

Université de Montréal

**L'étude de l'InP et du GaP suite à l'implantation ionique
de Mn et à un recuit thermique**

par

Bucsa Ioan Gigel

Département de Physique

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph. D.)

Août 2009
Bucsa Ioan Gigel

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

L'étude de l'InP et du GaP suite à l'implantation ionique de Mn
et à un recuit thermique

est présentée par

Bucsa Ioan Gigel

et évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Professeur Luc Stafford	président du jury
Professeur Robert W. Cochrane	directeur de recherche
Professeur Sjoerd Roorda	codirecteur de recherche
Professeur David Ménard	membre du jury
Docteur Michel Trudeau	examineur externe
Professeur James D. Wuest	représentant du Doyen :

Sommaire

Cette thèse est dédiée à l'étude des matériaux InMnP et GaMnP fabriqués par implantation ionique et recuit thermique. Plus précisément nous avons investigué la possibilité de former par implantation ionique des matériaux homogènes (alliages) de InMnP et GaMnP contenant de 1 à 5 % atomiques de Mn qui seraient en état ferromagnétique, pour des possibles applications dans la spintronique.

Dans un premier chapitre introductif nous donnons les motivations de cette recherche et faisons une revue de la littérature sur ce sujet.

Le deuxième chapitre décrit les principes de l'implantation ionique, qui est la technique utilisée pour la fabrication des échantillons. Les effets de l'énergie, fluence et direction du faisceau ionique sur le profil d'implantation et la formation des dommages seront mis en évidence. Aussi dans ce chapitre nous allons trouver des informations sur les substrats utilisés pour l'implantation.

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale, chimique et magnétique des échantillons, ainsi que leurs limitations sont présentées dans le troisième chapitre. Quelques principes théoriques du magnétisme nécessaires pour la compréhension des mesures magnétiques se retrouvent dans le chapitre 4.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la morphologie et des propriétés magnétiques des substrats utilisés pour implantation et le sixième chapitre, à l'étude des échantillons implantés au Mn sans avoir subi un recuit thermique. Notamment nous allons voir dans ce chapitre que l'implantation de Mn à plus que 10^{16} ions/cm² amorphise la partie implantée du matériau et le Mn implanté se dispose en profondeur sur un profil gaussien. De point de vue magnétique les atomes implantés se trouvent dans un état paramagnétique entre 5 et 300 K ayant le spin 5/2.

Dans le chapitre 7 nous présentons les propriétés des échantillons recuits à basses températures. Nous allons voir que dans ces échantillons la couche implantée est polycristalline et les atomes de Mn sont toujours dans un état paramagnétique.

Dans les chapitres 8 et 9, qui sont les plus volumineux, nous présentons les résultats des mesures sur les échantillons recuits à hautes températures : il s'agit d'InP et du GaP implantés au Mn, dans le chapitre 8 et d'InP co-implanté au Mn et au P, dans le chapitre 9.

D'abord, dans le chapitre 8 nous allons voir que le recuit à hautes températures mène à une recristallisation épitaxiale du InMnP et du GaMnP; aussi la majorité des atomes de Mn se déplacent vers la surface à cause d'un effet de ségrégation. Dans les régions de la surface, concentrés en Mn, les mesures XRD et TEM identifient la formation de MnP et d'In cristallin. Les mesures magnétiques identifient aussi la présence de MnP ferromagnétique. De plus dans ces mesures on trouve qu'environ 60 % du Mn implanté est en état paramagnétique avec la valeur du spin réduite par rapport à celle trouvée dans les échantillons non-recuits.

Dans les échantillons InP co-implantés au Mn et au P la recristallisation est seulement partielle mais l'effet de ségrégation du Mn à la surface est beaucoup réduit. Dans ce cas plus que 50 % du Mn forme des particules MnP et le restant est en état paramagnétique au spin 5/2, dilué dans la matrice de l'InP.

Finalement dans le dernier chapitre, 10, nous présentons les conclusions principales auxquels nous sommes arrivés et discutons les résultats et leurs implications.

Mots clés : implantation ionique, InP, GaP, amorphisation, MnP, ségrégation, co-implantation, couche polycristalline, paramagnétisme, ferromagnétisme.

Table des matières

Sommaire	iii
Table des matières.....	v
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xviii
Liste des sigles et abréviations.....	xx
Remerciements.....	xxi
Chapitre 1 – Introduction.....	1.1
1.1 Mise en contexte	1.1
1.2 Revue de la littérature	1.3
1.3 Objectifs de cette thèse.....	1.6
Chapitre 2 - Procédure de préparation des échantillons.....	2.1
2.1 L’implantation ionique.....	2.1
2.1.1 Principe de la technique	2.1
2.1.2 Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau.....	2.3
2.1.3 Distribution en profondeur des ions implantés	2.7
2.1.4 Création de dommages pendant l’implantation.....	2.10
2.1.5 Élévation de la température de la cible	2.12
2.1.6 Canalisation des ions.....	2.13
2.1.7 Pulvérisation de la surface pendant l’implantation	2.14
2.2 Substrats utilisés pour implantation	2.15
2.3 Recuit thermique	2.16
2.4 Co-implantation	2.17

Chapitre 3	Techniques expérimentales de caractérisation	3.1
3.1	Diffraction de Rayons X (XRD).....	3.1
3.2	Spectroscopie en rétro-diffusion Rutherford (RBS).....	3.2
3.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	3.4
3.4	Microscopie Électronique en Balayage (SEM).....	3.4
3.5	Microscopie Électronique en Transmission (TEM).....	3.5
3.5.1	Diffraction des électrons	3.8
3.5.2	Spectroscopie de dispersion en énergie (EDS)	3.9
3.6	Spectroscopie de masse aux ions secondaires (SIMS).....	3.11
3.6.1	Principe de fonctionnement.....	3.11
3.6.2	Facteurs de sensibilité	3.12
3.6.3	Profilage	3.13
3.6.4	Spectres typiques.....	3.14
3.7	Mesures magnétiques	3.17
3.7.1	Magnétométrie à l'Échantillon Vibratoire (VSM).....	3.17
3.7.2	Magnétométrie aux jonctions supraconductrices Josephson (SQUID). 3.18	
Chapitre 4	- Principes théoriques du magnétisme.....	4.1
4.1	Moment magnétique du Mn.....	4.1
4.2	Paramagnétisme des moments magnétiques locaux	4.2
4.3	Diamagnétisme atomique.....	4.3
4.4	Magnétisme des électrons itinérants	4.3
4.5	Ferromagnétisme.....	4.4
4.6	Magnétisme des petites particules.....	4.6

Chapitre 5 - Caractérisation des substrats	5.1
5.1 Surface des échantillons avant implantation	5.1
5.2 Structure cristalline	5.2
5.3 État magnétique des substrats	5.5
Chapitre 6 – Caractérisation des substrats après implantation.....	6.1
6.1 Caractérisation structurale.....	6.1
6.1.1 Rugosité de la surface	6.1
6.1.2 Amorphisation de la zone implantée.....	6.1
6.2 Profils atomiques.....	6.4
6.2.1 Profil du Mn implanté	6.4
6.2.2 Profils d'autres espèces atomiques et moléculaires	6.5
6.3 État magnétique du Mn implanté	6.7
Chapitre 7 – Échantillons recuits à basses températures.....	7.1
7.1 Recristallisation de la couche amorphe.....	7.2
7.2 Mesures magnétiques	7.4
Chapitre 8 - Échantillons recuits à hautes températures	8.1
8.1 Surface des échantillons.....	8.1
8.2 Structure cristalline	8.2
8.2.1 Mesures RBS.....	8.2
8.2.2 Imagerie TEM.....	8.3
8.2.3 Mesures XRD.....	8.4
8.3 Détection de nouvelles phases cristallines	8.6
8.3.1 Mesures XRD.....	8.6
8.3.2 Mesures TEM.....	8.9

8.4	Profils de Mn et d'autres espèces moléculaires	8.12
8.5	Propriétés magnétiques	8.17
8.5.1	Contribution ferromagnétique.....	8.17
8.5.2	Anisotropie magnétique	8.21
8.5.3	Contribution paramagnétique.....	8.22
8.6	Résumé.....	8.24
Chapitre 9 – Échantillons InP co-implantés et recuits à hautes températures.....		9.1
9.1	Morphologie de la surface.....	9.1
9.2	Structure cristalline	9.4
9.2.1	Mesures RBS en mode canalisation.....	9.4
9.2.2	Mesures TEM.....	9.6
9.2.3	Mesures XRD.....	9.7
9.3	Identification de nouvelles phases	9.9
9.3.1	Mesures XRD.....	9.10
9.3.2	Mesures de diffraction d'électrons.....	9.10
9.4	Distribution de Mn dans le matériau co-implanté.....	9.12
9.4.1	Mesures SIMS.....	9.13
9.4.2	Mesures EDS.....	9.15
9.5	Diffusion du Mn vers l'intérieur	9.16
9.6	État chimique du Mn.....	9.20
9.7	Propriétés magnétiques	9.24
9.7.1	Mesures VSM à $T > 100$ K.....	9.24
9.7.2	Mesures SQUID à $T < 150$ K.....	9.28
9.8	Résumé :	9.34

Chapitre 10 - Conclusions générales.....	10.1
1. L'implantation.....	10.2
2. Recuit à basses températures.....	10.2
3. Recuit à hautes températures.....	10.2
4. Recuit à hautes températures après co-implantation au Mn et au P.....	10.3
Chapitre Annexes.....	-1-
Références bibliographiques.....	-6-

Liste des figures :

Chapitre 2

- Figure 2.1** : Schéma du tandetron similaire à celui utilisé pour l'implantation. 2.1
- Figure 2.2** : Schématisation d'une implantation ionique à travers un masque..... 2.2
- Figure 2.3** : Pouvoir d'arrêt nucléaire (ligne pointillé) et électronique (ligné continue) en fonction de l'énergie du ion incident [2.1, 2.2]. L'insertion montre plus agrandie la zone du graphique aux basses énergies..... 2.5
- Figure 2.4** : Schéma de l'interaction coulombienne entre deux corps en fonction du paramètre d'impact b . Initialement la particule cible (2) se trouve au repos..... 2.6
- Figure 2.5** : Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des ions de Mn implantés dans le InP (résultats SRIM). 2.7
- Figure 2.6** : Parcours R et parcours projeté R_p des ions dans la matière..... 2.8
- Figure 2.7** : Simulation du processus de l'implantation de Mn à 200 keV et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dans l'InP avec le logiciel TRIM. Ce calcul utilise aussi la densité d'InP (4.81 g/cm^3) et les énergies de liaison de surface (2.49 eV pour l'In et 2.27 eV pour le P), l'énergie de liaison du réseau (3 eV) et l'énergie de déplacement des atomes (25 eV). La simulation donne les valeurs : $R_p=1349 \text{ \AA}$, $\sigma_p=629 \text{ \AA}$, $\gamma= 0.275$, $\beta= 2.69$ 2.9
- Figure 2.8** : Simulations TRIM de 5 cascades de dommage pour Mn implanté dans l'InP, à 200 keV. On utilise les mêmes paramètres de simulation que ceux présenté dans la légende de la figure 2.7. Les lignés continues, montrent les trajectoires des atomes de Mn, tandis que les zones adjacentes montrent les atomes déplacés de P et d'In. 2.11
- Figure 2.9** : Les fluences seuil d'amorphisation pour quelques matériaux semi-conducteurs implantés au Si à 100 keV, à la température de la pièce et à un taux de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [2.4]...... 2.12
- Figure 2.10** : Canalisation d'ions pendant l'implantation. 2.13

Chapitre 3

Figure 3.1 : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.	3.2
Figure 3.2 : Représentation schématique de la collision.	3.3
Figure 3.3 : Modes de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission: a) <i>Mode Image</i> : le plan image et l'écran fluorescent occupent des plans conjugués, et b) <i>Mode Diffraction</i> : le plan focal image de l'objectif est conjugué avec l'écran d'observation.	3.6
Figure 3.4 : Schéma de la configuration pour obtenir le diagramme de diffraction.	3.8
Figure 3.5: Spectre d'émission de rayons X pris dans la couche implantée près de la surface de l'échantillon b8e1.	3.10
Figure 3.6 : Le schéma expérimental de l'appareil TOF-SIMS.	3.12
Figure 3.7 : Spectres de masse d'ions positifs, pris sur la surface d'un échantillon InP implanté au Mn et recuit RTA à 650 °C 1 minute (a), et à une profondeur d'environ 400 nm après la pulvérisation au O ₂ (b).	3.15
Figure 3.8 : Le spectre de la figure 3.7 (b) présenté sur une échelle logarithmique.	3.16

