorphiser (T_{seuil} pour SiC ~ 200 à 250 °C^{42,43}). A une température supérieure, les atomes déplacés peuvent diffuser vers les sites vacants, provoquant ainsi une recombinaison partielle des défauts ponctuels.

1.7. Evolution de la microstructure avec la température de recuit

Suite à l'implantation ionique le semi-conducteur monocristallin présente un nombre considérable de défauts structuraux en fonction de la quantité d'ions implantés. Les ions implantés, pour jouer leur rôle de dopants électriquement actifs doivent se placer dans un site substitutionnel ou interstitiel des atomes de la matrice cible. Or, il est bien plus probable qu'après l'implantation ionique les ions implantés soient placés dans des sites quelconques. 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 à l'institut Pprime de Poitiers dans le but de préparer des échantillons. Le recuit thermique rapide (RTA), le recuit par laser et l'irradiation aux ions lourds ont également été utilisés pour le recuit thermique des échantillons après leur implantation. Ces différents traitements sont bien détaillés dans la thèse de C. Dupeyrat⁴³.

Les figures 1-14 et 1-15 montrent une évolution de la microstructure avec la température de recuit dans le système 6H-SiC dopé avec 6 at.% de Fe à 380 °C. On remarque qu'il n'y a pas de grande différence entre l'échantillon non recuit et le recuit à 1000 °C/85min sur les images obtenues par microscopie électronique à balayage MEB. Le recuit à 1300 °C fait apparaître une distribution de nano-particules ayant une taille moyenne de 13 nm²⁸.



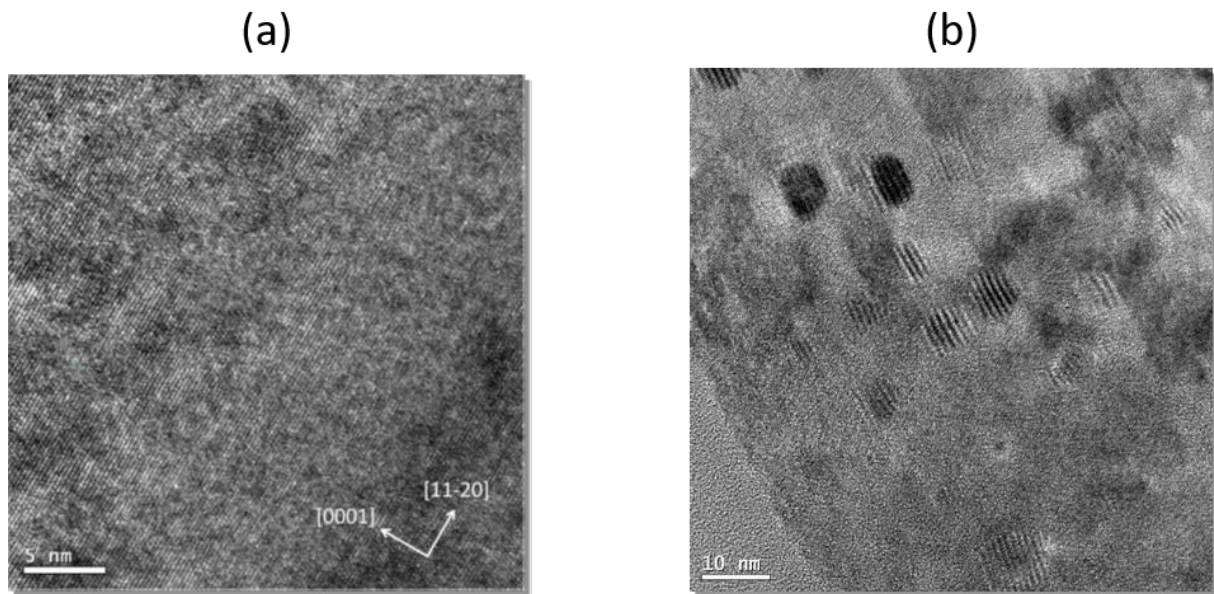


Figure 1-15 : Image TEM enregistrée en coupe transverse sur l'échantillon implanté avec 6 at.% de Fe à 380 °C (a) dans l'état non recuit et (b) recuit à 1000 °C/85 min.⁹

Ces particules de tailles nanométriques ont été aussi observés en TEM par Dupeyrat et al.⁹ sur des échantillons implantés avec 6 at.% de Fe à 380 °C et recuits à 1000 °C/85min (Voir figure 1-15). Des franges superposées aux particules ont été aussi observées. Ces franges (Motif de Moiré) proviennent de l'interférence entre les diffractions sur le cristal SiC et sur une phase cristalline présente dans les nanoparticules. La diffraction des rayons X a révélé une distance inter-réticulaire de $d \sim 0,2$ nm caractéristique des phases de type FeSi⁴³.

Dans le SiC, on peut également signaler les défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, antisites). Présents dans les cristaux bruts de croissance ou générés par irradiation, ils ajoutent des niveaux d'ionisation supplémentaires dans la bande interdite, modifiant ainsi les propriétés électriques et optiques du matériau.

La présence de défauts modifie la concentration de porteurs libres selon leurs caractères donneur ou accepteur. La stabilité de ces défauts a été étudiée par différents auteurs. Les défauts primaires dans SiC semblent être stables à la température ambiante. J. Lefevre a montré que les lacunes de Si disparaissent pour des recuits supérieurs à 750 °C³⁵. Pour le poly-type 3C, dans des monocristaux irradiés aux protons et électrons, Ohshima et al⁴⁴ ont déterminé en observant l'évolution de l'intensité des signaux positons avec la température de recuit que les lacunes de Si disparaissent à 750 °C. Ils ont de plus montré que la concentration en lacunes de Si diminue dès 150 °C, et attribuent ce stade de recuit à la migration des interstitiels vers les lacunes.

1.8. Corrélation entre structure et propriétés magnétiques

L'introduction de Fe dans SiC à haute température (380 °C/550 °C) suivie d'un recuit thermique peut a priori générer des siliciures et des carbures de Fe. Dans le système SiC:Fe implanté, on observe généralement des siliciures plutôt que des carbures, comme il sera montré ultérieurement dans l'étude nano-structurale par sonde atomique tomographique.

Le diagramme de phase Fe-Si est complexe, d'autant plus qu'il comporte toute une variété de phases allotropiques (figure 1-16) (chacune de ces phases pouvant avoir différentes structures cristallographiques). Ce système montre plusieurs structures stables en fonction de la stoechiométrie et de la température ⁴⁵ telles que ϵ -FeSi, β -FeSi₂ qui sont stables à 700 °C, et la phase α -FeSi₂ qui est stable à 937 °C. La phase Fe₃Si existe sur une large plage de compositions (température). De structure DO₃ elle est ferromagnétique au-delà de la température ambiante. La phase Fe₅Si₃ est métastable ainsi que la phase Fe₂Si qui se décompose en Fe₃Si + ϵ -FeSi en dessous de 800 °C^{46,47}. Ces phases sont très intéressantes du point de vue des applications dans les domaines de l'optique et de la spintronique. On va donc en donner leurs structures et quelques domaines d'applications.

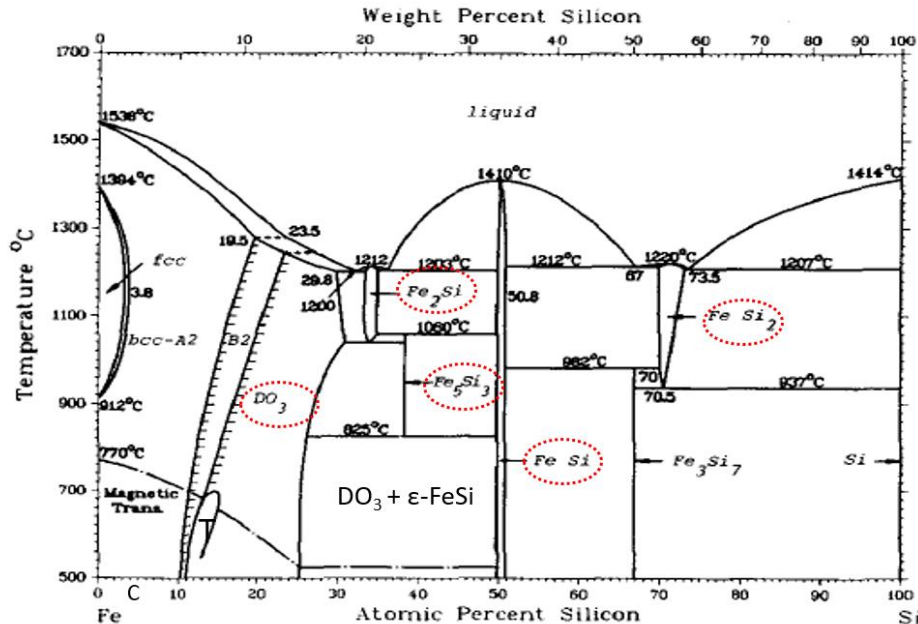


Figure 1-16. Diagramme de phase binaire partiel Fe-Si ⁴⁷.

- La phase stable ϵ -FeSi est de structure tétragonale (il s'agit alors d'un semi-conducteur à faible gap d'environ 0,85 eV) mais la phase FeSi métastable existe elle aussi, elle est

alors métallique de structure cubique simple de type $Im\bar{3}m$ (représentée ordonnée de type CsCl sur la figure 1-17 (a) mais que l'on peut aussi trouver désordonnée) et de paramètre de maille $a = 0,2835 \text{ nm}$ ⁴⁸.

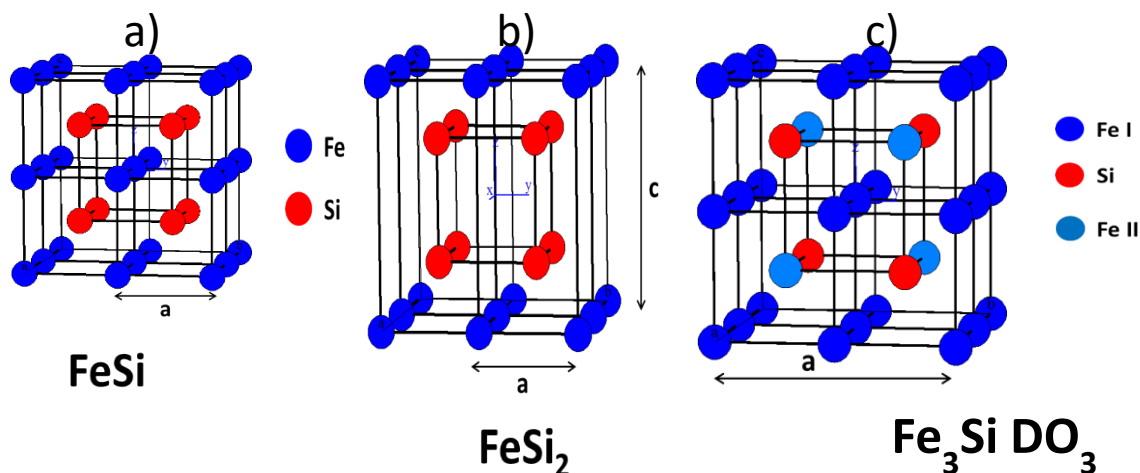


Figure 1-17 : Structure des phases FeSi, FeSi₂ et Fe₃Si

- La phase FeSi₂ cristallise en deux structures (figure 1-17 (b)), la phase α -FeSi₂ qui est stable au-dessus de 1213 °C et la phase β -FeSi₂ qui est stable à température ambiante ⁴⁹. La phase α -FeSi₂ a une structure tétragonale de paramètre de maille $a = 0,2695 \text{ nm}$ et $c = 0,509 \text{ nm}$ (Fig. 1-17 b). 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 ⁵⁰. La phase β -FeSi₂ cristallise dans une structure orthorhombique de paramètres de maille $a = 0,7791 \text{ nm}$, $b = 0,7833 \text{ nm}$ et $c = 0,9863 \text{ nm}$. 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 (Fe_I et Fe_{II}) d'égale occupation⁵¹. La phase β -FeSi₂ est un semi-conducteur à petit gap (largeur de la bande interdite 0,85 eV) qui présente un fort potentiel comme matériau photovoltaïque.
- La phase Fe₅Si₃ présente différents types de structures, on peut la trouver sur une base quadratique ou une base hexagonale de type Mn₅Si₃. Cette structure dispose de deux sites inéquivalents de Fe_I et Fe_{II}. Chaque cellule unitaire de Fe₅Si₃ a quatre atomes Fe_I, six atomes Fe_{II} et six atomes Si. Ce composé est ferromagnétique à la température ambiante et sa température de Curie est de 100°C⁵². Les moments magnétiques de Fe dans les sites Fe_I et Fe_{II} sont respectivement 1,05 et 1,55 μ_B d'après Johnson et al⁴⁶. Des résultats similaires ont été rapportés par Shinjo et al⁵².

- La phase Fe_2Si cristallise dans une structure hexagonale. Cette structure présente 4 atomes de Fe et 2 atomes de Si pour former une cellule primitive. Elle est composée d'un sous-réseau irrégulier composé de Fe et Si et d'un sous-réseau hexagonal similaire à la structure Ni_2In . Les paramètres de maille sont $a=b= 0,4052 \text{ nm}$ et $c= 0,5086 \text{ nm}$ ⁵³. Les propriétés magnétiques de Fe_2Si sont similaires à celles des matériaux de structure Ni_2In . La phase Fe_2Si présente un ferromagnétisme, comme les phases MnRhAs et MnCoAs ⁵⁴.
- La phase Fe_3Si cristallise dans une structure cubique DO_3 et présente deux sites de Fe (Fe_I et Fe_{II})⁵⁵. C'est une structure parfaitement ordonnée et connue pour être un bon candidat comme électrode ferromagnétique dans les dispositifs spintroniques incluant des jonctions tunnel magnétiques⁵⁶. Ce composé est ferromagnétique à température ambiante comme le montre la figure 1-18⁵⁷. D'après Niculescu et al.⁵⁸, ce composé reste ferromagnétique jusqu'à la température de 840 K.

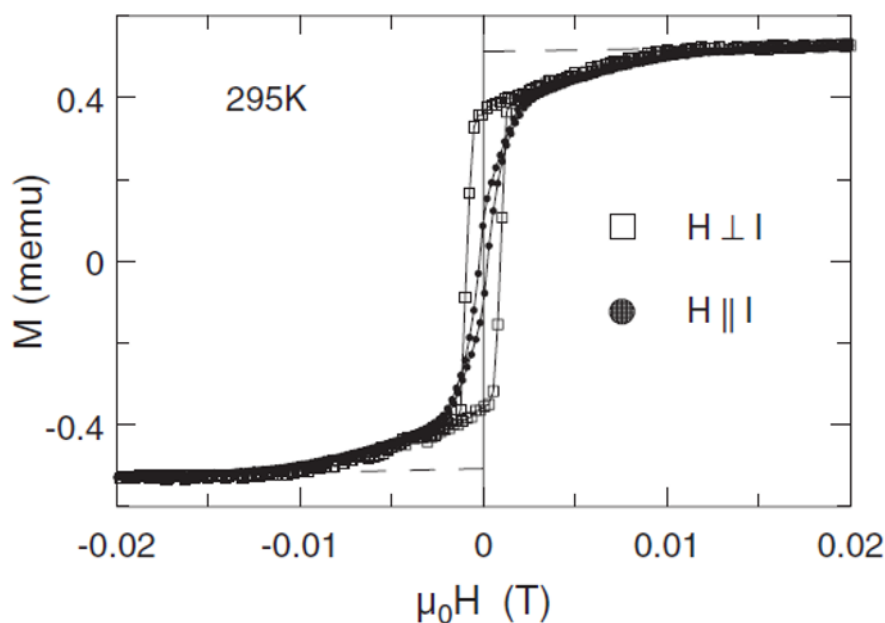


Figure 1-18. Cycles d'hystérésis mesurés sous champ appliqué dans le plan et perpendiculaire de l'échantillon de la phase Fe_3Si épitaxiée sur GaAs⁵⁷

Si on se réfère à la figure 1-17 (c) on note que la structure DO_3 est un réseau de type CsCl (B2) constitué de deux sous réseaux simples. Un des sous réseaux est occupé uniquement

d'atomes de Fe_{II} et le second est constitué pour moitié d'atomes de Si et de Fe (Fe_I). Un ordre local DO₃ signifie que le premier sous réseau est occupé uniquement par Fe (Fe_{II}) et que les atomes de Fe (Fe_I) et de Si occupent aléatoirement le second sous réseau. Les 2 types différents de Fe présents dans la cellule unité possèdent des moments magnétiques de 2,15 μ_B /Fe et 1,15 μ_B /Fe⁵². Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans les travaux de D. Berling et al⁵⁹.

1.9. Détermination de la structure des phases par Spectrométrie Mössbauer

L'implantation ionique bien contrôlée de Fe dans le SiC permet, par l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer de fournir une signature de l'ordre ferromagnétique. Il a été récemment montré par Stromberg et al et Diallo et al^{8,28} que le système 6H-SiC implanté avec Fe à 550°C et recuit à 1300°C présente des nanoparticules de Fe₃Si qui expliquent en partie l'ordre ferromagnétique observé dans ces échantillons. Les spectres Mössbauer des phases ϵ -FeSi, β -FeSi₂ et α -FeSi₂ sont paramagnétiques^{60,61}. Les valeurs des paramètres Mössbauer du déplacement isomérique (δ) (par rapport à celui de Fe à 300 K) et de séparation quadrupolaire (SQ) sont données dans le tableau 1-3.

Phase	Structure	Site fer	(δ) (mm/s)	(SQ) (mm/s)	Références
ϵ -FeSi	cubique	Fe _I	0,28	0,50	60,61
		Fe _I	0,01	0,42	62
β FeSi ₂	orthorhombique	Fe _{II}	0,13	0,40	
		Fe _I	0,08	0,42	61
α -FeSi ₂	Tétraгонаle	Fe _I	0,27	0,49	61
		Fe _I	0,2	0,55	63

Tableau 1-3 : Paramètres hyperfins des phases ϵ -FeSi, β -FeSi₂ et α -FeSi₂ tirés de la littérature.

Plusieurs études ont été faites dans l'optique de comprendre les propriétés magnétiques des siliciures notamment en ce qui concerne leur application potentielle dans le domaine de la spintronique. La phase Fe₃Si existe sous différentes structures dont la structure ordonnée DO₃ que nous avons vue précédemment. Suivant la température de recuit, cette phase peut se transformer en une structure B2 et avant son point de fusion, en une structure désordonnée A2. En couches minces, il est possible en théorie de fabriquer des alliages Fe₃Si de structures A2,

B2 ou DO₃. Un ordre partiel est obtenu dans la structure B2, ou les atomes de Fe se placent sur les coins du cube (Fe_{II}), tandis que d'autres atomes de Fe et de Si sont distribués aléatoirement au centre du cube. Dans la structure A2, il n'y a pas d'ordre chimique mais la structure cubique centrée est conservée⁶⁴. Ces différents degrés d'ordre chimique peuvent être utilisés pour ajuster de manière significative les propriétés de ces alliages. Des résultats expérimentaux ont montré que les propriétés magnétiques des alliages Fe_xSi_{1-x} avec x de l'ordre de 0,75 sont fortement dépendantes de l'environnement atomique local des atomes de Fe et de la concentration^{59,64,65}.

Un nombre important de travaux expérimentaux et théoriques ont été entrepris pour déterminer les gammes de composition et de température pour lesquelles les phases qui apparaissent dans le diagramme Fe-Si sont stables et établir la nature des transformations ordres/désordres. La phase Fe₃Si existe à haute et basse températures. La température de transition de structure A2/B2 diminue très rapidement en dessous de la température de Curie (ligne en pointillé sur le diagramme de phase Fe-Si) en raison de l'énergie d'interaction magnétique. Les travaux de Tang et al.⁶⁶ constituent une des sources de données thermodynamiques expérimentales du système Fe-SiC. Le SiC est thermodynamiquement stable à haute température en raison de la forte liaison entre C et Si. La décomposition du SiC nécessite de franchir une certaine quantité d'énergie en plus de la force motrice thermodynamique. La force motrice est principalement l'enthalpie de formation des siliciures qui est négative. Les enthalpies de formation des siliciures de Fe par moles d'atomes de Si sont données dans le tableau 1-4⁶⁶. On appelle ΔH_{AB} l'enthalpie de formation du composé AB (AB=siliciures dans notre cas). Ce tableau montre que les valeurs des enthalpies sont différentes d'un composé à l'autre.

Siliciures de fer	$\Delta H_{siliciures}$
Fe ₃ Si	-94,1
Fe ₅ Si ₃	-51,7
FeSi	-73,9
FeSi ₂	-36,5

Tableau 1-4 : Enthalpies de formation (kJ/mol) des siliciures de Fe (par atomes de Si)⁶⁶

1.10. Théorie sur le magnétisme des nanoparticules

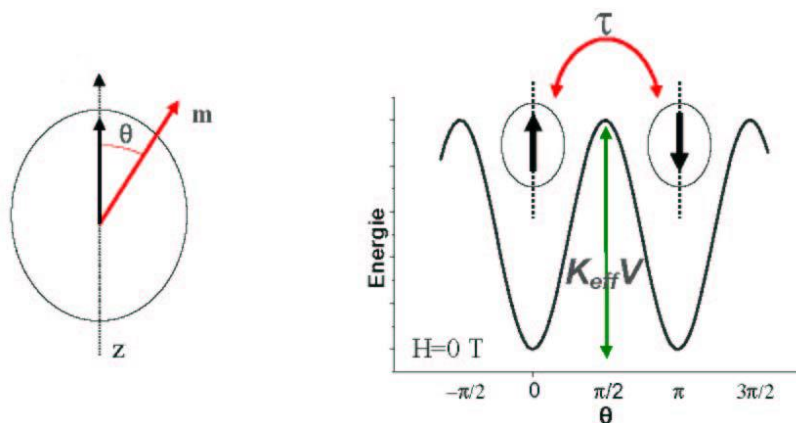
Dans un cristal ferromagnétique massif, en dessous de la température de Curie, les moments magnétiques sont ordonnés et s'organisent en domaines magnétiques séparés les uns des autres par des parois de domaines. Dans la matrice SiC, les particules dispersées ont en général une taille nanométrique. Dans ce cas, il existe une taille critique au-dessous de laquelle les particules magnétiques sont mono-domaine. Au sein de ces particules, les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement en dessous de la température de Curie. En négligeant les fluctuations thermiques des moments atomiques, les effets de surface et en considérant un retournement cohérent des moments, on peut associer à chaque particule un macro-moment magnétique qui résulte de la somme des moments magnétiques atomiques.

On définit le super-paramagnétisme, en considérant les particules mono-domaines sans interactions réciproques, bien isolées les unes des autres. A l'équilibre thermique, le macrospin d'une particule monodomaine est orienté le long d'un axe dit de facile aimantation et peut adopter deux positions d'équilibre : parallèle ou antiparallèle. L'énergie d'anisotropie E_A permet de garder l'orientation du moment magnétique et est généralement bien décrite au premier ordre sous la forme :

$$E_A = KV. \sin^2(\theta)$$

où θ est l'angle entre le macro-spin et l'axe d'anisotropie, K est la constante d'anisotropie du matériau et V le volume de la particule. La figure 1-19 représente la variation de l'énergie d'anisotropie en fonction de l'angle θ . Elle montre l'existence d'un double puits de potentiel correspondant aux deux états stables du macro-spin ($\theta = 0$ et $\theta = \pi$). Ces deux états stables sont séparés par une barrière de potentiel de hauteur KV . Pour passer d'un état à l'autre il faut donc fournir de l'énergie. Compte tenu de la faible taille des particules, l'énergie thermique $k_B T$ (ou k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue) peut provoquer le basculement du macro-spin d'un état vers l'autre. La probabilité de passage est donnée par la statistique de Boltzmann :

$$P \propto \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right)$$



- Figure 1-19. Variation de l'énergie d'anisotropie en fonction de l'angle θ

A basse température ($kT \ll KV$) la probabilité de passage d'un état à l'autre est pratiquement nulle, le macro-spin est alors bloqué dans un des puits. A haute température ($kT \gg KV$), la probabilité de passage est élevée, et le macro-spin ne cesse de fluctuer entre les deux états avec un temps caractéristique appelé temps de relaxation τ défini comme l'inverse de la probabilité P avec un facteur multiplicatif $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$ de passage du macro spin d'un état à l'autre. La connaissance de ce temps est fondamentale dans la compréhension du comportement d'un système super-paramagnétique. Si le temps de mesure τ_m est supérieur à τ , les moments ont le temps de fluctuer durant la mesure, et les propriétés magnétiques mesurées résultent d'une moyenne dans le temps du mouvement des spins ; ceux-ci relaxant entre les directions de facile aimantation, l'état constaté est apparemment désordonné, analogue donc au paramagnétisme. Au contraire, si τ_m est inférieur à τ , le système est bloqué (les propriétés sont semblables à celles du matériau massif).

Le protocole ZFC-FC permet de décrire le régime magnétique suivi par les particules en fonction de la température, d'estimer la taille moyenne des particules et de connaître l'ordre de grandeur de la constante d'anisotropie dominante uni axiale. Le protocole ZFC-FC est un cycle à température. Les mesures sont faites au SQUID. Le domaine de température exploré est de 5 à 350 K. Les courbes ZFC-FC comportent une partie commune (pour les températures les plus hautes), dans laquelle les variations de l'aimantation avec la température sont superposées et réversibles.

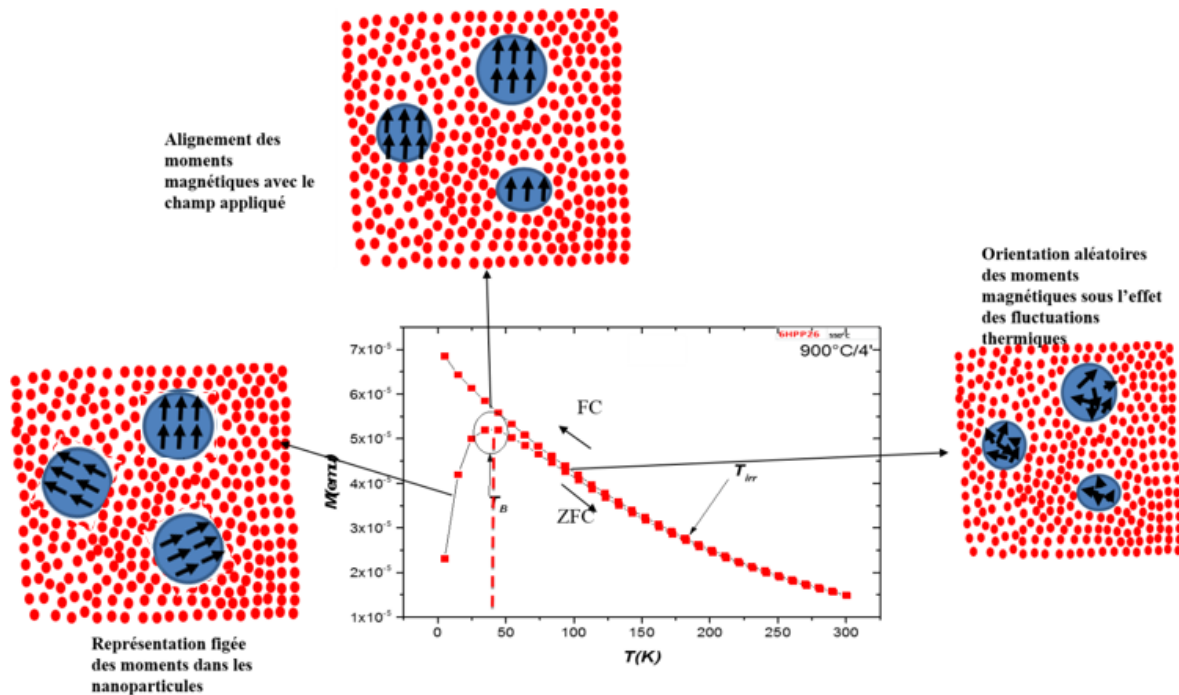
1^{ère} Etape ZFC : L'échantillon est refroidi de la température ambiante à 5 K en l'absence de champ. La courbe (ZFC) est obtenue en mesurant l'aimantation sous faible champ (100 Oe) en augmentant la température de l'échantillon de 5 K jusqu'à 300 K.

2^{ème} Etape : La courbe (FC) est obtenue en mesurant l'aimantation sous ce même champ en refroidissant l'échantillon de 300 K jusqu'à 5 K.

Un exemple de mesure ZFC/FC sur des échantillons 6H-SiC implantés à 6% de Fe est représenté sur la figure 1-20²⁸. Comme on peut le voir sur cette figure, l'aimantation de la branche ZFC augmente avec la température, tendant à aligner les moments magnétiques avec le champ jusqu'à atteindre un maximum (spins parfaitement orientés au sein des particules). Elle décroît ensuite, en raison des fluctuations de spin de plus en plus nombreuses dues à l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. Un maximum est observé sur la branche ZFC qui caractérise la température de blocage T_B et qui est liée 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, il y a d'abord désalignement des macros spin par l'agitation thermique avant progressivement de casser l'alignement des spins 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. Cette température de blocage est caractéristique d'un comportement super-paramagnétique des particules supposées monodomaines. La position et la largeur du maximum de la branche ZFC dépendent des caractéristiques de la distribution de taille des nanoparticules, elle-même induite par l'augmentation de la température de recuit. 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.

Figure 1-20. Courbes FC/ZFC d'un échantillon implanté avec 6 at.% de Fe à 550 °C recuit à 900 °C/4min¹⁰. En rouge la matrice SiC et en bleu les nanoparticules Fe-Si magnétiques.



Lorsque l'échantillon est ferromagnétique, les courbes ZFC/FC présentent une autre allure, différente de celle observée précédemment. Comme le montre la figure 1-21 pour un échantillon implanté à 550 °C et recuit à 1300 °C, on note une augmentation rapide de l'aimantation avec la température. De plus cette branche ne présente pas de maximum et donc pas de température de blocage. L'absence de maximum observée dans la branche ZFC mesurée 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 peut être expliqué par l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 1300 °C qui entraîne entre autre la disparition des petites particules (de taille ~1-2 nm) au bénéfice des plus grosses (de plus en plus riches en Fe) qui rendent l'échantillon ferromagnétique.

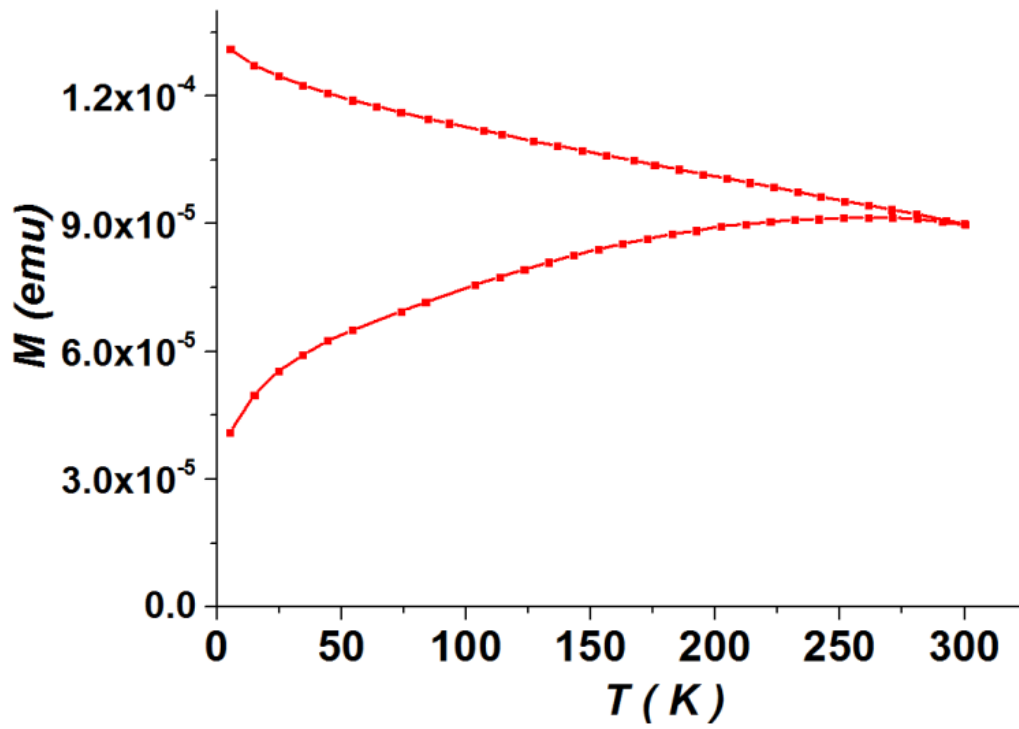


Figure 1-21. Courbes FC/ZFC d'un échantillon implanté à 550 °C avec 6 at.% de Fe recuit à 1300 °C/4min¹⁰.

Chapitre 2 : Techniques de caractérisations des échantillons

Les échantillons analysés dans ce travail sont constitués de substrats de SiC du commerce (CREE) orientés (0001) de type 4H et 6H (4H-SiC et 6H-SiC), épitaxiés ($e \sim 200$ nm) dopés à l'aluminium (formant ainsi un semi-conducteur de type p avec, $p \sim 10^{19}$ à 10^{20} cm^{-3}). Ce dopage correspond approximativement à une proportion de 1 atome d'Al pour 10^3 atomes de Si ou C. Ces échantillons ont été implantés à deux températures (380 °C et 550 °C), supérieures à la température critique d'amorphisation du SiC, pour évaluer l'influence de la température d'implantation. Seule la série d'échantillons implantée à 550 °C sera montrée ici. La deuxième série sera montrée en annexe A. Ces échantillons ont été multi-implantés avec des ions Fe^+ au laboratoire PPRIME de Poitiers. Les énergies d'implantation varient de 30 keV à 160 keV pour des doses comprises entre $2 \cdot 10^{15}$ à $2,4 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2 , ce qui permet d'obtenir une concentration en Fe d'environ 2 at.% dans une zone implantée d'une profondeur de 20 à 120 nm à partir de la surface. Dans ce volume la concentration en Fe est donc très supérieure à celle d'Al. Cette valeur de concentration en Fe a été choisie afin de limiter l'apparition de nanoparticules lors des différents recuits (nuisibles à l'obtention de DMS) tout en conservant la possibilité d'obtenir des échantillons magnétiques. Le profil des ions implantés calculé par le logiciel SRIM montre un plateau de concentration atomique de Fe constant d'environ 2 %, montré sur la figure 2-1.

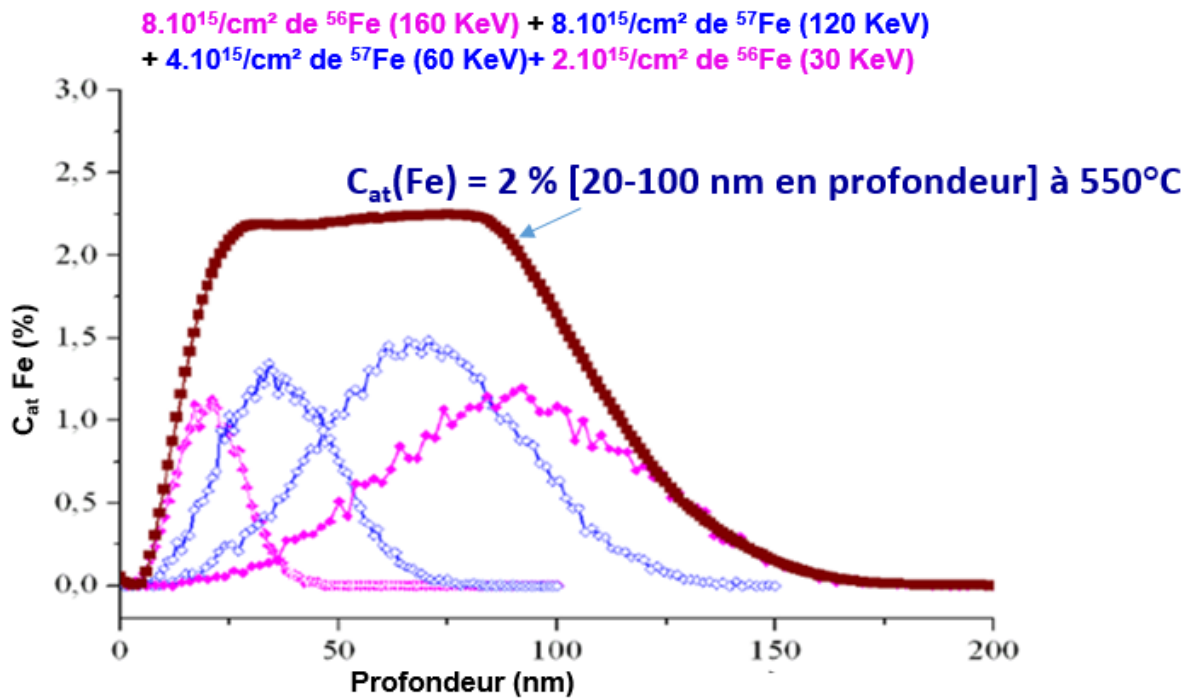


Figure 2-1 : Profil d'implantation de Fe dans SiC calculé par SRIM

On peut noter qu'une fraction de ^{57}Fe a été implantée afin de pouvoir utiliser la spectrométrie Mössbauer.

Dans ce travail nous présentons les échantillons ayant subi un traitement thermique rapide (RTA). Le recuit a été effectué en utilisant un four RTA de type JIPELEC réalisé au laboratoire PPRIME. 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 permet 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 2-2 est montré le protocole standard défini pour un échantillon recuit à $1300^\circ\text{C}/4\text{min}$. Un premier pallier est atteint à environ 200°C , successivement sous balayage d'azote et sous vide, ce qui permet un dégazage et donc un nettoyage de la surface des échantillons. Une montée en température est alors réalisée à une vitesse de $13^\circ\text{C}/\text{s}$ afin d'atteindre le pallier du recuit à 1300°C . La descente en température se fait ensuite sous balayage d'azote afin d'accélérer le refroidissement des échantillons.

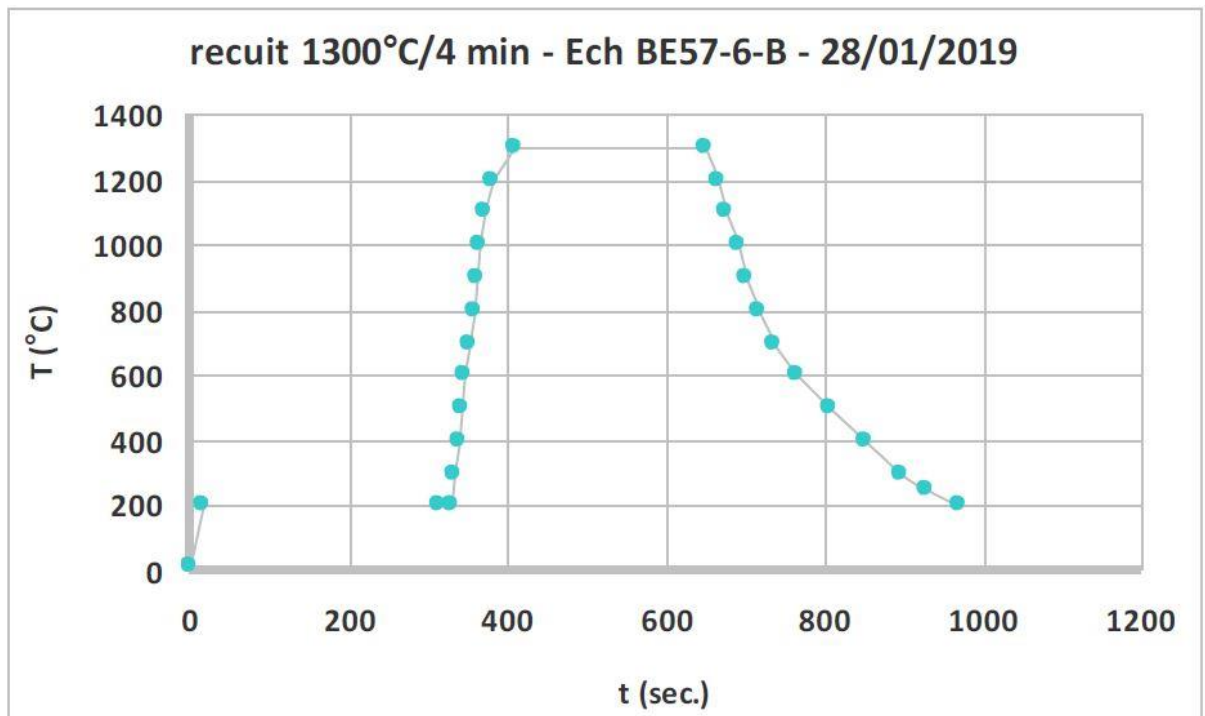


Figure 2-2: Courbe de montée en température du four RTA pour un recuit à 1300°C/4min.

Les températures de recuit ont été choisies supérieures à 900 °C, au-delà de la température de migration des lacunes dans SiC (750 °C) afin de favoriser la redistribution des atomes de Fe dans la structure cristalline. Il a été vérifié que dans ces conditions (RTA), la durée de 4 minutes est suffisante pour atteindre l'équilibre thermique. En effet des recuits effectués à différentes températures (900, 1000 et 1300 °C) donnent des résultats indépendants de la durée du recuit (4 minutes, 10 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 85 minutes).

Trois techniques principales seront mises en œuvre afin de réaliser une analyse microstructurale et magnétique détaillée, il s'agit de la sonde atomique tomographique, de la spectrométrie Mössbauer et les magnétométries SQUID.

2.1. La sonde atomique tomographique (SAT)

Après l'invention de la microscopie ionique qui est une technique d'imagerie permettant de visualiser la surface d'un échantillon conducteur à l'échelle atomique, Müller ⁶⁷ a eu l'idée d'utiliser le phénomène d'évaporation par effet champ pour réaliser la sonde atomique tomographique (SAT). La SAT permet de déterminer les variations de composition chimique à l'échelle nanométrique dans une région préalablement sélectionnée en microscopie ionique. 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. 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. 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. Cette technique est très efficace car elle nous permet de savoir si les atomes implantés sont distribués aléatoirement ou sous forme de particules.

2.1.1. Principe de Base

Les phénomènes physiques de la sonde atomique tomographique sont l'ionisation et l'évaporation par effet champ. Ces deux phénomènes sont observés lorsqu'un champ électrique intense (de l'ordre de quelques dizaines de Volt) est appliqué à la surface d'un échantillon. Afin d'obtenir de telles valeurs du champ électrique à la surface d'un échantillon conducteur d'électricité, ce dernier est taillé par polissage électrolytique, sous la forme d'une pointe de très faible rayon de courbure (de 20 à 50 nm). Un potentiel de quelques milliers de Volts appliqué à l'échantillon permet alors d'obtenir un champ électrique intense à la surface de celui-ci. La relation entre le champ électrique E , le potentiel appliqué V_{ac} , et le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe R , est:

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

Où β est un facteur de forme dépendant de l'angle de cône de la pointe (β est généralement compris entre 2 et 8). Compte tenu des ordres de grandeur de R (quelques nm) et de V (quelques kV), le champ obtenu est de l'ordre de quelques dizaines de Volts par nanomètre. Ce champ est suffisant pour ioniser des atomes de gaz à proximité de la pointe et/ou pour évaporer les atomes situés à la surface de l'échantillon. La figure 2-3 schématise le principe d'évaporation par effet de champ. Ce champ d'évaporation dépend de la nature chimique et de l'environnement cristallographique des éléments évaporés. Une fois évaporés, les atomes ionisés atteignent un détecteur, sensible en position, sous l'action du champ électrique. Les ions (initialement chargés) ont la possibilité de perdre un ou plusieurs électrons à proximité de la surface par post-ionisation par effet tunnel.

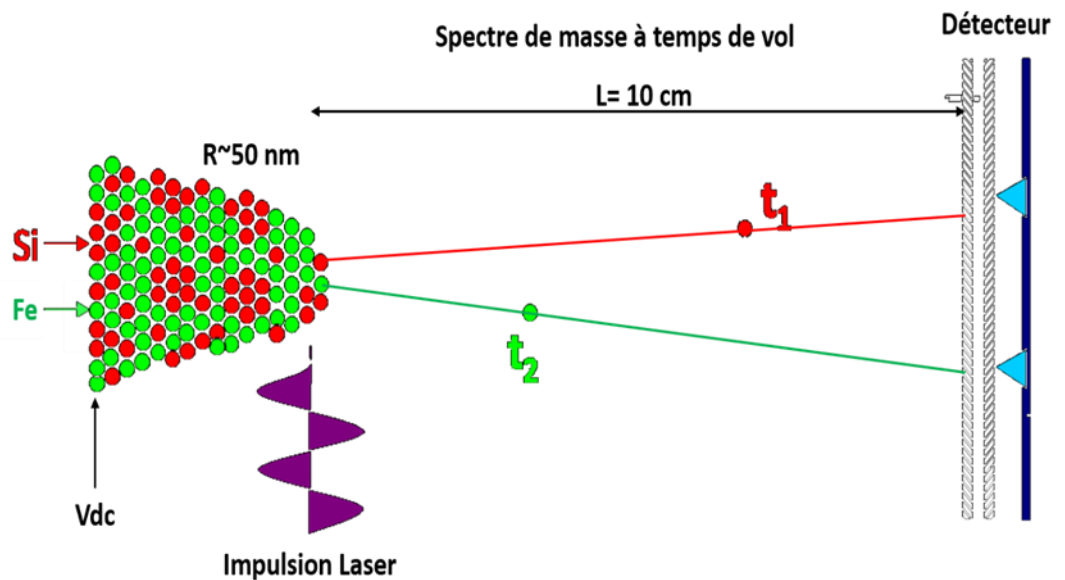


Figure 2- 3 : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique laser

2.1.2. Spectre de masse à temps de vol

Les ions évaporés traversent un spectromètre à temps de vol jusqu'au détecteur et sont identifiés en fonction de leur rapport masse/charge (M/n), du temps de vol (qui est de 100ns pour LAWATAP, Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe) et de la longueur de vol (10 cm pour le LAWATAP). Au moment de l'ionisation, les ions acquièrent l'énergie potentielle E_p , exprimée par l'équation (2.2) qui dépend du potentiel appliqué à la pointe V_{dc} , de la charge élémentaire e et du nombre de charge de l'ion n . Lors de la traversée du spectromètre de masse, ces ions voient leur énergie potentielle transformée en énergie cinétique

selon l'équation (2.3) et qui varie avec M la masse atomique de l'ion et v sa vitesse. Durant cette traversée jusqu'au détecteur la vitesse des ions est considérée comme constante.

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

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot M \cdot v^2 \quad (2.3)$$

Le rapport masse/charge (M/n) est obtenu alors lorsque l'énergie cinétique pour un ion n fois chargés est égale à son énergie potentielle :

$$\frac{M}{n} = 2 \cdot e \cdot V_{dc} \cdot \left(\frac{t_v}{L}\right)^2 \quad (2.4)$$

La mesure du temps de vol nécessite de connaître l'intervalle de temps entre l'évaporation et la détection des ions de l'échantillon (Figure 2-3). Pour connaître avec précision l'instant où les ions s'évaporent de la pointe, ceux-ci sont évaporés de manière contrôlée. En effet les atomes ne s'évaporent pas de manière continue de la pointe mais lors de très brèves impulsions appliquées périodiquement (10-100 kHz) et superposées au potentiel continu. Le potentiel continu appliqué induit un champ électrique légèrement en dessous du champ d'évaporation, pour faire en sorte que ce soit l'impulsion qui déclenche le chronomètre en apportant l'énergie manquante pour l'évaporation. Ces impulsions très brèves qui étaient dans un premier temps électriques, peuvent également être des impulsions laser, ce qui permet l'analyse de matériaux peu ou pas conducteurs de l'électricité ⁶⁸. Grâce à ce contrôle de l'évaporation, la pointe peut être analysée atome par atome. Les atomes évaporés volent jusqu'au détecteur, et leur impact commande l'arrêt du chronomètre. Au fur et à mesure que les ions sont détectés, se forme le spectre de masse permettant d'identifier chaque ion collecté. 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.

2.1.3. Reconstruction en 3 dimensions (3D)

En plus de posséder un spectre de masse à temps de vol, la sonde atomique est un microscope en projection. A partir de la position de l'impact de l'ion sur le détecteur, il est possible de remonter aux coordonnées surfaciques de l'échantillon par une projection

stéréographique. On définit alors un grandissement G de l'image qui dépend de la longueur de vol L , du rayon de courbure R et d'un paramètre m qui dépend de la position de l'ion au point de projection du centre de la pointe comme représentée sur la figure 2-4.

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \quad 2.5$$

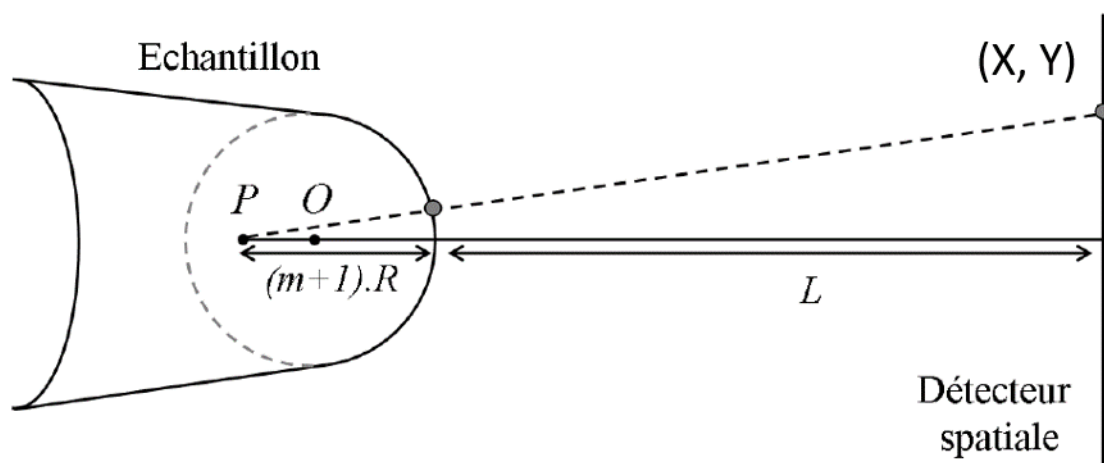


Figure 2-4 : Géométrie pointe détecteur (vue de face) déterminant les paramètres de projection nécessaires pour la reconstruction en 3D

Par une loi de projection inverse, on peut remonter aux coordonnées (x, y) des atomes de l'échantillon analysé par les relations suivantes :

$$x = \frac{X}{G} \text{ et } y = \frac{Y}{G} \quad 2.6$$

La troisième dimension δz , qui permet de passer à la vision 3D, celle de la profondeur analysée, se déduit du nombre d'atomes détectés, du volume atomique du matériau V_{at} et du rendement de détection du détecteur Q . Pour chaque ion détecté, la profondeur z est incrémentée d'un terme δz égal à :

$$\delta z = \frac{V_{at}}{Q.S} \quad 2.7$$

Où S correspond à la surface analysée qui peut s'exprimer grâce au grandissement G (équation 2.6) et à la surface du détecteur. Pour chaque ion détecté les informations correspondant à la nature chimique et à la position spatiale selon x , y et z sont calculées. Le volume évaporé peut ainsi être reconstruit en trois dimensions avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques angströms, en particulier en profondeur. La figure 2-5 montre une

reconstruction en 3D d'un substrat de 6H-SiC implanté avec 6 at. % de Fe. Sur cette image chaque atome de Fe est représenté par un point bleu et les atomes de la matrice sont représentés en rouge. Cette reconstruction permet d'observer la disposition des atomes. On peut ainsi étudier la composition des particules riches en Fe.

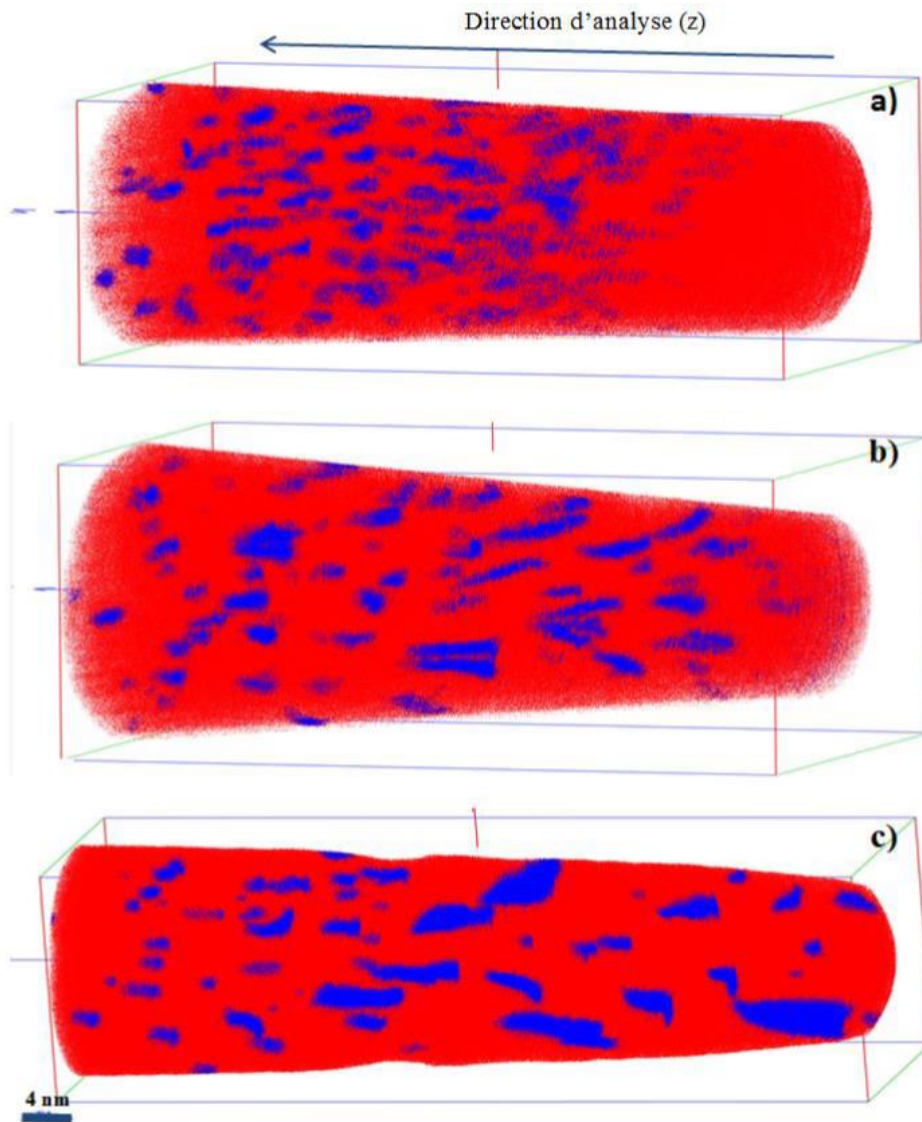


Figure 2-5 : Reconstruction 3D des échantillons 6H-SiC implantés avec 6 at.% de Fe a) non recuit, b) recuit à 900°C et c) recuit à 1300°C de volumes $(35 \times 35 \times 69 \text{ nm}^3)^{10}$.

De nombreux matériaux sont hétérogènes et constitués de phases présentant des champs d'évaporation différents. On peut assister à un phénomène appelé **effet de grandissement local**. C'est un phénomène qui est lié à la physique de l'évaporation. En effet lorsqu'un échantillon comporte deux phases différentes qui ont des champs d'évaporation différents, on assiste alors à une variation locale du rayon de courbure de la pointe au niveau de la particule lors de l'évaporation. Deux types de comportements peuvent être identifiés :

- Lorsque le potentiel d'évaporation de la matrice est plus élevé que celui de la particule, le rayon de courbure local de la particule est plus grand que celui de la matrice entraînant un allongement de la particule. C'est ce qui est observé sur la figure 2-5 dans le cas de particules composées essentiellement de Fe dans une matrice SiC. La matrice SiC est évaporée sous un champ beaucoup plus élevé que les particules de Fe entraînant un effet de grandissement local.
- Lorsque le champ d'évaporation de la particule est plus élevé que celui de la matrice (situation inverse de la précédente), le rayon de courbure de la particule est plus petit que celui de la matrice conduisant également à un phénomène de grandissement local.

Ces effets de grandissement ont souvent des conséquences sur la mesure de la concentration des particules. Ils introduisent une augmentation de la densité atomique et s'il y a recouvrement de trajectoires aux interfaces, une sous-estimation dans la mesure de la concentration en Fe dans les particules⁶⁹.

2.1.4. Détermination du seuil de concentration

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, dit d'**iso-position**⁷⁰. Le principe de cette méthode est basé sur la détermination d'une valeur critique de concentration (seuil de concentration) de l'élément que l'on veut déterminer (Fe dans notre cas). Ce seuil de concentration est choisi, en traçant les distributions aléatoires et expérimentales du Fe en fonction de la composition, en fixant au préalable un minimum de distance entre deux nanoparticules et un nombre d'atomes minimal par nanoparticules. Si la distance entre deux atomes filtrés est inférieure à une distance maximale (d_{Max} définie par l'opérateur), ces deux atomes sont alors considérés comme appartenant à la même particule. Seules les nanoparticules contenant un nombre d'atomes minimal sont considérées. La valeur du seuil est ainsi obtenue lorsque la distribution aléatoire commence à se détacher de la distribution expérimentale. Cette méthode est aussi appliquée pour tous les échantillons. La figure 2-6 montre le résultat de la détermination du seuil.

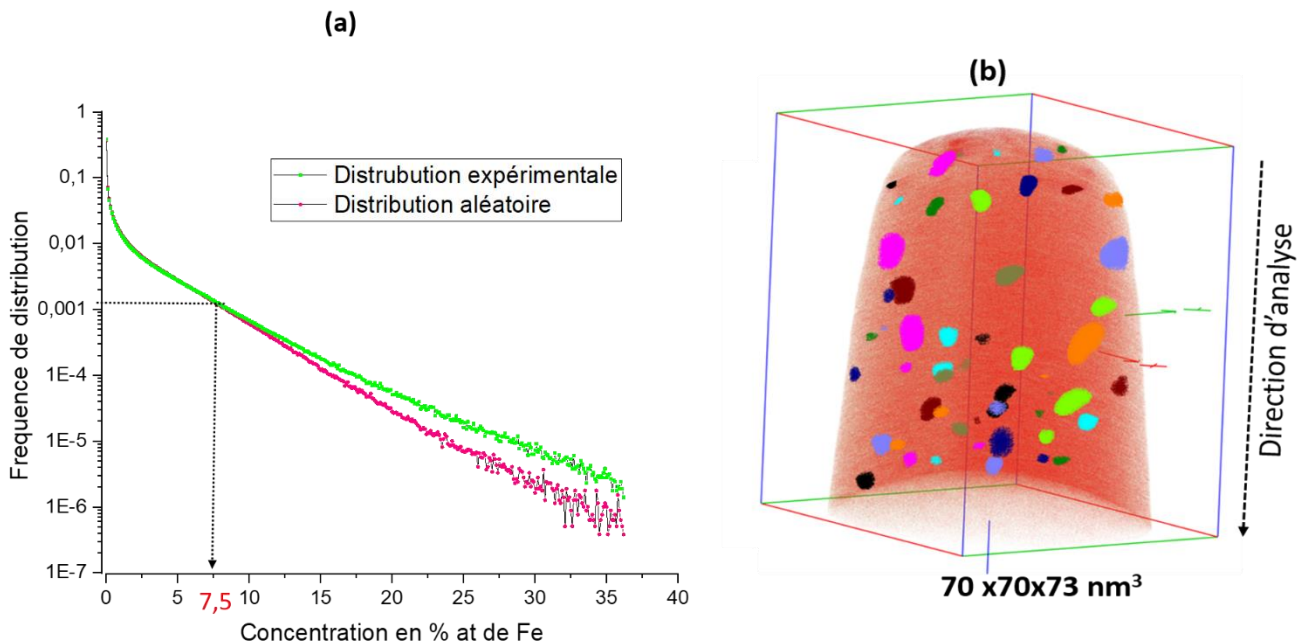


Figure 2-6: (a) Détermination du seuil de concentration par la méthode d'Iso-position : Distributions expérimentale et aléatoire en fonction de la concentration de Fe (b) Reconstruction en 3D obtenue après application du seuil déterminé.

2.1.5. Préparation des échantillons

L'analyse par sonde atomique tomographique nécessite que l'échantillon soit taillé sous forme d'une pointe de rayon de courbure inférieur à 50 nm. Le point de départ est une aiguille d'acier qu'on affine de façon chimique en utilisant un électrolyte. Plusieurs pré-pointes sont ainsi préparées. Les pré-pointes et le substrat à analyser sont ensuite introduits dans un microscope à balayage (MEB) équipé d'un faisceau d'ion focalisé Ga⁺ (FIB). L'échantillon est tout d'abord recouvert par une couche protectrice pour limiter les effets d'irradiation aux ions Ga⁺ (Figure 2-7 a). Cette couche est déposée par un système d'injection de gaz (GIS) dans le MEB. Ensuite, deux tranchées sont creusées de part et d'autre du "bandeau" de protection par le faisceau d'ion Ga⁺ (Figure 2-7 b). La lame mince est alors extraite en réalisant différentes coupes (figure 2.7.c) et en la soudant au micromanipulateur (Figure 2-7 d).

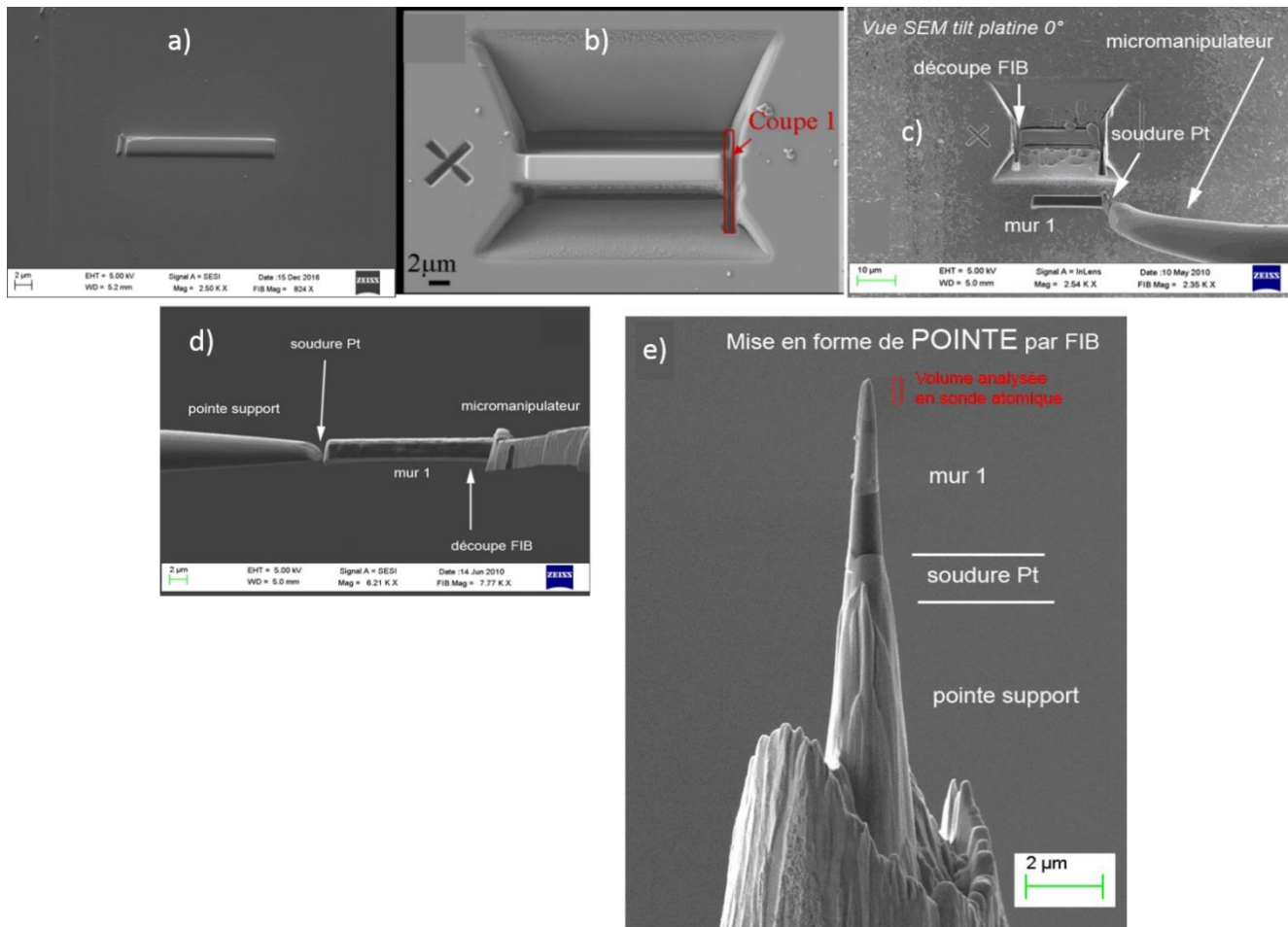


Figure 2-7: Préparation des échantillons au MEB pour la sonde : méthode lif-out : a) dépôt d'une couche protectrice, b) creusées de deux tranchées de part et d'autre du "bandeau" de protection par le faisceau d'ion Ga^+ , c) prélèvement de la lame mince, d) soudure de la lame sur une pré-pointe, et e) mise en forme de la pointe.

Après avoir sectionné le sommet de la pointe support, l'extrémité de la lame est soudée à celle-ci (Figure 2-7 d). La lame est ensuite segmentée de façon à ne laisser qu'une partie de l'échantillon au sommet de la pointe. Une fois collé le mur sur la pointe, l'échantillon est ensuite usiné. La figure 2-7.e est obtenue après usinage de la pointe. L'usinage est effectué grâce à un balayage annulaire utilisant un faisceau d'ions Ga^+ perpendiculairement à la pointe support, donnant ainsi à l'échantillon la forme d'une pointe comme montré sur la figure 2-8. Durant les étapes successives, le courant d'usinage ainsi que le rayon sont de plus en plus faible et la pointe ainsi obtenue (Figure 2-7 e) a un rayon de courbure inférieur à 50 nm. Elle est alors prête à être analysée en SAT.

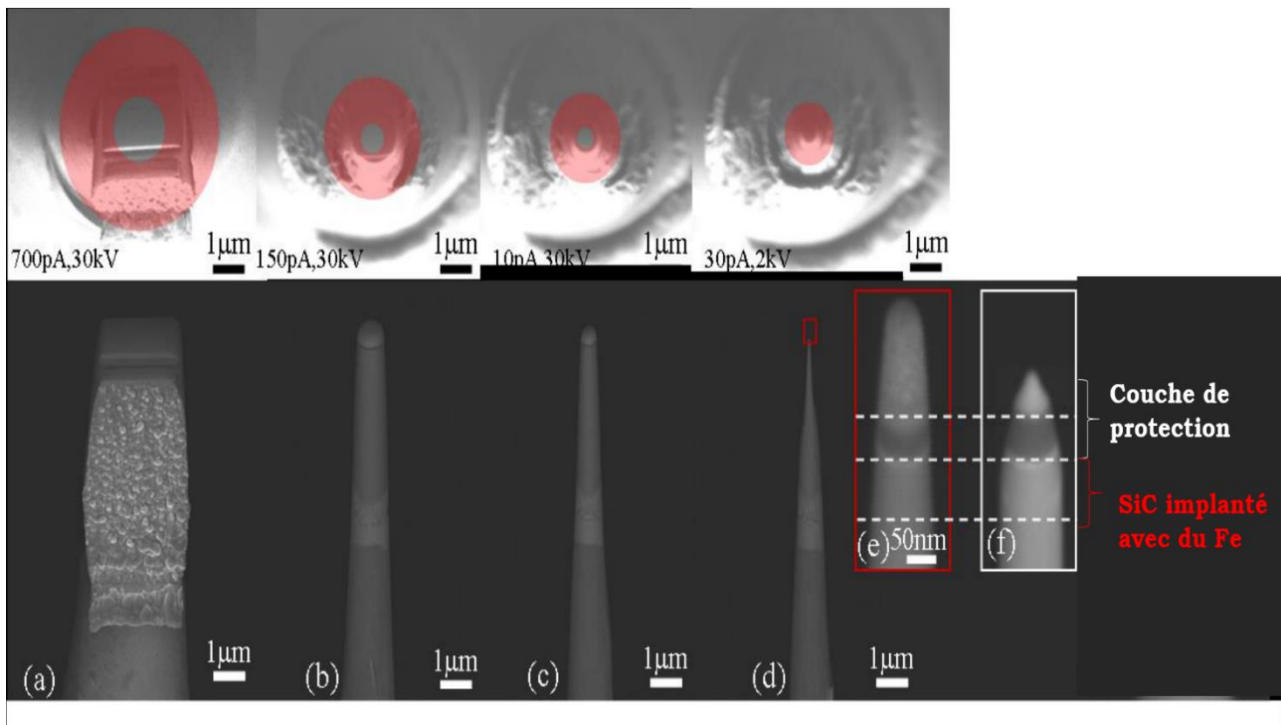


Figure 2-8 : Images en microscopie électronique à balayage (a, b, c, d) des différentes étapes de l'usinage annulaire de l'échantillon par bombardement ionique, de la pointe (e,f) pendant et après le "cleaning".

2.2. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique fondée sur le phénomène de résonance gamma (γ) nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur, découvert en 1958 par Rudolph Mössbauer^{71,72}. Cet effet de résonance nucléaire n'est possible que lorsque l'émission ou l'absorption des photons γ par les noyaux a lieu sans effet de recul. La spectrométrie Mössbauer est une technique d'observation locale, non destructive, qui permet d'étudier l'environnement local de l'élément sélectionné. C'est une technique de caractérisation structurale et magnétique.