Chapitre 4

Figure 4.1: La fonction Brillouin à plusieurs températures pour la valeur de J de 5/2.	4.2
Figure 4.2 : (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (c) variation thermique de $1/\chi$, et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée (H=0) pour un matériau ferromagnétique.	4.5
Figure 4.3: Variation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué.	4.6

Chapitre 5

- Figure 5.1** : Image AFM de la surface d'un substrat InP(S) 5.1
- Figure 5.2** : Spectres XRD sur les substrats InP(Zn) (a), InP(S) (b) et InP(Fe) (c). 5.3
- Figure 5.3** : Mesure XRD sur un substrat GaP dopé au soufre. Les deux pics visibles sont (200) et (400). 5.4
- Figure 5.4** : Comparaison entre le spectre aléatoire (gris) et canalisé (noire) d'un substrat InP(S). Les deux spectres sont pris avec la même charge. Les positions énergétiques d'In et du P sont indiquées sur la figure..... 5.5
- Figure 5.5**: Moments magnétiques des principaux substrats InP à la température de la pièce. Les valeurs normalisées des susceptibilités et les masses des échantillons sont indiquées sur chaque figure..... 5.6

Chapitre 6

- Figure 6.1** : Image AFM de la surface d'un échantillon InP après l'implantation..... 6.1
- Figure 6.2** : Spectres XRD pour échantillons InP(Fe) (1) et InP(S) (2), implantés au 3×10^{16} Mn/cm², sans recuit thermique..... 6.2
- Figure 6.3** : RBS en mode canalisation pour un échantillon InP(Fe) implanté au Mn à une fluence de 3×10^{16} cm⁻² (échantillon InMnP3) (spectre (1)). Pour comparaison est présenté le spectre aléatoire. Les deux spectres sont pris avec la même charge ionique d'He+. 6.3
- Figure 6.4** : Profil SIMS d'un échantillon InP, implanté au Mn, à 3×10^{16} at./cm², sans recuit thermique. Il y a une bonne concordance entre le profil simulé par TRIM et celui mesuré par SIMS..... 6.4
- Figure 6.5** : Profils ioniques SIMS en profondeur sur un échantillon InP implantés au Mn, sans recuit..... 6.5
- Figure 6.6** : Mesures du moment magnétique d'un échantillon InP(S) (10^{16} du Tableau I1) implanté à 10^{16} Mn/cm² en fonction de la température à un champ de 50 kOe. La mesure a été faite en refroidissant l'échantillon en présence du champ appliqué. 6.7

Figure 6.7 : Les données de la figure 6.6 en fonction de T^{-1} 6.8

Chapitre 7

Figure 7.1 : XRD sur l'InP(S) (échantillon MnInP2) implanté au Mn, à 200 keV et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, et recuit 30 minutes à 300 °C. 7.1

Figure 7.2 : Spectre XRD sur un échantillon GaP implanté au Mn à 200 keV et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, et recuit à 650 °C pour 1 minutes (b10e9a). 7.2

Figure 7.3 : Le spectre RBS aléatoire (triangle), canalisé (cercle) et théorique (ligne) d'un échantillon GaP(Cu) implanté au Mn et recuit à 600 °C une minute (b10e9a). On y voit la présence d'une couche polycristalline à la surface. 7.3

Figure 7.4 : Mesures magnétiques, à 150 K, sur un échantillon InP(S) implanté au Mn à une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 300 °C pendant 30 minutes : En carrés pleins sont les mesures brutes et en cercles pleins la contribution paramagnétique après soustraction de la contribution du substrat et du port-échantillon. 7.4

Chapitre 8

Figure 8.1 : Image AFM en mode contact sur un échantillon InP(S) (InMnP3) implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit une minute à 650 °C. 8.1

Figure 8.2 : RBS en mode canalisation pour un échantillon InP(Fe) implanté au Mn à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 650 °C une minute (cercles pleins), et le spectre en direction aléatoire (ligne solide) et celui pris avant le recuit thermique (cercles ouverts). En bas de la figure en format agrandi sont les pics de Mn et de P du spectre canalisé de l'échantillon recuit. Les trois spectres sont pris avec la même charge ionique d'He⁺. 8.3

Figure 8.3 : Images de l'échantillon InMnP3, implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 650 °C pour 1 minute : (a) une image de la zone implantée en champ clair, et (b) une image en mode STEM. 8.4

- Figure 8.4 :** Spectres XRD de l'échantillon MnInP2 implanté à 200 keV et 2×10^{16} Mn/cm⁻², et recuit 30 minutes à 300 °C (1) et d'un morceau du même échantillon recuit à 600 °C pour une minute (2)..... 8.5
- Figure 8.5 :** Substrat GaP(Cu) implanté à 200 keV et une fluence de 3×10^{16} Mn/cm⁻², et recuit à 800 °C pour une minute (b10e9b)..... 8.5
- Figure 8.6 :** Deux échantillons d'InP(S) (InMnP3 et InMnP5) implantés au Mn à 200 keV et aux fluences de 3×10^{16} cm⁻² (1) et de 5×10^{16} cm⁻² (2), et recuits à 650 °C pendant 1 minute..... 8.6
- Figure 8.7 :** Substrats InP(Fe) (a) b9e7 et InP(non dopé) (b) b1e5 implantés au Mn et recuits à 650 °C, 1 minute. 8.7
- Figure 8.8 :** (a) Cliché de diffraction avec le faisceau dans la direction [220] (échantillon InMnP3*). (b) Cliché de diffraction du même échantillon, pris dans une région à la surface avec un diaphragme de 100 nm de diamètre. Les flèches indiquent les diffractions par les plans cristallins de MnP : (001) – 3.15 Å, (021) – 2.03 Å et (310) – 1.83 Å..... 8.10
- Figure 8.9 :** Image TEM en champ sombre sur un échantillon implanté au Mn à 3×10^{16} cm⁻² (InMnP3*) et recuit à 650 °C 1 minute à partir de la diffraction (220). 8.11
- Figure 8.10 :** Image à haute résolution près de la surface de l'échantillon présenté dans la figure 8.9. 8.11
- Figure 8.11 :** Les profils de concentration du Mn en InP (a) (échantillon InMnP3) et en GaP (b) (échantillon b9e5c) après recuit à 650 °C pour InP et à 750 °C pour GaP. Pour comparaison, dans la figure (a) est tracé aussi le profil du Mn dans l'InP non-recuit..... 8.12
- Figure 8.12 :** Le profil du Mn (triangles vertes) et d'autres éléments chimiques et moléculaires dans un substrat InP(Fe) implanté au Mn (3×10^{16} ions/cm²) et recuit une minute à 650°C (b9e7*). 8.14
- Figure 8.13 :** Les mesures EDS sur un échantillon implanté au Mn et recuit à 650 °C pendant 1 minute : (a) l'image électronique en mode STEM, et les cartes chimiques (b) d'In, (c) de Mn, et (d) de P prises à l'intérieur de la zone encadrée par le rectangle. 8.15

- Figure 8.14** : Profils de Mn dans deux échantillons InP(Zn) implantés au 3×10^{16} Mn/cm² et recuits selon les conditions indiquées. 8.16
- Figure 8.15**: Mesures magnétiques à 100 K sur un échantillon InP(S) implanté à 5×10^{16} Mn/cm² et recuit à 650 °C pour 1 minute (InMnP5)..... 8.17
- Figure 8.16** : Mesures magnétiques à 150 K sur un échantillon GaP(S) implanté au Mn à 3×10^{16} cm⁻² et recuit à 750 °C pour 1 minute. La contribution diamagnétique du substrat a été extraite..... 8.18
- Figure 8.17**: Variation du moment magnétique à la saturation (à 1 Tesla) de deux échantillons InP (InMnP3) et GaP (b3e3) implantés au Mn (à 3×10^{16} cm⁻²) et recuits. 8.19
- Figure 8.18**: Mesures M(H) à 100 K sur l'échantillon InMnP5 avec le champ appliqué parallèle à la direction [110] du substrat (carrés pleins), et avec le champ parallèle à la direction [001] du substrat (cercles vides). 8.21
- Figure 8.19**: (a) Moment magnétique en fonction de la température (à 50 kOe) pour l'échantillon InP(Fe) (b9e7) implanté au 3×10^{16} Mn/cm² et recuit à 650 °C pour une minute, et (b) les mêmes données en fonction de T⁻¹ (échantillon b9e7). 8.23

Chapitre 9

- Figure 9.1**: Image topographique (à gauche) pour l'échantillon (b8e9) implanté au Mn à 1.4×10^{16} cm⁻², au P à 1×10^{16} cm⁻² et recuit à 650 °C pendant 1 minute; à droite l'image de phase correspondante. 9.2
- Figure 9.2** : Image SEM sur la surface de l'échantillon de la figure 9.1..... 9.3
- Figure 9.3**: L'image topographique et l'image de phase de l'échantillon (b8e5) implanté au P (2×10^{16} cm⁻²) et au Mn (3×10^{16} cm⁻²) et recuit, (650 °C, 1 minute)..... 9.4
- Figure 9.4** : Les spectres RBS en modes canalisé et aléatoire d'InP(Fe) implanté au 3×10^{16} cm⁻² P et 3×10^{16} cm⁻² Mn, et recuit à 650 °C une minute (b8e1). On peut voir aussi le spectre en mode aléatoire sur un échantillon non recuit. 9.5
- Figure 9.5** : Résultats de la mesure RBS de la figure 9.4..... 9.5

- Figure 9.6 :** Images (a) en champ clair, et (b) en STEM - contraste de diffraction pour l'échantillon b8e1. La flèche blanche (dans la figure (a)) représente une profondeur de 320 nm de la surface. 9.6
- Figure 9.7:** Image TEM à haute résolution sur l'échantillon b8e1, prise dans la bande de dommages visible sur la figure 9.6. La couche implantée est épitaxiale avec le substrat jusqu'à cette région. 9.7
- Figure 9.8 :** Mesures XRD sur l'échantillon b1e1 à base d'InP(S) implanté au P et au Mn et recuit à 650 °C pour 1 minute. 9.8
- Figure 9.9 :** Substrat InP(non dopé) implanté à l'Ar et au Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), et recuit à 650 °C pour une minute (b9e5b). 9.9
- Figure 9.10:** Comparaison des spectres XRD sur les InP(Fe) implantés au $3 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$ et à différentes concentrations de P et recuits à 650 °C 1 minute : (1) l'échantillon b9e7 sans implantation de P, (2) l'échantillon b1e4 implanté à $1.5 \times 10^{16} \text{ P/cm}^2$, et (3) l'échantillon b1e2 implanté à $3 \times 10^{16} \text{ P/cm}^2$ 9.10
- Figure 9.11 :** Cliché de diffraction pris sur l'échantillon b8e1. L'insertion indique l'endroit d'où est provenue la diffraction ainsi que le diamètre du faisceau. 9.11
- Figure 9.12 :** Cliché de diffraction sur l'échantillon b8e1 dans la région près de la surface indiquée dans l'insertion. Les distances indiquées sur les figures de 3.4 Å, 2.08 Å, et 1.94 Å sont les distances entre les planes (111) et (220) d'InP et (220) de MnP, respectivement. 9.12
- Figure 9.13:** Simulations TRIM des implantations de Mn et de P dans l'InP. Les paramètres des simulations sont les mêmes que ceux spécifiés dans la légende de la figure 2.7. L'axe Y a été normalisé afin que les profils reproduisent les fluences implantés de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Mn -200 keV et P-120 keV) et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (P-200 keV). 9.13
- Figure 9.14:** Profils de concentration de Mn en profondeur pour deux échantillons d'InP implantés aux mêmes fluences de Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (b8e4 et b8e5), mais, avec des fluences et énergies de P différentes. La partie du profil à la surface qui contient la couche de C a été soustraite. 9.14