2.2.1. Principe de la technique

Lors de la désexcitation d'un noyau émetteur qui passe d'un état d'énergie excité E_e à l'état fondamental E_f , il y a émission d'un photon γ d'énergie $E_0 = E_e - E_f$ (figure 2-9). Le phénomène de résonance γ nucléaire se produit lorsque l'énergie E_0 du photon ainsi émis est

intégralement absorbée par un noyau absorbeur de nature identique, qui passe alors dans un état excité.

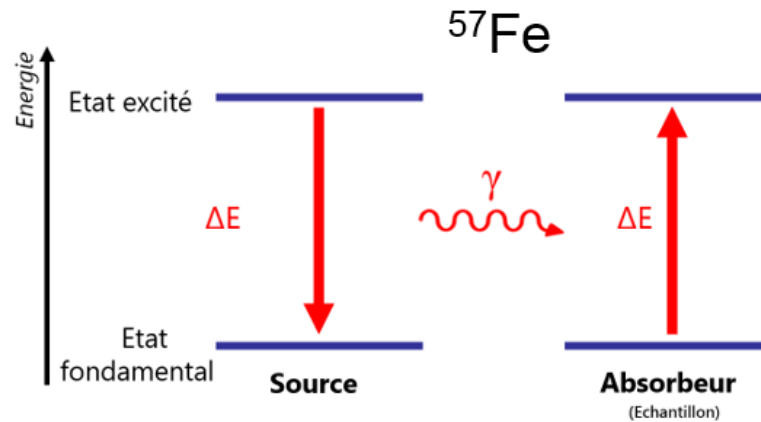


Figure 2-9: Absorption résonnante

En général, pour les atomes libres, l'émission et l'absorption de photons s'accompagnent d'un effet de recul, ainsi l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition E_0 mais $E_0 - E_R \pm \Gamma/2$ où E_R est l'énergie de recul et Γ la largeur naturelle de la transition. Pour que ce photon soit par la suite absorbé il faudrait qu'il possède l'énergie $E_0 + E_R \pm \Gamma/2$. Comme cette énergie de recul est beaucoup plus élevée que la largeur naturelle Γ le phénomène d'émission et d'absorption résonnante ne peut être observée (Figure 2-10). Un recouvrement des raies d'émissions et d'absorption peut être, cependant, obtenu par agitation thermique, mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire.

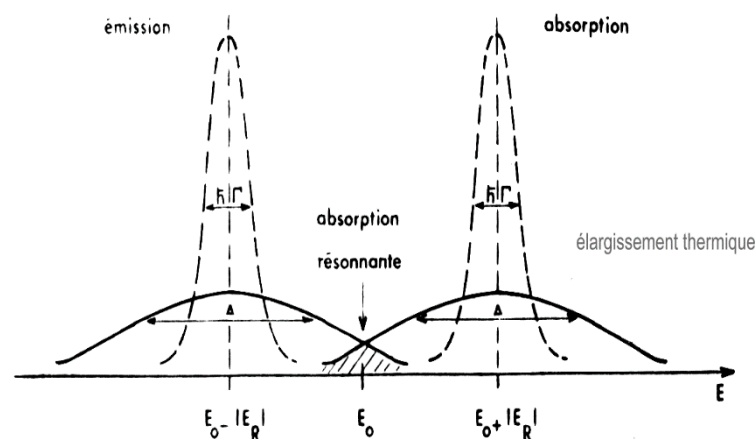


Figure 2-10 : Position en énergie des raies d'émission et d'absorption de photons γ correspondant à des atomes libres. Sans effet de recul celles-ci seraient superposées mais l'existence d'énergie de recul provoque la séparation des deux raies dont le recouvrement est limité, même par élargissement thermique.

Dans un solide, les noyaux sont liés au réseau. Par conséquent, l'énergie de recul et la quantité de mouvement de recul du noyau au cours du processus d'émission ou d'absorption sont transmises au réseau dont elles vont modifier l'énergie de vibration. L'interprétation correcte de ce phénomène fait appel aux principes de la Mécanique Quantique. Tout se passe comme si une fraction f des noyaux (appelée fraction résonante ou facteur de Lamb-Mössbauer) était liée rigidement au réseau. Cette fraction peut s'écrire :

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle)$$

Où K désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement γ et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre. f désigne les noyaux pour lesquels la transition nucléaire se fait sans modification des états vibratoires du réseau, le solide reculant en bloc en absorbant tout entier l'énergie de recul associée à l'absorption du photon γ . L'énergie du photon γ est alors exactement l'énergie E_0 de la transition nucléaire. Lorsque les atomes constituent un corps solide, il existe donc une raie supplémentaire, la raie « Mössbauer », centrée sur E_0 qui correspond à la superposition de la raie d'émission et de la raie d'absorption des noyaux.

Pour observer ce phénomène de résonance γ , il faut donc utiliser des éléments qui présentent une fraction Mössbauer élevée. Pour l'application à la spectrométrie, les éléments les plus utilisés sont l'isotope du Fer (^{57}Fe) et celui de l'étain (^{119}Sn). L'isotope le plus utilisé au laboratoire est le Fer (^{57}Fe). C'est pourquoi seules les phases contenant cet élément peuvent être caractérisées.

2.2.2. Interactions hyperfines

La spectrométrie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre état fondamental et état excité d'un atome absorbeur « Mössbauer » à partir d'un rayonnement émis par un noyau source. Dans la matière, ces atomes sont généralement soumis à des champs électriques et magnétiques, créés par leur environnement électronique et qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux).

Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. Dans la pratique « Mössbauer », les trois seules interactions à prendre en compte sont :

- L'interaction monopolaire électrique, qui fournit le paramètre **Déplacement Isomérique (δ)**
- L'interaction quadrupolaire électrique, qui fournit le paramètre **Séparation Quadrupolaire (ΔE_Q)**
- L'interaction dipolaire magnétique, qui fournit le paramètre **Champ Hyperfin (B_{hf})**

2.2.3. L'interaction monopolaire électrique

La mécanique quantique prévoit que les électrons des couches atomiques de type (s) ont une probabilité de présence au noyau non nulle. Il en résulte une interaction électrostatique coulombienne entre les charges nucléaires et ces électrons présents dans le noyau. Elle engendre un déplacement des niveaux d'énergie fondamental et excité de l'absorbeur et de l'émetteur caractérisé par le déplacement isomérique (δ) (Figure 2-11 a).

Le déplacement isomérique dépend de l'émetteur, c'est pourquoi il est toujours donné par rapport à une référence. La valeur de (δ), dépendant de la structure électronique, fournit des informations d'ordre chimique telles que l'état d'oxydation, la coordinence et la valence.

2.2.4. L'interaction quadrupolaire électrique

C'est l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau dans l'état considéré et le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. Dans le cas du Fer (^{57}Fe), le niveau fondamental ($I=1/2$) reste dégénéré alors que la dégénérescence du niveau excité ($I=3/2$) est partiellement levée, donnant deux niveaux séparés $m_I=\pm 1/2$ et $m_I=\pm 3/2$. On observe alors deux transitions séparées par un état énergétique, appelé séparation quadrupolaire et est notée (SQ). Sur un spectre paramagnétique la séparation quadrupolaire se mesure par l'écart entre les deux raies (noté ΔE_Q sur la figure 2-11 b). Elle permet d'accéder à des informations relatives à la symétrie locale du site dans lequel se trouve le noyau.

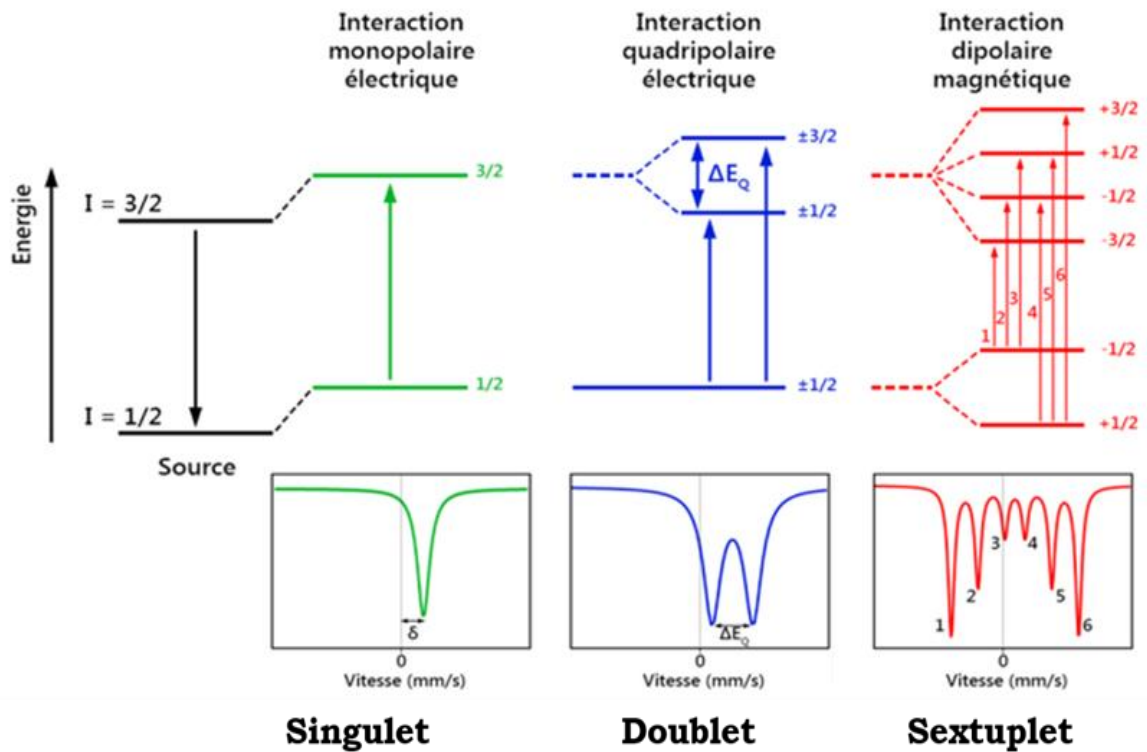


Figure 2-11: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas de la transition entre états des spins 3/2 et 1/2 du noyau de Fer (^{57}Fe).

2.2.5. L'interaction dipolaire magnétique

Un noyau atomique possède un moment magnétique dipolaire magnétique μ_N . Ce moment peut interagir avec l'induction magnétique B créée au noyau par la distribution de charges électroniques qui l'entoure. Cette interaction est appelée interaction magnétique Zeeman nucléaire et est décrite par l'Hamiltonien Zeeman H_M .

L'interaction Zeeman lève complètement la dégénérescence de chaque état spin ($I=1/2$ et $3/2$ dans le cas du Fer Fe^{57}) qui scinde en $(2I+1)$ niveaux équidistants de $|g_I\mu_N B|$. D'après les règles de sélection ($\Delta I = \pm 1$; $\Delta m_I = \pm 1, 0$), six transitions sont permises et le spectre Mössbauer correspondant est un sextuplet (Figure 2-11 c). L'état ΔE_M entre les raies extrêmes est proportionnel à l'induction magnétique, appelée champ hyperfin, noté (\mathbf{B}_{hf}), perçue par le noyau sondé. Ce paramètre donne des informations sur l'ordre magnétique et les structures magnétiques.

2.2.6. Dispositif expérimental

Une source Mössbauer doit obéir à un certain nombre d'impératifs. Essentiellement, il faut avant tout que l'émission se fasse avec une très grande fraction sans recul (grand coefficient f), que le parent radioactif ait une grande période et que le rayonnement soit monochromatique, c'est à dire sans élargissement sensible ni, surtout, d'effets hyperfins.

L'émission sera monochromatique si les noyaux émetteurs sont placés en des sites ayant la symétrie cubique (pas de gradient de champ électrique) et non soumis à un champ magnétique interne.

Enfin, le matériau d'accueil doit avoir un numéro atomique assez faible pour diminuer l'absorption des rayons γ par le support de la source lui-même et il faut éviter qu'une transition électronique, d'énergie proche du rayonnement γ émis, puisse être excitée : une partie du rayonnement γ serait ainsi perdue pour l'effet sans recul et, de plus, un rayonnement X viendrait enrichir le bruit de fond et diminuer relativement le pourcentage d'effet sans recul.

Afin de caractériser les matériaux qui font l'objet de notre étude, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer dans une géométrie de réflexion. Après l'absorption résonnante, la désexcitation du niveau nucléaire excité se produit soit par l'émission de photon γ , soit par conversion interne avec émission d'électrons. La réflexion met donc à profit la désexcitation du noyau Mössbauer. Ces électrons sont principalement issus des couches électroniques K, L, M et sont appelés électrons de conversion interne. La production de rayonnements secondaires est schématisée sur la figure 2-12. La dernière colonne correspond au libre parcours moyen des électrons, ce qui permet de conclure à la profondeur analysée lors d'une expérience en réflexion. On utilise la méthode intégrale appelé communément ICEMS pour Integral Conversion Electron Mössbauer Spectrometry qui prend en compte toutes les énergies et tous les angles de sortie des électrons. Le détecteur est un compteur proportionnel à circulation de gaz et l'échantillon est placé à l'intérieur de ce compteur. La particule chargée ionise le gaz et les ions primaires libérés sont recueillis par l'anode (fil de tungstène) en provoquant un processus d'avalanche au voisinage du fil collecteur (multiplication des charges). L'intérêt de travailler en géométrie de réflexion est que celle-ci permet d'obtenir des informations sur la surface des matériaux étudiés.

Il faut noter ici que le temps d'obtention d'un spectre Mössbauer varie entre trois à quatre semaines. La source utilisée est composée du parent radioactif de ^{57}Co de durée de demi-vie $T_{1/2}=270$ j. Le noyau de ^{57}Co se transforme en un noyau de ^{57}Fe . De plus, la source est

animée d'un mouvement d'accélération constante. Le spectre Mössbauer est donc le résultat du comptage d'un ensemble d'impulsion (N coups) acquis sur une période de mouvement.

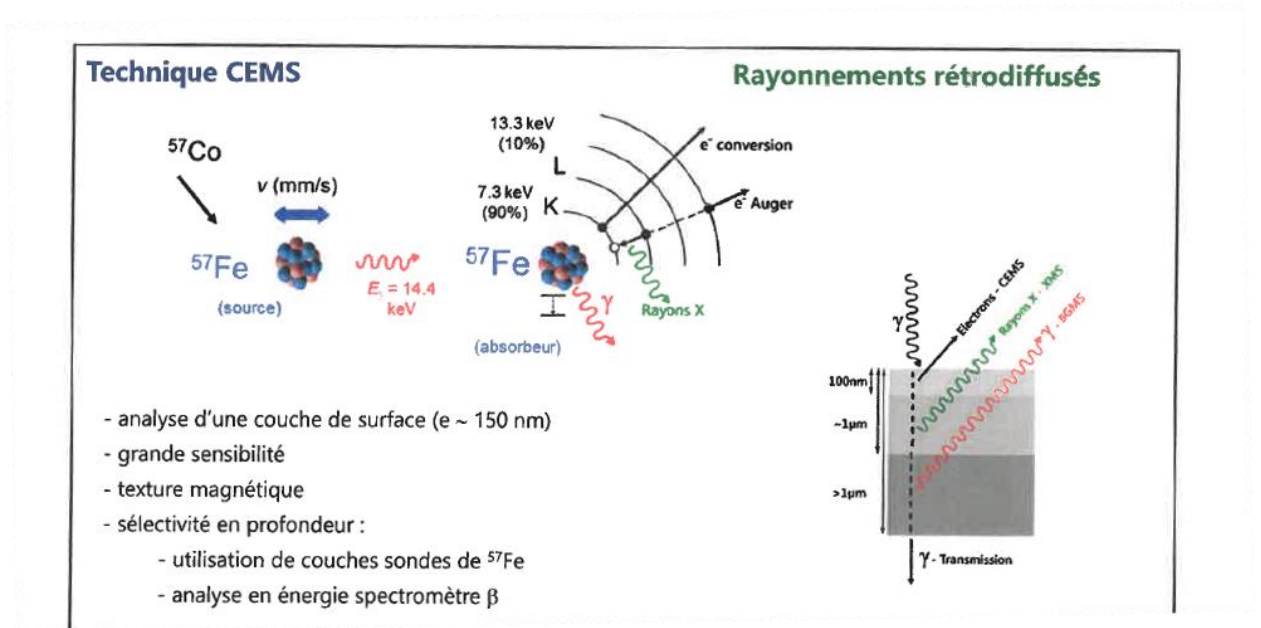


Figure 2-12 : Production de rayonnement secondaire en géométrie de réflexion

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 a été utilisé au vu de la très faible épaisseur implantée en ^{57}Fe (~ 120 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 (~ 100 nm) à cause de la faible probabilité d'émergence des électrons comme représenté sur la figure 2-13. L'ajustement des spectres sera réalisé à l'aide du logiciel Mosfit. Il ajuste, à l'aide de la méthode des moindres carrés, les paramètres hyperfins de la contribution de chaque spectre théorique. Chaque contribution est caractérisée par l'ensemble des paramètres expérimentaux suivants : le champ hyperfin, le déplacement isomérique, la séparation quadrupolaire, la largeur des raies, et leur intensité relative. De plus, le logiciel fournit pour chaque contribution la proportion relative de chaque spectre théorique dans le spectre expérimental.

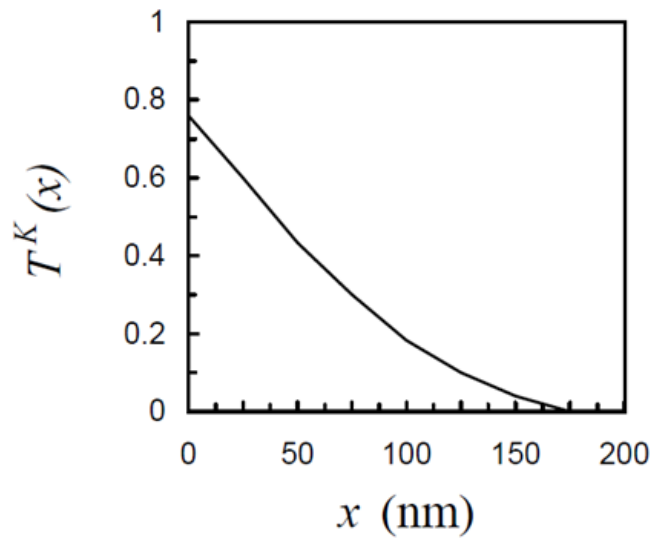


Figure 2-13 : Probabilité d'émergence $T^K(x)$ à la surface pour un électron de conversion K du fer en fonction de la profondeur x de son origine⁷³.

Un modèle d'ajustement des spectres Mössbauer est aussi utilisé pour les échantillons implantés à 380 °C et 550 °C qui tient compte des différents environnements que peut prendre le Fe. Ce modèle décrit par Gunnlaugsson est adapté pour des concentrations en Fe très faibles (~2%) dans la structure cristalline du 6H-SiC⁷⁴. Avec ce modèle les spectres Mössbauer sont ajustés avec quatre composantes principales qui correspondent aux positionnements des atomes de Fe dans la matrice 6H-SiC. Ces différents environnements sont définis dans le chapitre 4.

La figure 2-14 montre le dispositif utilisé au laboratoire.

(a)

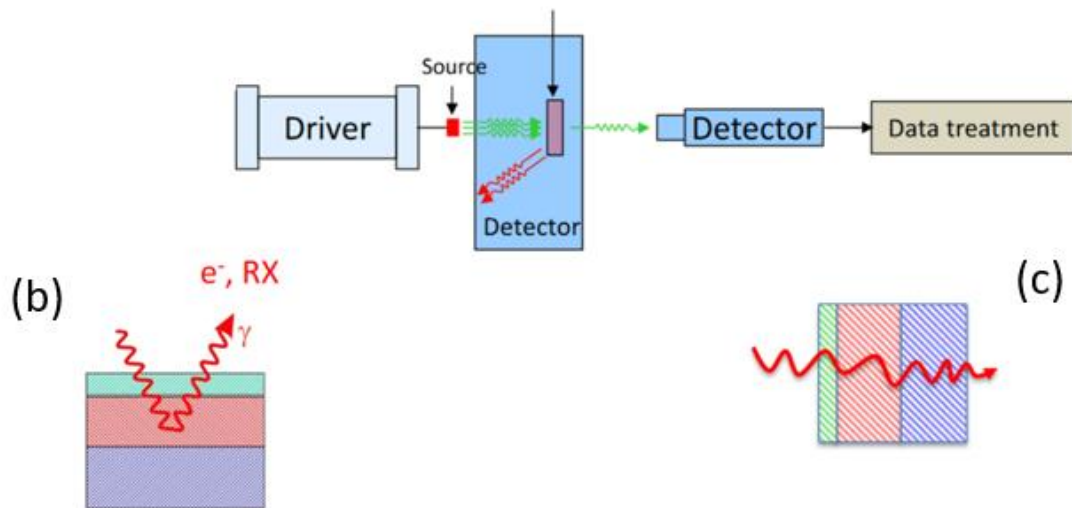
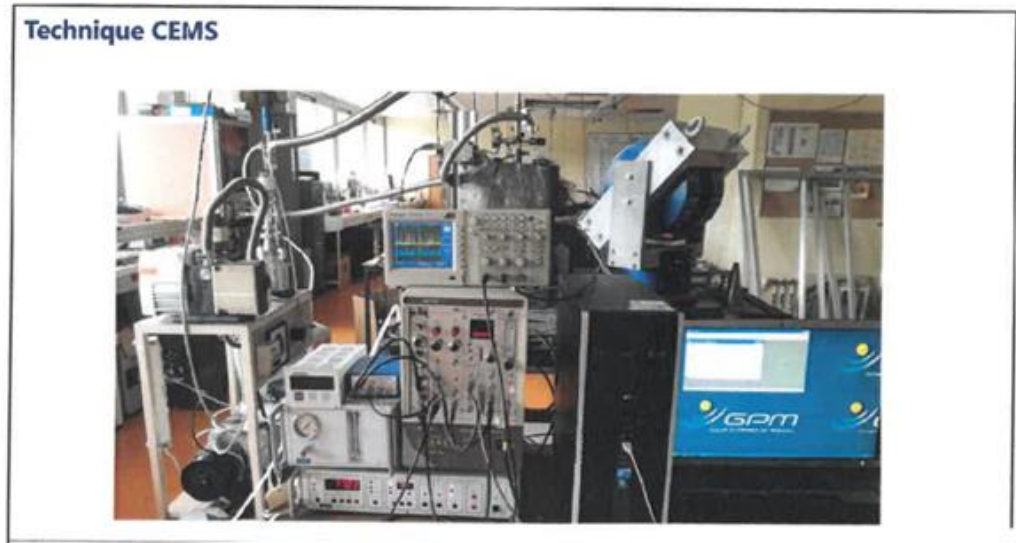


Figure 2-14 : a) Dispositif de spectrométrie Mössbauer utilisé au laboratoire et aspect pratique de la technique Mössbauer, b) utilisation en géométrie de réflexion, c) utilisation en géométrie de transmission.



Normandie Université

Chapitre 3 : Etude structurale des échantillons implantés à 550 °C

Actuellement, l'un des problèmes cruciaux dans le domaine des DMS est de déterminer l'origine des effets magnétiques observés. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus, par sonde atomique tomographique, afin d'observer la distribution des atomes de Fe implantés dans la matrice SiC. La série implantée à 380 °C et recuits à différentes températures sera détaillée en annexe A.

Les échantillons présentés dans cette partie ont été implantés à 550 °C. Les échantillons sont ensuite recuits à 900 et 1300 °C car on souhaite conserver les mêmes températures de recuits que pour les échantillons implantés à 6 at.% de Fe étudiés dans la thèse de M. L. Diallo⁷⁶ ce qui nous permettra d'étudier l'influence de la concentration atomique en Fe.

3. Mesures par sonde atomique tomographique (SAT)

Les échantillons ont été caractérisés par sonde atomique tomographique (SAT) LAWATAP (pour Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe) à 80 K sous ultravide. La SAT permet de reconstruire en trois dimensions, atome par atome, un élément de volume des matériaux. La puissance laser utilisée est de 13 nJ. Cette puissance permet d'obtenir une concentration des éléments (Si, C) très proche des pourcentages stoechiométriques du matériau de départ (SiC, 50 %-50 %) et de privilégier l'émission de Si sous la charge (2+) (3 isotopes Si²⁺ émis à 14, 14,5 et 15 uma (unité de masse atomique)) afin de bien dissocier l'ion Si⁺ de l'ion Fe²⁺ qui sont émis tous les deux à 28 uma. Toutes les espèces constitutives du matériau sont identifiées et indexées en fonction du rapport masse/charge exprimé en uma. L'échantillon recuit à 1300 °C est utilisé comme référence.

3.1. Spectre de masse de l'échantillon recuit à 1300 °C

Le spectre de masse de l'échantillon implanté à 550 °C à 2 at.% de Fe recuit à 1300 °C est représenté sur la figure 3-1. Ce 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 uma) et deux fois (C^{2+} en 6 et 6,5 uma). Le fer (essentiellement Fe 56) ionisé 2 fois (Fe^{2+}) apparaît en 28 uma. Comme on peut le voir sur le spectre, certaines espèces chimiques apparaissent sous forme d'ions moléculaires (C_3)²⁺, (C_2)⁺, (SiC_2)²⁺, (C_3)⁺, ce qui est caractéristique de l'atome de C. La présence d'oxygène et d'aluminium est aussi observée sous la forme O^+ , Al^{2+} , Al^{3+} .

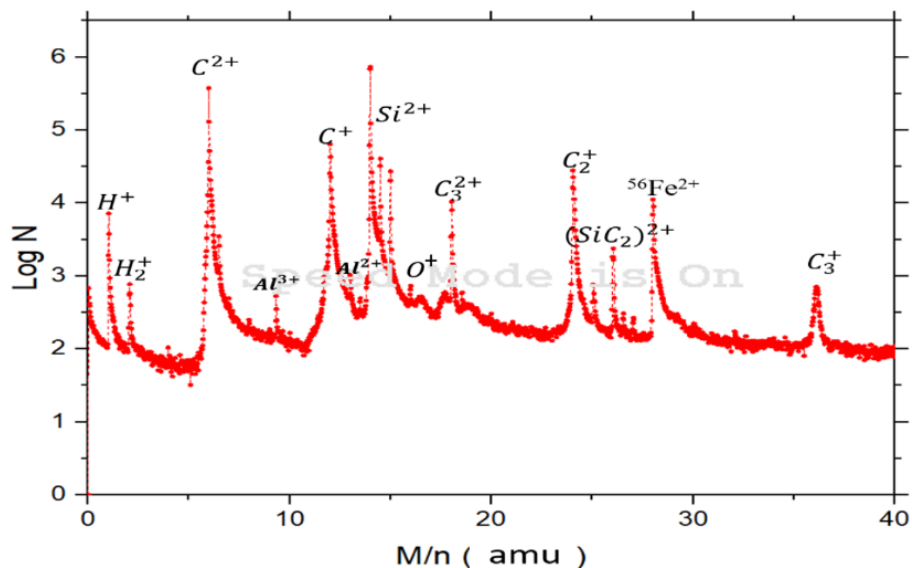


Figure 3-1 : Spectre de masse obtenu lors de l'analyse du SiC implanté avec 2 at.% Fe recuit à 1300°C contenant que du Fer 56.

3.1.1. Détermination des paramètres de reconstruction

Les reconstructions en 3D des analyses en SAT des échantillons révèlent la présence de précipités de taille nanométrique riches en Fe au sein de la matrice (Figure 3-2). Ce type de reconstruction va nous permettre de caractériser pour chaque échantillon l'évolution de sa structure, en particulier l'évolution structurale des précipités riches en Fe (tailles, nombres, concentrations, phases) en fonction des températures de recuit. On détermine pour cela les concentrations en Fe, Si et C de la matrice, des précipités et des cœurs de précipités. Ceci sera ensuite corrélé aux résultats des propriétés magnétiques.

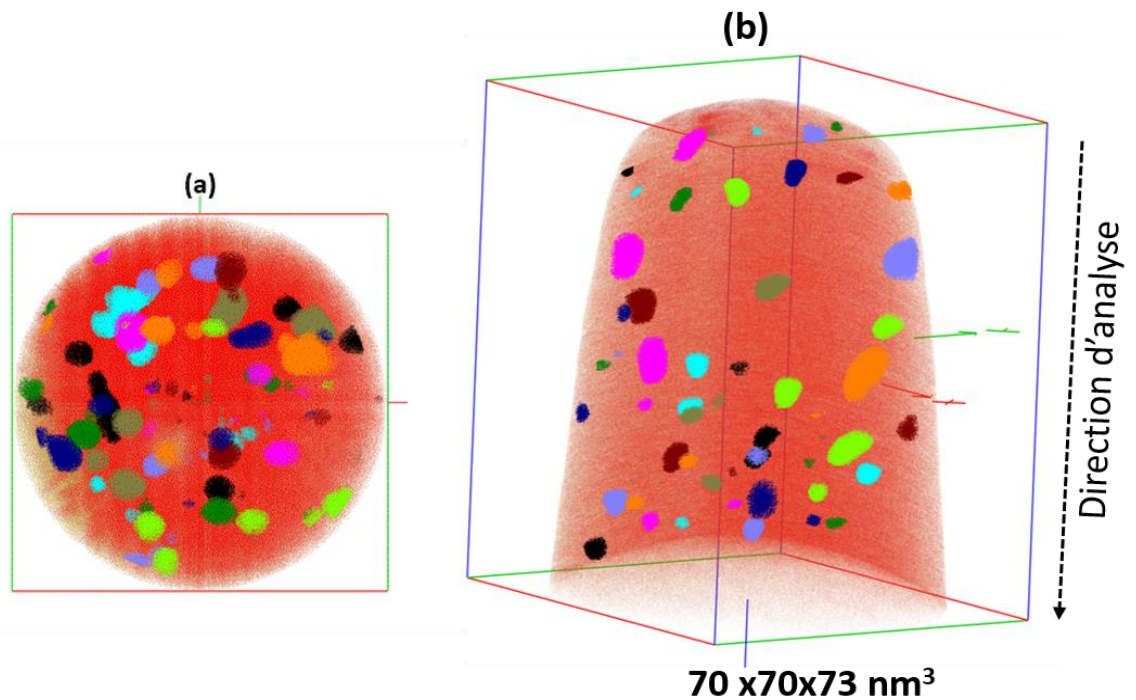


Figure 3-2 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300 °C de volume (70x70x72 nm³). Les précipités de Fe apparaissent de couleurs différentes dans la matrice SiC en rouge.

a) Projection en vue plane et b) Vue en 3 dimensions

On observe dans cette représentation que le recuit à 1300 °C entraîne l'apparition de nanoparticules. On va donc s'intéresser dans le paragraphe suivant à la séparation des nanoparticules de la matrice et à leur étude.

3.1.2. Morphologies des nanoparticules

Le caractère tridimensionnel de la SAT permet d'étudier la morphologie des objets présents dans le volume analysé et apporte des informations complémentaires aux autres techniques conventionnelles. Cette partie explicite les méthodes de traitement de données utilisées pour extraire les informations morphologiques d'un échantillon SiC implanté au Fe. Cette méthode sera par la suite appliquée à tous les échantillons analysés dans ce travail. La figure 3-3 représente des images en coupe transverse de microscopie électronique en transmission ¹⁶ (Figure 3-3.a) et une partie de la reconstruction 3D obtenue après analyse en SAT (Figures 3-3.b et 3-3.c). Sur ces deux dernières images, on observe clairement la présence de nanoparticules riches en Fe, de couleur bleue de forme sensiblement sphérique au sein de la matrice SiC de couleur rouge.

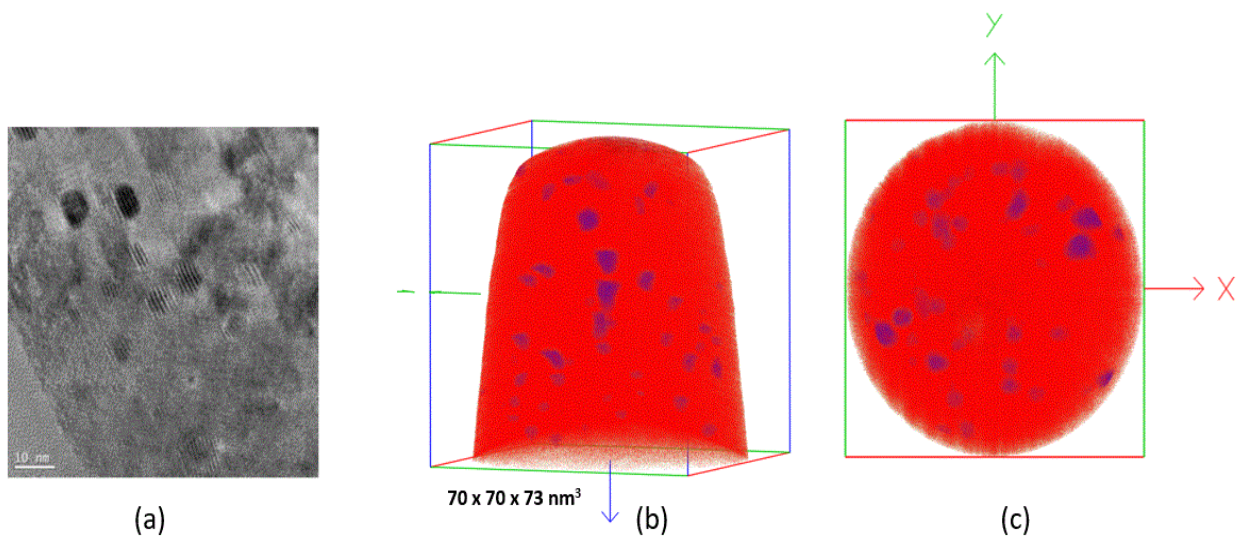


Figure 3-3 : (a) Image de microscopie électronique en transmission en vue transverse d'un échantillon implanté avec 2 at.% de Fe ¹⁶. Reconstructions 3D obtenues (b) en vue transverse et (c) en vue plane sur SiC-Fe.

3.1.3. Identification des nanoparticules.

La séparation des atomes, entre ceux qui appartiennent à la matrice SiC et ceux qui appartiennent aux nanoparticules (séparation matrice/nanoparticule), est obtenue grâce au sous-programme d'identification des nanoparticules du logiciel de reconstruction 3D, dit **d'iso-position**⁷⁰ décrit au chapitre précédent.

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. La figure 3-4 a montre avant identification des nanoparticules, des zones riches en Fe (atomes bleus) dans une matrice SiC. Le résultat de l'identification des nanoparticules appartenant à ce volume est représenté sur la figure 3-4.b. Les nanoparticules sont identifiées individuellement. Lorsqu'il y a regroupement de plusieurs nanoparticules, des séparations ou des regroupements de précipités doivent être alors effectués manuellement. Par exemple, la figure 3-4 b montre des nanoparticules qui nécessitent d'être séparées ou regroupées (2 particules de couleur vert clair non séparées entourées en pointillés).

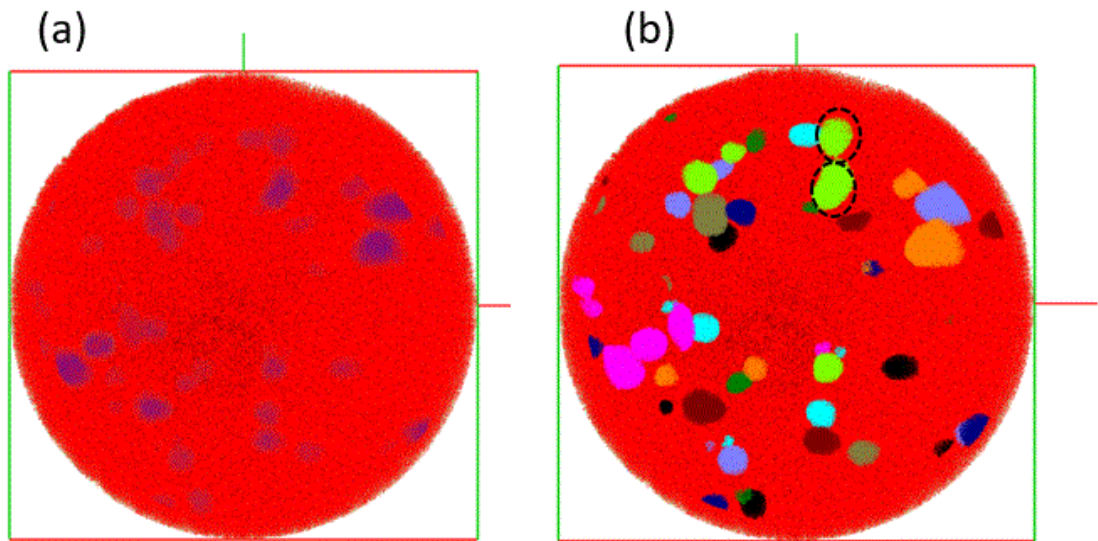


Figure 3-4. : Représentation en vue plane d'un substrat SiC-Fe, (a) les atomes de Fe sont représentés en bleu et ceux de la matrice en rouge, (b) Identification des nanoparticules en présence, les différentes couleurs représentent les différentes nanoparticules identifiées, les cercles en pointillés représentent les nanoparticules qui doivent être séparées manuellement.

3.1.4. Composition chimique des particules de l'échantillon de référence

3.1.4.1. Dimensions des nanoparticules

A partir de la distribution spatiale des atomes composant les nanoparticules, on peut observer que les dimensions des particules suivant les directions x ou y sont différentes de celle suivant la direction Z. La SAT modifie la morphologie avec les effets de grossissements locaux.

Les figures 3-5 (b) (c) et (d) montrent les profils de concentrations tracés pour une nanoparticule afin de déterminer les dimensions x, y et z associées. Pour déterminer ces profils, un cylindre de rayon (R) égal à 0,8 nm au cœur de la nanoparticule est choisi (voir figure 3-5.a). Ce cylindre est orienté successivement suivant les directions x, y et z pour obtenir les profils suivants ces 3 directions et évaluer les dimensions x, y et z de la particule. On prendra ici comme incertitude sur les dimensions le pas des profils, c'est-à-dire $0,2 \text{ nm}^{75}$. Cette valeur d'incertitude est donc tirée des résultats de Hatzoglou et al.⁷⁵. Pour la particule de notre exemple, nous obtenons : $Z = 5,4 \pm 0,2 \text{ nm}$, $Y = 5,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ et $X = 4,2 \pm 0,2 \text{ nm}$.

Il a été montré par simulation numérique de l'évaporation par effet de champ que la dimension d'une particule suivant la direction d'évaporation n'est pas modifiée⁷⁵. Nous avons donc utilisé cette observation pour mesurer la taille des particules. Cette dimension peut être

mesurée à l'aide d'un profil de concentration comme nous l'avons présenté précédemment. La dimension Z de la particule qui correspond à la dimension de la particule qui n'est pas biaisée par les artefacts est donc de $5,4 \pm 0,2$ nm. Cette taille est en accord avec les observations en microscopie électronique en transmission faites par Dupeyrat et al.^{9,16}.

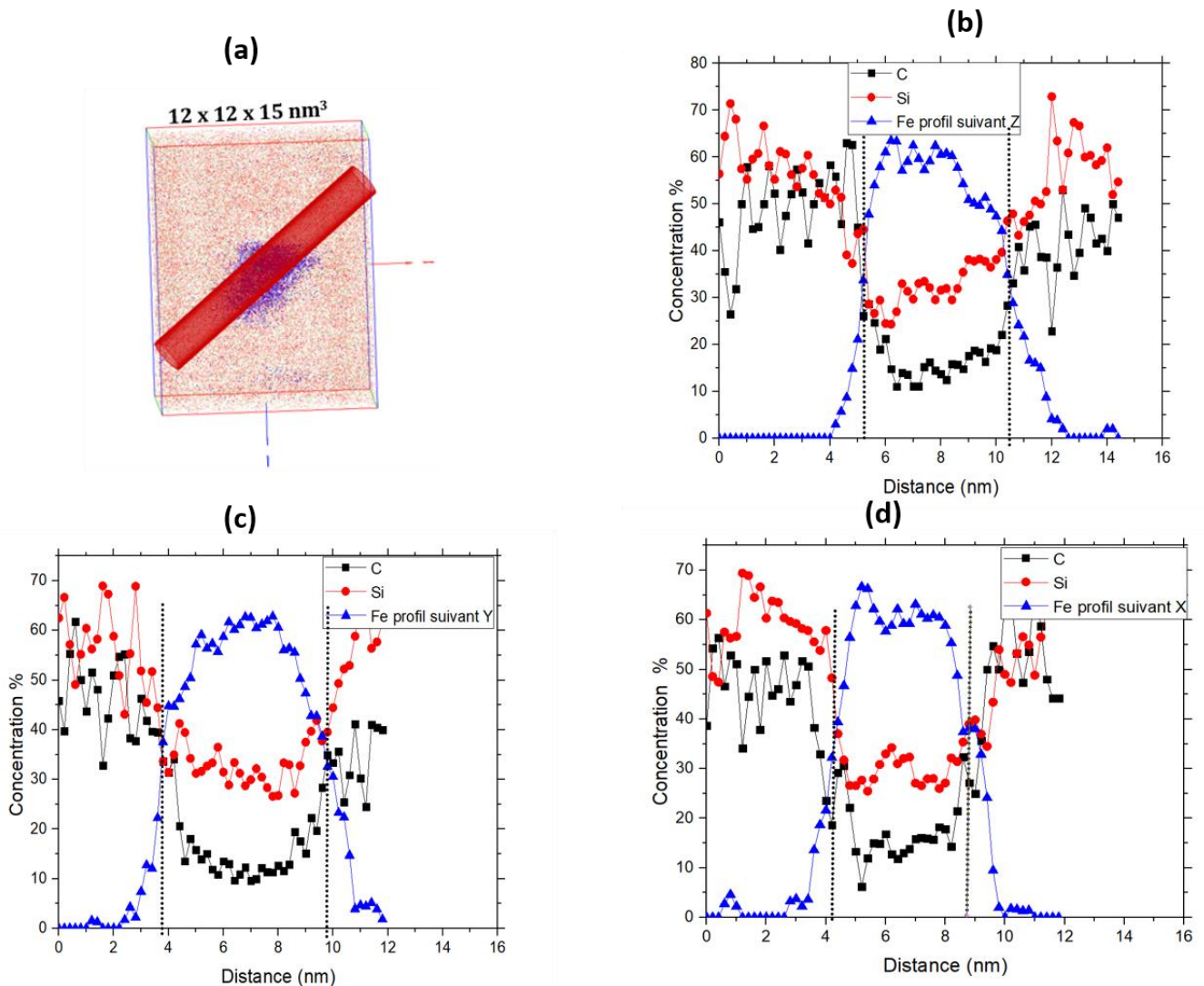


Figure 3-5 : (a) reconstruction 3D d'une nanoparticule : Profils de concentration à travers une particule suivant ses trois dimensions caractéristiques permettant d'obtenir les dimensions : (b) z, (c) y et (d) x. Ces figures montrent la procédure de mesure des dimensions à partir des profils associés au volume.

La même procédure utilisée pour toutes les nanoparticules montre que leur taille est comprise entre 2,8 et 8,6 nm. Nous avons estimé que le pourcentage de nanoparticules présentant une taille moyenne inférieure ou égale à 5 nm est 60 %.

En comparaison avec la taille trouvée sur les échantillons implantés à 550 °C avec 6 at.% (12 nm pour les nanoparticules les plus grosses)⁷⁶ de Fe, la diminution de la concentration de Fe entre 6 et 2 at % diminue la teneur en Fe dans les nanoparticules et en conséquence leur taille.

3.1.4.2. Mesure des compositions de la matrice

La figure 3-6 (a) montre une reconstruction en 3 dimensions de l'échantillon recuit à 1300 °C où les atomes de Si, C et Fe sont représentés sous la forme d'une matrice de SiC rouge dans laquelle apparaissent des nanoparticules riches en Fer de différentes couleurs. Ces nanoparticules apparaissent essentiellement dans la partie supérieure de l'échantillon où Fe a été implanté (les premiers 120 nm environ à partir de la surface). La composition de l'échantillon peut être déterminée à partir du spectre de masse correspondant pour calculer ainsi les concentrations des espèces composant la matrice. Les concentrations atomiques moyennes de Si et C sur tout le volume analysé sont proches de 49 %. La concentration moyenne de Fe est voisine de 1,9 %. La somme des concentrations de ces trois éléments est proche de 99 %, le reste (0,1%) est constitué des atomes de Al et d'O correspondant respectivement au dopage électrique initial du SiC et à l'oxydation du matériau.

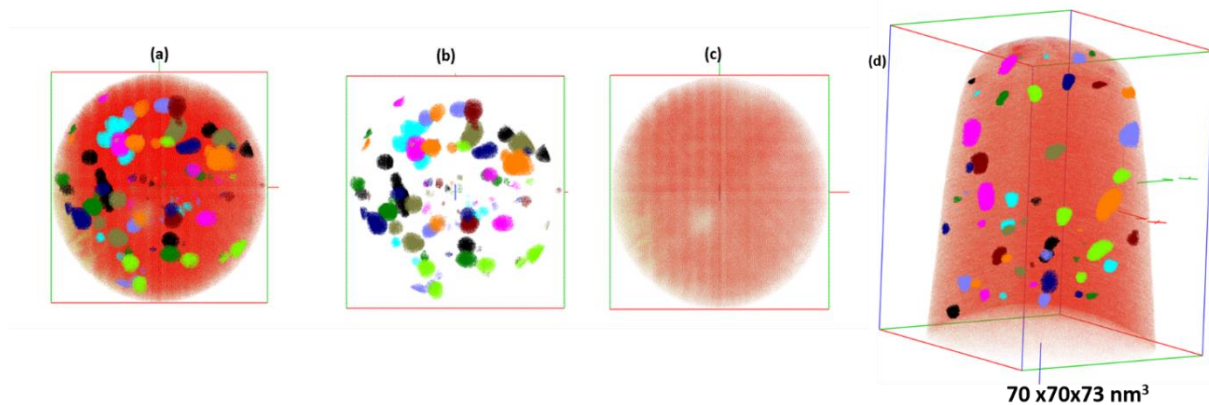


Figure 3-6 : Représentations en vue plane d'un échantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe recuit à 1300 °C comportant, (a) tous les atomes de l'échantillon (b) les atomes appartenant aux particules, (c) les atomes de la matrice. (d) représentation en 3 dimensions.

3.1.4.3. Mesure des compositions des nanoparticules

La nature des particules 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 précipités.

L'identification d'amas permet d'étiqueter chaque atome de Si, Fe ou C appartenant aux différentes nanoparticules et donc de mesurer la composition moyenne des nanoparticules riches en Fe. Afin de s'affranchir des effets de grossissements locaux, les concentrations sont calculées à cœur des nanoparticules.

Dans le tableau 3-1 sont indiquées les données relatives aux cœurs de quelques nanoparticules et notamment : le nombre $\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage XC d'atomes de C, le nombre $\frac{XC}{X_{Si}}$ d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si et pour chaque précipité la phase présente à cœur.

$\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$	XC at. %	$\frac{XC}{X_{Si}}$	Diamètre moyen (nm)	Phase
1,41	20,0	0,61	2,8	Fe₅Si₃?
1,14	19,0	0,51	3,2	FeSi
1,00	17,0	0,41	3,4	FeSi
2,06	14,0	0,52	4,4	Fe₂Si
2,05	13,0	0,46	4,8	Fe₂Si
1,46	20,0	0,60	5,2	Fe₅Si₃
1,95	9,0	0,29	5,4	Fe₂Si
1,66	16,0	0,51	6	Fe₅Si₃
1,70	18,0	0,6	6,2	Fe₅Si₃
2,97	3,0	0,38	7,6	Fe₃Si
1,99	17,0	0,62	8,6	Fe₂Si

Tableau 3-1: Pour l'échantillon recuit à 1300 °C sont indiqués pour chaque cœur de nanoparticule : le rapport $\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ du nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si, le pourcentage d'atomes de C dans la particule, le rapport $\frac{XC}{X_{Si}}$ du nombre d'atomes de C sur le nombre d'atomes de Si, le diamètre moyen de la particule et la phase présente à cœur.

Pour toutes les particules, le rapport $\frac{XC}{XSi}$ est inférieur à 1, voire très inférieur à 1. **Cela montre qu’au sein des particules et principalement à cœur la substitution de Fe se fait au détriment des atomes de C plutôt que des atomes de Si conduisant à des phases de type Fe-Si plutôt que Fe-C.** Pour toutes les particules le rapport $\frac{XFe}{XSi}$ est soit proche de 3 ou soit inférieur à 3, témoignant de la présence de phases à cœur riches en Fe de types **Fe₃Si (rapport ~3), Fe₂Si (rapport ~2), FeSi₃ (rapport ~1,66), voire FeSi (rapport ~1).**

On peut observer cependant dans ce tableau que certaines particules ont un rapport $\frac{XFe}{XSi}$ proche de 1,41. Ce rapport n’est pas représentatif d’une phase Fe-Si existante puisque la phase Fe₃Si₂ (rapport 1,5) n’est à priori pas connue. On peut cependant observer que pour ces nanoparticules, la concentration en atomes de C est beaucoup plus élevée par rapport aux autres. Il est vraisemblable que pour ces nanoparticules, Fe a moins diffusé vers le cœur où les atomes de C sont restés très présents conduisant à une phase à cœur vraisemblablement moins stable. Ce rapport (1,41) est obtenu pour la particule la plus petite ou les effets de grandissements locaux, recouvrement de trajectoires sont les plus importants et donc les concentrations sujettes aux plus fortes incertitudes.

La figure 3-7 représente les concentrations atomiques en Fe, Si et C exprimées en pourcents et mesurées en fonction de la taille des nanoparticules.

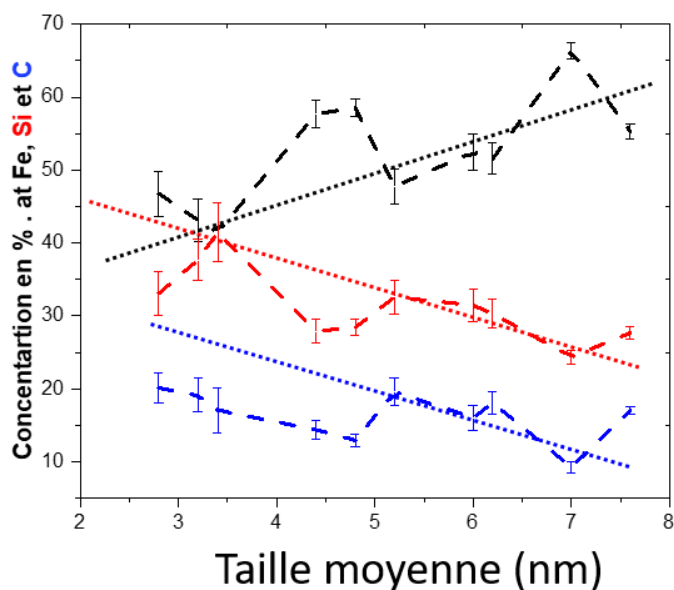


Figure 3-7: Concentrations atomiques en Fe, Si et C des particules exprimées en pourcents, en fonction de leurs tailles (nm).

Cette figure montre que les concentrations mesurées évoluent avec la taille des particules: les concentrations en Si et C diminuent (de 40 at.% (Si) pour les plus petites à 25 % at.% pour les plus grandes) et celles de Fe augmentent avec la taille des particules. La concentration moyenne en Fe des nanoparticules varie de 39 % pour des nanoparticules ayant un diamètre moyen de 4 nm, à 51 % pour des nanoparticules ayant un diamètre moyen de 6 nm et à 64 % pour celles ayant un diamètre de 8 nm. On peut noter que les plus grosses nanoparticules comportent plusieurs dizaines de milliers d'atomes de Fe, Si et C et les plus petites quelques dizaines d'atomes seulement. La phase présente dans la nanoparticule est estimée en faisant le rapport des concentrations Fe et Si dans la nanoparticule.

Les valeurs des concentrations en Si, C et Fe dépendent, comme observé ci-dessus, des différentes espèces atomiques évaporées ou moléculaires ainsi que des artefacts de reconstruction de la SAT qui introduisent des erreurs de position des atomes. En effet, la différence de champs d'évaporation entre les atomes situés dans les nanoparticules et dans la matrice conduit à des effets de grossissement locaux dans le processus de reconstruction, ce qui peut entraîner une sous ou surestimation des concentrations des éléments. Dans notre cas, les nanoparticules sont principalement composées de phases (Fe-Si) qui s'évaporent sous un champ d'évaporation faible, proche du champ d'évaporation de Fe (c'est-à-dire $E_{Fe} \sim 33$ V/nm), alors que les atomes de Si et C de la matrice de SiC sont évaporés sous un champ d'évaporation élevé ($E_{SiC} \sim 40$ V/nm). Les champs d'évaporation de la matrice et des nanoparticules ont été évalués à partir des courbes de Kingham de C, Si et Fe^{77,78}. Dans nos échantillons, les éléments tels que Fe et Si sont principalement évaporés sous la forme d'ions Fe^{2+} et Si^{2+} comme on peut l'observer dans le spectre de masse. Nous obtenons également les deux ions C^+ et C^{2+} pour l'atome de carbone. Ces considérations permettent d'évaluer le champ d'évaporation de Fe à une valeur proche de 30 V/nm et celui de la matrice (en considérant uniquement les quantités d'ions C^+ et C^{2+} du même ordre pour l'atome de C) à une valeur proche de 40 V/nm. Le champ d'évaporation de Fe (30 V/nm) déterminé à partir de la courbe de Kingham de Fe est cohérent avec le champ d'évaporation du Fe pur (33 V/nm). Cela n'est pas surprenant car les nanoparticules contiennent des phases riches en Fe. Le champ d'évaporation des atomes de la matrice de SiC est supérieur à celui des atomes des nanoparticules. Ainsi, les atomes de la matrice de SiC s'évaporent sous un champ d'évaporation moyen $E_{SiC} \sim 40$ V/nm, plus élevé que le champ d'évaporation des nanoparticules.

La différence de champs d'évaporation entre la matrice et les nanoparticules conduit, dans les reconstructions 3D, à une surdensité d'atomes dans les nanoparticules et à une sous

densité d'atomes autour des nanoparticules, artefact bien connu de la SAT dont on a parlé au chapitre précédent. Ce serait le phénomène inverse (sous densité d'atomes dans les nanoparticules et surdensité autour) si les nanoparticules s'évaporent sous un champ élevé et la matrice sous un champ faible. Ce modèle ancien conduisait dans le cas de particules évaporées en bas champ dans une matrice évaporée à haut champ à une particule que l'on considérait comme pure, en d'autres termes que les concentrations obtenues étaient correctes. Il s'avère que du fait de la continuité des champs à l'interface matrice/particule, il peut exister un recouvrement des trajectoires venant entacher les valeurs des concentrations. Ce recouvrement est lié au rapport des champs d'évaporation de la matrice et des particules. Il est dans notre cas proche de $\sim 0,75$. Cette valeur est très importante car il a été montré qu'en dessous de $\sim 0,6$ il y a recouvrement des trajectoires et mélange des atomes au cœur des particules^{78,79}. Il s'avère ainsi que dans notre cas et pour les grosses particules il y a peu de recouvrement de ces trajectoires entachant à cœur les mesures de concentrations.

Afin de prendre en compte l'effet partiel du recouvrement des trajectoires ioniques, un modèle de correction décrit par Blavette et al.⁸⁰ a été utilisé pour estimer la concentration réelle des nanoparticules à partir de la concentration mesurée. Ce modèle de correction initialement développé pour des précipités sphériques a été adapté dans ce travail pour des nanoparticules de Fe-Si (Figure 3-8).

On considère que pour une nanoparticule de Fe-Si contenant n_{Fe}^p atomes de Fe, n_{Si}^p atomes de Si et n_C^p atomes de C, seul un pourcentage τ des atomes provenant d'une couronne d'épaisseur δr autour de l'interface peut participer à l'enrichissement de la nanoparticule. La matrice étant pure en SiC, la couronne est composée uniquement d'atomes de SiC. La nanoparticule contient donc après analyse en sonde atomique, n_{Fe}^p atomes de Fe, $n_{Si}^p + \tau * n_{Si}^m$ atomes de Si et quelques $n_C^p + \tau * n_C^m$ atomes de C (Figure 3-8.b).

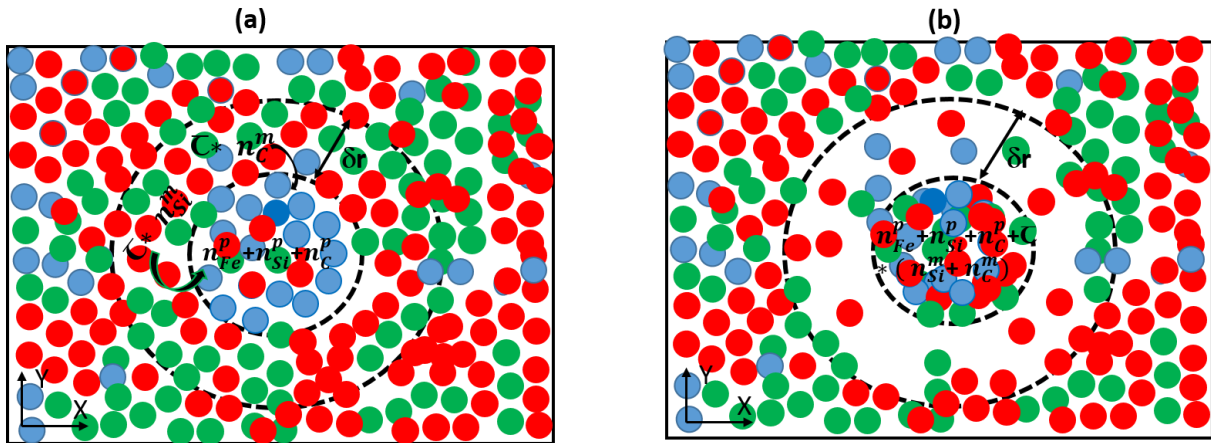


Figure 3-8 : Représentation schématique de l'effet de grandissement local sur une nanoparticule à bas champ d'évaporation, (a) avant analyse en sonde atomique (b) en prenant en compte l'effet de recouvrement de trajectoire ionique ⁶⁹.

La concentration réelle de l'élément *i* dans la particule est donc donnée par la relation :

$$C_i'^p = C_i^p + \tau (C_i^p - C_i^m) \quad \text{eq1}$$

Il est donc nécessaire d'exprimer le taux de recouvrement (τ) en fonction de la taille des nanoparticules, en supposant que les atomes parasites tombant dans la particule proviennent de la couronne autour de la particule avec un volume δv et une épaisseur δr . τ est proportionnel à $\delta v/v'^p$ (v'^p volume réel de la nanoparticule). Le taux de recouvrement est donné par la relation :

$$\tau = 3p \frac{\delta r}{r} + 3p * \left(\frac{\delta r}{r}\right)^2 + p * \left(\frac{\delta r}{r}\right)^3 \quad \text{eq 2}$$

p est la probabilité que les atomes de la matrice entrent dans la particule. Des études réalisées au laboratoire par Blavette et al.⁸⁰ et Vurpillot et al.⁸¹ ont montré que l'épaisseur de la couronne δr peut être estimée à une valeur proche de 0,3 nm et que la valeur de p est voisine de 30 %.

Les équations 1 et 2 permettent en fixant p et δr de calculer la concentration réelle de Fe, Si et C dans les nanoparticules. La figure 3-9 montre les concentrations en Fe réelles mesurées en fonction de la taille des nanoparticules en comparaison des données brutes.

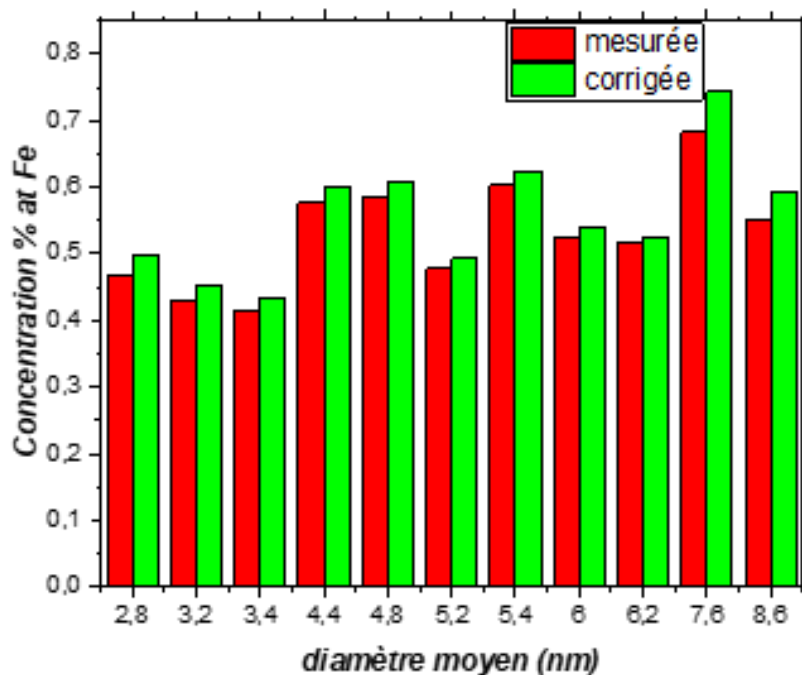


Figure 3-9 : Distribution de la concentration moyenne en Fe des nanoparticules avant et après correction.

La figure 3-9 montre la distribution de la composition moyenne en Fe des nanoparticules avant et après correction. La composition moyenne des nanoparticules en Fe corrigée varie de 43 à 75 at.% suivant les nanoparticules considérées. Ce modèle montre que les valeurs corrigées sont toujours très légèrement supérieures aux valeurs mesurées en restant néanmoins très proches et en affectant toutes les particules.

Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre d'atomes de Fe sur le nombre d'atomes de Si ($\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$) obtenu dans les différents échantillons pour toutes les nanoparticules est souvent très proche de 3,0, 2,0, 1,66 ou 1, ce qui correspond aux phases principales Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃ et FeSi. Bien entendu, ces phases ne sont pas des phases Fe-Si pures mais elles contiennent toutes une petite quantité d'atomes de C. Pour les plus grosses nanoparticules (diamètre ~ 6 à 8 nm) et les deux phases les plus riches en Fe (Fe₃Si, Fe₂Si), les concentrations de C sont inférieures à 10 at.% et les 2 rapports $\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ (égaux à $3,00 \pm 0,05$ et $2,00 \pm 0,05$) sont obtenus avec une excellente précision (parfois $\pm 0,02$). Cela confirme bien qu'à cœur les concentrations obtenues sont très peu entachées d'erreur. De plus, la phase Fe₃Si observée dans les plus grosses nanoparticules de nos échantillons a été caractérisée par spectrométrie

Mössbauer par Diallo et al²⁸ dans des échantillons comportant des concentrations plus élevées en Fe (6 at.%) et correspond exactement à la structure DO₃ de la phase Fe₃Si. Vraisemblablement, les atomes de C entrent en petite quantité (inférieure à 10 at.%) dans la phase Fe₃Si en se positionnant de façon aléatoire sur les sites de Fe ou de Si tout en conservant la structure DO₃ de la phase Fe₃Si.

Nous avons observé que le nombre de nanoparticules dans un volume dépend de leur taille. Les plus grosses nanoparticules sont les moins nombreuses mais aussi les plus riches en Fe (phases Fe₃Si et Fe₂Si). Lorsque les nanoparticules deviennent plus petites, elles sont plus nombreuses mais également moins riches en Fe (phases Fe₅Si₃ et FeSi). Lorsque les nanoparticules deviennent encore plus petites avec un diamètre de l'ordre de 2 ou 3 nm, la phase centrale est difficilement mesurable en raison de la taille de l'interface nanoparticule / matrice de l'ordre de 1 à 2 nm, de l'incertitude latérale du positionnement des atomes, et aux effets de recouvrement liés aux artefacts propres à la SAT dont nous avons parlé précédemment.

La figure 3-10 montre une reconstruction 3D d'un petit volume contenant une seule nanoparticule (la nanoparticule prise à titre d'exemple) et le profil de concentration correspondant dans la direction Z de l'analyse. Le cylindre utilisé pour déterminer les concentrations de Si, C et Fe et tracer le profil de la figure 3-10 (b) a un diamètre de 0,8 nm. Sa taille est suffisante pour donner un profil précis de cette nanoparticule. Nous pouvons observer que les concentrations en Fe, Si et C dans le cœur de cette nanoparticule sont d'environ 60, 30 et 10% at. Ce qui donne un rapport $\frac{x_{Fe}}{x_{Si}}$ égal à 2. Ainsi, cette nanoparticule comporte une phase à cœur de type Fe₂Si contenant une petite quantité de C (la concentration en C étant très inférieure à celle du Si). Compte tenu de la concentration en C (10 at.%), nous sommes ici en présence d'une phase à cœur Fe₂Si non pure comme mentionné ci-dessus et donc d'un composé de type Fe_{2(1-x)}Si_(1-x)C_{3x}. La valeur de x étant proche de 0,1, la phase en présence serait de type Fe_{1,8}Si_{0,9}C_{0,3} qui ne correspond pas à une phase ternaire stable Fe-Si-C. Il convient donc de considérer davantage des phases Fe-Si comportant une légère quantité de C.

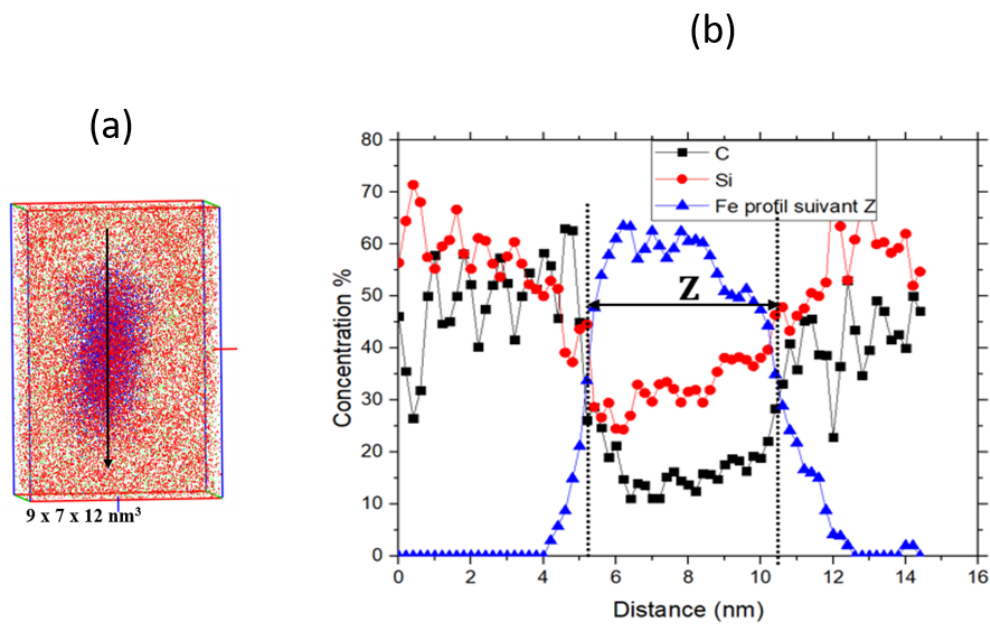


Figure 3-10 : (a) Reconstruction 3D d'une nanoparticule riche en Fe suivant l'axe Z localisée dans une boîte de volume (9 x 7 x12 nm³) et (b) Profil de concentrations des atomes de Si, C et Fe.

La concentration d'atomes de Fe varie fortement d'une nanoparticule à une autre. Les rapports $\frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ des concentrations de Fe et de Si à cœur témoignent de la présence de phases riches en Fe de types Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi comme on l'a vu plus haut. Ce résultat est en accord avec les travaux de Stromberg et al.⁸, Declémy et al.¹⁶ et Diallo et al.¹⁰, qui ont clairement montré la présence de nanoparticules de phases Fe-Si riches en Fe dans les échantillons 6H-SiC implantés Fe.

3.2. Etude de l'échantillon recuit à 900°C

La figure 3-11 (a) montre une reconstruction en 3 dimensions d'un échantillon recuit à 900 °C où seuls les atomes de Fe sont représentés. Comme pour l'échantillon précédent, la composition de la matrice peut être déterminée en enlevant les nanoparticules présentes dans le volume analysé.