- Figure 9.15 :** (a) L'image électronique STEM prise sur l'échantillon b8e1. Cartes chimiques (b) du Mn, (c) d'In et (d) du P à l'intérieur du rectangle tracé sur l'image en (a). 9.15
- Figure 9.16 :** Les profils de Mn des échantillons b9e2 et b9e4 implantés à 3×10^{16} Mn/cm², à des fluences de P différentes, et recuites à 650 °C pour 1 minute. L'énergie des ions de Mn et de P a été 200 keV. Pour comparaison est montré le profil de Mn d'un échantillon non recuit..... 9.17
- Figure 9.17 :** Comparaison des profils de concentration du Mn dans l'échantillon b9e4 mesurés par SIMS et ERD. 9.18
- Figure 9.18 :** Comparaison des profils de concentration de Mn pour les échantillons b9e2 et b8e5 implantés à 3×10^{16} Mn/cm² à 200 keV, et à 1.5×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} P/cm² respectivement, les deux à 200 keV. Les deux ont été recuits à 650 °C pour 1 minute. Pour comparaison est aussi présenté le profil du Mn d'un échantillon non-recuit..... 9.19
- Figure 9.19 :** Comparaison des profils de Mn pour les échantillons b1e2 et b8e4 implantés avec les mêmes fluences de P et Mn (3×10^{16} cm⁻²) et recuits, mais avec l'ordre d'implantation inversé d'un échantillon à l'autre. 9.19
- Figure 9.20 :** Profils chimiques pour un échantillon InP(non-dopé) implanté avec 3×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm² et ensuite recuit à 650°C 1 minute (échantillon b8e4).... 9.21
- Figure 9.21 :** (a) les profils de Ga et de Mn pour un échantillon non-recuit implanté au Mn, (extraits de la figure 6.5); (b) la variation de l'intensité de Ga en fonction de la concentration de Mn de cet échantillon. 9.22
- Figure 9.22 :** (a) Le profil total du Mn et les profils du Mn en état dilué et du Mn lié au P à partir des données de la figure 9.17. (b) Une comparaison entre le profil de MnP mesuré directement par SIMS et celui obtenu indirectement à l'aide du profil de Ga. Pour faire la comparaison les deux profils ont été normalisés à la surface..... 9.23
- Figure 9.23:** (a) La courbe M(H) et (b) la variation du moment rémanent en fonction de la température pour l'échantillon b8e1 (InP(Fe) implanté au 3×10^{16} Mn/cm² et au 3×10^{16} P/cm² et recuit à 650 °C 1 minute). La contribution linéaire du diamagnétisme a été soustraite dans la figure (a)..... 9.24

- Figure 9.24:** Mesures magnétiques à plusieurs températures sur l'échantillon b8e5 (InP(Fe) implanté à 3×10^{16} Mn/cm² et 2×10^{16} P/cm² et recuit à 650 °C. 9.25
- Figure 9.25:** Mesure de l'hystérésis d'un échantillon InP(S) implanté à 3×10^{16} Mn/cm² et 1×10^{16} P/cm² et recuit à 650 °C (échantillon b9e4). 9.27
- Figure 9.26:** Moment magnétique à 5 K et à 150 K des échantillons (a) b8e4 implanté à 3×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm², et (b) b8e5 implanté à 2×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm². 9.29
- Figure 9.27:** Variation des susceptibilités magnétiques (M/H) en fonction de l'inverse de la température pour les deux échantillons de la figure 9.24. 9.30
- Figure 9.28:** (a) Comparaison entre les mesures expérimentales sur le b8e4 à 5 K et la fonction Brillouin, (b) la décomposition des mesures expérimentales en contributions paramagnétique (Brillouin) et ferromagnétique. 9.32
- Figure 9.29 :** (a) M(T) à 1 kOe après refroidissement en champ zéro (ZFC) et en 1 kOe (FC); (b) le moment rémanent (champ nul) en fonction de la température pour l'échantillon b8e4 suivant l'application d'un champ de 60 kOe à 5 K. 9.34

Liste de tableaux :

Chapitre 8

Tableau 8.1 : Les pics XRD des phases secondaires dans l'InP implanté et recuit. 8.8

Tableau 8.2: Analyse des résultats expérimentaux : la variation du nombre d'atomes de Mn en phase MnP pour divers substrats implantés. La valeur x est définie comme : $x = 100 \times [N_{Mn}(\text{mesures magnétiques})] / [N_{Mn}(\text{implantés})]$ 8.20

Chapitre 9

Tableau 9.1 : Résultats magnétiques sur les échantillons fabriqués à partir du même substrat mais avec fluences de P et de Mn différentes (échantillons b8e1, b8e5, b8e9). 9.26

Tableau 9.2: Résultats magnétiques sur les échantillons fabriqués à partir de substrats différents, implantés aux mêmes fluences de P et de Mn. (échantillons b8e1, b1e1 et b8e4).....	9.27
Tableau 9.3: Tableau des résultats magnétiques sur trois échantillons. Φ représente la fluence implantée, C, la constante de Curie, N_1 est le nombre d'atomes de Mn en état paramagnétique, N_2 , le nombre en état ferromagnétique, N_t la somme des contributions paramagnétique et ferromagnétique mesurés, et N_{imp} , le nombre d'atomes de Mn implantés.....	9.31

Chapitre Annexes

Tableau I.1 : La liste des échantillons utilisés pour l'étude de la formation des particules ferromagnétiques de MnP dans les substrats semi-conducteurs de InP et GaP.....	-1-
Tableau II.1 Les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités relatives des pics de diffraction du cristal de InP, pour les réflexions permises (ces positions sont calculés avec $\lambda=1.54 \text{ \AA}$).....	-3-
Tableau II.2 Les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités relatives des pics de diffraction du cristal de GaP, pour les réflexions permises (ces positions sont calculés avec $\lambda=1.54 \text{ \AA}$).....	-4-
Tableau II.3 : Le standard du spectre de diffraction du cristal d' Indium . On y voit les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités correspondant aux pics.....	-4-
Tableau II.4 : Les distances inter planaires, les positions et les intensités des pics de diffractions du MnP	-5-

Liste des sigles et abréviations

AFM – “Atomic Force Microscopy”

EDS – “Energy Dispersive Spectrometry”

emu – “electromagnetic units”

RBS – “Rutherford Backscattering Spectrometry”

MBE – “Molecular Beam Epitaxy”

MOCVD – “Metal Organic Chemical Vapour Deposition”

MOVPE – “Metal Organic Vapor Phase Epitaxy”

R_p – la rangée projetée des ions implantés.

RTA – “Rapid Thermal Annealing”

SEM – “Scanning Electron Microscopy”

SIMS – “Secondary Ion Mass Spectrometry”

SQUID – “Superconducting Quantum Interference Device”

SRIM – “Stopping and Ranges of Ions in Matter”

TEM – “Transmission Electron Microscopy”

STEM – “Scanning Transmission Electron Microscopy”

TRIM – “Transport of Ions in Matter”

XPS – “ X rays Photoelectron Spectroscopy ”

XRD – “ X Rays Diffraction ”

Φ – la fluence des ions implantés

ΔR_p – La largeur de la distribution des ions implantés

Remerciements :

Je vaudrais remercier d'abord à mes directeurs de thèse, le professeur Robert W. Cochrane et Sjoerd Rooeda de l'Université de Montréal pour avoir suivi mon travail avec beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme. J'ai bénéficié de leur expérience et de leurs compétences scientifiques. Je leur remercie pour l'aide et les précieux conseils concernant la rédaction de la thèse ainsi que pour le soutien financier. Je tiens à leur témoigner ma reconnaissance et ma sympathie pour tout ce qu'ils m'ont apporté.

Je vaudrais remercier au docteur Martin Chicoine pour son aide avec l'implantation ionique et les mesures RBS ainsi que pour ses conseils précieux.

Je tiens à remercier aux professeurs Patrick Desjardins et Rémo Masut de Polytechnique de Montréal pour nous avoir fournis des substrats InP et GaP, ainsi que pour leur collaboration, leurs conseils et pour nous avoir donné accès à leurs installations et laboratoires.

Je tiens à remercier au professeur David Ménard de Polytechnique de Montréal pour nous avoir donné accès au laboratoire de mesures magnétiques.

Je vaudrais remercier au professeur Teodor Veres d'IMI Boucherville pour m'avoir aidé dans mes démarches ainsi que pour ces conseils et pour nous avoir donné accès à ses laboratoires.

Je dirais un gros merci à ma femme aussi, qui pendant la dernière période du doctorat m'a soutenu moralement pour continuer et arriver à la fin.

Finalement je vaudrais remercier pour leur aide et collaboration à Louis Godbout, Chahineze Harkati et Peng Wei.

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Mise en contexte

La technologie du silicium est près du point d'application maximale car il est de plus en plus difficile de diminuer la taille des transistors, qui sont les cellules de base d'un microprocesseur. Cette minimisation est nécessaire afin de les rendre plus rapides et performants, mais, à des dimensions de quelques nanomètres, les effets tunnel des charges électriques à travers les couches isolantes de silice (SiO_2) sont très importants affectant, alors, le bon fonctionnement du transistor.

Dans les dispositifs électroniques fabriqués jusqu'à maintenant on se sert de la charge de l'électron pour traiter l'information. Mais l'électron possède aussi un spin (moment angulaire intrinsèque), qui donne un moment magnétique dipolaire, égal au magnétron de Bohr (μ_B), qui pourrait être utilisé aussi pour traiter de l'information. Le spin de l'électron est déjà utilisé dans la fabrication des têtes de lecture pour les disques durs des ordinateurs. On appelle ces appareils valves de spin et leur fonctionnement est basé sur l'effet de la magnétorésistance géante : lorsqu'on fait une jonction entre deux ferromagnétiques, le courant qui passe à travers la jonction dépend de l'orientation relative des aimantations des deux matériaux. Dans ce sens il peut y avoir un changement de résistance de plus de 20 % qui est facilement détecté. Les jonctions de ce type servent à lire la configuration des moments magnétiques sur un disque dur. Pour faire cela, l'aimantation de l'une des électrodes est fixe tandis que celle de l'autre (qui est formé d'un ferro-aimant à force coercitive très faible) peut changer facilement de direction en fonction de la configuration magnétique sur la surface du disque. Cet effet est, à date, aussi utilisé pour fabriquer les mémoires magnétiques RAM [1.1]. Des transistors, qui utilisent le spin de l'électron et sa charge en même temps, sont aussi envisagés, mais une démonstration de leur fonctionnement en pratique n'est pas encore faite.

Puisqu'on essaye de se servir du spin et de la charge de l'électron sur un même assemblage afin de traiter et d'enregistrer de l'information, on a appelé ce nouveau domaine de recherche la spintronique. Ces appareils pourront garder la mémoire, même après la

fermeture de l'alimentation électrique; ils devraient consommer moins d'énergie, et travailler plus vite que les composants électroniques conventionnels [1.2].

Les meilleurs matériaux connus à date, pour leurs bonnes propriétés de transport (très hautes mobilités électriques) et pour le fait qu'on peut contrôler ces propriétés par un dopage adéquat des impuretés donneurs ou accepteurs, sont les semi-conducteurs classiques intensivement utilisés en électronique, comme le Si, le Ge, le GaAs, l'InP, etc. Du point de vue magnétique, ces matériaux sont diamagnétiques, ce qui veut dire que lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique ils présentent un moment induit très faible, opposé au champ.

Pour ces raisons on avait écarté leur utilisation dans la spintronique. Mais dans les années 1990, des chercheurs japonais ont mis en évidence un état ferromagnétique non-conventionnel dans le GaAs dopé avec une faible concentration de Mn (environ 5 at. %) [1.3]. Dans ces matériaux le ferromagnétisme se maintient jusqu'à une température maximale d'environ 100 K et cet état peut être contrôlé en variant la concentration de porteurs de charge à l'aide d'un champ électrique. Les ions magnétiques de Mn dans GaMnAs sont assez éloignés les uns des autres et leur interaction directe est exclue comme cause du ferromagnétisme. Donc on est en présence d'un magnétisme non-conventionnel qui est très difficile à décrire théoriquement.

Toutefois cette découverte a donnée une impulsion importante à la recherche sur les structures composées de matériaux semi-conducteurs et ferromagnétiques, qui a pris de l'ampleur ces dernières deux décennies. Il y a deux principaux axes de recherche dans ce domaine:

- a) L'étude sur la formation d'un semi-conducteur dopé à un faible dopage magnétique (5 % atomique) qui peut présenter un état ferromagnétique sous certaines conditions. Comme la concentration des atomes porteurs de spin est assez faible, l'état ferromagnétique se forme par l'interaction indirecte des ions magnétiques intermédiée par des porteurs de charge. Les températures critiques de transition vers l'état paramagnétique de ces matériaux sont au maximum 173 K [1.4] et à date on essaye de produire des matériaux ferromagnétiques à la température de la pièce pour des applications pratiques.

- b) L'étude des structures hybrides de couches ou particules ferromagnétiques et semi-conducteurs. Dans ces structures on essaie d'injecter des électrons au spin polarisé dans le semi-conducteur à partir du matériau ferromagnétique. À cause des mauvaises interfaces et des différences de résistance électrique entre les deux matériaux, la plupart des électrons perdent leur polarisation de spin quand ils sont injectés dans les semi-conducteurs. Toutefois, on a démontré récemment que sous certaines conditions l'injection des spins polarisés, à quelques pourcentages, est possible [1.5, 1.6].

1.2 Revue de la littérature

Étant donné le grand intérêt technologique des semi-conducteurs magnétiques, beaucoup de travaux de recherche expérimentale et théorique ont été faits afin de créer des matériaux ayant des propriétés magnétiques à la température de la pièce et en même temps des bonnes propriétés de transport électronique.

À ce jour le GaMnAs (5 at. % Mn) obtenu à l'aide de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) à basse température (300 °C), [1.3, 1.4, 1.7, 1.8] est le matériau qui est largement accepté comme étant un semi-conducteur ferromagnétique dilué, à basse température (moins que 200 K), où les ions de Mn sont uniformément distribués dans le matériau et se situent dans des positions substitutionnelles, remplaçant les atomes de Ga. Pour ce matériau les modèles théoriques sur les semi-conducteurs ferromagnétiques dilués [1.9 - 1.11] sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. On a démontré que la température critique du GaMnAs peut être modifiée en changeant la concentration des porteurs de charge [1.12]. Donc, on trouve une corrélation entre la conduction électrique et l'état magnétique qui était prédit par la théorie.

Comme la croissance MBE à des températures aussi basses laisse un grand nombre de défauts dans le matériau qui nuisent à la conduction électrique, certains auteurs ont essayé la formation d'un matériau ferromagnétique par croissance MBE ou MOCVD à plus hautes températures (600 - 700 °C). Ainsi, on trouve des rapports sur la formation des semi-conducteurs ferromagnétiques dilués à la température de la pièce par MBE ou MOCVD [1.13, 1.14, 1.15]. Il s'agit de matériaux obtenus en dopant le GaN, l'InP ou le GaP au Mn.

D'autre part, d'autres auteurs ont démontré la formation des agrégats cristallins de MnAs et MnP dans le GaMnAs et GaMnP obtenus par croissances MBE ou MOCVD à des températures entre 500 et 700 °C [1.16 - 1.19]. En se basant sur ces résultats, il est clair que le Mn, étant très peu soluble dans un matériau semi-conducteur comme le GaAs, préfère former des nouvelles phases comme MnAs.

Plusieurs auteurs ont essayé de former un semi-conducteur ferromagnétique à la température de la pièce par implantation ionique. Cette technique est très flexible et permet de contrôler avec précision la quantité de matériau magnétique introduite. Dans ce cas aussi on trouve des rapports de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués à la température de la pièce, tel que GaMnAs [1.20], GaMnP [1.21], Si [1.22], ou InMnP [1.23, 1.24].

Dans ces études on implante du Mn à une énergie autour de 250 keV dans des substrats ayant différents degrés de dopage n ou p (entre 10^{16} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3}) ou dans des couches épitaxiales. Souvent les matériaux sont chauffés à des températures autour de 300 °C pendant l'implantation afin d'éviter l'amorphisation. Après l'implantation on effectue un recuit thermique rapide (jusqu'à un minute) pour réduire la diffusion des impuretés, à des températures allant jusqu'à 900 °C.

Ce qu'on peut reprocher à ces travaux c'est l'absence d'une analyse structurale et chimique détaillée à l'échelle nanométrique. Souvent on se base plus sur les mesures magnétiques pour conclure à la formation d'un semi-conducteur ferromagnétique dilué à la température de la pièce. Par exemple dans les références [1.20] et [1.21], le ferromagnétisme trouvé est attribué à un alliage homogène à cause d'une dépendance des propriétés magnétiques du dopage du substrat. Toutefois il faut préciser que les substrats n et p n'avaient pas des concentrations de porteurs de charge semblables; il y avait une différence de quelques ordres de grandeurs entre les concentrations dans les deux types de substrats. Cela pourrait influencer de façon non- négligeable la structure ou le magnétisme dans ces matériaux.

L'absence d'agrégats est aussi tirée du fait que les températures critiques de transition magnétique ne correspondaient pas à celles des composés qui pourraient se former avec les atomes de la matrice hôte et les atomes de Mn implantés. Mais il faut mentionner que, lorsque les matériaux ont des tailles nanométriques, leurs propriétés magnétiques changent

aussi et les températures critiques de même. Donc, chaque fois que la température de Curie d'un tel matériau est proche de celle d'un composé possible il faut soulever la possibilité de ségrégation et formation de tels agrégats nanométriques. Sous certaines conditions, il est possible de former des agrégats à l'échelle nanométrique dont la structure est semblable à celle de la matrice hôte [1.25]. Dans ces cas seulement les mesures complémentaires très précises de la structure, de la chimie et du magnétisme du matériau peuvent identifier les phases en question.

Plusieurs groupes rapportent la formation d'agrégats comme le MnAs, le MnP et l'InMn dans les GaAs [1.26] ou InP [1.27] implantés au Mn en utilisant des paramètres d'implantation et de recuit semblables aux autres travaux qui concluent à la formation d'un matériau homogène. Il n'est pas exclu qu'une très petite différence entre les paramètres de fabrication ou l'état des substrats puisse mener à des matériaux différents après recuit. Donc on est dans une situation sensible parce qu'on n'a pas identifié exactement les conditions nécessaires pour obtenir un matériau homogène ou avec des agrégats.

Il est largement accepté que la faible solubilité du Mn dans les semi-conducteurs soit la cause des phénomènes de ségrégation possibles. Dans le cas de l'InP il y a eu des travaux dans le passé [1.28 - 1.29] qui ont démontré que la co-implantation de faibles quantités (10^{14} cm^{-2}) d'impuretés de type p dans l'InP (Zn) et des éléments du groupe V du Tableau Périodique (N, P, As) aide à l'incorporation des impuretés de type p. Ce phénomène est expliqué par la création de lacunes d'In lors de l'implantation de ces éléments et l'occupation de ces lacunes par les impuretés p lors du recuit.

Ces résultats préliminaires peuvent être exploités aussi dans le cas d'InP implanté au Mn car, quand il est introduit dans l'InP de façon substitutionnel, le Mn est une impureté accepteur [1.30]. Mais à ce jour on n'a pas implanté des fluences de Mn nécessaires pour la formation d'un semi-conducteur ferromagnétique dilué ($\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$); non plus, il n'est pas évident que la chimie du Zn dans ces matériaux soit directement applicable au Mn. Donc il reste à vérifier l'effet d'une co-implantation de Mn et de P sur l'InP.

1.3 Objectifs de cette thèse

Comme l'on a bien vu, les résultats de la littérature présentée dans la partie 1.2 semblent contradictoires; cela a mené à plusieurs explications :

- La présence des particules agrégats comme le MnAs ou le MnP n'est pas toujours facile à observer dans les mesures structurales. Donc, l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires serait nécessaire pour bien déceler la structure et la chimie du Mn introduit dans le semi-conducteur.
- Le dopage préexistant (type n ou type p) du matériau semi-conducteur pourrait avoir une influence importante sur la distribution des atomes de Mn [1.21]. Dans ce cas, des études s'imposent pour mieux comprendre l'influence du dopage du substrat sur la formation des agrégats.
- La contamination magnétique pourrait aussi être la cause de quelques uns de ces résultats [1.31]. En effet, la quantité de matériau magnétique dans un tel échantillon mesuré par un magnétomètre est très faible et toute contamination peut fausser les résultats.

Dans cette thèse nous nous sommes proposés d'investiguer la possibilité de formation d'un semi-conducteur ferromagnétique dilué à base d'InP et de GaP par implantation ionique de Mn et recuit thermique. Pour ce faire nous avons étudié l'évolution structurale et magnétique d'ions magnétiques de Mn implantés dans le matériau cristallin semi-conducteur (InP, GaP). La technique de fabrication consiste à bombarder un substrat semi-conducteur avec des ions accélérés à une énergie entre 100 keV et 300 keV jusqu'à ce qu'on obtienne des concentrations d'impuretés entre 1 et 10 % at. qui d'habitude sont plus grandes que la limite de solubilité. Après implantation, un recuit thermique est fait afin de réparer les dommages produits par cette méthode fortement hors équilibre.

L'influence du dopage des substrats sur les propriétés des matériaux implantés au Mn fait aussi partie de cette recherche. Dans le cas de l'InP nous avons utilisé des substrats InP(S), InP(Fe), InP(Zn) et InP(non-dopé), et pour le GaP, le GaP(S) et le GaP(Cu).

Afin de pouvoir bien comprendre et interpréter les résultats nous avons utilisé une multitude de techniques d'analyse structurale (XRD, RBS, TEM, SEM, AFM), chimique (SIMS, RBS, EDS) et magnétique (VSM, SQUID).

Suite à la suggestion d'effets bénéfiques possibles de la co-implantation du Mn et des éléments du groupe V du Tableau Périodique, nous avons étudié l'InP pour la première fois co-implanté au P et au Mn. Cette piste de recherche originale sert à élargir la plage de matériaux étudiés, et les conclusions tirées servent à renforcer celles formulées sur les matériaux implantés uniquement avec le Mn.

Ultimement cette recherche vise à comprendre en détail l'évolution structurale, chimique et magnétique de l'InP et du GaP implantés avec des quantités importantes de Mn avant et après divers traitement thermiques.

Chapitre 2 - Procédure de préparation des échantillons

Dans ce chapitre nous allons décrire des aspects théoriques et pratiques de l'implantation ionique, qui est la technique qu'on a utilisée pour introduire quelques pourcents (autour de 5 % atomique) d'ions de Mn dans l'InP et le GaP. Cette procédure est appliquée sur une large échelle dans l'industrie électronique pour le dopage des semi-conducteurs. La différence dans notre cas est que pour introduire ces impuretés magnétiques il faut implanter des fluences beaucoup plus élevées (10^{16} cm^{-2} par rapport à 10^{14} cm^{-2}), et, donc, on s'attend à ce que les dommages structuraux soient plus importants.

2.1 Implantation ionique

2.1.1 Principe de la technique

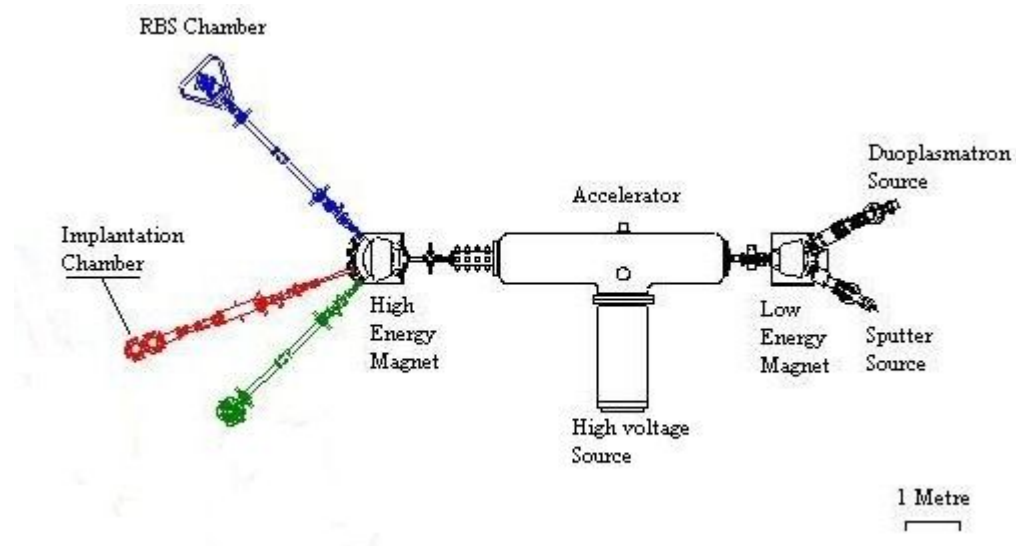


Figure 2.1 : Schéma du tandemron similaire à celui utilisé pour l'implantation.