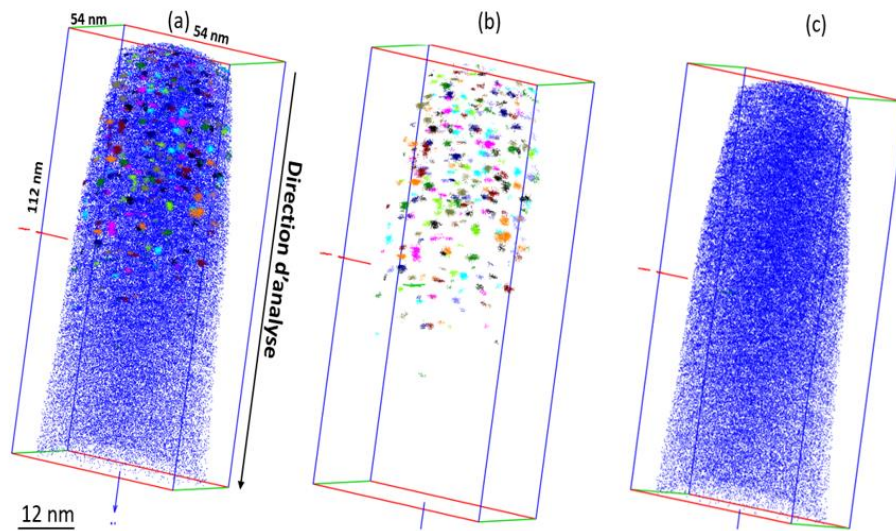
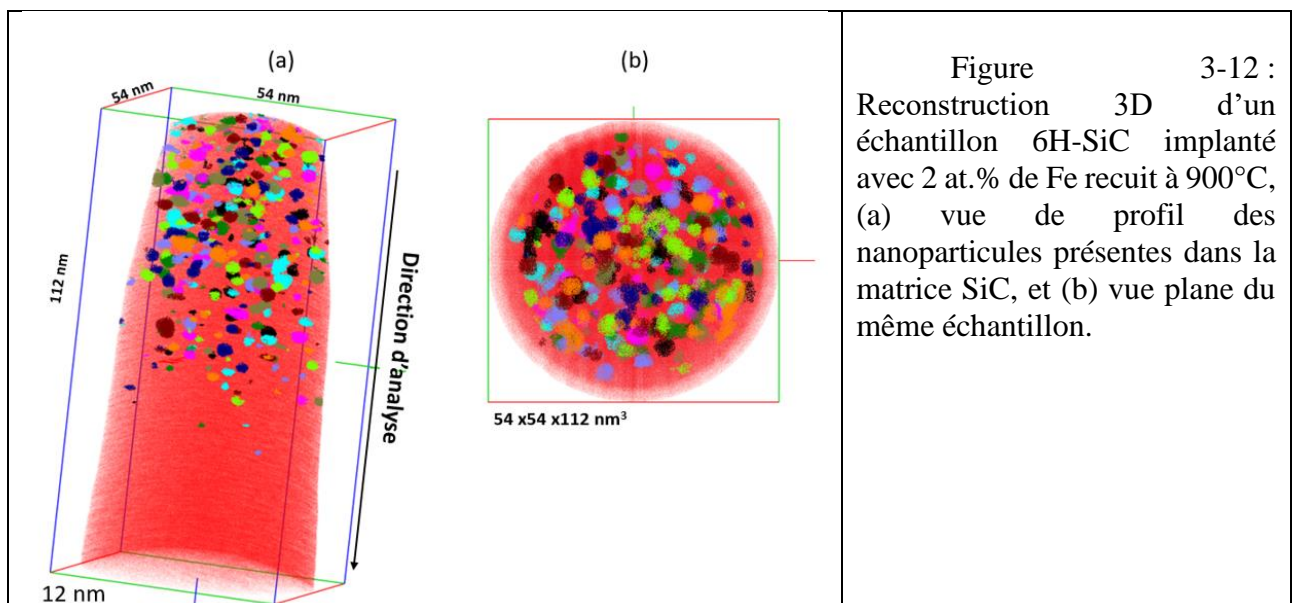


Figure 3-11 : Reconstruction 3D de l'échantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe recuit à 900°C. Représentation des atomes de Fe contenus : a) Dans la matrice et les nanoparticules b) Dans les nanoparticules et c) dans la matrice.

3.2.1. Composition des nanoparticules

L'identification des nanoparticules s'effectue de la même manière que pour l'échantillon précédent. La figure 3-12 montre une reconstruction du même échantillon où les atomes de Fe appartenant aux nanoparticules sont représentés de différentes couleurs. Leur taille varie de 1 à 4 nm et est beaucoup plus petite que pour l'échantillon recuit à 1300 °C. La réduction de la température de recuit s'avère être ici un facteur positif pour la diminution de la taille des nanoparticules.



Sous l'effet du recuit à 900°C, les nanoparticules apparaissent aussi de façon non homogène (concentrations en Fe, Si) mais principalement de concentrations en Fe plus faibles que pour l'échantillon recuit à 1300°C. Seules les phases FeSi et FeSi₂ ont été observées.

3.3. Etude de l'échantillon non recuit

Les reconstructions 3D de l'échantillon 6H-SiC non recuit implanté à 550°C avec 2 at.% de Fe sont représentées à la figure 3-13. Dans ces reconstructions à l'état non recuit, on n'observe pas de nanoparticules visibles mais un début de ségrégations peut être suspecté. A cette étape aucune nanoparticule ne s'est formée. Cet échantillon présente donc des propriétés structurales (Fe dilué) intéressantes qui pourraient en faire un candidat potentiel en vue de l'élaboration d'un semi-conducteur magnétique dilué.

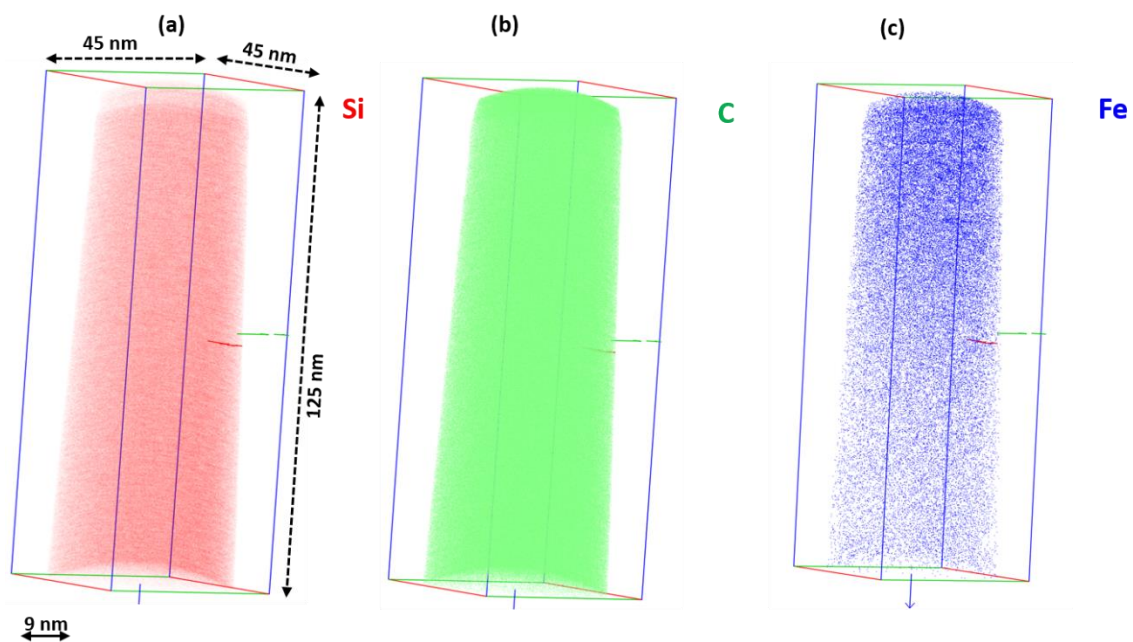


Figure 3-13 : Représentations 3D des atomes de Si (a), C (b) et Fe (c) d'un échantillon implanté à 550°C avec 2 at.% de Fe (non recuit)

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 des phases FeSi⁸² (Figure 3-14).

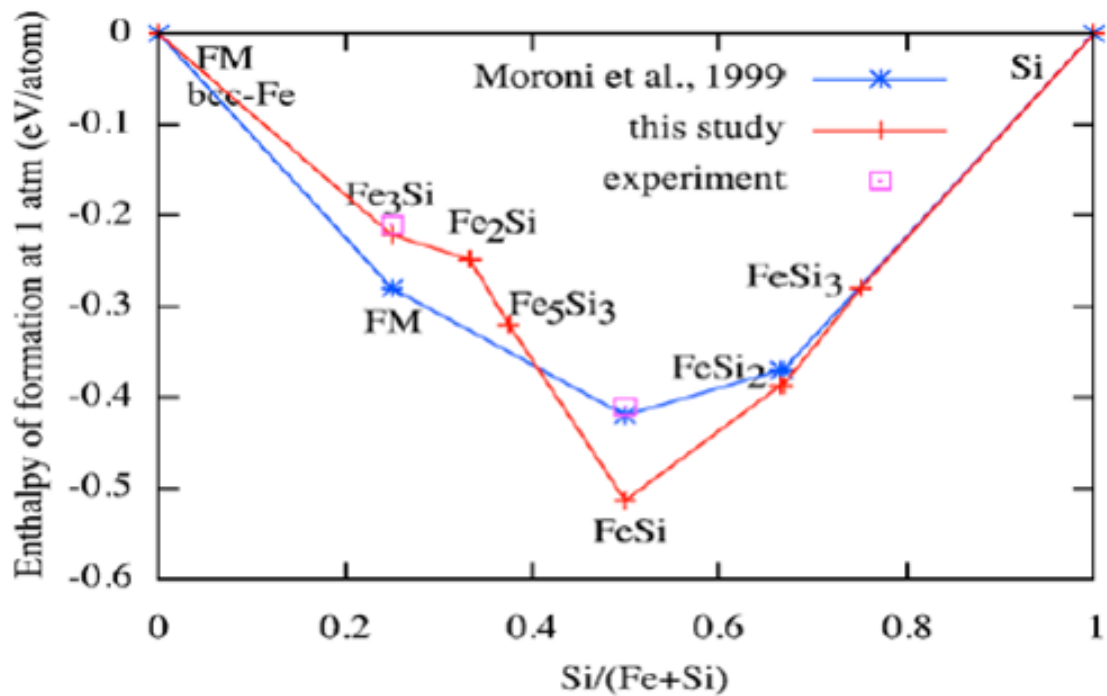


Figure 3-14 : Enthalpies de formation des phases Fe-Si ⁸² ; (FM : ferromagnétique)

3.4. Comparaison entre l'échantillon implanté à 550°C avec 2 at.% de Fe non recuit et l'échantillon implanté à 550°C avec 6 at.% de Fe non recuit : effet de la diminution de la concentration atomique de Fe

La recherche d'un échantillon présentant une quantité importante de Fe dilué constitue un des challenges dans l'élaboration d'un DMS à température ambiante. Dans ce paragraphe nous présentons la comparaison entre deux types d'échantillons implantés à 550°C non recuits, comportant des concentrations de Fe différentes. Il s'agit ici de comparer les échantillons comportant 2 at.% et 6 at.% de Fe, la série à 6 at.% ayant été analysée par Diallo et al. ²⁸. La figure 3-15 montre une reconstruction en 3D de ces 2 échantillons.

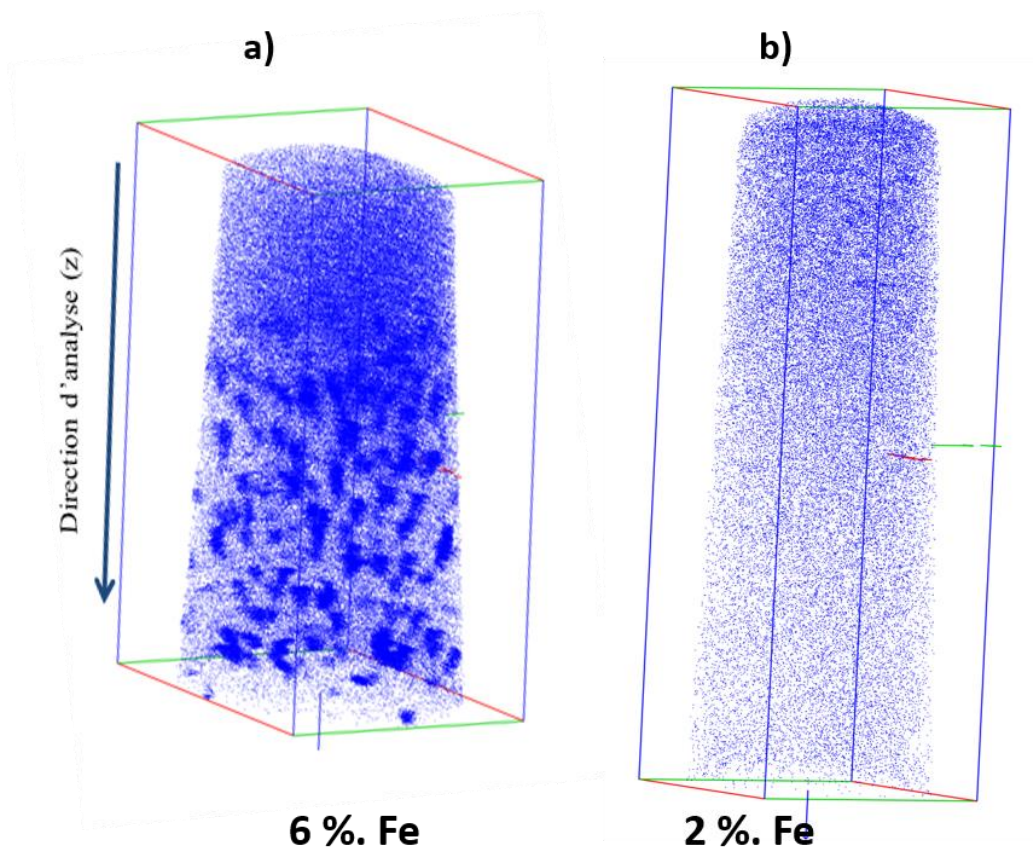


Figure 3-15 : Reconstructions 3D des échantillons 6H-SiC non recuits implantés à 550 °C avec a) une concentration de 6 at.% de Fe⁸³ et b) une concentration de 2 at.% de Fe

L'implantation à 550°C avec une concentration de Fe de 6 at.% conduit à la formation de nanoparticules riches en Fe à l'état non recuit comme illustré sur la figure 3-15. a). On a déterminé pour cet échantillon la présence de nanoparticules de phase **FeSi non magnétique**²⁸. Afin de limiter la formation de ces nanoparticules, nous avons diminué la concentration d'atomes de Fe implanté à 2 at.%. Le résultat obtenu après reconstruction est représenté sur la figure 3-15. b). On observe ici l'effet d'une implantation à plus faible concentration et l'absence totale de nanoparticule. **Pour une concentration atomique en Fe d'environ 2 %, aucune particule riche en Fe n'est détectée et les atomes de Fe sont parfaitement distribués dans la matrice SiC.** En utilisant la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X, Dupeyrat et al.⁹ ont montré qu'aucune particule ne s'est formée lors d'une implantation à 2 % de Fe dans une matrice de 6H-SiC à 550 °C. **Ces résultats antérieurs sont donc en parfait accord avec l'analyse obtenue par sonde atomique sur nos échantillons.** On peut donc en déduire que la formation de ces nanoparticules est gouvernée par deux phénomènes : la température d'implantation (qu'on verra plus loin avec l'étude d'une deuxième famille d'échantillons implantée à plus basse température Annexe A) et la concentration

d'atomes de Fe. L'implantation à faible concentration favorise les conditions d'obtention d'un DMS à température ambiante.

La figure 3-16 montre une reconstruction en 3D de 2 échantillons implantés à 550 °C avec 2 et 6 at.% de Fe et recuit à 1300 °C.

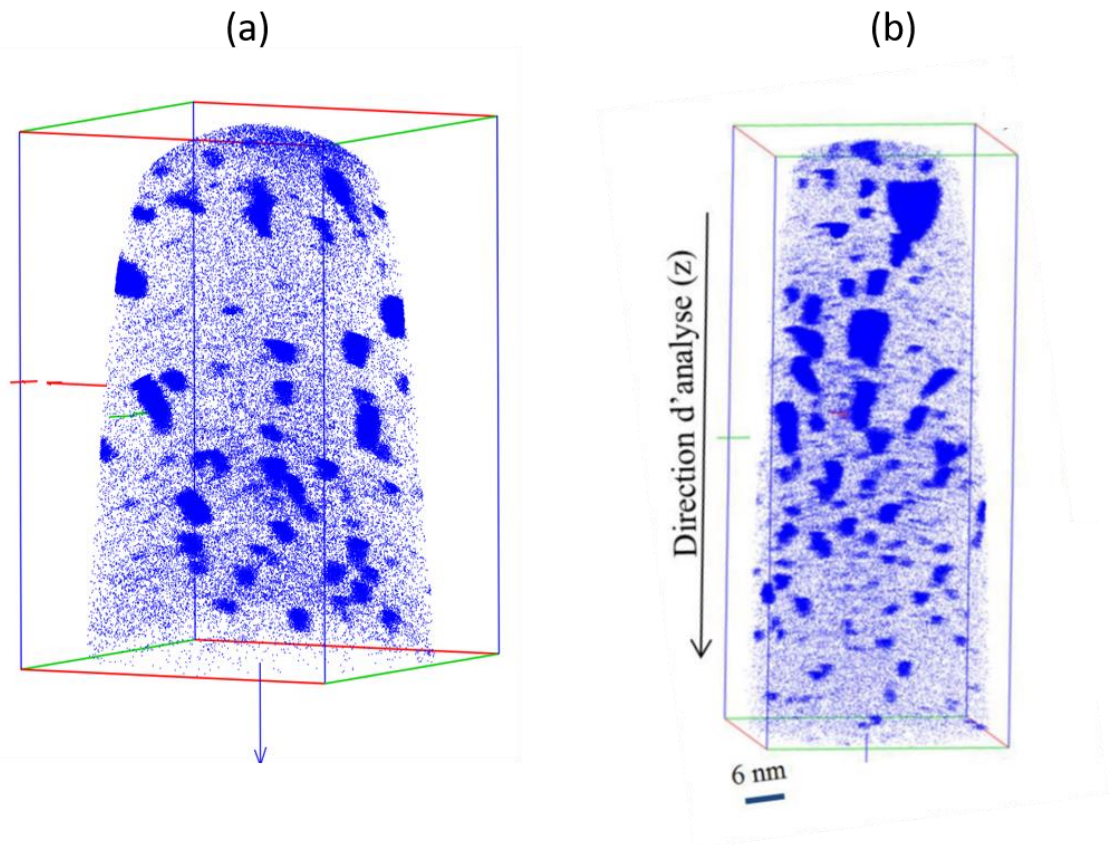


Figure 3-16 : Reconstructions 3D des échantillons 6H-SiC implantés à 550 °C recuits à 1300 °C avec a) une concentration de 2 at.% de Fe et b) une concentration de 6 at.% de Fe⁸³

Rappelons ici que l'échantillon implanté avec 6 at.% (figure 3-16 b) comporte des nanoparticules de phase Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃ et FeSi beaucoup plus riches en Fe⁸³. La taille de ces nanoparticules est comprise entre 3 et 13 nm. En réduisant la concentration de Fe de 6 à 2 at.%, la teneur en Fe dans les nanoparticules et leur taille diminuent considérablement. La taille maximale trouvée dans les échantillons à 2 at.% est de 8,2 nm pour les plus grosses nanoparticules, ce résultat confirme encore une fois le rôle bénéfique de la réduction de la concentration en atome de Fe.

Le tableau 3-2 montre la proportion des atomes de Fe dilués et présents dans les particules des 3 types d'échantillons. Tous ces calculs sont faits pour l'élément qui nous intéresse ici, Fe.

Echantillon	% Fe dilué	% Fe particules
Non recuit	100	0
Recuit à 900°C	83	17
Recuit à 1300 °C	40	60

Tableau 3-2 : Pourcentages de Fe dans la matrice et dans les nanoparticules pour les 3 échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe, non recuit, recuits à 900 et 1300 °C.

Nous avons observé ci-dessus que l'augmentation de la température de recuit entraîne l'augmentation de la taille des particules et l'augmentation de la quantité d'atomes de Fe contenue dans les particules qui passe de 0 à 17 puis à 60 % pour les échantillons non recuit, recuits à 900 et 1300 °C.

En augmentant la température de recuit, on observe une diffusion des atomes de Fe de la matrice vers les nanoparticules. On est alors en présence d'un phénomène de germination-croissante des nanoparticules, les plus petites disparaissent au détriment des plus grosses (ce qui peut expliquer l'augmentation du pourcentage d'atomes de Fe dans les nanoparticules en passant de 900 à 1300 °C). Ainsi pour l'échantillon recuit à 1300 °C, 60 % des atomes de Fe se trouvent au sein des nanoparticules, ce qui ne sera pas sans conséquence sur les propriétés magnétiques. Par contre, l'échantillon recuit à 900 °C ne comporte qu'une faible proportion d'atomes de Fe dans des nanoparticules (17 %). Il présente ainsi des caractéristiques très importantes et très intéressantes dans l'élaboration éventuelle d'un DMS.



Normandie Université

Chapitre 4 : Propriétés magnétiques des échantillons implantés à 550 °C avec 2 % d'atomes de Fe

Dans ce chapitre nous étudions par spectrométrie Mössbauer et magnéto­métrie SQUID les échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe non recuit et recuits aux 3 températures 900, 1100 et 1300 °C. Nous réduisons ensuite la température d'implantation à 380 °C (**qui ne sera pas montrée ici mais en annexe B parce qu'elle présente les mêmes caractéristiques que la série 550 °C**) pour ainsi voir l'effet d'une température d'implantation plus basse sur les propriétés magnétiques. En annexe C nous étudions les propriétés de transport de 2 échantillons le premier super-paramagnétique (implanté à 380 °C avec 4 at.% de Fe et recuit à 1000 °C 85 minutes) et le second ferromagnétique (implanté à 500 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C 4 minutes)

4.1.Spectrométrie Mössbauer

4.1.1. Ajustement avec une distribution : Etats d'oxydation du Fe dans les échantillons implantés.

Le montage en géométrie d'analyse de surface (CEMS pour Conversion Electrons Mössbauer Spectrometry) a été utilisé afin d'étudier de très faibles épaisseurs implantées (de 0 à 120 nm) d'atomes de Fe. Les déplacements isomériques (δ) sont donnés par rapport à celui du Fe α à 300 K. La description des spectres requiert une modélisation de la structure hyperfine via un ajustement des paramètres hyperfins grâce à des approches numériques basées sur la méthode des moindres carrés. Le traitement du signal permet une estimation facile et précise

des paramètres hyperfins dans le cas de spectres présentant des raies fines (systèmes cristallins) mais difficile lorsqu'il y a élargissement voire recouvrement des raies (défauts, désordre topologique et/ou chimique, phénomènes de relaxation). De par la nature des interactions hyperfines et son temps caractéristique de mesure, la spectrométrie Mössbauer s'avère être une technique de sonde locale très sensible aux effets de désordres topologiques et chimiques, aux effets de dynamiques électroniques et magnétiques.

Les spectres des échantillons implantés et recuits à différentes températures ont été obtenus à 300 K et sont représentés sur les figures 4-1 et 4-2. Tous les spectres à température ambiante montrent un doublet asymétrique caractéristique d'un comportement paramagnétique ou super-paramagnétique. Les doublets asymétriques ont été ajustés avec une distribution de séparations quadrupolaires.

4.1.2. Echantillons non recuit, recuits à 900 et à 1100 °C

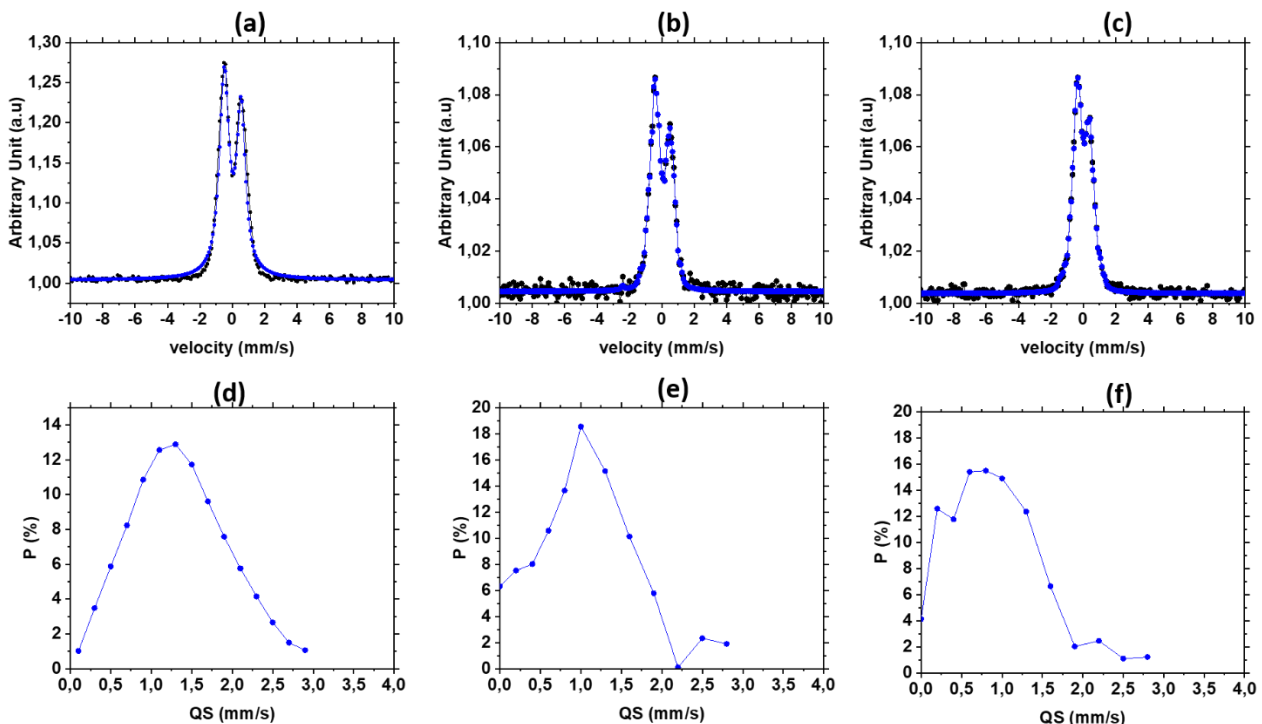


Figure 4-1. Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante sur des échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe: (a) à l'état non recuit, (b) après recuit à 900 °C et (c) après recuit à 1100 °C : Distributions de séparations quadrupolaires obtenues à partir des ajustements des spectres expérimentaux pour les échantillons (d) non recuit, (e) recuit à 900 °C et (f) recuit à 1100 °C.

Les figure 4-1 (a), (b) et (c) montrent les spectres expérimentaux obtenus respectivement pour les échantillons, non recuit, recuit à 900 °C/4min et recuit à 1100 °C/4min. Les mesures ont été effectuées sur une plage de vitesses s'étalant de -10 à +10 mm. s⁻¹. Les 3 spectres représentés ici montrent un doublet asymétrique caractéristique d'un comportement super-paramagnétique ou faiblement magnétique à 300 K (voir les mesures magnétiques par SQUID à 300 K). Une méthode commune d'ajustement d'un doublet asymétrique consiste à déconvoluer le spectre expérimental en sous-spectres (environ une vingtaine) en utilisant une relation linéaire entre la séparation quadrupolaire (SQ) et le déplacement isométrique (δ). On obtient ainsi une distribution de séparations quadrupolaires pour chaque spectre expérimental qui reflète souvent les principaux environnements des atomes de Fe (Figures 4 (d), (e) et (f)).

Nous pouvons observer sur le spectre de la figure 4-1 (a) que la distribution associée est très étalée et conduit à une valeur moyenne de $\langle SQ \rangle$ qui est de 1,20 mm/s. Ceci est caractéristique d'un nombre important d'environnements autour des atomes de Fe. Ainsi à l'état non recuit, l'environnement des atomes de Fe au sein de la matrice SiC semble désordonné. Après recuit à 900 °C, le spectre Mössbauer (figure 4-2. (b)) devient plus étroit, entraînant une diminution de la valeur moyenne de la séparation quadrupolaire et une diminution du déplacement isomérique. La valeur moyenne de $\langle SQ \rangle$ après recuit à 900 °C est de 0,98 mm/s. La diminution de $\langle SQ \rangle$ est principalement due à une restructuration de la matrice SiC-Fe et aux restaurations des défauts causés par l'implantation.

Le spectre de l'échantillon recuit à 1100 °C, représenté sur la figure 4 (c), est très semblable de celui recuit à 900 °C. La valeur moyenne de la séparation quadrupolaire est de 0,86 mm/s. La diminution de la valeur moyenne de SQ peut être expliquée par la présence d'un début d'interaction magnétique. En effet, ce même spectre a été ajusté par une distribution de champs hyperfins. La figure 4-2 (b) montre la distribution de champs hyperfins de cet échantillon. On peut ainsi observer la présence d'une distribution de champs hyperfins, étalée entre 0 et 22 T indiquant la présence d'une contribution ferromagnétique. Le tableau 4-1 donne les paramètres hyperfins des trois échantillons.

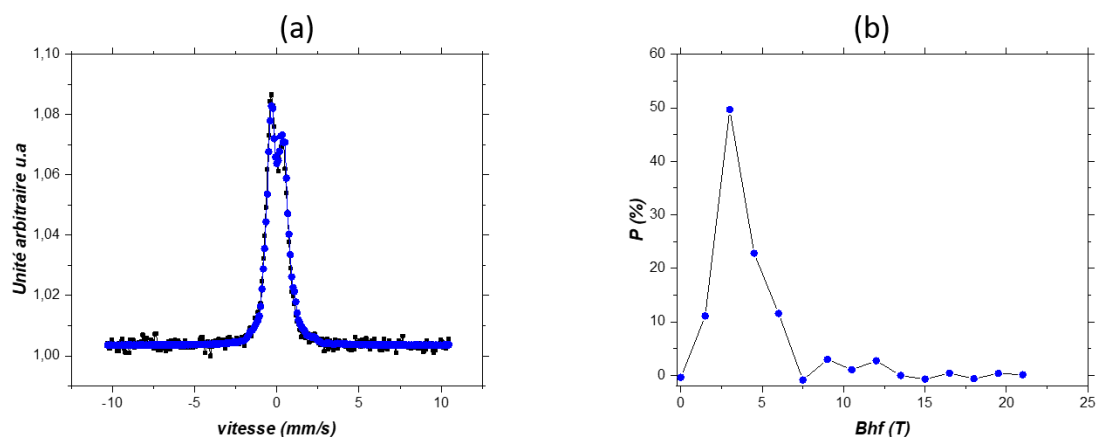


Figure. 4-2 : (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1100 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.

Echantillons	SQ (mm/s)	δ (mm/s)
Non recuit	1,20	0,23
Recuit à 900 °C	0,98	0,12
Recuit à 1100 °C	0,86	0,11

Tableau 4-1 : Valeurs moyennes du déplacement isomérique δ et de la séparation quadrupolaire SQ après ajustement des différents spectres obtenus sur des échantillons implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe ayant subi les traitements thermiques indiqués.

On peut observer dans le tableau 4.1 que la valeur de δ des échantillons non recuit, recuits à 900 et à 1100 °C diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ainsi à l'état non recuit la valeur moyenne de $\langle\delta\rangle$ est de 0,23 mm/s, ce qui indique un état d'oxydation 3 de l'atome de Fe (Fe^{3+}) ce qui est confirmé par les résultats de Baranov et al.⁸⁴ Dans ces travaux de recherche Baranov montre par étude de résonance paramagnétique électronique que le Fe dans le SiC a un état Fe^{3+} et semble occuper les sites du Si.

Les valeurs de δ et de SQ de l'échantillon non recuit sont très proches de celles qui ont été obtenues dans les travaux de Stromberg et al.⁸, Mc Hargue et al.⁸⁵. Cela confirme donc que l'état d'oxydation de l'atome de Fe à l'état non recuit est 3. Après recuits à 900 et à 1100 °C, les valeurs moyennes de $\langle\delta\rangle$ sont 0,12 et 0,11 mm/s respectivement, témoignant également d'un état d'oxydation 3 de l'atome de Fe (Fe^{3+}). Ces deux échantillons sont super-paramagnétiques ou faiblement magnétiques. 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 comme on a pu le voir sur la reconstruction de l'échantillon recuit à 900 °C), isolées magnétiquement les unes des autres, une relaxation des moments se produit faisant apparaître ces domaines comme paramagnétiques.

4.1.3. Echantillons recuit à 1300 °C

La figure 4-3 (a) montre le spectre Mössbauer d'un échantillon de 4H-SiC implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C.

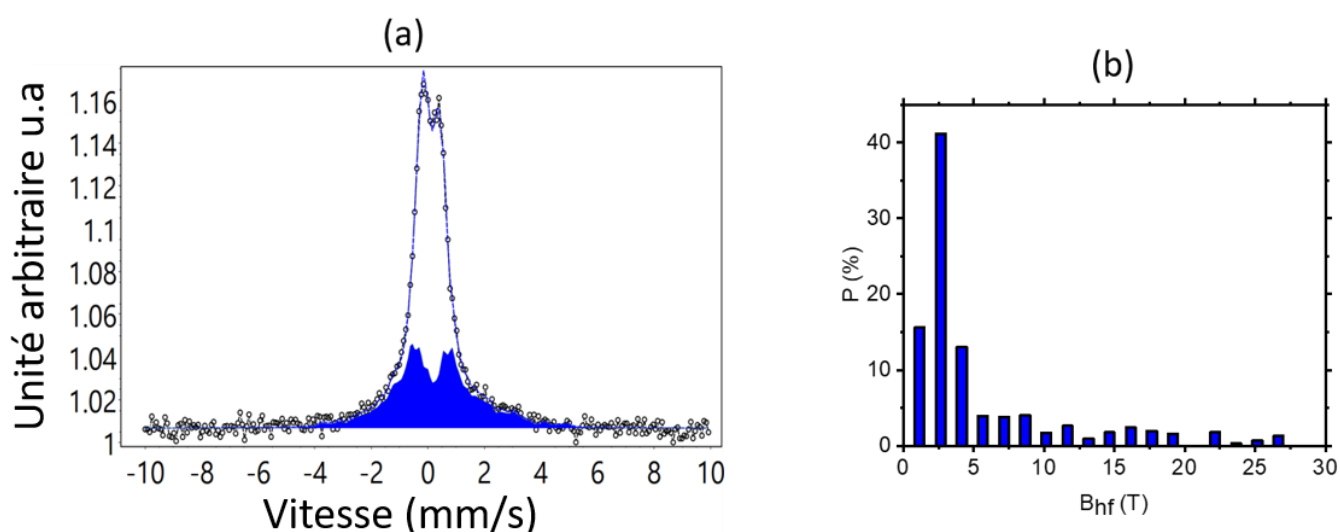


Figure. 4-3. (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.

Après recuit à 1300 °C/4 min, le spectre Mössbauer (figure 4-3 (a)) présente un épaulement aux pieds du doublet, caractéristique d'une interaction ferromagnétique. Ce spectre peut être divisé en deux composantes, d'une part un doublet asymétrique caractéristique d'une composante super-paramagnétique et d'autre part un sextuplet typique d'une composante ferromagnétique. L'ajustement du spectre ferromagnétique a été réalisé par une distribution de champs hyperfins. Le doublet asymétrique est attribué aux atomes de Fe en position substitutionnelle sur les sites du Si et aux atomes de Fe en position interstitielle sur les sites du C (voir paragraphe suivant).

En considérant que les valeurs des champs hyperfins de la distribution $P(B_{hyp})$ supérieures à 5 T caractérisent la partie ferromagnétique de l'échantillon, on peut alors estimer cette composante à environ 32 % de l'aire totale du spectre Mössbauer.

Il est très important de signaler ici que ce résultat montre que la composante ferromagnétique ne provient pas des phases Fe-Si riches en Fe telles que Fe_3Si (que l'on n'observe pas dans la distribution de champs hyperfins) mais plutôt des nanoparticules magnétiques ferromagnétiques à 300 K et/ ou des atomes de Fe magnétiques dilués dans la matrice. Ce résultat sera discuté dans la partie traitant des mesures d'aimantation en fonction de la température effectuée en SQUID que l'on verra un peu plus loin.

En effet, il a été montré par Diallo et al. que des atomes de Fe implantés à 550 °C avec une concentration de 6 at.% dans un échantillon de SiC recuit ensuite à 1300 °C tendent à former des phases riches en Fe telles que la phase Fe_3Si qui sont en majeure partie responsables du ferromagnétisme. Cette observation avait été mise en évidence par spectrométrie Mössbauer, qui montrait la présence de 2 champs hyperfins attribués à la phase Fe_3Si (de structure DO_3) caractérisée par la présence de 2 sites de Fe, A et D de champs hyperfins respectifs 20,1 et 31,1 T dans un rapport d'intensité 2/1.

Dans cet échantillon (implanté seulement avec 2 at.% de Fe) ces 2 champs hyperfins très caractéristiques de la phase Fe_3Si n'apparaissent pas mais le ferromagnétisme est observé, ce qui montre le rôle bénéfique de la réduction de la concentration de Fe de 6 à 2 at.% pour les mêmes températures d'implantation et de recuit.

4.1.4. Ajustement des spectres Mössbauer par la méthode de Gunnlaugsson des échantillons implantés sous différentes températures de recuit.

Les échantillons sont ajustés par la méthode de Gunnlaugsson et al. ⁷⁴ qui prend en compte les différents types d'environnements autour des atomes de Fe. La description complète de ce modèle a été développée dans les travaux de M. Diallo et al. ^{10,28}. Nous rappelons juste les principaux environnements ici :

Environnement 1 : Il correspond à des atomes de Fe substitués (sur les sites des atomes de Si ou de C) après implantation. Sur le spectre Mössbauer, il est caractérisé par un singulet noté Fs.

Environnement 2 : Il correspond à des atomes de Fe localisés sur des sites interstitiels et entourés par quatre atomes de C. Sur le spectre, il est représenté par un singulet et est noté $Fe_i(C)$.

Environnement 3 : Il correspond à des atomes de Fe localisés sur des sites interstitiels mais entourés cette fois-ci par quatre atomes de Si. Sur le spectre, il est représenté par un singulet et est noté $Fe_i(Si)$.

Environnement 4 : Il correspond à des zones très perturbées ou « amorphes » autour des atomes de Fe. Ces zones « amorphes » sont causées par l'implantation ionique. Sur le spectre, cet environnement est caractérisé par un doublet asymétrique et est noté F_D .

Le tableau 4-2 ci-dessous donne les paramètres utilisés pour ajuster les spectres.

	F_D	F_S	$Fe_i(C)$	$Fe_i(Si)$
δ (mm/s)	0,15	-0,16	0,35	0,81
SQ (mm/s)	1,57	-	-	-

Tableau 4-2 : Paramètres hyperfins des sites de Fe (substitutionnel ou interstitiel) d'échantillons implantés d'après la méthode de Gunnlaugsson et al.⁷⁴

Les spectres Mössbauer des échantillons ajustés avec la méthode de Gunnlaugsson et al.⁷⁴ sont représentés sur la figure 4-4. La composante $Fe_i(Si)$ n'a pas été utilisée pour ajuster ces spectres. En effet, Gunnlaugsson a montré que cette composante n'existe que pour des températures d'implantation et de recuit inférieures à 600 °C. Notre série d'échantillons étant implantée à 550 °C et recuite au-dessus de 600 °C, l'ajustement des spectres ne nécessitait donc pas l'utilisation de cette composante. Pour l'échantillon non recuit, il n'a pas été tenu compte de cette composante (négligeable), de façon à présenter une cohérence dans l'ajustement de toute la série.

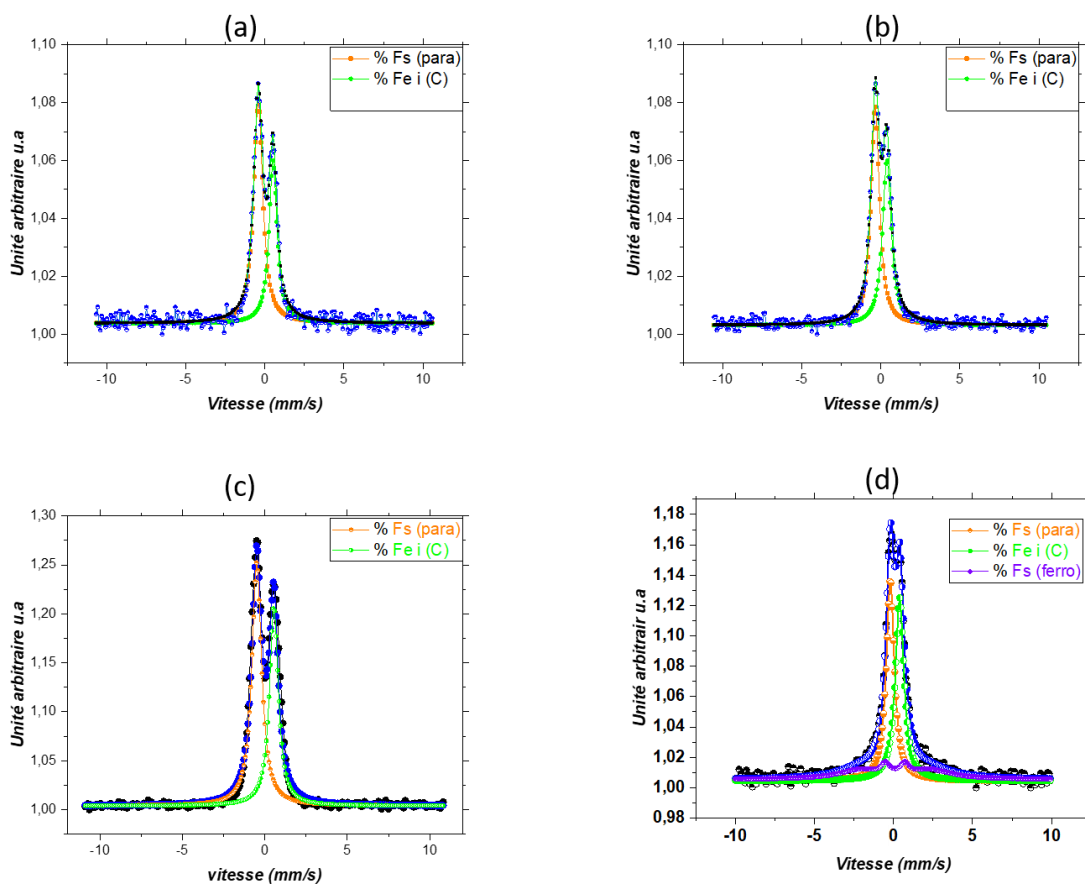


Figure 4-4: Spectres Mössbauer ajustés des échantillons implantés avec 2 at.% de Fe a) Non recuit b) Recuit à 900 °C, c) Recuit à 1100 °C d) Recuit à 1300 °C.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon non recuit a été ajusté à l'aide de deux singulets F_s et $Fe_i(C)$. La température d'implantation 550 °C fait office de post recuit. En d'autres termes la durée d'implantation élimine en grande partie les défauts d'implantation. Ainsi il n'a pas été tenu compte de la composante nommée F_d pour ajuster ce spectre. On verra plus loin lors de l'analyse de la deuxième série d'échantillons que cette composante est majoritaire sur le spectre de l'échantillon implanté à 380 °C non recuit (Voir annexe B). Dans le spectre de l'échantillon non recuit, les composantes principales sont donc les composantes F_s et $Fe_i(C)$ qui correspondent aux environnements des atomes de Fe substitués et en position interstitielle entourés d'atomes de C. Les fractions de sites substitués F_s et de sites interstitiels $Fe_i(C)$ correspondent respectivement à 57 et 43 % de l'aire totale du spectre (tableau 4-3). Cet échantillon présente une distribution homogène des atomes de Fe (absence de nanoparticules), comme il a été montré par la SAT. Comme nous le verrons plus bas, cet échantillon ne présente

pas de propriétés magnétiques ou faiblement magnétiques et donc un recuit à haute température est nécessaire afin d'induire éventuellement du magnétisme.

La figure 4-4. b représente le spectre de l'échantillon recuit à 900 °C. Comme pour l'échantillon non recuit la composante F_D n'a pas été utilisée. La température de recuit 900 °C suffit à éliminer l'essentiel des défauts de structure et à restaurer la matrice. Par conséquent, le spectre de cet échantillon a été ajusté uniquement avec deux composantes F_s et Fe_i (C). On peut observer sur le tableau 4-3 que les composantes F_s et Fe_i (C) évoluent très légèrement passant de 57 et 43 % pour l'échantillon non recuit à 61 et 39 % pour l'échantillon recuit à 900 °C. Le recuit thermique favorise la substitution des atomes de Fe sur les sites de Si.

La figure 4-4. c représente le spectre de l'échantillon recuit à 1100 °C. Ce spectre a été traité de la même manière que celui de l'échantillon recuit à 900 °C. Les composantes F_s et Fe_i (C) représentent ici, respectivement 54 et 43 % du spectre Mössbauer. Le reste (3 %) est dû à la présence d'un début d'ordre ferromagnétique. Comme on peut le voir sur les spectres, ces 3 échantillons, non recuit et recuits à 900 et 1100 °C présentent tous un comportement superparamagnétique ou très faiblement magnétique. Les recuits thermiques à 900 et 1100 °C suffisent à placer les atomes de Fe en position substitutionnelle, mais s'avèrent insuffisants pour faire apparaître un important comportement magnétique.

Avec le recuit à 1300 °C, les interactions magnétiques deviennent plus significatives sur le spectre Mössbauer. Ceci se traduit par l'apparition d'un épaulement par rapport à ligne de base. Le spectre de cet échantillon représenté sur la figure 4-3 (d) a été ajusté comme étant la somme de 1 sextuplet ferromagnétique (F_s (ferro)) et de 2 singulets F_s et Fe_i (C).

Le tableau 4-3 donne les déplacements isomériques et aires relatives correspondant à cet échantillon. On peut remarquer que les fractions des composantes Mössbauer F_s et Fe_i (C) diminuent considérablement et passent de 61 et 39 % respectivement à 35 et 33 % lorsqu'on passe d'un recuit à 900 °C à un recuit de 1300 °C. Cette diminution s'explique par l'apparition d'une fraction magnétique importante de l'ordre de 32 % (F_s (ferro)). Cette composante magnétique est due à la contribution des plus grosses nanoparticules de phases magnétiques (observées en SAT) et/ou à la mise en substitution des atomes de Fe sur les sites de Si.

Echantillons	Composantes	δ (mm/s)	% Aire relative
Non recuit	F_s	-0,34	57
	$Fe_i(C)$	0,7	43
Recuit 900 °C	F_s	-0,27	61
	$Fe_i(C)$	0,67	39
Recuit 1100 °C	F_s	-0,2	54
	$Fe_i(C)$	0,53	43
	$F_s(Si)ferro$	0,21	3
Recuit 1300 °C	F_s	-0,05	35
	$Fe_i(C)$	0,54	33
	$F_s(Si)ferro$	0,25	32

Tableau 4-3 : Déplacements isomériques (δ) (mm/s) et pourcentages d'aires relatives déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer d'échantillons implantés avec 2 at.% de Fe, non recuit et recuits à 900, 1100 et 1300 °C.

4.2. Mesure par magnétométrie SQUID des échantillons implantés à 550 °C.

Les propriétés magnétiques des échantillons ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Dans cette partie nous présentons les propriétés magnétiques des échantillons implantés à 550 °C avec une concentration de 2 at.% de Fe. Cette concentration faible (2 %) d'ions magnétiques entraîne des difficultés de détection du signal ferromagnétique de la couche de Fe implantée (environ 120 nm) par rapport au signal diamagnétique du substrat de SiC. En effet, les courbes d'aimantation obtenues en SQUID en mode RSO (Reciprossing Sample Option) 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 issu du substrat.

Les mesures $M(H)$ de l'aimantation en fonction de l'induction magnétique appliquée (jusqu'à 1,5 T dans le plan de l'échantillon) ont été réalisées pour chaque échantillon à 10 et



300 K. La figure 4-5 présente les cycles d'aimantation à 10 et 300 K en fonction du champ appliqué pour les échantillons implantés à 550°C, recuits à 900, 1100 et 1300°C. Aucun signal n'a été détecté pour l'échantillon implanté à 550 °C non recuit. L'échantillon non recuit n'est donc pas magnétique.

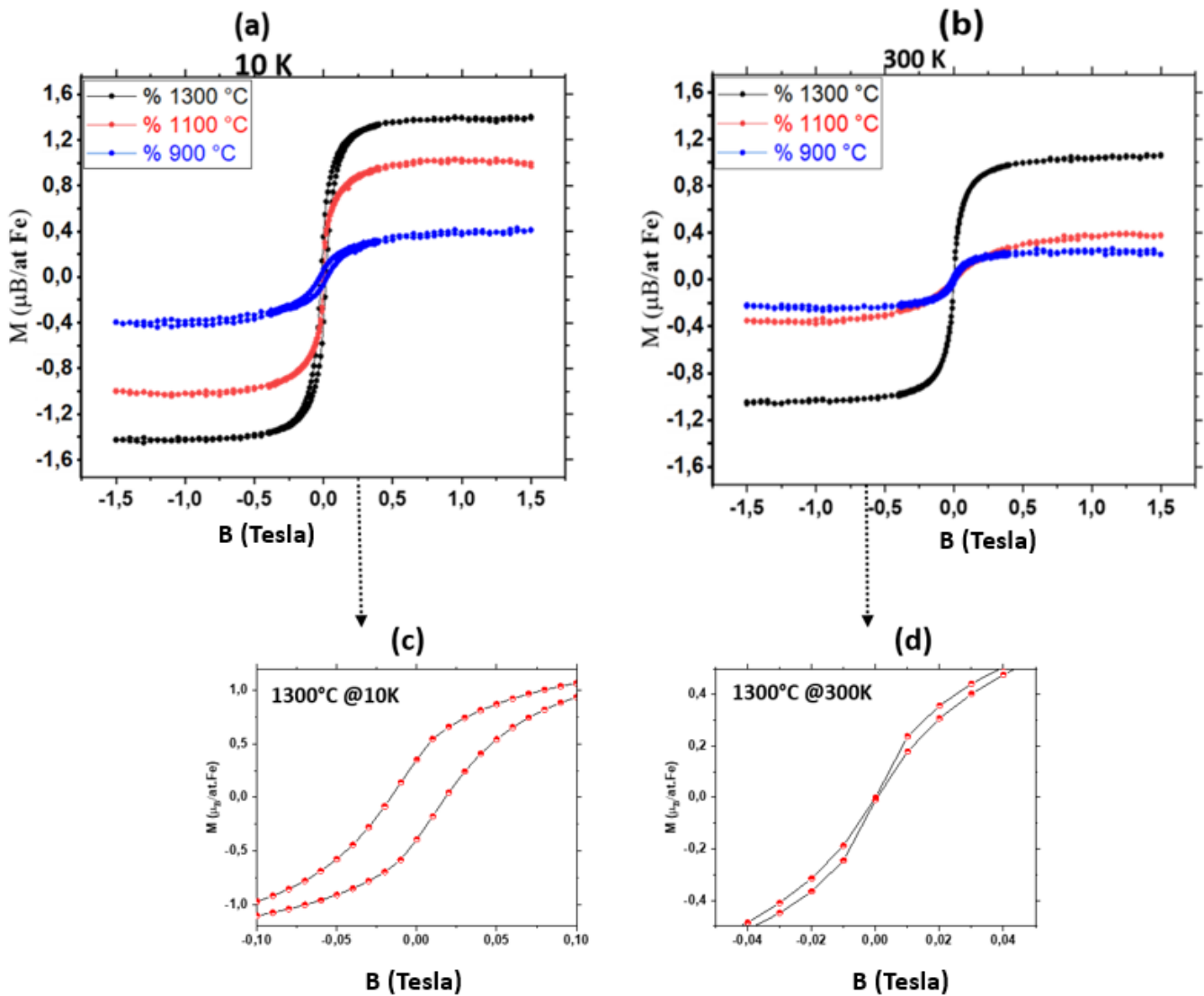


Figure 4-5 : Cycles d'aimantation enregistrés à (a) 10 K et (b) à 300 K sur des échantillons implantés à 550 °C recuits à 900, 1100 et 1300 °C.

L'ensemble des données déduites des cycles est présenté dans le tableau 4-4.

Echantillons	<i>SQUID 10 K</i>	<i>SQUID 300 K</i>
	Ms (μ_B/Fe)	Ms (μ_B/Fe)
900 °C	0,40	0,21
1100 °C	1,0	0,40
1300 °C	1,40	0,97

Tableau 4-4 : Valeurs des aimantations à saturation, mesurées par magnétométrie SQUID à 10, et 300 K sur des échantillons implantés à 550°C, recuits à 900, 1100 et 1300 °C.

Les courbes $M(H)$ obtenues pour les échantillons recuits à 900, 1100 et 1300 °C montrent un effet d'hystérésis à 10 K (figures 4-5). On observe une augmentation de l'aimantation à saturation lorsque la température de recuit augmente qui indique une augmentation de la fraction ferromagnétique à la température de mesure 10 K pour les échantillons recuits à 900, 1100 et 1300 °C.

Ainsi à 300 K les 2 échantillons recuits à 900 et 1100 °C présentent une aimantation à saturation et un champ coercitif pratiquement nul (ou difficilement mesurable). Ce type de comportement est caractéristique d'un échantillon super-paramagnétique. Ce résultat est en accord avec les observations faites par la spectrométrie Mössbauer.

Visiblement à 300 K, l'échantillon recuit à 1300 °C présente un comportement super-paramagnétique dû à l'existence de nanoparticules (d'ailleurs visibles en SAT). Cet échantillon présente une aimantation à saturation et un champ coercitif très faible inférieur à 2 mT en SQUID alors qu'en spectrométrie Mössbauer, ce même échantillon apparaît comme étant magnétique. La notion de super-paramagnétisme/ferromagnétisme est donc liée au temps de mesure de l'appareil associé, en d'autres termes qui se différencie de la valeur du temps de relaxation du spin.

Selon le type de technique utilisé, un système pourra donc paraître super-paramagnétique ou ferromagnétique selon le temps de mesure de l'appareil utilisé. Par exemple, le temps de mesure en spectrométrie Mössbauer est de l'ordre de 10^{-9} s alors qu'en magnétométrie SQUID il est de l'ordre de 100 s. A la même température de mesure, un système pourra donc apparaître bloqué (ou ferromagnétique) sur des spectres Mössbauer et super-paramagnétique sur des mesures effectuées en SQUID.

4.3. Vers un modèle magnétique pour la détermination de la température de Curie (T_C) des atomes de Fe dilués et des nanoparticules.

Afin de caractériser le comportement magnétique de l'échantillon recuit à 1300 °C en fonction de la température, l'aimantation à saturation M_s (T) a été mesurée au champ appliqué de 5000 Oe (voir figure 4.5) sur une plage de température allant de 5 à 400 K (figure.4.6). Cette figure souligne le caractère hautement non conventionnel de la courbe d'aimantation qui n'est pas une fonction de Brillouin.

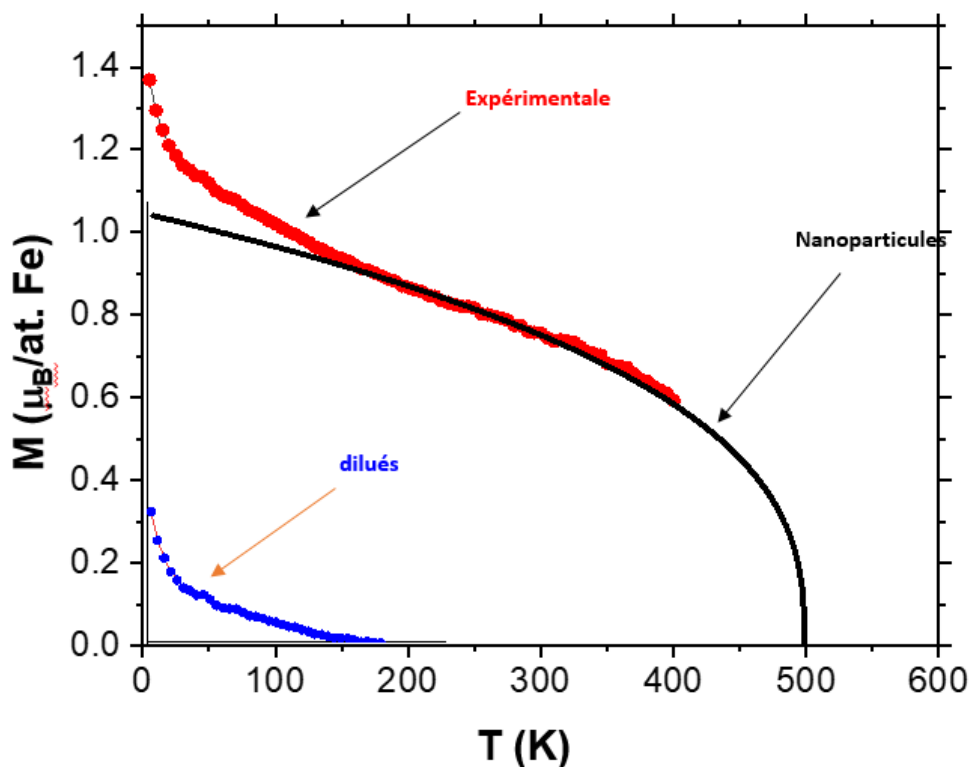


Figure 4-6 : Aimantation en fonction de la température obtenue par magnétométrie SQUID en mode RSO avec un champ appliqué de 0,5 T sur un échantillon implanté à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C. Courbe rouge (données expérimentales) et courbe noire en pointillés (données obtenues en simulation)

Comme mentionné ci-dessus l'aimantation de l'échantillon est la somme de trois contributions,

- Une contribution paramagnétique qui donne un signal qui varie en $1/T$ à basse température ($T < 50$ K) et qui peut être due aux atomes de Fe très isolés dans la matrice et/ou à la contribution de la paille ou colle utilisée.
- Une contribution ferromagnétique présentant une température de Curie d'environ 150 K, attribué des atomes de Fe substitués sur les sites de Si et magnétiques.

- Une contribution ferromagnétique responsable du signal magnétique lorsque la température est supérieure à 200 K, est attribuée aux atomes de Fe contenus dans les nanoparticules magnétiques.

La relation liant l'aimantation des nanoparticules magnétiques $M_{s\ nanop}$ en fonction de la température, en considérant que les nanoparticules sont bloquées, peut être décrite par la relation suivante :

$$M_{s\ nanop}(T) = M_{nanop} \left(1 - \frac{T}{T_{c\ nanop}}\right)^{0,36}$$

où l'exposant critique 0,36 est celui du ferromagnétisme de Heisenberg^{86,87}. M_{nanop} est l'aimantation spontanée des atomes de Fe contenus dans les nanoparticules à 0 K et $T_{c\ nanop}$ est la température de Curie associée aux nanoparticules.

Ainsi la courbe expérimentale de la figure 4.6 peut être décrite par la relation suivante :

$$M_s(T) = M_{dilué} \left(1 - \frac{T}{T_{c\ dilué}}\right) + M_{nanop} \left(1 - \frac{T}{T_{c\ nanop}}\right)^{0,36}$$

où $M_{dilué}$ et $T_{c\ dilué}$ sont liées aux atomes de Fe dilués magnétiques et substitués sur les sites de Si. $M_{dilué}$ est l'aimantation spontanée des atomes de Fe dilués à 0 K et $T_{c\ dilué}$ est la température de Curie associée aux atomes de Fe dilués.

La courbe expérimentale est représentée en rouge sur la figure 4-6. La courbe ajustée liée aux atomes de Fe dans les nanoparticules est représentée à la figure 4-6 par la ligne en pointillés noirs. La courbe ajustée liée aux atomes de Fe dilués dans la matrice est représentée sur la courbe continue bleue sur la figure 4-6. On peut noter qu'un tel comportement linéaire de l'aimantation des atomes magnétiques dilués a été observée dans InMnP⁸⁸ avec des températures de Curie comprises entre 23 et 43 K pour une concentration allant de 2,5 à 5 at.% de Mn dans InP. R. Bouzerar et al.⁸⁸ établissent un lien entre ce type de comportement et le niveau de Fermi se situant dans une bande d'impuretés bien définie, non totalement séparée de la bande de valence^{14,15}.

La procédure d'ajustement de la courbe expérimentale permet de déterminer $M_{nanop} \sim 1,05 \mu_B/\text{atFe}$, $M_{dilué} \sim 0,4 \mu_B/\text{atFe}$, $T_{c\ nanop} \sim 500$ K et $T_{c\ dilué} \sim 150$ K. **Les atomes de Fe dilués ne sont donc pas (ou très peu) magnétiques à 300 K (faibles interactions). En conséquence la contribution magnétique observée à 300 K est due essentiellement à la présence des nanoparticules magnétiques.**

4.4. Effet des traitements thermiques sur les échantillons implantés à 380 °C et 550 °C

Indépendamment de la température d'implantation et de la concentration en Fe introduite, les résultats de SAT montrent une distribution aléatoire des atomes de Fe dans la matrice avant recuit.

Le recuit thermique rapide (à partir de 900 °C/4min) est le traitement provoquant l'apparition de nanoparticules dans les 120 nm de la couche implantée. L'effet du traitement thermique est très visible sur les résultats obtenus pour les propriétés magnétiques. En effet la spectrométrie Mössbauer donne une estimation de la fraction d'atomes de Fe en substitution et en position interstitielle au C. Cette fraction est toujours supérieure pour la substitution des atomes Si par Fe qu'en insertion. Dans l'état non recuit, les atomes de Fe sont dilués et la fraction de substitution sur les sites Si serait donc comprise entre 13 % (implantation à 380 °C) et 57 % (implantation à 550 °C). Néanmoins, **la couche implantée ne présente pas de comportement ferromagnétique**. Un tel comportement a été observé par Dupeyrat durant ces travaux de thèse^{9,42}. Des régions cristallines déformées sont présentes de part et d'autre d'une zone centrale cristalline (MET) fortement perturbée après implantation.

Selon les calculs de Los et al.¹⁵, Fe en substitution des atomes de Si est favorable à l'apparition d'un ordre ferromagnétique. Selon le modèle développé par Dietl traitant des interactions RKKY, un ordre ferromagnétique peut apparaître dans le SiC si la concentration de porteurs de charges est suffisante et supérieure à $10^{20}/\text{cm}^3$. Or les substrats utilisés dans le cadre de cette étude ont une concentration en porteurs de charges positive de l'ordre de $10^{18}/\text{cm}^3$. Selon ces 2 travaux de simulations (Los et Dietl), cette concentration de porteurs de charges peut donc s'avérer insuffisante pour coupler les atomes magnétiques (sous l'effet d'un traitement thermique) et ainsi induire un comportement ferromagnétique important. La réduction de la température d'implantation de 550 °C à 380 °C ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés magnétiques, les propriétés magnétiques des échantillons implantés à 380 °C étant très similaires de celles des échantillons implantés à 550 °C.

4.5. Evolution des fractions F_d , F_s et $F_{e_i}(C)$ en fonction de la température de recuit et d'implantation des échantillons implantés à 380 °C

La figure 4-7 représente l'évolution des fractions substituées, en insertion et endommagées obtenues en fonction de la température de recuit pour les échantillons implantés à 380 et 550 °C.

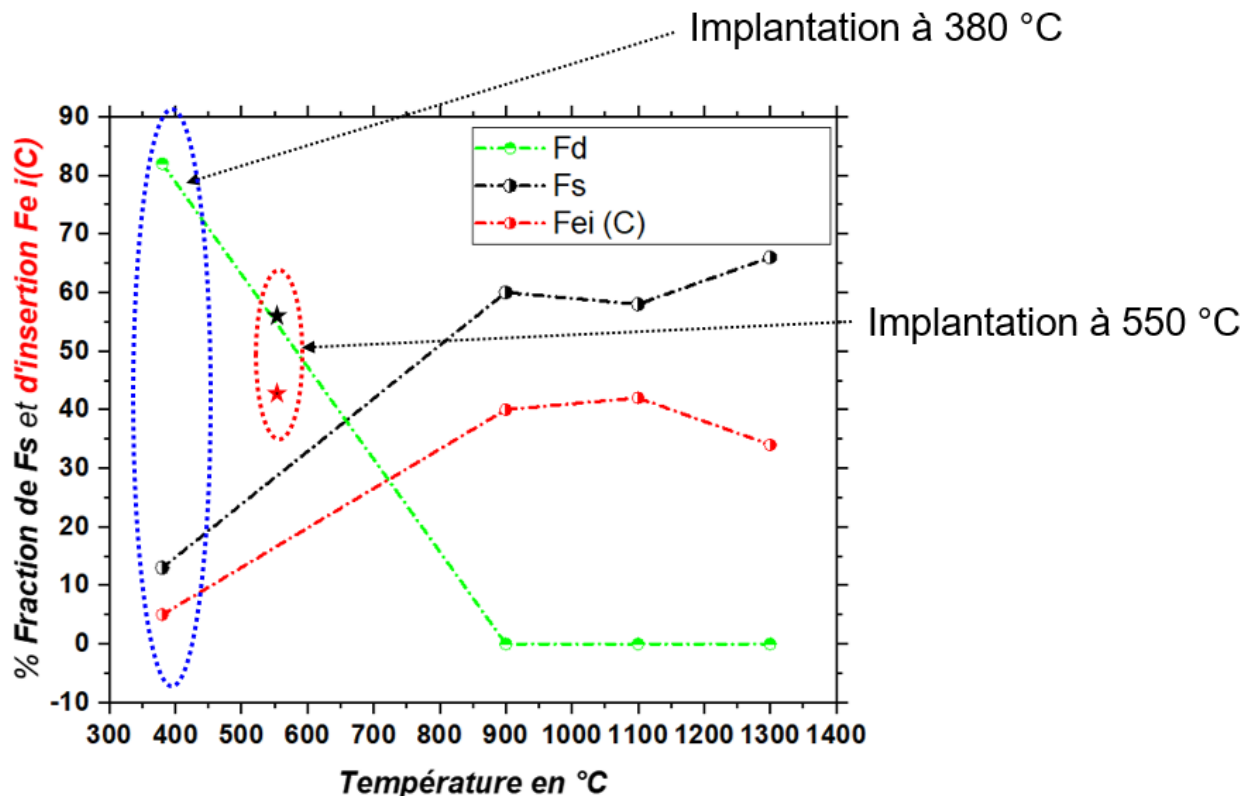


Figure 4-7: Evolution des fractions d'atomes de Fe substitués (F_s), d'atomes de Fe en interstitiel $F_{e_i}(C)$ et des atomes de Fe dans des zones amorphes (F_d) d'échantillons implantés à 380°C avec 2 at.% de Fe.

Les fractions obtenues pour la température de 380 °C correspondent à la température d'implantation. La courbe verte représente la fraction F_d des atomes de Fe localisés dans des zones amorphes ou endommagées. On observe que cette fraction est maximale à 380 °C et tend à disparaître avec l'augmentation de la température de recuit. Cette disparition s'explique par une restructuration de la matrice endommagée et rendue « amorphe » lors de l'implantation. A cette température les fractions F_s et $F_{e_i}(C)$ sont respectivement égales à 13 et 5%.

Au-delà de 380 °C, les fractions F_s et $F_{e_i}(C)$ augmentent avec l'augmentation de la température de recuit pour atteindre respectivement 60 et 40 % à 900 °C. Cette augmentation s'explique par une diffusion des atomes de Fe en substitution sur les sites Si et en insertion

entourés par quatre atomes de C. Ceci montre que l'activation des impuretés magnétiques s'effectue à haute température. Mais cette température ne suffit pas à faire apparaître le ferromagnétisme, comme on a pu le voir plus haut sur les spectres Mössbauer qui restent superparamagnétiques ou faiblement magnétiques jusqu'à 1100 °C. Entre 900 et 1100 °C, l'évolution des composantes spectrales reste assez similaire. Au-delà de 1100 °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 1100 °C entraîne une augmentation de la fraction de Fe en substitution et une diminution de la fraction de Fe en interstitiel. Avec le recuit à 1300 °C, la fraction F_s s'établit pratiquement à 70 % et la fraction $F_{i(C)}$ à 30 %. Une température de recuit élevée favorise donc l'implantation des atomes de Fe sur des sites de substitution plutôt que sur des sites interstitiels. Il est probable que l'énergie thermique apportée par des recuits supérieurs à 1100 °C entraîne un mouvement (échappement de la structure) plus important des atomes de Fe situés en sites interstitiels qu'en sites de substitution comme suggéré par Gunnlaugsson⁷⁴. Cela pourrait être dû au fait que les atomes de Fe sont moins liés à la structure lorsqu'ils sont en sites interstitiels qu'en sites substitutionnels, conduisant à une forte diminution de leur nombre lorsque la température s'élève.

4.6. Fe dans la matrice SiC :

Les travaux théoriques de Los et al.^{15,16} effectués par des calculs Ab-initio montrent que l'état ferromagnétique est favorable lorsque Fe se substitue à Si dans le tétraèdre (Si/4C). Ce ferromagnétisme est dû à une augmentation de la longueur c dans le tétraèdre comme on peut le voir sur la figure 4-8. On pourrait s'attendre à ce que la structure électronique des atomes de Fe soit fortement affectée par les quatre atomes de C formant les tétraèdres élémentaires autour des atomes de Fe. En fait ce sont les atomes de C situés au-dessus des atomes de Fe qui ont la plus grande influence sur les configurations électroniques et magnétiques des atomes de Fe^{15,16}.