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts (keV) et quelques mégaélectronvolts (MeV). Les atomes neutres sont ionisés, filtrés en fonction de leur masse et énergie, accélérés et ensuite projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. La figure 2.1 montre les composantes du 1,7 MeV Tandemron employé pour

les implantations de cette thèse. Le tube d'accélération est maintenu sous vide afin que les ions ne soient pas ralentis par l'air. Le faisceau ionique est ensuite focalisé et balayé sur la surface de l'échantillon. On utilise souvent des masques métalliques pour avoir une implantation uniforme sur la surface ou quand on veut implanter seulement une partie de la surface de l'échantillon. Les ions accélérés frappent les échantillons et pénètrent jusqu'à une certaine profondeur moyenne, R_p , qui dépend de leur énergie, masse et charge. D'habitude les impuretés implantées se distribuent en profondeur sur un profil gaussien centré au R_p (figure 2.2). Les fortes fluences (de nos implantations) peuvent produire un profil non gaussien, changer la structure des matériaux cible et mener à la formation de particules métalliques ou à des différents composés chimiques.

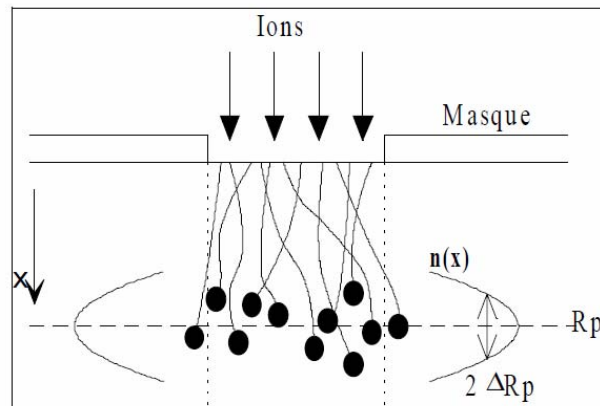


Figure 2.2 : Schématisation d'une implantation ionique à travers un masque.

Pour un faisceau ionique de courant I , qui balaye la surface A , la fluence implantée, Φ , se calcule à partir de la charge de l'ion, Q , et le temps d'implantation, t , par

$$\Phi = \frac{1}{QA} \int Idt \quad (2.1)$$

Afin de mesurer précisément le courant et la fluence, il faut que les électrons secondaires émis quand le faisceau ionique frappe la cible soient reconduits vers l'échantillon en appliquant localement des champs électriques.

L'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler avec précision quelques paramètres comme:

- la profondeur moyenne de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions
- la quantité de l'espèce introduite en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau
- le profil de l'espèce implantée en effectuant des implantations multiples à différentes énergies

Un autre avantage majeur réside dans le fait qu'on peut former des précipités enterrés dans une matrice qui sont ainsi protégés de l'environnement extérieur. Finalement, l'implantation de contaminants peut être facilement évitée en utilisant des champs magnétiques qui séparent les ions pulvérisés à la source en fonction de leur masse et charge. Il est même possible de faire la différence entre plusieurs isotopes du même élément chimique.

2.1.2 *Ralentissement et arrêt des ions dans un matériau*

Lorsqu'un ion énergétique frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire: le transfert de la quantité de mouvement aux atomes de la cible (par chocs élastiques), l'excitation/ionisation des atomes de la cible (par chocs inélastiques), l'émission de photons (Bremsstrahlung, qui n'est significatif qu'aux vitesses relativistes), ainsi que diverses réactions nucléaires (pour des énergies d'implantation très élevées). Lorsque cet ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible, et perd ainsi graduellement son énergie dans la matrice jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. Pour définir la perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions, on est amené à considérer deux types de dépôt d'énergie:

- une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$, qui provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de la cible. Ce type de collisions peut induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible.

- une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrêt électronique, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el}$, qui résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons du matériau cible. L'ion incident peut transférer son énergie aux électrons de l'atome cible de deux manières: soit par excitation en provoquant des sauts entre les couches électroniques, soit par ionisation en éjectant des électrons si l'énergie transférée aux électrons périphériques devient supérieure à leur énergie de liaison;

Le pouvoir d'arrêt total subi par la particule incidente est alors donné par:

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} \quad (2.2)$$

Son énergie moyenne, à une distance parcourue dans le matériau cible, x est telle que:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (2.3)$$

où E_0 représente l'énergie initiale de la particule incidente. Chacun de ces deux types d'interaction est prédominant dans un domaine bien particulier dépendant des valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique.

La figure 2.3 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cette courbe permet de définir trois zones:

- zone I (basse énergie, de l'ordre du keV): dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente. Les modifications engendrées par ces collisions nucléaires dépendent fortement des propriétés de diffusion de l'espèce implantée et de leurs probabilités de s'agglomérer.
- zone II (énergies intermédiaires): cette région est dominée par le ralentissement électronique. Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum, puis au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement ionisé devient importante, et les collisions électroniques deviennent moins nombreuses. Dans ce

domaine, les modifications résultant de ces collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible.

- zone III (hautes énergies): dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît en $1/E$ à mesure que l'énergie augmente.

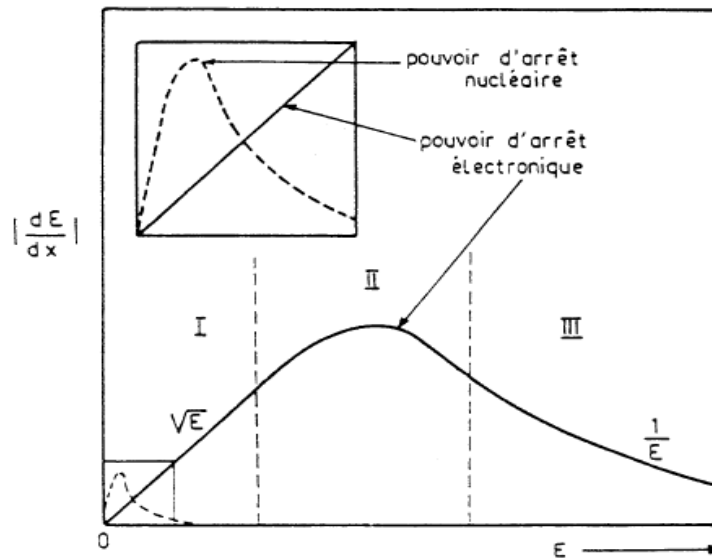


Figure 2.3 : Pouvoir d'arrêt nucléaire (ligne pointillé) et électronique (ligné continue) en fonction de l'énergie du ion incident [2.1, 2.2]. L'insertion montre plus agrandie la zone du graphique aux basses énergies.

Le ralentissement nucléaire est causé par les collisions entre les atomes et peut être décrit par une cinématique classique sous l'influence d'un potentiel coulombien écranté entre deux noyaux atomiques chargés. L'énergie transférée au cours du choc s'exprime, dans le référentiel du centre de masse, par:

$$T = \frac{4M_1M_2E}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right) = T_{\max} \sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right) \quad (2.4)$$

définissant l'énergie maximale transférée lors d'une collision frontale, T_{\max} . M_1 et M_2 sont

les masses atomiques, E , l'énergie cinétique initiale de la particule projectile 1, et Φ , l'angle de diffusion.

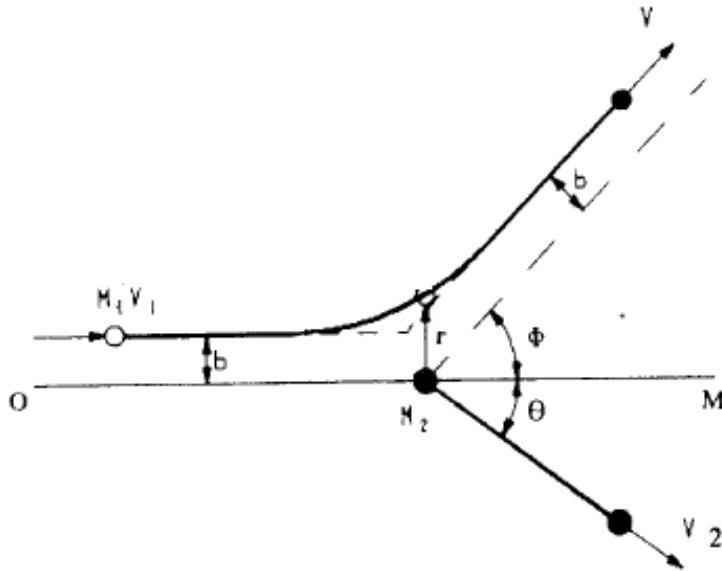


Figure 2.4 : Schéma de l'interaction coulombienne entre deux corps en fonction du paramètre d'impact b . Initialement la particule cible (2) se trouve au repos.

À l'aide de la section efficace différentielle,

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (1.5)$$

on peut exprimer le pouvoir d'arrêt nucléaire par :

$$S_n = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{nuc} = N \int T d\sigma(T) \quad (1.6)$$

où b est le paramètre d'impact défini dans la figure 2.4 et N est la densité volumique des atomes. Pour un potentiel purement coulombien, le pouvoir d'arrêt nucléaire varie comme : $S_n \sim E^{-1}$. Toutefois pour bien reproduire les résultats expérimentaux de la figure 2.3, sur toute la gamme des énergies, il faut prendre en compte l'écrantage et employer des fonctions d'écrantage assez compliqués [2.1].

Le ralentissement électronique est causé par l'interaction inélastique entre les projectiles ioniques et les électrons dans la cible. Les modèles théoriques qui décrivent cette

interaction sont assez compliqués mais dans le régime des basses énergies l'arrêt électronique est similaire à l'arrêt d'une particule dans un milieu visqueux et est proportionnel à la vitesse des ions. L'énergie perdue par les ions incidents dans le nuage électronique est dissipée dans les vibrations thermiques de la cible.

Comme exemple, la figure 2.5 présente les résultats donnés par le logiciel SRIM des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique du Mn dans l'InP en fonction de leur énergie jusqu'à 1 MeV. Ce logiciel se sert des modèles empiriques qui s'ajustent sur les données expérimentales existantes. À une énergie de 200 keV, utilisée dans nos expériences, les ions se trouvent dans la zone I de la figure 2.3 et le pouvoir d'arrêt nucléaire est plus que deux fois plus grand que le pouvoir d'arrêt électronique.

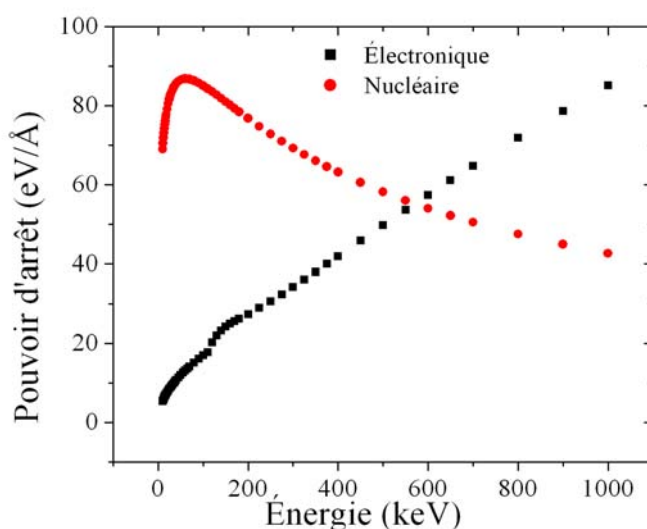


Figure 2.5 : Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des ions de Mn implantés dans le InP (résultats SRIM).

2.1.3 Distribution en profondeur des ions implantés

La distance R totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante:

$$R = \int_0^R dr = \int_0^E \left(\frac{dE}{S_e + S_n} \right) \quad (2.7)$$

où S_e et S_n sont les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, respectivement. Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendant des diverses collisions avec les atomes de la cible. Il est toutefois plus pratique de définir R_p , parcours moyen projeté (figure 2.6), représentant la projection de R sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté. C'est à cette profondeur R_p que la concentration d'atomes implantés est maximale. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur, et la largeur de cette répartition est notée ΔR_p .

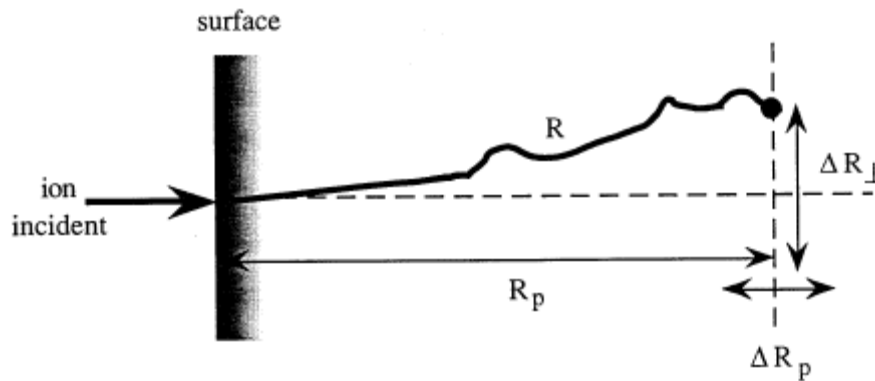


Figure 2.6 : Parcours R et parcours projeté R_p des ions dans la matière.

On définit $n(x)$ la distribution en profondeur de tous les ions, fonction caractérisée par ses

quatre moments, $m_i = \frac{1}{\Phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i n(x) dx$, où Φ est la fluence implantée en ions/cm² :

(i) le parcours moyen projeté: $R_p = \frac{1}{\Phi} \int xn(x) dx$,

(ii) la déviation standard: $\sigma_p = \Delta R_p = \sqrt{\frac{m_2}{\Phi}}$, qui représente l'écart type du pic,

(iii) l'asymétrie (ou skewness) de la distribution: $\gamma = \frac{m_3}{\sigma_p^3}$,

(iv) et le kurtosis: $\beta = \frac{m_4}{\sigma_p^4}$, qui mesure l'écrasement du pic.

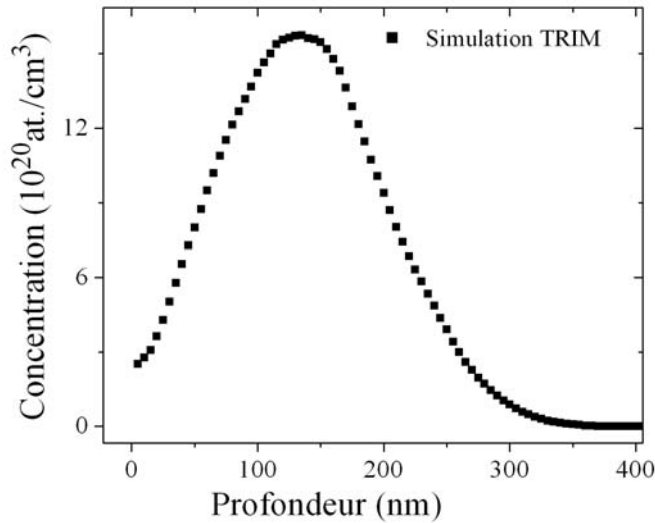


Figure 2.7 : Simulation du processus de l'implantation de Mn à 200 keV et $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dans l'InP avec le logiciel TRIM. Ce calcul utilise aussi la densité d'InP ($4,81 \text{ g/cm}^3$) et les énergies de liaison de surface (2,49 eV pour l'In et 2,27 eV pour le P), l'énergie de liaison du réseau (3 eV) et l'énergie de déplacement des atomes (25 eV). La simulation donne les valeurs : $R_p=1349 \text{ \AA}$, $\sigma_p=629 \text{ \AA}$, $\gamma=0,275$, $\beta=2,69$.

La distribution des ions implantés en profondeur peut être approximée simplement par une fonction de distribution gaussienne définie par:

$$n(x) = n_0 \exp\left[\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (2.8)$$

où n_0 est la concentration d'atomes au maximum de la distribution. Une information importante est la fluence Φ , que l'on obtient en intégrant l'expression précédente, et qui permet de la définir tel que:

$$n_0 = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (2.9)$$

Quand les profils des espèces implantées ne sont pas décrits avec une précision adéquate à

l'aide d'une distribution gaussienne, il est nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieur.

Les modèles de collisions sont utilisés pour faire des simulations de l'implantation ionique dans un matériau amorphe. Il y a deux méthodes principales : l'équation de transport de Boltzmann [2.2] et la méthode Monte-Carlo [2.3]. La méthode Monte-Carlo est basée sur la simulation des trajectoires des particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes de la cible. Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite ensuite sur un nombre N de trajectoires (en général $N > 1000$). Le logiciel TRIM (« Transport of Ions in Matter ») est fondé sur la méthode Monte-Carlo [2.3]. Il donne des informations sur la distribution des ions en profondeur, sur le nombre et le caractère des défauts créés par leur implantation ainsi que sur le nombre des ions réfléchis ou transmis. SRIM (« Stopping and Ranges of Ions in Matter ») est une extension du logiciel TRIM qui calcule aussi les pouvoirs d'arrêt en fonction de l'énergie; dans ce cas il ne s'agit pas des simulations; les pouvoirs d'arrêt s'obtiennent à partir des données expérimentales et modèles empiriques. La figure 2.7 montre le profil d'implantation obtenu par TRIM et liste les quatre premiers moments de la distribution.

2.1.4 Création de dommages pendant l'implantation

À mesure que les ions pénètrent dans la cible ils subissent une série de collisions et déplacent les atomes au long de leur chemin. L'ion et les atomes déplacés peuvent continuer de créer des dommages et ainsi l'énergie initiale de l'ion se distribue sur plusieurs particules atomiques qui se mettent en mouvement; c'est ce qu'on appelle une cascade de dommage. À un moment donné, l'énergie par particule devient trop faible pour déplacer d'autres atomes de la cible et la cascade s'arrête.

Dans la figure 2.8 sont tracées des cascades de dommage pour l'implantation de Mn dans l'InP simulée à l'aide du logiciel TRIM. On y voit les trajectoires des ions de Mn, qui sont déviés de façon considérable de leur direction initiale à cause des collisions avec les atomes d'In et de P et aussi le grand nombre d'atomes d'In et de P qui sont déplacés de leur position. De cette façon on crée beaucoup de lacunes et interstitiels, mais, si ces défauts sont mobiles à la température d'implantation, alors un recuit dynamique important et une

annihilation du dommage peuvent se faire pendant l'implantation. L'efficacité de ce recuit dynamique varie beaucoup d'un matériau à un autre; elle est plus importante à hautes températures.

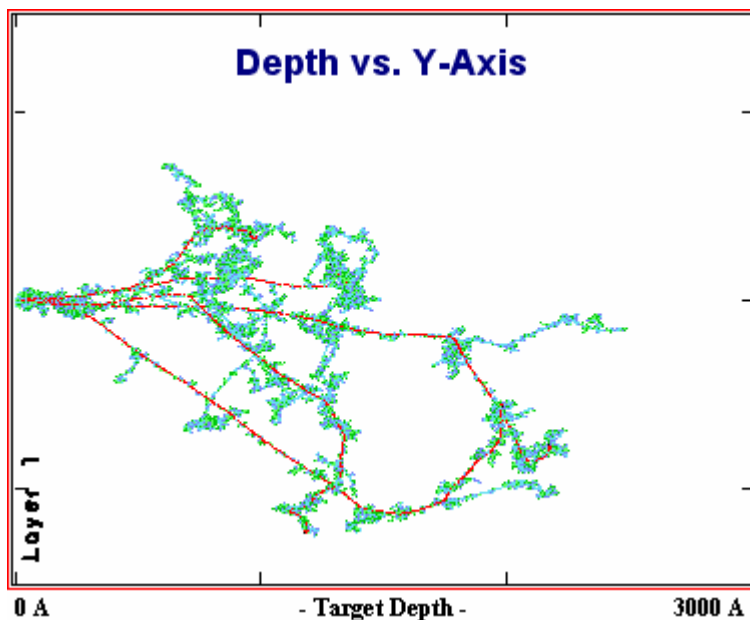


Figure 2.8 : Simulations TRIM de 5 cascades de dommage pour Mn implanté dans l'InP, à 200 keV. On utilise les mêmes paramètres de simulation que ceux présentés dans la légende de la figure 2.7. Les lignes continues, montrent les trajectoires des atomes de Mn, tandis que les zones adjacentes montrent les atomes déplacés de P et d'In, respectivement.

S'il n'y a pas de recuit pendant l'implantation, au fur et à mesure que la fluence croît, les dommages se superposent et l'amorphisation peut apparaître. Donc, il existe une fluence seuil d'amorphisation pour laquelle chaque atome de la cible est déplacé au moins une fois. Cette fluence seuil dépend de l'espèce et de l'énergie des ions incidents, ainsi que de la température de la cible.

Par exemple, la figure 2.9 présente les fluences seuil d'amorphisation pour quelques matériaux [2.4] suite à une implantation de Si à 100 keV, à la température de la pièce. L'InP est l'un des matériaux qui devient amorphe à une fluence très basse de l'ordre de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dans d'autres matériaux comme le GaAs ou le GaN il y a un recuit dynamique

qui exige une plus grande fluence seuil d'amorphisation. Comme nous avons implanté plus que 10^{16} Mn/cm² dans l'InP, il est évident que la plupart des ions ont été implantés dans une couche déjà amorphisée.

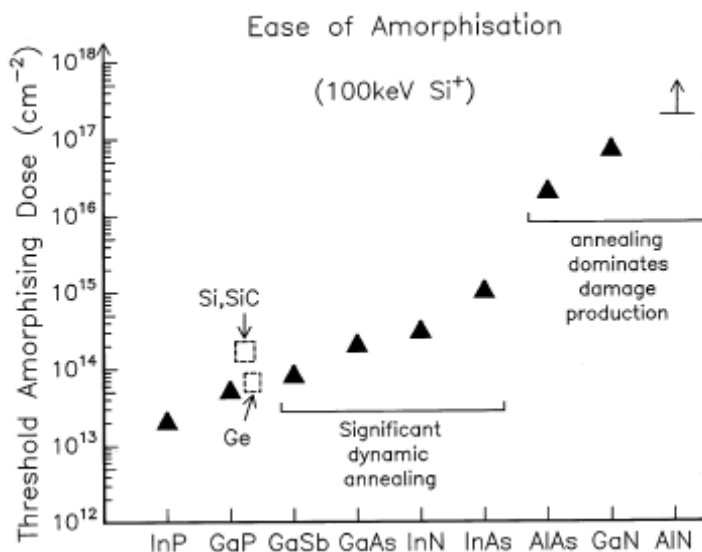


Figure 2.9 : Les fluences seuil d'amorphisation pour quelques matériaux semi-conducteurs implantés au Si à 100 keV, à la température de la pièce et à un taux de 5×10^{12} cm⁻²s⁻¹ [2.4].

2.1.5 Élévation de la température de la cible

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière, il perd son énergie dans les collisions atomiques et les excitations électroniques. En conséquence cette énergie se retrouve sous forme de chaleur et la température moyenne du matériau croît. Pour des semi-conducteurs comme le Si ou l'InP, qui ont une chaleur spécifique moyenne, il peut y avoir une croissance en température de plusieurs centaines de °C. La chaleur produite par le faisceau ionique peut se dissiper par conduction thermique ou par rayonnement sur les deux côtés de l'échantillon, mais, dans le cas des substrats semi-conducteurs fixés sur des supports métalliques, pendant l'implantation le transfert de chaleur par conduction est négligeable [2.2]. Alors la dissipation de chaleur se fait par radiation selon la loi de Stefan – Boltzmann d'où la variation de la température de l'échantillon est calculée selon :

$$T - T_0 = \left(\frac{UI}{2\varepsilon\sigma} \right)^{1/4} \quad (2.10)$$

où: ε est l'émissivité du matériau, σ , la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-12} \text{ W} \times \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$), U , le voltage d'accélération des ions et I , le courant ionique. L'émissivité d'InP n'a pas été mesurée, mais, pour Si on a trouvé des valeurs entre 0,4 et 0,7 [2.2]. En utilisant ces valeurs on trouve qu'une implantation à 100 keV et $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mène à une variation de la température de l'échantillon d'environ 300 °C.

Lorsqu'on veut éviter un recuit dynamique et la modification subséquente du matériau pendant l'implantation, il faut réduire le courant pour minimiser le chauffage. Pour l'InP, les températures plus grandes que 300 °C provoquent une perte de P de la surface non-protégée. En fait, nous avons observé une modification de la surface pour des courants plus grands que $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Alors pour éviter les pertes de P dues à un surchauffage lors de l'implantation, nous avons limité le courant incident à moins de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.1.6 Canalisation des ions

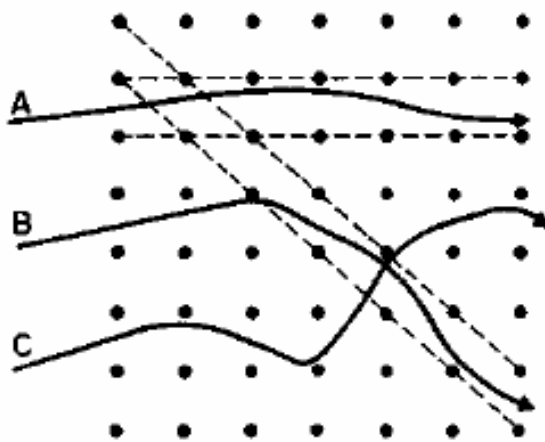


Figure 2.10 : Canalisation d'ions pendant l'implantation.