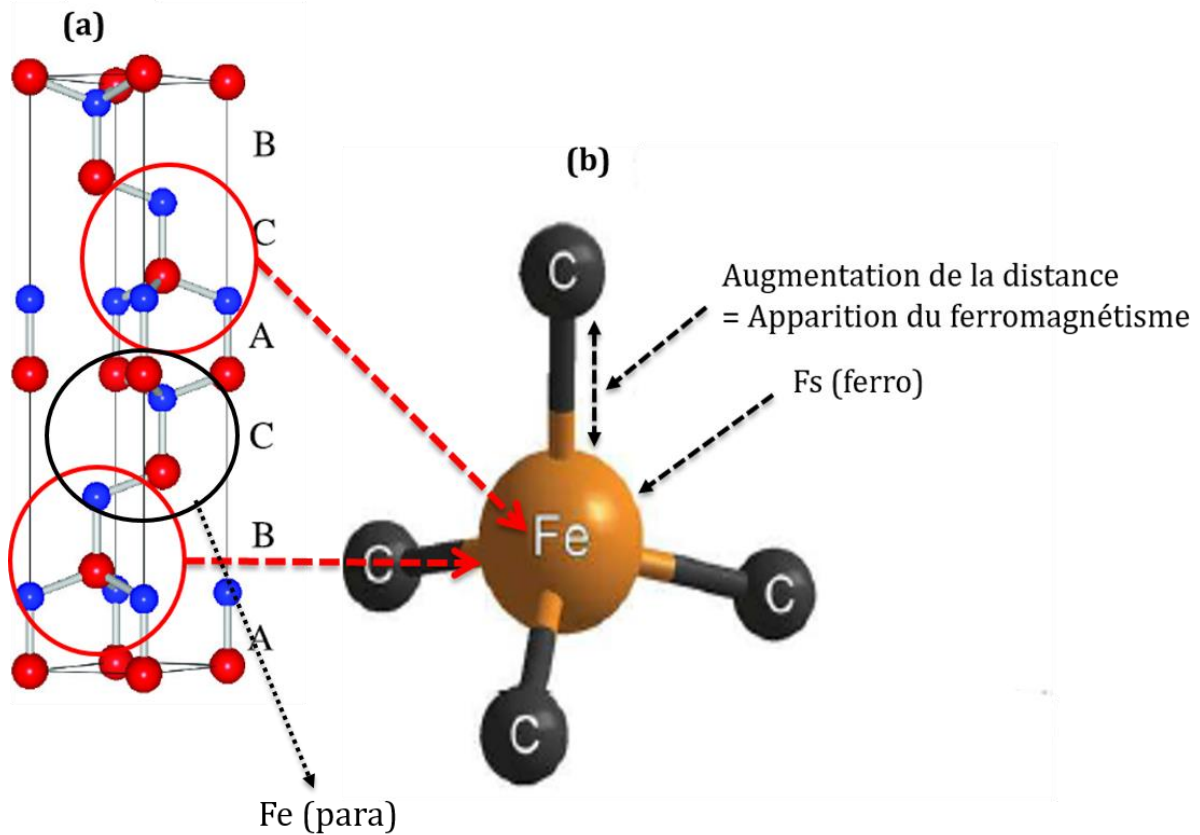


Figure 4-8. (a) Structure Hexagonale 6H-SiC où les atomes de C et de Si sont respectivement représentés en bleu et rouge, (b) tétraèdre de base du SiC avec un atome de Fe se substituant à l'atome de Si d'après Los et al. ⁸⁹

Les auteurs ont aussi tracé l'énergie du cristal en fonction de la distance Fe-C, représentée sur la figure 4-9. Ils observent deux états magnétiques et non magnétiques en fonction de l'évolution de la distance Fe-C. L'état d'énergie le plus faible représente une solution non magnétique, tandis que l'état d'énergie le plus élevé correspond à la configuration dans laquelle l'atome de Fe a un moment magnétique, qui varie approximativement linéairement entre environ 2,95 et 3,1 μ_B par atome de Fe en raison de l'augmentation de la longueur c de 1,9 Å à 2,0 Å dans le tétraèdre ¹⁵.

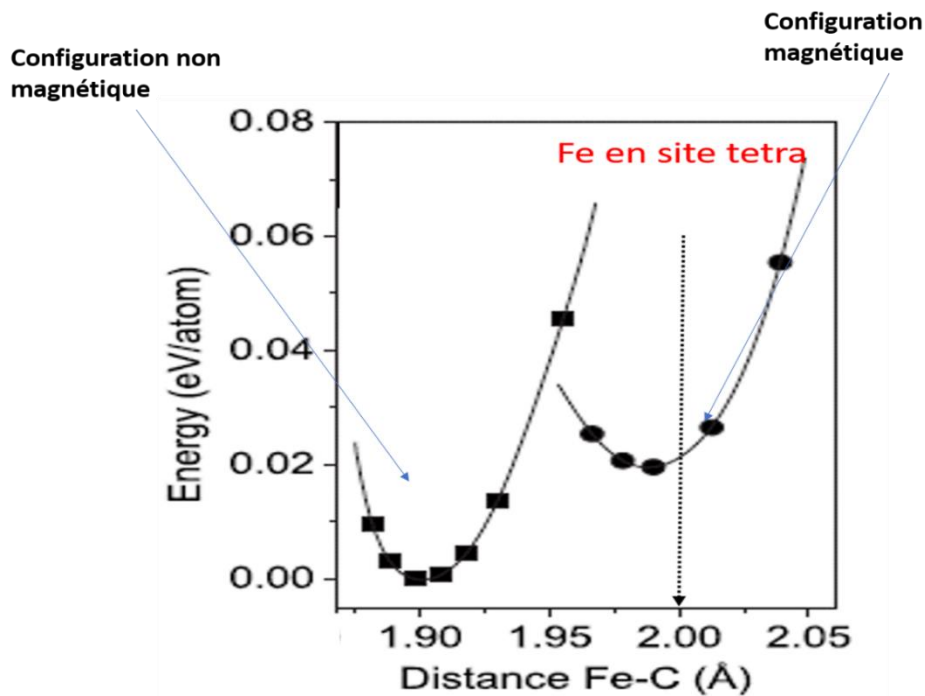


Figure 4-9 : Dépendances de l'énergie totale du cristal en fonction de la distance entre l'atome de Fe et l'atome de C situé au-dessus dans le tétraèdre élémentaire d'après Los et al. ¹⁵

Les travaux de Dupeyrat ⁴³ ont montré, en diffraction des rayons X, une forte traînée le long de la direction normale à la surface sur des échantillons de 6H-SiC implantés avec 2 at.% de Fe. Cette forte traînée est attribuée à un gradient de contrainte de traction le long de l'axe c dans la partie implantée du cristal. La valeur maximale de déformation sur l'échantillon non recuit est de l'ordre de $\epsilon_N \sim 5\%$. Les recuits thermiques ultérieurs entraînent une forte restructuration de la matrice SiC-Fe (formation de nanoparticules), comme observé en SAT, ainsi que la recombinaison de certains défauts ponctuels provoqués par l'implantation, induisant ainsi une relaxation de la déformation. La valeur maximale de la déformation observée diminue jusqu'à $\epsilon_N \sim 3\%$ après recuit à 900 et 1000 °C, quelle que soit la durée du recuit, et à $\epsilon_N \sim 2,5\%$ après recuit à 1300 °C. Cette déformation résiduelle (2,5 - 3%) suivant l'axe c est ainsi capable de stabiliser l'état ferromagnétique des atomes de Fe substitués sur les sites de Si présents dans la matrice SiC. Ainsi, les atomes de Fe substitués sur les sites de Si et dilués dans la matrice SiC sont les espèces ferromagnétiques avec les atomes de Fe contenus dans les nanoparticules qui contribuent au ferromagnétisme des échantillons révélés par CEMS et spectrométrie SQUID. Ces observations sont très importantes pour la réalisation d'un DMS à température ambiante.



Normandie Université

Conclusion

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'un matériau semi-conducteur à grand gap, le carbure de SiC, dopé avec du fer, un métal de transition magnétique, dans le but de réaliser un semi-conducteur magnétique dilué à température ambiante pour des applications dans le domaine de la spintronique. Le dopage en fer a été réalisé par implantation ionique de type multi-énergie (30 - 160 keV) à différentes fluences, suivi d'un recuit à haute température dans le but d'homogénéiser la concentration en dopants. L'optimisation des propriétés magnétiques et électroniques du SiC-Fe, de même que la compréhension des mécanismes physiques à l'origine du magnétisme induit, nécessitent une caractérisation poussée de la microstructure des matériaux implantés.

Les objectifs de ce travail sont d'une part, de réaliser une étude à l'échelle atomique de la nanostructure en fonction des conditions d'implantations (température, fluence) et des traitements thermiques post-implantation, et d'autre part, de caractériser les propriétés magnétiques des matériaux implantés en utilisant la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe en tant que sonde locale du magnétisme du fer et des mesures d'aimantations macroscopiques obtenues par SQUID.

Dans une première partie, la distribution spatiale en 3D des atomes obtenue grâce à la sonde atomique tomographique nous a permis de suivre l'évolution de la nanostructure sur une première série d'échantillons 6H-SiC implantés à 550 °C avec 2 at.% de Fe et recuits à différentes températures (900 et 1300 °C). Pour l'échantillon non recuit, les résultats montrent que les atomes de fer sont dilués dans la matrice, avec une concentration proche de la composition nominale. Après recuit, des nanoparticules riches en Fe sont mises en évidence pour les deux températures de recuit étudiées. La taille moyenne des nanoparticules augmente avec la température de recuit. En effet, des nanoparticules d'environ 4 nm de diamètre sont observées pour l'échantillon recuit à 900 °C, alors que pour l'échantillon recuit à 1300 °C, le diamètre moyen est de 8 à 9 nm. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des échantillons implantés avec 6 at.% de Fe, la concentration en fer a donc un rôle majeur sur la taille des nanoparticules. La cartographie chimique des nanoparticules montre la présence des phases FeSi et FeSi₂ pour l'échantillon recuit à 900 °C, alors que le recuit à 1300 °C fait apparaître des phases supplémentaires (Fe₃Si, Fe₂Si et Fe₅Si₃). Nous avons donc montré, que la

taille et la nature des phases présentes dans les nanoparticules dépendent des conditions d'implantation et des températures de recuit.

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe à température ambiante nous a permis de révéler la nature du magnétisme induit par l'implantation du fer dans le SiC et de quantifier la proportion des différentes phases magnétiques pouvant être présentes. Le spectre de l'échantillon non recuit présente un doublet quadrupolaire caractéristique d'un comportement paramagnétique. Après recuit à 1300 °C, une composante magnétique est mise en évidence sur les spectres Mössbauer, se superposant à un doublet quadrupolaire. La contribution magnétique (32 % du spectre) est due principalement à des nanoparticules ferromagnétiques à température ambiante et/ou des atomes de Fe magnétiques dilués dans la matrice en substitution ou en insertion. Le doublet quadrupolaire est alors attribué à une phase super-paramagnétique provenant de nanoparticules de plus petite taille. Ce doublet super-paramagnétique s'avère majoritaire sur les spectres des échantillons recuits à 900 °C et 1100 °C. La quantification des fractions d'atomes de fer sur les différents sites montre que la majorité des atomes de fer dilués se substituent sur les sites de Si et que cette substitution augmente avec la température de recuit.

Le comportement magnétique des échantillons implantés a été par ailleurs étudié par magnétométrie SQUID à température variable. A 10 K, les cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué des échantillons recuits présentent un comportement ferromagnétique (champ coercitif, aimantation à saturation). A 300 K, on observe de nouveau sur les cycles la saturation de l'aimantation, ainsi qu'un champ coercitif très faible. Cette contribution ferromagnétique est toujours accompagnée d'une faible contribution paramagnétique quelle que soit la température de mesure. Les variations thermiques de l'aimantation à saturation peuvent s'interpréter à partir d'un modèle basé sur trois différentes contributions magnétiques :

- Une contribution paramagnétique qui donne un signal en $1/T$ à basse température ($T < 50$ K) et qui peut être due aux atomes de Fe très isolés dans la matrice,
- Une contribution ferromagnétique présentant une température de Curie d'environ 150 K, attribuée aux atomes de Fe magnétiques substitués sur les sites de Si,
- Une contribution ferromagnétique responsable du signal magnétique lorsque la température est supérieure à 200 K, et attribuée aux atomes de Fe contenus dans des nanoparticules magnétiques présentant une température de Curie de l'ordre de 500 K.

L'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation de cette thèse a donc montré que l'implantation ionique du fer dans le carbure de silicium SiC permet d'induire, après un recuit adéquat à haute température, des propriétés magnétiques intéressantes. Un comportement ferromagnétique à température ambiante est ainsi mis en évidence et est attribué à des nanoparticules riches en fer. Le signal magnétique observé en dessous de 300 K nécessite de prendre en compte la contribution des atomes de fer dilués dans la matrice et substitués sur les sites de Silicium. Ces différentes informations permettent ainsi de mettre en lumière de nouveaux éléments quant à l'interprétation des différentes contributions magnétiques observées dans les échantillons.

Plusieurs pistes et perspectives peuvent être envisagées compte tenu des résultats et observations réalisées dans ce travail. Dans un premier temps, la continuité des premières mesures de transport réalisées sur les échantillons (Effet Hall extraordinaire) et présentées en annexe C, serait pertinente dans la compréhension des mécanismes conduisant à un ordre ferromagnétique de la couche SiC implantée avec Fe. Dans un second temps, l'utilisation d'autres métaux de transition magnétiques (Mn, Co, Ni, ...) comme dopants pour obtenir un DMS à température ambiante, bien que proposée dans la littérature, n'a pas encore fait l'objet d'investigations poussées et pourrait être envisagée. Il peut être aussi envisagé une co-implantation d'éléments magnétiques. Enfin, il serait intéressant de confronter l'ensemble des résultats expérimentaux à des modélisations numériques.

5. Annexe A Etude structurale des échantillons implantés à 380 °C

Cette partie présente les résultats obtenus sur des échantillons implantés à 380 °C avec 2 at.% de Fe, non recuit et recuit à 1300 °C.

La figure A1 présente les reconstructions en 3 D de l'échantillon non recuit et implanté.

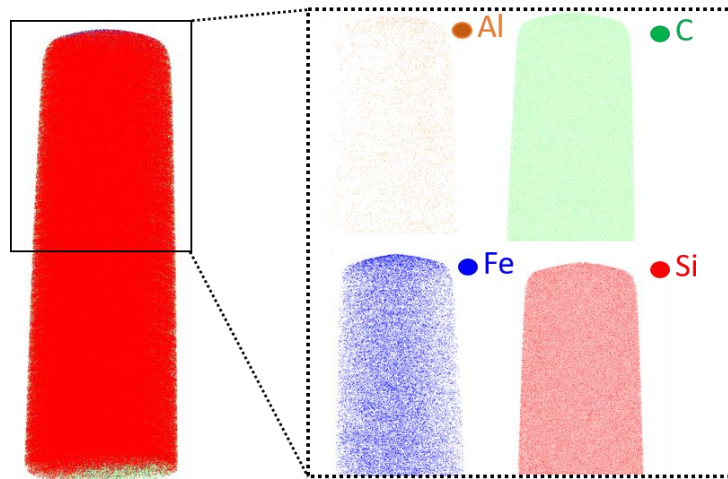


Figure A1 : Reconstruction 3D de l'échantillon non recuit et implanté à 380 °C avec 2 at.% de Fe.

Comme on peut le voir sur ces reconstructions, aucune nanoparticule ne s'est formée dans l'état non recuit. La même observation avait été faite pour la série 550 °C et non recuit.

. Echantillon recuit à 1300 °C

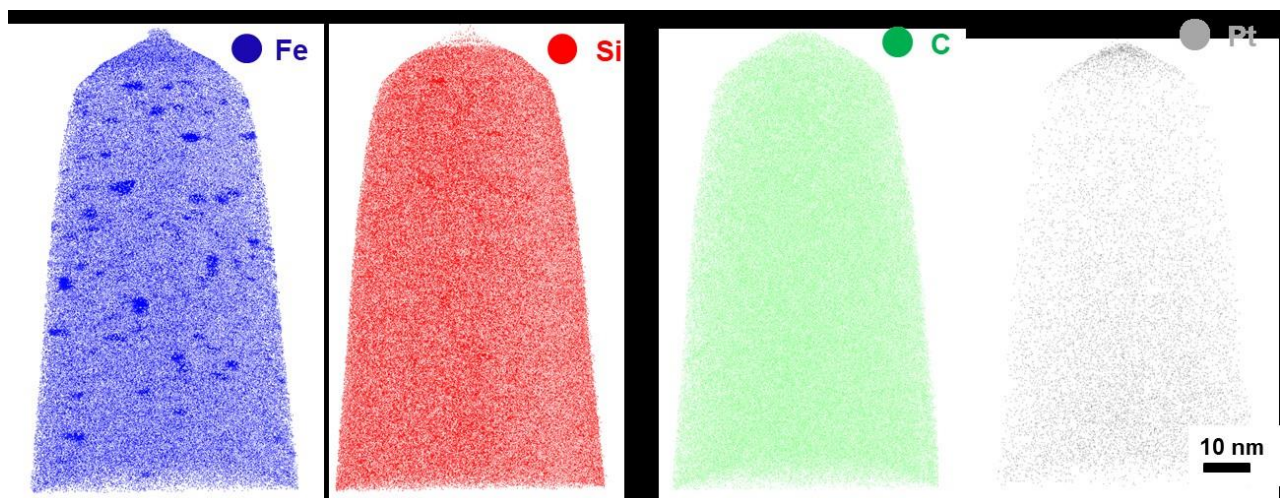


Figure A2 : Reconstruction 3D de l'échantillon recuit à 1300 °C et implanté à 380 °C avec 2 at.% de Fe.

On peut remarquer que cet échantillon présente aussi les mêmes caractéristiques que la série implantée à 550 °C et recuit à 1300 °C. Les nanoparticules sont clairement visibles sur cette reconstruction.

6. Annexe B : Etude par spectrométrie Mössbauer des échantillons implantés à 380 °C avec 2 at.% de Fe

Cette partie présente l'échantillons implantés à 380 °C non recuit et recuit à 900, 1100 et 1300 °C. Les échantillons seront traités avec le même raisonnement que pour la première série.

Echantillons non recuit, recuits à 900 et à 1100 °C

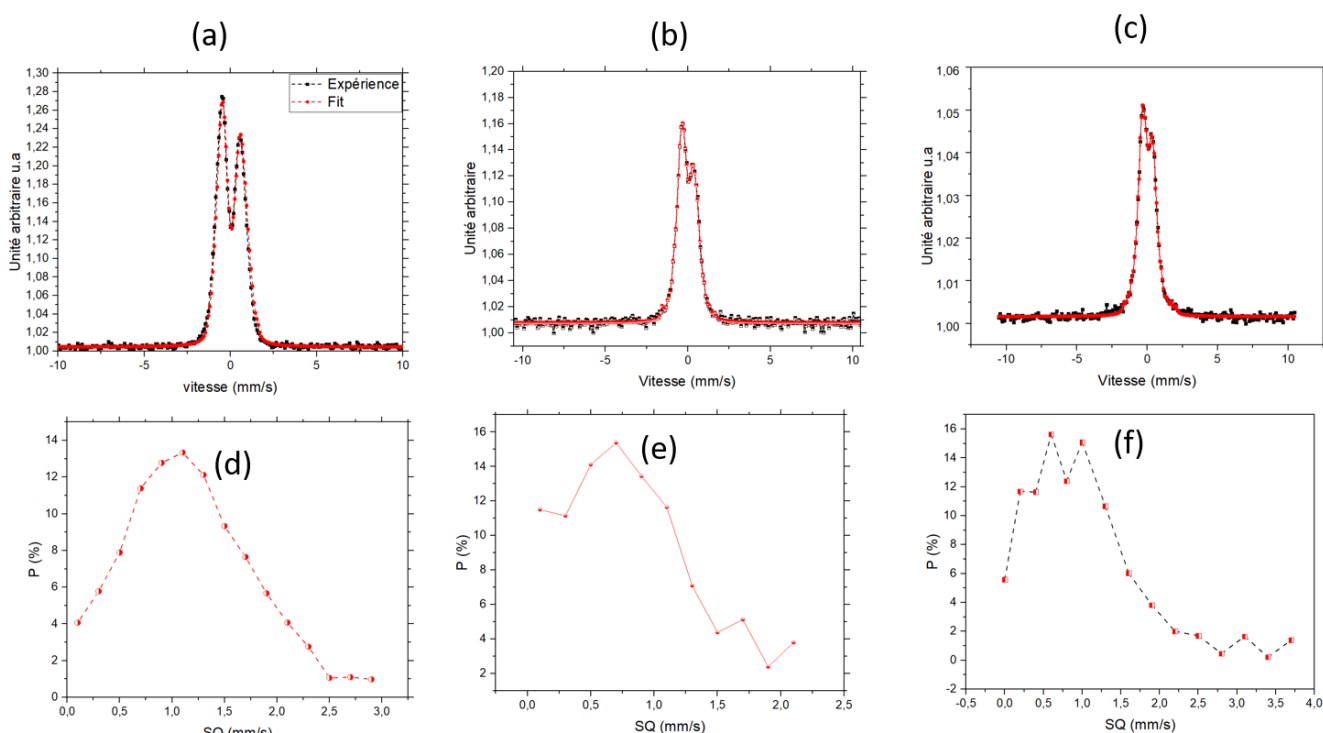


Figure B-1. Spectres Mössbauer mesurés à température ambiante sur des échantillons implantés à 2% de Fe à 380 °C : (a) à l'état non recuit, (b) après recuit à 900 °C et (c) après recuit à 1100 °C : Distributions de séparations quadrupolaires obtenues à partir des ajustements des spectres expérimentaux pour les échantillons (d) non recuit, (e) recuit à 900 °C et (f) recuit à 1100°C.

Les figure B-1 (a), (b) et (c) montrent les spectres expérimentaux obtenus respectivement pour les échantillons, non recuit, recuit à 900°C/4min et recuit à 1100 °C/4min.

Là aussi, les mesures ont été effectuées sur une plage de vitesses s'étalant de -10 à $+10$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. On peut observer un comportement très similaire dans les deux séries d'échantillons dans les états non recuits, recuits à 900 et 1100 $^{\circ}\text{C}$. Ils présentent tous un doublet asymétrique caractéristique d'un comportement ou super paramagnétique ou faiblement magnétique. Il correspond aux atomes de Fe situés dans un environnement non magnétique. L'ajustement des spectres est donc représenté sur les figures B-1 (d, e, et f).

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.

Nous pouvons observer sur le spectre de l'échantillon non recuit, la valeur moyenne de $\langle\text{SQ}\rangle$ est de $1,17$ mm/s . Ceci est caractéristique d'un nombre important d'environnements autour des atomes de Fe. Ainsi à l'état non recuit, l'environnement des atomes de Fe au sein de la matrice SiC semble désordonné et dû à la présence de zones dites amorphes. Le comportement observé pour les recuits 900 et 1100 $^{\circ}\text{C}$, reste le même que pour la première série d'implantation à 550 $^{\circ}\text{C}$.

Echantillons	SQ (mm/s)	δ (mm/s)
Non recuit	1,17	0,22
Recuit à 900 $^{\circ}\text{C}$	0,84	0,10
Recuit à 1100 $^{\circ}\text{C}$	0,93	0,14

Tableau B : Résumé des valeurs moyennes du déplacement isomérique δ et de la séparation quadripolaire SQ après ajustement des différents spectres obtenus sur des échantillons 6H-SiC implantés avec 2 at.% de Fe à 380°C ayant subi les traitements thermiques indiqués.

On peut observer dans le tableau B que la valeur de δ des échantillons non recuit, recuits à 900 $^{\circ}\text{C}$ diminuent avec la température de recuit. Comme observé précédemment, les états d'oxydations du Fe dans les échantillons non recuit, recuit à 900 et 1100 $^{\circ}\text{C}$ sont respectivement, Fe^{3+} . Le recuit à 900 $^{\circ}\text{C}$ des échantillons implantés à 2 % à 380 $^{\circ}\text{C}$ ne fait pas apparaître d'interactions magnétiques.

La figure B-2 (a) montre le spectre Mössbauer implanté à 380 $^{\circ}\text{C}$ et recuit à 1300°C .

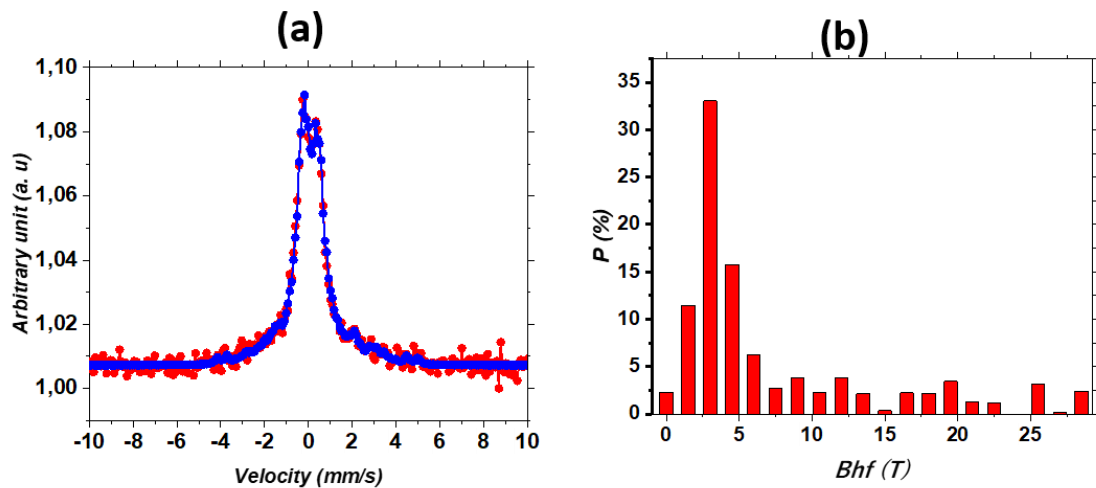


Figure. B-2. (a) Spectre Mössbauer mesuré à température ambiante d'un échantillon de 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe à 380°C et recuit à 1300 °C et (b) distribution de champs hyperfins correspondante.

Après recuit à 1300 °C, le spectre Mössbauer de la figure B-2 (a) présente un épaulement aux pieds du doublet caractéristique d'une interaction ferromagnétique. Ce spectre peut être divisé en deux composantes, d'une part un doublet asymétrique caractéristique d'une composante paramagnétique ou super paramagnétique et d'autre part un sextuplet typique d'une composante ferromagnétique. L'ajustement de ce spectre a été réalisé par une distribution de champs hyperfins.

En considérant que les valeurs des champs hyperfins de la distribution $P(B_{hyp})$, supérieures à 5 T proviennent du Fe ferromagnétique, on peut alors estimer cette composante à environ 32 % de l'aire totale du spectre Mössbauer.

Cette série comme la série 550 °C présente les mêmes caractéristiques magnétiques et structurales. Elles ne montrent pas par spectroscopie Mössbauer la présence de phase Fe_3Si comme il a été observé dans les échantillons implantés à 6 at.% de Fe et recuit à 1300 °C.

La réduction de la température d'implantation entre les deux séries ne semble pas avoir d'effet.

7. Annexe C : Propriétés de transport (mesures préliminaires)

Dans notre étude sur des monocristaux de 6H-SiC de type p nous avons réalisé des contacts ohmiques par dépôt de $Ti_{25}Al_{75}$ (% at) par « magnetron sputtering » suivi d'un recuit RTA (900 à 1000°C, 2 à 4 minutes) à l'institut PPRIME de Poitiers. Les mesures électriques ont également été faites à l'institut PPRIME de Poitiers. L'appareil (représenté sur la figure C-1) utilisé à l'institut PPRIME est l'ECOPIA HMS-5300 qui permet de tracer les graphes de concentrations, de mobilité, de résistivité, de conductivité et du coefficient de Hall en fonction de la température. Cet appareil utilise la méthode de Van Der Pauw pour effectuer les mesures. Cette méthode consiste à déposer au préalable quatre contacts métalliques de façon symétrique au bord de l'échantillon de configuration carrée. On envoie (figure C-2) ensuite un courant entre les contacts d'une des faces (contacts A et B par exemple) et on mesure la tension de Hall sur la face opposée (contacts C et D par exemple).

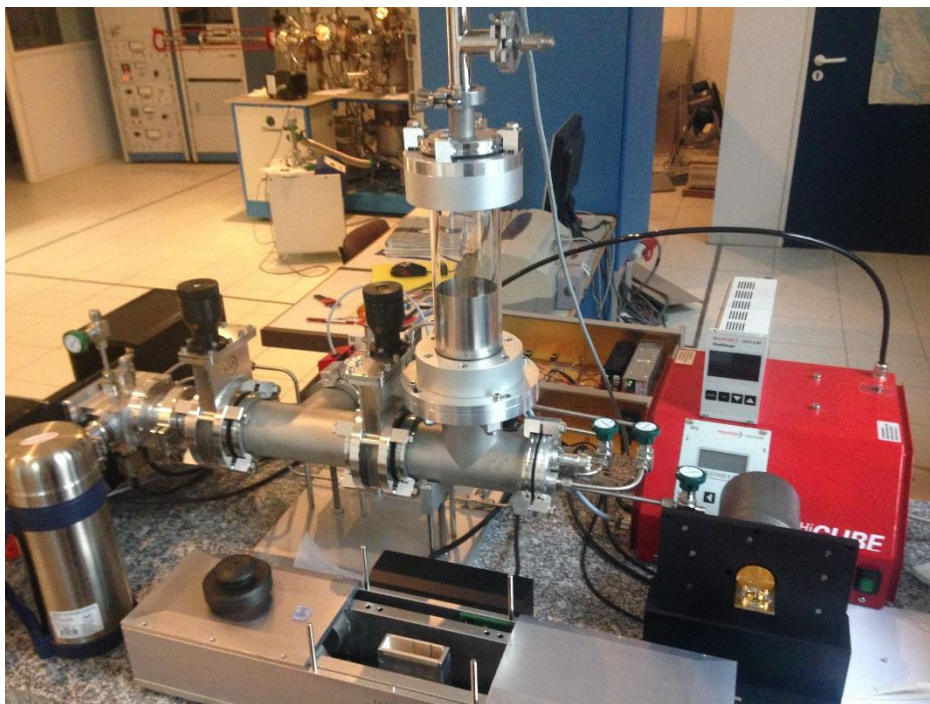


Figure C-1 : (Photo) Appareil de Mesure électrique de l'institut Pprime de Poitiers

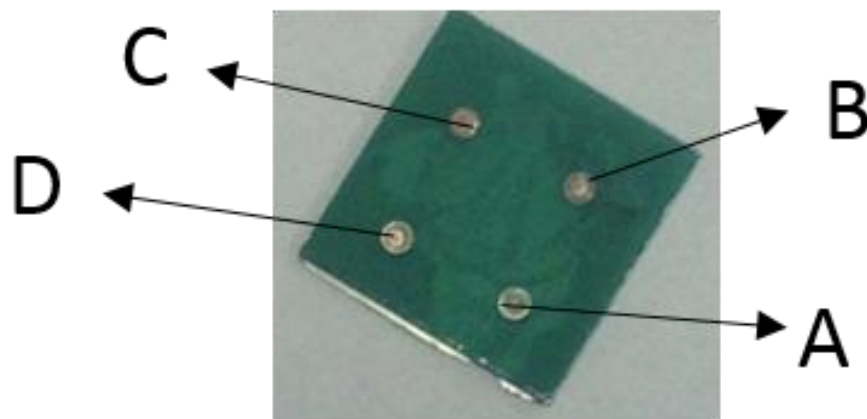


Figure C-2 : Exemple de contacts ohmiques

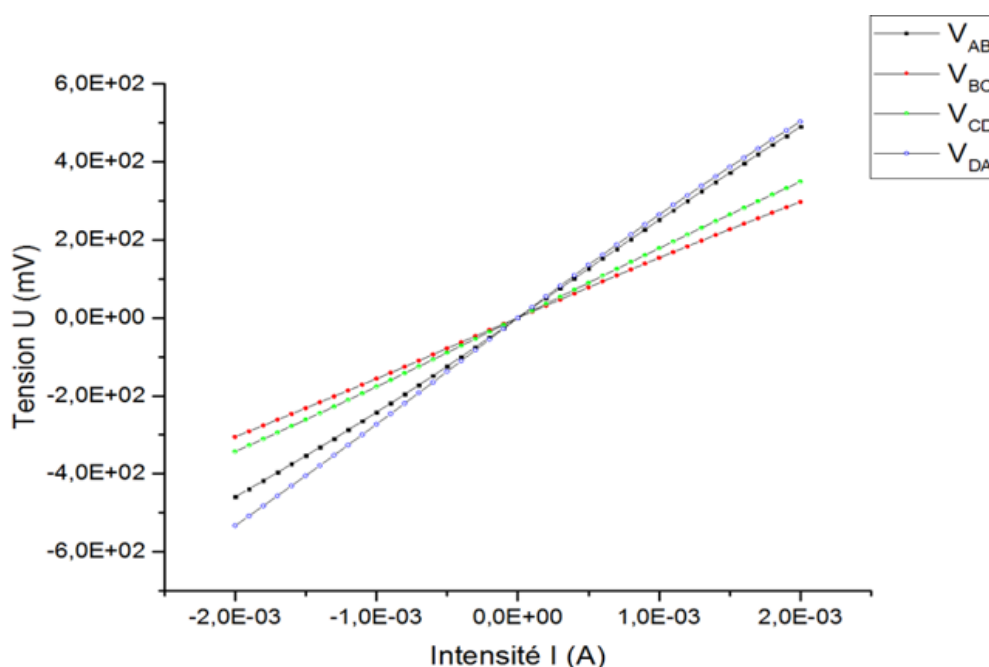


Figure C-3 : Exemple de mesure de la tension en fonction du courant sur du 6H-SiC avec contact Ti/Al sur le substrat.

L'ordre de grandeur du courant est de 2 mA pour cet échantillon. Plus le courant d'entrée est faible, plus la tension de Hall mesurée sera faible et par conséquent les paramètres qui en découlent seront moins précis. L'appareil utilisé au laboratoire PPRIME ne travaille qu'à champ constant ($\sim 0,6$ T).

En conséquence, il ne permet pas de faire des mesures d'effet Hall extraordinaire qui nécessitent un champ magnétique variable. Les mesures de ce type ont été effectuées par V. Baltz et son doctorant Rafael L. Seeger au laboratoire SPINTEC de Grenoble.

Dans cette partie nous présentons les propriétés de transport obtenues sur des substrats SiC dopés et implantés avec 2 à 4 % d'atomes de Fe sous différents traitements thermiques. Les résultats sont très préliminaires et les interprétations très incertaines. Il n'y a pas encore assez de données ni d'assurance de reproductibilité des mesures. L'analyse des caractéristiques courant-tension (I-V) (figure C-3) des contacts métal/semi-conducteurs (M/SC) à température ambiante nous renseigne sur le comportement ohmique (ou non) des contacts. Cette partie concerne principalement 2 échantillons :

Echantillon 6H-SiC implanté avec 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C/4 min noté BE11R3;

Echantillon 4H-SiC implanté avec 4 at.% de Fe et recuit à 1000 °C/85 min noté BE10P;

Choix des échantillons :

Échantillon BE10P :

Cet échantillon est semblable à l'échantillon qui a été étudié dans le cadre de la thèse de L. Diallo (2017).

En spectrométrie SQUID il a été montré que cet échantillon est ferromagnétique à 10 K. L'aimantation à saturation est $\sim 1,35 \mu_B/\text{atFe}$ avec une rémanence $\sim 25\%$ de M_s et un champ coercitif ~ 10 mT. A 250 K l'aimantation à saturation est $\sim 0,9 \mu_B/\text{atFe}$, la rémanence et le champ coercitif sont très faibles. Cet échantillon présente une composante ferromagnétique en spectrométrie Mössbauer à 300 K.

Il a également été analysé en SAT. Il présente quelques amas peu ou non magnétiques (phase FeSi la plus riche en Fe). La taille moyenne des 10 nanoparticules les plus grosses est de 3,5 nm.

Échantillon BE11R3 :

Il a été montré en spectrométrie SQUID que cet échantillon est ferromagnétique à 10 K. L'aimantation à saturation est $\sim 1,4 \mu_B/\text{atFe}$ avec une rémanence $\sim 50\%$ de M_s et un champ coercitif ~ 16 mT. A 300 K l'aimantation à saturation est $\sim 1,0 \mu_B/\text{atFe}$, la rémanence et le champ coercitif sont là aussi très faibles. Cet échantillon présente une composante ferromagnétique en spectrométrie Mössbauer à 300 K.

Il a également été analysé en SAT où il présente de fortes différences par rapport à l'échantillon précédent (voir chapitre 3). Rappelons ici que cet échantillon comporte des nanoparticules de phase Fe₃Si, Fe₂Si, Fe₅Si₃ et FeSi beaucoup plus riches en Fe. La taille de ces nanoparticules est comprise entre 2,8 et 8,6 nm. Par rapport à l'échantillon précédent, ces particules sont donc plus riches en Fe, certaines sont magnétiques et leur taille est plus grande.