Les théories qui traitent l'arrêt des ions dans les matériaux et la formation de dommages se basent sur l'hypothèse que les matériaux implantés sont amorphes. En pratique nous avons à faire avec des matériaux cristallins le plus souvent, et dans ce cas l'orientation du faisceau par rapport aux axes cristallographiques peut avoir un effet important sur la distribution des

ions en profondeur. Quand sa trajectoire est parallèle aux colonnes atomiques du cristal, l'ion peut subir des collisions multiples avec les colonnes atomiques avec une faible perte d'énergie et pénétrer ainsi une longue distance dans le matériau. Cet effet, appelé canalisation, est illustré dans la figure 2.10.

Quand on veut introduire les ions à une profondeur précise et reproductible, la canalisation est à éviter. Toutefois, cet effet est utilisé dans les mesures RBS pour obtenir des informations sur la structure cristalline. Dans nos implantations de Mn dans l'InP et le GaP nous avons évité la canalisation pendant l'implantation en choisissant l'angle d'incidence du faisceau.

2.1.7 Pulvérisation de la surface pendant l'implantation

Lors d'un bombardement, les ions incidents transfèrent de l'énergie aux atomes de la cible par collisions nucléaires. En se déplaçant, ces atomes provoquent à leur tour le déplacement d'autres atomes, et un certain nombre approchent de la surface avec assez d'énergie pour être éjecté du matériau.

On définit le rendement de pulvérisation Y comme le nombre moyen d'atomes éjectés par particule incidente. Pour des ions en incidence normale sur la surface d'un échantillon le rendement de pulvérisation s'exprime comme [2.1] :

$$Y_0 = CS_n(E) \quad (2.11)$$

où C est une constante du matériau déterminée par l'énergie de liaison des atomes de surface et par la densité des atomes à la surface. De plus, il y a une dépendance du taux de pulvérisation avec l'angle d'incidence des ions primaires selon :

$$Y_\theta = \frac{Y_0}{(\cos \theta)^n} \quad (2.12)$$

où n est un facteur qui dépend des masses des particules impliquées.

Les particules éjectées sont de nature très diverse: des atomes ionisés, des atomes neutres (80 – 95 %), des atomes excités (< 1 %), des agrégats (5 – 20 %). Dans le cas d'un alliage qui contient plusieurs éléments la pulvérisation pour chaque atome se fait de façon préférentielle. Par exemple, lors de l'implantation de Mn à 200 keV dans l'InP, la simulation TRIM, basée sur les paramètres de la figure 2.7, montre que 3,6 atomes d'In et

1,3 atomes de P sont éjectés pour chaque ion de Mn qui frappe l'échantillon en direction perpendiculaire à la surface. Alors une implantation de 10^{16} Mn/cm² pulvérise près de 20 nm du matériau. Toutefois, il se peut que l'effet de pulvérisation soit moins important, car les profils expérimentaux en profondeur de Mn sont en bon accord avec les simulations TRIM qui ne tiennent pas compte de la pulvérisation.

2.2 Substrats utilisés pour implantation

Pour cette thèse, nous avons étudié surtout les échantillons préparés à partir des substrats d'InP et seulement quelques échantillons à base de GaP, à titre de comparaison. Pour les implantations de Mn dans l'InP nous avons utilisés plusieurs types de substrats dont les caractéristiques nous ont été données par les fabricants :

- Substrats InP de type n, avec une concentration d'électrons de l'ordre de 8×10^{18} cm⁻³, fortement dopés au soufre (la concentration de S peut dépasser 10^{19} cm⁻³).
- Substrats InP semi-isolants dopés au Fe (concentration de 10^{16} cm⁻³); le Fe introduit un niveau d'énergie au milieu du gap d'InP, qui constitue un piège pour les porteurs de charge naturellement présents dans l'InP non dopé.
- Substrats InP non dopés qui présentent une concentration d'électrons d'environ 10^{16} cm⁻³ à cause des défauts et impuretés introduits lors de la fabrication.
- Substrats InP de type p, dopés au Zn (concentration de trous de 10^{17} cm⁻³).

Nous avons fait les implantations de Mn dans le GaP sur deux types de substrats :

- Substrats GaP de type n, dopés au S (concentration d'électrons de 10^{17} cm⁻³).
- Substrats GaP semi-isolants dopés au Cu (ici le Cu a le même rôle pour le GaP que le Fe pour l'InP).

Des substrats au dopage différent ont été choisis afin d'observer l'influence de la nature des porteurs de charge sur les propriétés magnétiques et chimiques des matériaux implantés. Comme on l'a vu dans la revue de la littérature du premier chapitre, il y a des rapports des semi-conducteurs magnétiques dilués (au Mn, Fe, Cr) dont l'état magnétique dépend du dopage du substrat semi-conducteur.

2.3 Recuit thermique

Une étape essentielle dans le processus de préparation des échantillons est le recuit thermique nécessaire pour la recristallisation des matériaux ou la réparation des dommages produits lors de l'implantation ionique. Les études de dopage d'InP par implantation ionique ont démontré [2.5, 2.6] qu'une température minimale de 550 °C est nécessaire afin d'introduire les impuretés dans le réseau en positions substitutionnelles. Il faut une température encore plus grande pour activer ces impuretés et réparer la plus grande partie des dommages structuraux.

Dans les semi-conducteurs III-V, l'élément V (P, As) a la tendance de se volatiliser à partir d'une température seuil. Dans le cas d'InP cette température se situe entre 300 °C et 350 °C, en fonction du dopage du substrat, et pour GaP elle dépasse 450 °C. Comme notre recuit se fait à plus de 550 °C, nous devons protéger les surfaces des échantillons chauffés afin d'éviter une perte de P de la surface. Pour simplicité nous avons utilisés une méthode largement pratiquée pour la protection des échantillons en les montant face à face avec un morceau de substrat vierge, qui fournit le phosphore nécessaire à rétablir la stoechiométrie In-P.

En détail, les échantillons à base d'InP ont été recuits à des températures entre 650 et 750 °C dans un four à recuit rapide (RTA – Rapid Thermal Annealing, Modèle AG Associate 410), à base de lampes aux halogènes. Le recuit RTA a duré entre 10 s et 1 minute, sous un courant d'azote afin d'éviter une éventuelle oxydation. Pendant ce recuit la température de l'échantillon monte pendant 15 secondes; ensuite elle est maintenue pour l'intervalle de temps voulu. Généralement, un temps de recuit court est préférable pour réduire la diffusion des impuretés implantées.

Les recuits de longue durée (30 minutes et plus) à des températures plus basses (autour de 300 °C) ont été faits dans un four conventionnel.

Pour les échantillons à base de GaP, nous avons utilisé des températures de recuit plus grandes, allant jusqu'à 800 °C, dans le four RTA.

2.4 Co-implantation

Pour les implantations de Mn à 200 keV dans les substrats d'InP à des fluences de 3×10^{16} ions/cm², la distance maximale de pénétration des ions est de 320 nm. En considérant la densité d'atomes dans l'InP de $3,97 \times 10^{22}$ at./cm³, on calcule une concentration moyenne de Mn dans la couche implantée de 2.5 % atomique. Normalement la plupart des atomes se retrouvent (après l'implantation) dans une région de 150 nm autour du maximum de concentration comme on le voit dans la figure 2.7. Cette valeur de la concentration moyenne suppose une distribution homogène des impuretés dans la couche implantée. Cela peut arriver après le recuit, parce que l'on s'attend à une diffusion du Mn à l'intérieur de la couche endommagée par l'implantation.

Quand les échantillons implantés uniquement avec des ions de Mn sont recuits à 600 - 650 °C, on observe une diffusion très accentuée des atomes de Mn vers la surface. Des études antérieures [2.7, 2.8] ont montré que la co-implantation de faibles doses de P et d'autres impuretés dans l'InP permet de réduire la diffusion des dopants de type p et d'accroître l'activation électrique de ces derniers. Ainsi, nous avons examiné les effets de l'implantation successive de P et de Mn, dans plusieurs substrats, suivie par des recuits à 650 °C. Afin de pouvoir superposer les profils d'implantation du P et du Mn, le P a été implanté à 120 keV et le Mn à 200 keV. Plusieurs implantations de P à 200 keV ont été aussi effectuées ce qui nous permet de tirer des conclusions supplémentaires en ce qui concerne l'effet des dommages produits par la double implantation. Nous avons fait aussi des co-implantations en variant l'ordre d'implantation du Mn et du P et cherché dans les mesures SIMS et magnétiques, l'influence de l'ordre de co-implantation sur les paramètres des alliages.

L'implantation d'Ar réduit aussi la diffusion du Mn, mais à un degré moins que celle du P, ce qui veut dire que la création de dommage joue un rôle important pour le placement des ions de Mn. Comme c'est le cas avec le P, l'implantation d'Ar introduit beaucoup de défauts dans l'InP, mais ils ne sont pas aussi facilement éliminés par un recuit thermique parce que les atomes d'Ar ne peuvent pas être intégrés dans la matrice d'InP.

Chapitre 3 Techniques expérimentales de caractérisation

Dans ce chapitre nous présentons les techniques principales utilisées pour la caractérisation structurale, chimique et magnétique des substrats et des échantillons implantés, avant et après le recuit thermique.

3.1 Diffraction de Rayons X (XRD)

Nous utilisons la diffraction de rayons X pour identifier les phases cristallines présentes et caractériser la qualité cristalline des échantillons. Les photons X sont diffusés surtout par les charges électroniques autour des noyaux atomiques et aussi par les électrons libres; en conséquence les spectres XRD sont influencés par le positionnement des atomes dans le réseau cristallin, l'orientation des cristaux et le nombre de charges libres ou liées.

Les mesures de diffraction de rayons X ont été prises sur un diffractomètre Philips XPert avec un cathode en cuivre fonctionnant à 50 kV et 40 mA et utilisant principalement le rayonnement K_{α} du spectre d'émission du Cu ayant une longueur d'onde de 1,542 Å ($\lambda(K_{\alpha 1})=1,540$ Å et $\lambda(K_{\alpha 2})=1,544$ Å). La géométrie θ - 2θ est représentée dans la figure 3.1, où 2θ est l'angle entre les faisceaux incident et diffracté. Des fentes d'une ouverture d'un degré sur le faisceau incident et de 0.2 degrés sur le diffracté limitent la résolution de cet instrument. Dans le cas des cristaux de très bonne qualité on détecte aussi des pics satellites produits par la diffraction de la radiation K_{β} du Cu qui a la longueur d'onde de 1,393 Å.

Quand les ondes X réfléchies par les plans successifs sont en phase, elles interfèrent de façon constructive, lorsque la différence de marche entre elles, $2d\sin\theta$, est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde de la radiation incidente. Ainsi on obtient la relation de Bragg, qui donne la position des pics de diffraction :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans qui diffractent, h, k et l sont les indices de Miller des plans, λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de diffraction et n l'ordre de

diffraction. Pour les cristaux cubiques, comme les InP et GaP, la distance inter-réticulaire d_{hkl} , est donnée par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

où a est le paramètre de maille élémentaire du réseau.

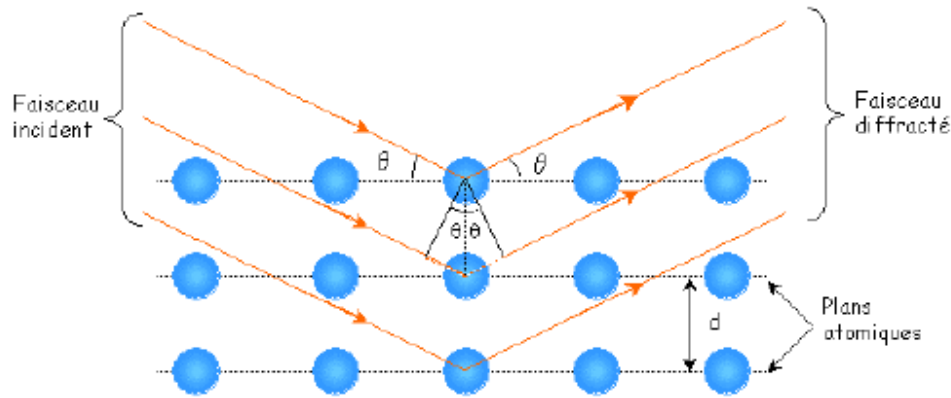


Figure 3.1 : Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

3.2 Spectroscopie en rétro-diffusion Rutherford (RBS)

Dans la spectroscopie RBS, les ions légers (ici les particules alpha accélérées à une énergie de 2 MeV) entrent en collision élastique avec les atomes du réseau et sont diffusés avec une énergie E selon le facteur cinématique :

$$K = \frac{E}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{m + M} \right)^2 \quad (3.3)$$

où θ est l'angle de diffusion marqué sur la figure 3.2.