Ces différences structurales entre ces 2 échantillons vont très fortement impacter les propriétés de transport et en particulier les mesures d'effet Hall et de la magnétorésistance géante.

7.1. Evolution de la tension de Hall en fonction du champ magnétique appliqué

7.1.1. Échantillon BE10P

Dans cette partie, sont présentées les mesures préliminaires de la tension transverse U_T en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme le montre la figure C-4 (a). Ces mesures ont été effectuées par V. Baltz et Rafael L. Seeger au laboratoire SPINTEC de Grenoble.

Les premières mesures n'ont pas fait apparaître d'effet Hall extraordinaire à 300 K. Ceci est dû à une forte tension d'offset souvent présente lors de la mesure et probablement liée au désalignement des contacts et à la matrice très peu conductrice.

Les mesures de la tension transverse en fonction du champ magnétique pour l'échantillon implanté à 380 °C comportant 4 at.% de Fe et recuit à 1000 °C sont représentées à la figure C-4 (b) à la température de 85 K. Les mesures effectuées à d'autres températures n'ont pas donné de caractéristiques significatives.

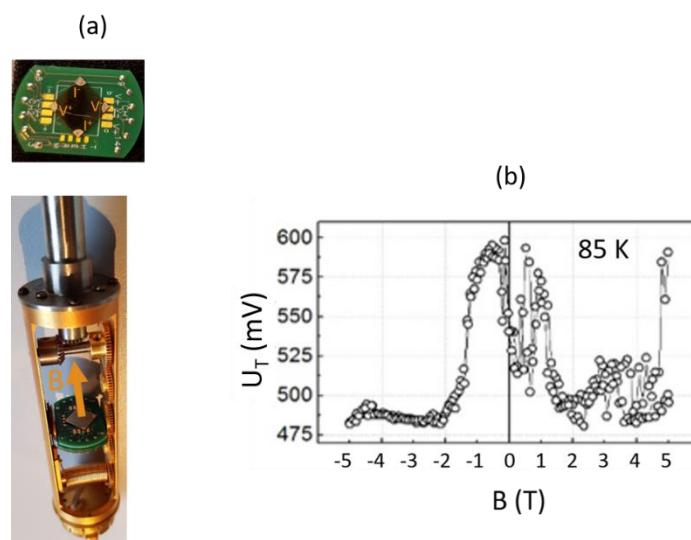


Figure C-4 : (a) dispositif expérimental, (b) Mesures de la tension transverse (U_T) en fonction du champ magnétique pour l'échantillon comportant 4 at.% de Fe et recuit à 1000 °C/85 min. Le courant appliqué ici est 10 μ A.

Ces mesures préliminaires font apparaître une caractéristique qui pourrait être de magnétorésistance géante (MGR) d'environ 20 % à 85 K. La MGR est basée sur la diffusion dépendante du spin des électrons à la surface des domaines magnétiques. Dans le cas des alliages granulaires, qui sont constitués de précipités magnétiques dilués dans une matrice non magnétique, ce phénomène de diffusion dépendant du spin apparaît principalement à l'interface entre les précipités magnétiques et la matrice non magnétique. Les précipités magnétiques, de taille nanométrique sont des mono-domaines magnétiques qui possèdent un macro moment magnétique. Il a été montré que dans ces systèmes, la MGR est directement proportionnelle à l'aimantation du matériau qui est la somme vectorielle des moments de tous les précipités⁹⁰.

Cet échantillon comporte des particules relativement homogènes en tailles et en répartition et dont certaines sont dans une configuration magnétique de phase FeSi. La courbe ZFC de cet échantillon qui montre un maximum autour de la température de blocage T_B comprise entre 45 et 50 K permet de calculer une valeur moyenne de taille de particules cohérente avec celle observée en sonde (essentiellement entre 3 et 4 nm) et qui témoigne d'une certaine homogénéité de taille. La mise en évidence de ce qui s'apparente à la MGR pour cet échantillon est donc à rapprocher d'une distance entre les précipités inférieure au libre parcours moyen des électrons dans la matrice. Elle est liée aussi à l'existence de particules magnétiques de taille suffisante (pas trop petite) et si possible monodomaines. C'est le cas pour cet échantillon qui présente des particules de petites tailles (en moyenne de l'ordre de 3,5 nm), relativement bien réparties dans l'échantillon et avec une distribution de taille réduite. **Des mesures angulaires pour confirmer l'origine de ce signal sont à venir.**

7.1.2. Échantillon BE11R3

Les mesures de la tension transverse en fonction du champ magnétique appliqué pour cet échantillon sont représentées à la figure C-5 à la température de 75 K. Contrairement à l'échantillon précédent, ces mesures ne présentent pas de caractéristique de MGR mais un cycle d'hystérésis décalé par rapport à l'origine.

Cet échantillon, comme on l'a vu précédemment en spectrométrie Mössbauer et SQUID est magnétique à 300 K et surtout beaucoup plus ferromagnétique que le précédent. Il présente des particules plus grosses, plus riches en Fe (jusqu'à la phase Fe₃Si) et une distribution de

tailles beaucoup plus large que l'échantillon précédent. Tous ces paramètres sont défavorables à l'obtention d'un échantillon présentant de la MGR.

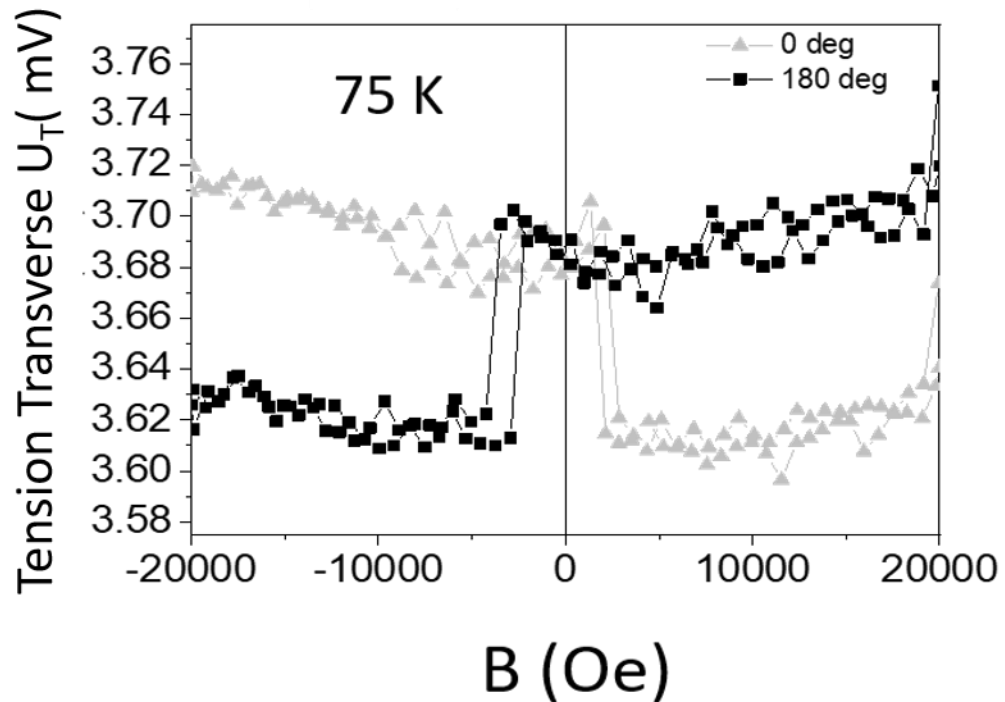


Figure C-5 : Mesures de la tension transverse U_T en fonction du champ magnétique pour l'échantillon comportant 2 at.% de Fe et recuit à 1300 °C/4 min. Le courant appliqué est 10 μ A

La mesure effectuée à 0° (figure E-4 (a)) est décalée par rapport à l'origine vers les champs positifs. La même mesure effectuée cette fois ci à 180° (échantillon retourné) présente un décalage vers les champs négatifs. Ce décalage ne provient donc pas de l'instrument de mesure mais de l'échantillon. L'inversion du signe du signal avec l'inversion du signe du champ pourrait être compatible avec les symétries en champ d'effet Hall. Le décalage s'apparente à ce qui est souvent observé dans des échantillons présentant de l'anisotropie d'échange (exchange bias). Cette anisotropie d'échange est généralement due (notamment dans les vannes de spin) au couplage d'une couche ferromagnétique avec une couche antiferromagnétique ⁹⁰. Serait-il possible d'avoir dans nos échantillons une couche antiferromagnétique ? Les échantillons ne comportent pas d'oxygène ou très peu (à

l'état de trace), il est peu vraisemblable qu'un composé à base d'oxyde vienne polluer les échantillons en générant de l'antiferromagnétisme.

La figure C-6 représente le même type d'expérience mais effectuées à différentes températures et seulement pour un angle de 0° .

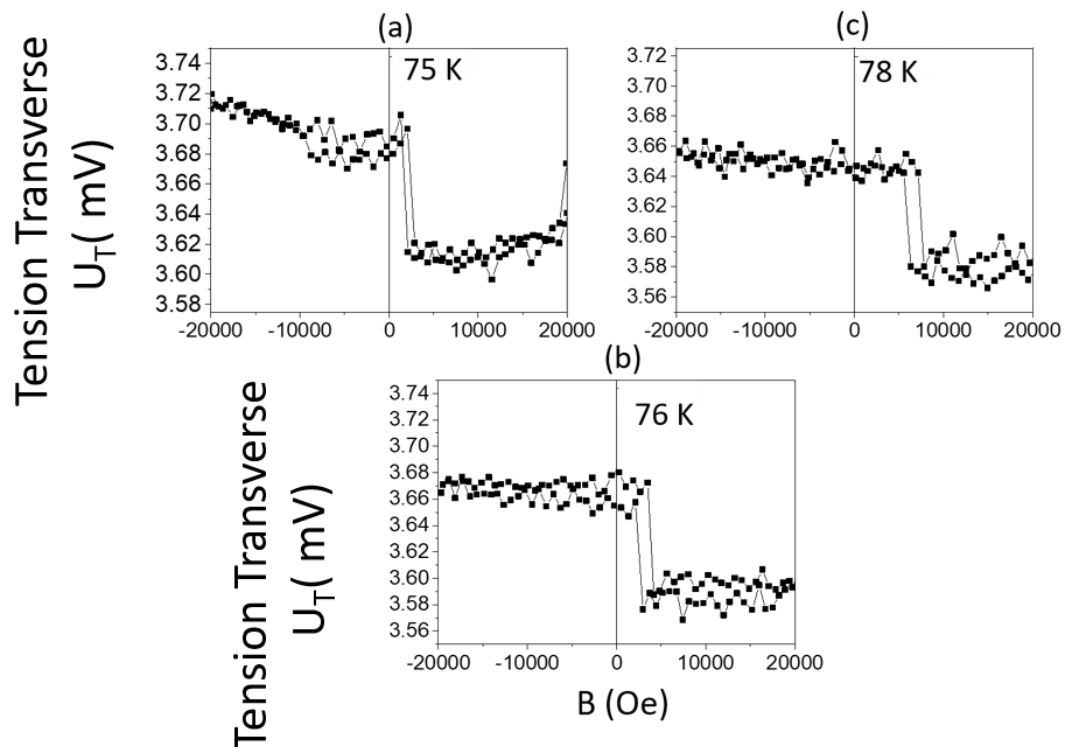


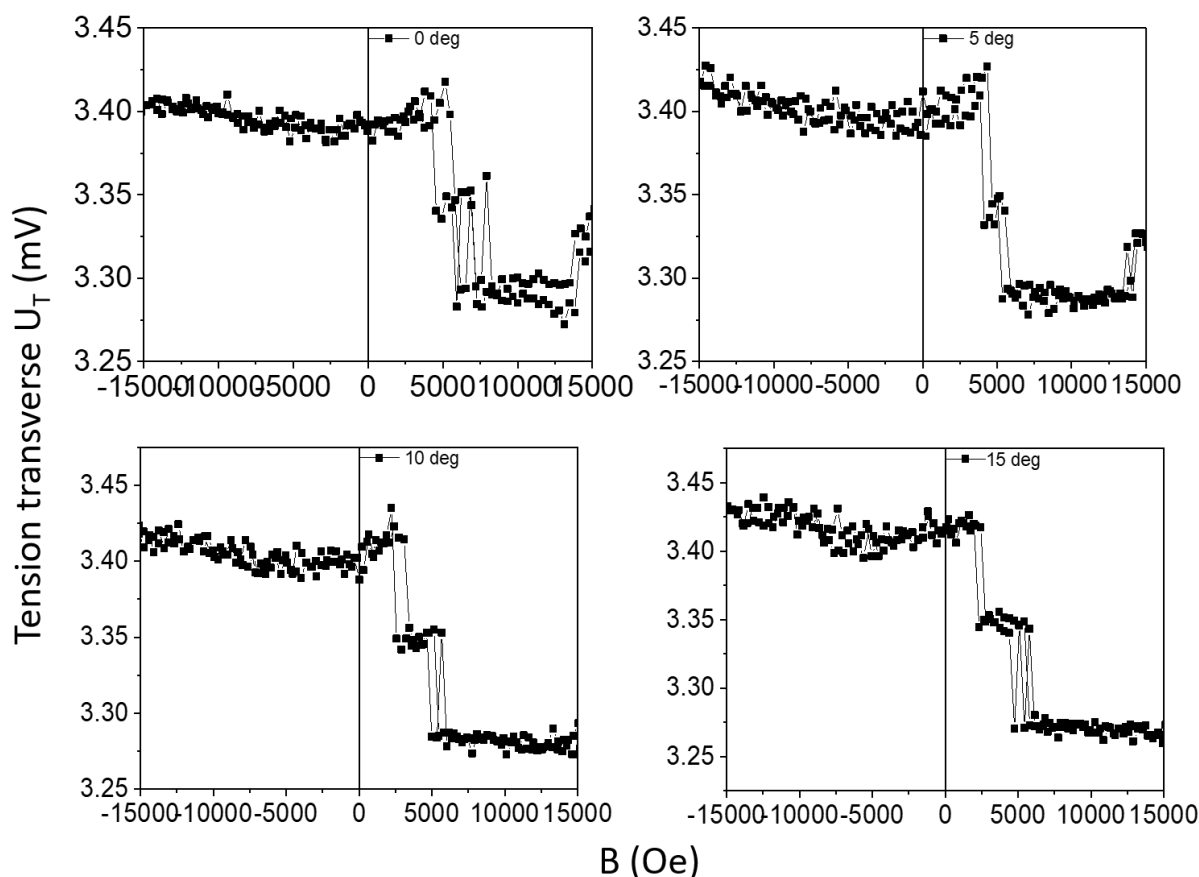
Figure C-6 : Mesures de la tension transverse (U_T) en fonction du champ magnétique et de la température pour l'échantillon comportant 2 at.% de Fe et recuit à $1300^\circ\text{C}/4$ min (a) à 75 K, (b) à 76 K et (c) à 78 K.

Les mesures effectuées à 0° à 75, 76 et 78 K présentent toutes un cycle d'hystérésis décalé vers les champs positifs. Il est très surprenant de n'observer ce cycle qu'à cette gamme de température. En effet des mesures en dessous et au-dessus de cette température ont été effectuées (pas représentées), elles ne présentent pas de signal. Ceci pourrait être dû à un problème de stabilité des contacts et/ou à la conductivité du substrat à basse température.

Les mesures de la tension transverse effectuées à 75 K en fonction du champ magnétique appliqué et de l'angle entre le champ et l'échantillon sont représentées à la figure C-7. Ces mesures ont été effectuées en appliquant un champ de 5 T lors de la descente en température de 400 à 75 K (Field Cooling en champ négatif). On effectue ensuite chaque cycle entre -20000 et +20000 Oe. Les cycles sont tous représentés entre -10000 et $+10000$ Oe, beaucoup de bruit

apparaissant au-delà de 10000 Oe. Les figures sont donc représentées pour des angles compris entre 0 et 40°, les courbes sont similaires pour des angles supérieurs à 40°, les cycles disparaissant à 90°. On retrouve comme précédemment le décalage en champ (vers les champs positifs) observé précédemment. Toutes ces courbes font apparaître un double cycle d'hystérésis. Les mêmes mesures effectuées précédemment (figure C-5 et C-6) faisaient apparaître un seul cycle. Ce double cycle témoigne vraisemblablement de la présence au sein de nos échantillons de 2 phases de duretés différentes qu'il nous est difficile pour le moment d'associer à des groupes de particules (atomes) particuliers. La présence d'un double cycle, lors d'une descente en température sous champ d'un côté et d'un cycle complet simple de l'autre, lors de descente en température sans champ, nous questionnent sur la présence effective d'effet Hall.

La même procédure expérimentale mais effectuée lors d'une descente en température en inversant le sens du champ devrait donner un décalage du cycle vers les valeurs négatives, mais tel n'est pas le cas. La difficulté d'observer ce décalage et la non-reproductibilité des résultats, nous laisse dans le doute quant à l'éventuelle présence d'effet Hall.



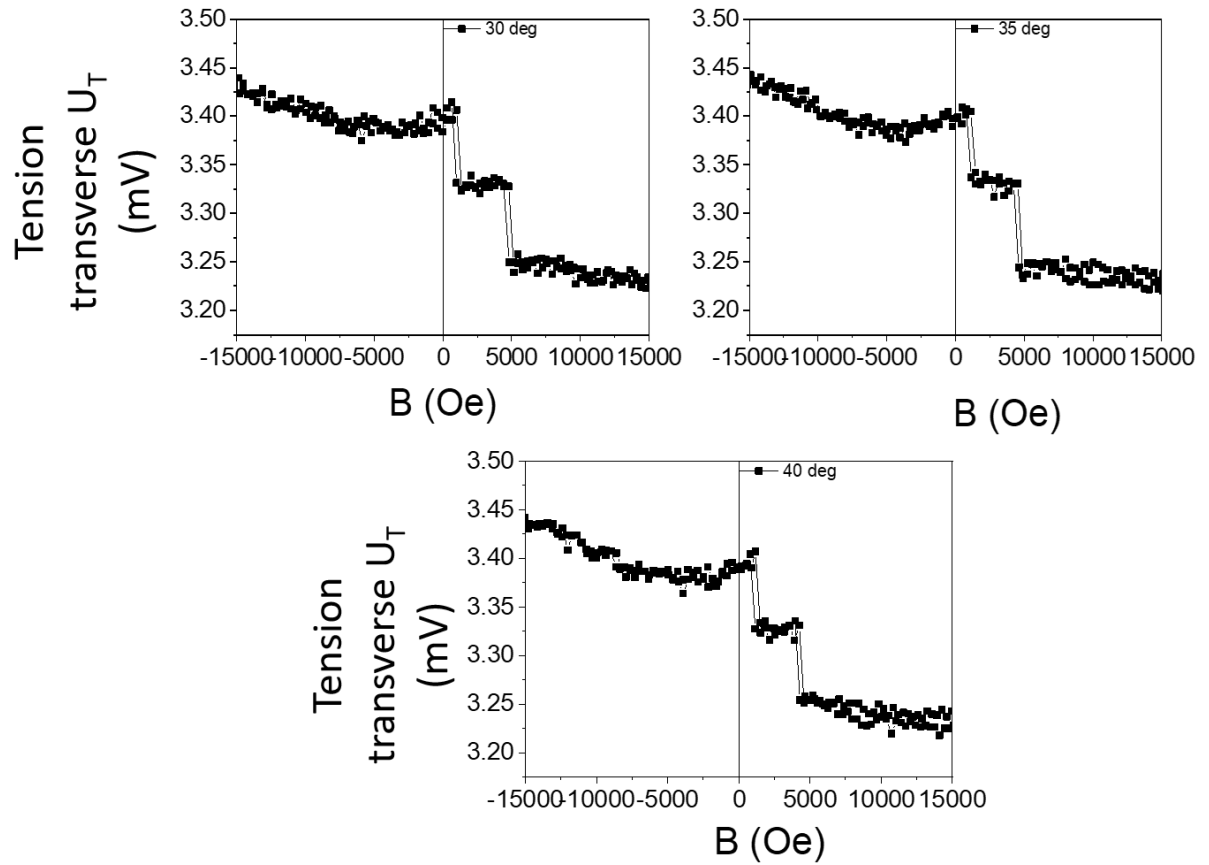


Figure C-7 : Mesures de la tension de Hall (U_H) en fonction du champ magnétique B (Oe) à 75 K (après descente sous champ appliqué) en fonction de l'angle d'orientation de l'échantillon par rapport au champ.

Références bibliographiques

1. Munekata, H. *et al.* Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters* **63**, 1849–1852 (1989).
2. Ohno, H. *et al.* (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters* **69**, 363–365 (1996).
3. Van Esch, A. *et al.* Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor Ga_{1-x}Mn_xAs. *Physical Review B* **56**, 13103–13112 (1997).
4. Casady, J. B. & Johnson, R. W. Statut of silicon carbide (SiC) as a wide bang gap semiconductor for high-temperature applications: *Solid-State Electronics* volume **39**, 1409-1422 (1996).
5. Hopkins, G. R. & Price, R. J. Fusion reactor design with ceramics. *Nuclear Engineering and Design. Fusion* **2**, 111–143 (1985).
6. Kim, B. . *et al.* Multi-layer coating of silicon carbide and pyrolytic carbon on UO₂ pellets by a combustion reaction. *Journal of Nuclear Materials* **281**, 163–170 (2000).
7. Zutic, I., Fabian, J. & Sarma, S. D. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics* **76**, 323–410 (2004).
8. Stromberg, F. *et al.* The origin of ferromagnetism in ⁵⁷Fe ion-implanted semiconducting 6H-polytype silicon carbide. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 9881–9900 (2006).
9. Dupeyrat, C. *et al.* Microstructural and magnetic study of Fe-implanted 6H-SiC. *Physica B: Condensed Matter* **404**, 4731–4734 (2009).
10. Diallo, M. L. *et al.* Fe implantation effect in the 6H-SiC semiconductor investigated by Mössbauer spectrometry. *Journal of Applied Physics* **122**, 083905 (2017).
11. Shaposhnikov, V. L. & Sobolev, N. A. The electronic structure and magnetic properties of transition metal-doped silicon carbide. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 1761–1768 (2004).
12. Miao, M. S. & Lambrecht, W. R. L. Magnetic properties of substitutional 3 d transition metal impurities in silicon carbide. *Physical Review B* **68**, 125204 (2003).
13. Miao, M. S. & Lambrecht, W. R. L. Electronic structure and magnetic properties of transition-metal-doped 3 C and 4 H silicon carbide. *Physical Review B* **74**, 235218 (2006).
14. Los, A. & Los, V. Magnetic states of transition metal impurities in silicon carbide. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 206004 (2009).
15. Los, A. V., Timoshevskii, A. N., Los, V. F. & Kalkuta, S. A. *Ab initio* studies of magnetism in transition-metal-doped silicon carbide. *Physical Review B* **76**, 165204 (2007).
16. Declémy, A., Dupeyrat, C., Thomé, L. & Debelle, A. Microstructural Study of Fe-Implanted SiC: Comparison of Different Post-Implantation Treatments. *Materials Science Forum* **615–617**, 461–464 (2009).
17. Mott, N. F. Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **34**, 568-572 (1938).

18. Fert, A. Les débuts de la spintronique - Travaux précurseurs et magnétorésistance géante. *Reflète de la physique* 5–10 (2009). doi:10.1051/refdp/2009015
19. Baibich, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters* **61**, 2472–2475 (1988).
20. Datta, S. & Das, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters* **56**, 665–667 (1990).
21. Ohno, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science* **281**, 951–956 (1998).
22. Nojiri, H., Motokawa, M., Takeyama, S., Matsukura, F. & Ohno, H. ESR study of Mn doped II–VI and III–V DMS. *Physica B: Condensed Matter* **256–258**, 569–572 (1998).
23. Dietl, T., Ohno, H. & Matsukura, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B* **63**, 1–25 (2001).
24. Chiba, D., Takamura, K., Matsukura, F. & Ohno, H. Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures. *Applied Physics Letters* **82**, 3020–3022 (2003).
25. Bouzerar, G. & Bouzerar, R. Unraveling the nature of carrier mediated ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *arXiv:1511.02127 [cond-mat]* (2015).
26. Theodoropoulou, N. *et al.* Magnetic Properties of Fe- and Mn-Implanted SiC. *Electrochemical and Solid-State Letters* **4**, G119–G121 (2001).
27. Pearton, S. J. *et al.* Magnetism in SiC implanted with high doses of Fe and Mn. *Journal of Electronic Materials* **31**, 336–339 (2002).
28. Diallo, M. L. *et al.* Fe-implanted 6H-SiC: Direct evidence of Fe₃Si nanoparticles observed by atom probe tomography and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **117**, 183907 (2015).
29. Komarov, A. V., Los, A. V., Ryabchenko, S. M. & Romanenko, S. M. Diluted magnetic semiconductor effects in Mn-implanted silicon carbide. *Journal of Applied Physics* **109**, 083936 (2011).
30. Shenghuang, L., Chen, Z., Liang, P., Jiang, D. & Xie, H. Room-temperature ferromagnetism of vanadium-doped 6H-SiC. *Chemical Physics Letters* **496**, 56–58 (2010).
31. Lin, L. *et al.* Rise and fall of defect induced ferromagnetism in SiC single crystals. *Applied Physics Letters* **98**, 222508 (2011).
32. Lin, L. *et al.* Defect induced ferromagnetism in 4H-SiC single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **275**, 33–36 (2012).
33. Liu, Y. *et al.* Defect-Induced Magnetism in Neutron Irradiated 6H-SiC Single Crystals. *Physical Review Letters* **106**, 087205 (2011).
34. Bechstedt, F. & Belabbes, A. Structure, energetics, and electronic states of III–V compound polytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 273201 (2013).

35. Lefevre, J. Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique, Ecole Polytechnique Paliseau, Laboratoire des solodes irradiés, Thèse (2008).
36. Ferro, G. Croissance épitaxiale du carbure de silicium à basse température Université Claude Bernard Lyon 1, HDR (2006).
37. McNutt, T., Hefner, A., Mantooth, A., Berning, D. & Singh, R. Compact models for silicon carbide power devices. *Solid-State Electronics* **48**, 1757–1762 (2004).
38. Shockey, W, Forming Semiconductive Devices by Ionic Bombardment, US Patent 2787564 (1954)
39. Bus, T. *et al.* 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**, 269–276 (2003).
40. Devanathan, R. & Weber, W. . Displacement energy surface in 3C and 6H SiC. *Journal of Nuclear Materials* **278**, 258–265 (2000).
41. Cavellier, M. Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur, du cuivre pur et des alliages cuivreux Insa de Rennes, Thèses (2012).
42. Declémy, A. *et al.* Microstructural study of ferromagnetic Fe-implanted 6H-SiC. *physica status solidi (c)* **4**, 1473–1476 (2007).
43. Dupeyrat, C. 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. Poitiers, Thèse (2009).
44. Ohshima, T. *et al.* Characterization of vacancy-type defects and phosphorus donors introduced in 6H-SiC by ion implantation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **67**, 407–412 (1998).
45. Hansen, M., Anderko, K. & Salzberg, H. W. Constitution of Binary Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* **105**, 260C (1958).
46. Johnson, V., Weiher, J. F., Frederick, C. G. & Rogers, D. B. Magnetic and Mössbauer effect studies of Mn₅Si₃:Fe₅Si₃ solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry* **4**, 311–323 (1972).
47. Lacaze, J. & Sundman, B. An assessment of the Fe-C-Si system. *Metallurgical Transactions A* **22**, 2211–2223 (1991).
48. Von Känel, H., Mäder, K. A., Müller, E., Onda, N. & Siringhaus, H. Structural and electronic properties of metastable epitaxial FeSi_{1+x} films on Si(111). *Physical Review B* **45**, 13807–13810 (1992).
49. Okamoto, H. & Massalski, T. . Thermodynamically Improbable Phase Diagrams. *Journal of Phase Equilibria* **12**, 148–168 (1991).
50. Egert, B. & Panzner, G. Bonding state of silicon segregated to α -iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy. *Physical Review B* **29**, 2091–2101 (1984).



51. Zheng, Y., Taccoen, A. & Petroff, J. F. Planar defects in β -iron disilicide (β -FeSi₂) analyzed by transmission electron microscopy and modeling. *Journal of Applied Crystallography* **25**, 122–128 (1992).
52. Shinjo, T., Nakamura, Y. & Shikazono, N. Magnetic Study of Fe₃Si and Fe₅Si₃ by Mössbauer Effect. *Journal of the Physical Society of Japan* **18**, 797–801 (1963).
53. Chen, W., Li, R. & Liu, Y. Effect of (0001) Strain on the Electronic and Magnetic Properties of the Half-Metallic Ferromagnet Fe₂Si. *Advances in Materials Science and Engineering* **2017**, 1–7 (2017).
54. Zach, R., Tobała, J., Chajec, W., Fruchart, D. & Ono, F. Magnetic Properties of MM'X (M= Mn, M'= 3d or 4d Metal, X = P, As, Si, Ge) Compounds with Hexagonal or Orthorhombic Crystal Structure. *Solid State Phenomena* **194**, 98–103 (2012).
55. Lin, F., Jiang, D., Ma, X. & Shi, W. Structural order and magnetic properties of Fe₃Si/Si(100) heterostructures grown by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films* **515**, 5353–5356 (2007).
56. Mantovan, R. *et al.* Synthesis and characterization of Fe₃Si/SiO₂ structures for spintronics. *physica status solidi (a)* **205**, 1753–1757 (2008).
57. Vinzelberg, H., Schumann, J., Elefant, D., Arushanov, E. & Schmidt, O. G. Transport and magnetic properties of Fe₃Si epitaxial films. *Journal of Applied Physics* **104**, 093707 (2008).
58. Niculescu, V. A., Burch, T. J. & Budnick, J. I. A local environment description of hyperfine fields and atomic moments in Fe_{3-x}TxSi alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **39**, 223–267 (1983).
59. Berling, D. *et al.* Magnetic properties of epitaxial Fe(Si_{1-x}Fe_x) films grown on Si(111). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **191**, 331–338 (1999).
60. K. Vojtyzechovsky and T. Zemeik, Cech. Mossbauer study of the Fe-Si intermetallic compounds. *J. Phys. B* **24**, 171-178 (1974).
61. Wertheim, G. K., Wernick, J. H. & Buchanan, D. N. E. Mössbauer Effect in Co_{1-x}Fe_xSi. *Journal of Applied Physics* **37**, 3333–3337 (1966).
62. Wandji, R., Le Corre, C., Genin, J. M. & Roques, B. Mössbauer Effect Evidence for Space Group Symmetry with Two Iron Sites in β -FeSi₂. *Physica Status Solidi (b)* **45**, K123–K127 (1971).
63. Blaauw, C., Woude, F. van der & Sawatzky, G. A. Mossbauer study and band structure of FeSi₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, 2371–2381 (1973).
64. Karel, J. *et al.* Effect of chemical order on the magnetic and electronic properties of epitaxial off-stoichiometry Fe_xSi_{1-x} thin films. *Physical Review B* **91**, 144402 (2015).
65. Stearns, M. B. Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundances of the Various Fe Sites in FeSi Alloys. *Physical Review* **129**, 1136–1144 (1963).
66. Tang, W. M., Zheng, Z. X., Ding, H. F. & Jin, Z. H. A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron. *Materials Chemistry and Physics* **74**, 258–264 (2002).



67. Müller, E. W., Panitz, J. A. & McLane, S. B. The Atom-Probe Field Ion Microscope Review of Scientific Instruments **39**, 83-86 (1968)
68. Gault, B. *et al.* Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe. Review of Scientific Instruments **77**, 043705 (2006).
69. Mouton Isabelle Etude expérimentale et modélisation de la nanostructure de couches minces magnétiques Ge-Mn, Thèse Université de Rouen (2014).
70. Hyde, J. M. *et al.* Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data. *Microscopy and Microanalysis* **23**, 366–375 (2017).
71. Mössbauer, R. L. Nuclear resonance absorption of gamma radiation and coherent decay modes. *Journal de Physique Colloques* **37**, C6-5-C6-10 (1976).
72. Mössbauer, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. *Zeitschrift für Physik* **151**, 124–143 (1958).
73. Liljequist, D., Ekdahl, T. & Bäverstam, U. Analysis of the electron transport in conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Nuclear Instruments and Methods* **155**, 529–538 (1978).
74. Gunnlaugsson, H. P. *et al.* Identification of substitutional and interstitial Fe in 6H-SiC. *Hyperfine Interactions* **169**, 1319–1323 (2007).
75. Hatzoglou, C., Radiguet, B. & Pareige, P. Experimental artefacts occurring during atom probe tomography analysis of oxide nanoparticles in metallic matrix: Quantification and correction. *Journal of Nuclear Materials* **492**, 279–291 (2017).
76. Diallo, M. L. Apport de la sonde atomique tomographique dans l'étude structurale et magnétique du semi-conducteur magnétique 6H-SiC implanté avec du fer : vers un semi-conducteur magnétique à température ambiante, Thèse Université de Rouen (2017)
77. Kingham, D. R. The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states. *Surface Science* **116**, 273–301 (1982).
78. Vurpillot, F. Three-Dimensional Reconstruction in Atom Probe Tomography: Basics advanced Approaches 183–249 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-12-804647-0.00007-3
79. Lefebvre, W., Vurpillot, F. & Sauvage, X. *Atom probe tomography: put theory into practice.* (Academic Press, 2016).
80. Blavette, D., Vurpillot, F., Pareige, P. & Menand, A. A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy. *Ultramicroscopy* **89**, 145–153 (2001).
81. Vurpillot, F., Bostel, A. & Blavette, D. Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Applied Physics Letters* **76**, 3127–3129 (2000).
82. Zhang, F. & Oganov, A. R. Iron silicides at pressures of the Earth's inner core: Geophysical Research Letters **37**, G L02305 (2010).

83. Diallo, M. L. *et al.* Fe-implanted 6H-SiC: Direct evidence of Fe₃Si nanoparticles observed by atom probe tomography and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **117**, 183907 (2015).
84. Baranov, P. G., Ilyin, I. V., Mokhov, E. N. & Khramtsov, V. A. Identification of iron in 6H-SiC crystals by electron paramagnetic resonance. *Semiconductor Science and Technology* **16**, 39–43 (2001).
85. McHargue, C. J., Perez, A. & McCallum, J. C. The chemical state of iron ions implanted into silicon carbide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **59–60**, 1362–1365 (1991).
86. Ślawska-Waniewska, A., Gutowski, M., Lachowicz, H. K., Kulik, T. & Matyja, H. Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass. *Physical Review B* **46**, 14594–14597 (1992).
87. Herzer, G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on Magnetics* **25**, 3327–3329 (1989).
88. Bouzerar, R. *et al.* Carrier-induced ferromagnetism in the insulating Mn-doped III-V semiconductor InP. *Physical Review B* **94**, 094437 (2016).
89. Los, A. & Los, V. Magnetic states of transition metal impurities in silicon carbide. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 206004 (2009).
90. Dieny, B. *et al.* Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B* **43**, 1297–1300 (1991).