Connaissant la masse m et l'énergie E_0 de la particule incidente, ainsi que l'angle de diffusion θ , il est possible de déterminer la masse M de l'atome cible grâce à la mesure de E . Quand les particules incidentes pénètrent dans la cible elles perdent de l'énergie selon le pouvoir d'arrêt du matériau.

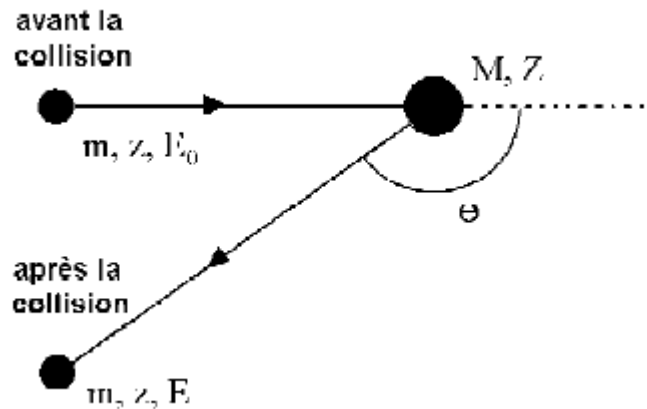


Figure 3.2 : Représentation schématique de la collision.

Alors le pic RBS d'un élément chimique, sur une échelle d'intensité en fonction d'énergie, est élargi en fonction de l'épaisseur de la couche qui le contient. L'intensité des pics RBS dépend de la probabilité de diffusion dans l'angle solide des particules projectiles sur les particules cibles, et est donnée par la section efficace de diffusion Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (3.4)$$

où Z_1 est le nombre atomique des particules cible, Z_2 celui des particules projectile (${}^4\text{He}^{++}$), e la charge de l'électron, E l'énergie des ions d'He et θ l'angle de diffusion par rapport à la direction initiale du faisceau d'He.

Donc on voit que l'intensité des pics RBS dépend du nombre atomique des atomes cibles au carré. À cause de cela, dans un matériau qui contient des atomes avec une grande différence de masse, les atomes plus légers sont moins visibles.

Dans le chapitre 2, nous avons décrit le phénomène de canalisation qui peut se produire lorsqu'un faisceau ionique frappe un échantillon cristallin. Dans les mesures RBS cet effet permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la qualité de la structure cristalline en comparant un spectre pris avec le faisceau incident orienté le long d'une direction de canalisation avec un autre avec le faisceau en direction aléatoire. Cette comparaison met en évidence l'existence des couches endommagées dans un échantillon. Les mesures RBS en

mode canalisation ne peuvent, à elles seules, distinguer entre un échantillon polycristallin et un échantillon amorphe, mais, dans ce cas, les mesures XRD peuvent y trancher.

3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La technique AFM se sert d'un cantilever (micro-levier) en Si ou SiN avec une pointe très fine pour mesurer la force entre la pointe et la surface. En ajustant la hauteur entre la pointe et la surface, à l'aide de pieds piézoélectriques et un système électronique de feedback, une force constante est maintenue sur la pointe pendant son balayage sur la surface. Ce mode de fonctionnement du microscope s'appelle «mode contact».

Des microscopes peuvent aussi fonctionner dans le «mode tapping» dans lequel l'appareil ajuste la distance entre la pointe et l'échantillon pour garder une fréquence de vibration constante. Ce mode permet de suivre la forme en relief de la surface. Dans ce mode la phase des vibrations, pour une fréquence constante, dépend des propriétés locales mécaniques et chimiques à la surface donnant la possibilité de faire des images (images de phase) avec un contraste chimique à l'échelle nanométrique.

Pour nos mesures nous avons utilisé un appareil « Dimension 3100 », produit par « Digital Instruments ». L'appareil travaille sous atmosphère normale et peut, dans les meilleurs des cas, atteindre une résolution en profondeur de 0.1 nm et une résolution latérale de 1 nm.

3.4 Microscopie Électronique en Balayage (SEM)

L'imagerie électronique en balayage se base sur l'émission d'électrons secondaires des échantillons, suite à l'impact avec un faisceau électronique ayant une énergie entre quelques centaines d'eV et quelques centaines de keV. L'impact avec l'échantillon produit des électrons secondaires (ayant l'énergie de quelques eV), des électrons rétrodiffusés (ayant l'énergie de quelques keV), et de la radiation électromagnétique (du visible jusqu'aux rayons X).

À cause de leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis d'une région de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Pour les détecter on utilise un détecteur situé à côté de l'échantillon et polarisé à quelques centaines de volts. Cette configuration permet

d'obtenir un bon contraste tri - dimensionnel de la topographie, étant donné le fait que l'émission des électrons secondaires dépend de l'angle d'incidence entre le faisceau et la surface.

Cette technique s'applique avec succès surtout pour les matériaux métalliques. Les matériaux semiconducteurs et isolants exposés au faisceau électronique présentent une accumulation de charge en surface. Toutefois il est possible d'obtenir des images de ces matériaux en les recouvrant avec une fine couche métallique ou parfois en travaillant à bas voltage d'accélération et pression élevée dans la chambre du microscope.

Pour les mesures, nous nous sommes servi d'un appareil S-4700 produit par Hitachi, ayant une source à émission par effet de champ. Le voltage d'accélération des électrons va jusqu'à 30 kV et le microscope est capable de donner une résolution latérale de quelques nanomètres. Les images sont prises à très basse pression (10^{-8} Torr) à la température de la pièce.

3.5 Microscopie Électronique en Transmission (TEM)

La Microscopie Électronique en Transmission (TEM) est la technique la plus souvent utilisée pour la caractérisation structurale à l'échelle nanométrique [3.1, 3.2]. Avec le microscope en mode image il est possible d'observer des détails de la structure du matériau incluant les dislocations et parfois les défauts ponctuels dans un réseau cristallin. Avec le microscope en mode diffraction on peut aussi investiguer la structure cristalline à l'échelle nanométrique.

Dans nos mesures nous avons utilisé un microscope JEOL 2100F, équipé d'une source d'électrons à émission par effet de champ, ayant un voltage d'accélération de 200 kV. À part l'imagerie conventionnelle et la diffraction, cet instrument peut faire aussi des mesures EDS (« Energy Dispersive Spectrometry »), EELS (« Electron Energy Loss Spectrometry ») et imagerie STEM (« Scanning Transmission Electron Microscopy »). L'imagerie électronique nous permet de voir les détails de la structure d'un échantillon d'une manière semblable au microscope optique, mais avec une résolution beaucoup plus grande. Dans le mode de fonctionnement « haute résolution », même les colonnes atomiques des cristaux sont visibles quand les matériaux ont des orientations bien définies. Dans un microscope électronique, par rapport à un microscope optique, la lumière est remplacée par un faisceau

d'électrons, les lentilles optiques par des lentilles électromagnétiques et les images sont formées sur un écran fluorescent.

Un outil très puissant pour la caractérisation structurale est la diffraction électronique. Les clichés de diffraction sont spécifiques à chaque structure cristalline et peuvent être utilisés pour l'identification des cristaux. Il est possible de faire de la diffraction sur des régions ayant la grandeur d'une centaine de nanomètres, en utilisant des diaphragmes pour réduire la taille du faisceau électronique sur l'échantillon. À l'aide des diaphragmes mis dans le plan focal, où le cliché de diffraction se forme, on peut sélectionner soit le faisceau transmis soit un faisceau diffracté pour former l'image. Dans le premier cas on obtient une image en champ clair, et dans le deuxième on obtient une image en champ sombre.

À la figure 3.3 est esquissé un schéma avec le mécanisme de formation d'image dans un microscope électronique en transmission, ainsi que les différents modes de fonctionnement du microscope.

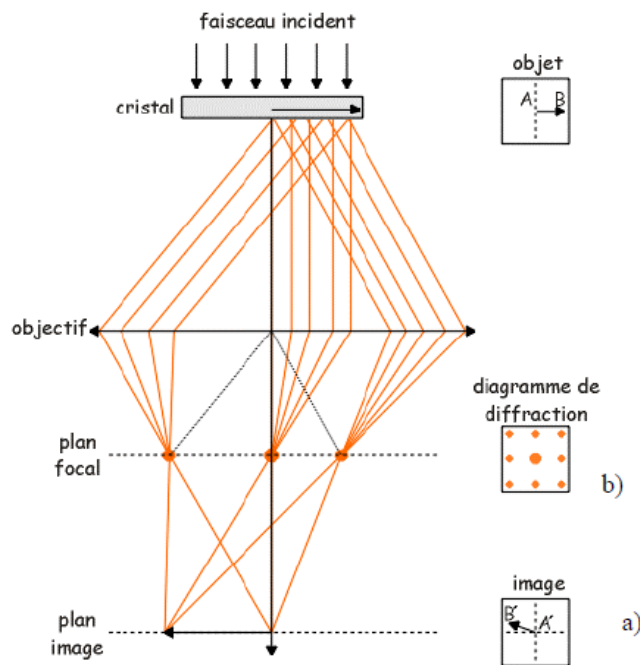


Figure 3.3 : Modes de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission:

- a) *Mode Image*: le plan image et l'écran fluorescent occupent des plans conjugués, et
 b) *Mode Diffraction*: le plan focal image de l'objectif est conjugué avec l'écran d'observation.

Sur le même écran fluorescent on peut former une image en champ sombre ou en champ clair ainsi que des clichés de diffraction; il faut simplement ajuster la distance focale de la lentille de l'objectif pour former dans le plan de l'écran, soit les images, soit les clichés de diffraction. Cela équivaut à passer du mode de fonctionnement image en mode diffraction.

Quand le microscope fonctionne en mode STEM, le faisceau d'électrons est focalisé et balaye la surface de l'échantillon. Le contraste dans l'image vient de la variation du courant électronique (mesuré sur un détecteur annulaire placé sur l'axe du microscope, derrière l'échantillon) en fonction de la position du faisceau. Ce mode de fonctionnement est de plus en plus populaire parce qu'il permet d'obtenir une très bonne résolution et aussi un contraste Z (contraste de masse) ou contraste de diffraction en fonction de l'emplacement du détecteur.

Dans le mode haute résolution, le diaphragme de sélection d'aire est assez large pour laisser passer plusieurs faisceaux qui vont interférer entre eux: le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés correspondant à certaines familles de plans. Les interférences créent une alternance de franges sombres et claires qui possèdent la même périodicité que les plans et les colonnes atomiques. Cette méthode présente toutefois d'importantes limites: la première est de satisfaire aux conditions d'orientation relativement strictes pour qu'il n'y ait pas superposition entre les projections de colonnes atomiques adjacentes et la seconde est que le microscope soit capable de résoudre les distances inter-atomiques concernées. Il y a aussi des inconvénients liés à la microscopie électronique en transmission :

- la technique est destructive parce qu'il faut amincir l'échantillon jusqu'à une épaisseur de moins de 100 nm pour que le faisceau d'électrons passe;
- la préparation d'un échantillon est un processus qui requiert beaucoup de temps et d'attention : il existe plusieurs méthodes de préparation; dans notre cas l'échantillon est aminci d'abord par polissage aux poudres de plus en plus fines et à la fin il est amené à l'épaisseur voulue par pulvérisation avec un faisceau d'Ar à 5 keV en angle rasant;
- dans le processus de préparation il faut faire attention pour ne pas modifier les propriétés de l'échantillon à caractériser; dans la méthode que nous avons utilisée, cela peut arriver facilement surtout dans la dernière étape de préparation qui consiste dans

une pulvérisation par faisceau ionique; il est ainsi possible de créer des défauts, et modifier la structure et les liens chimiques dans le matériau.

3.5.1 Diffraction des électrons

Comme dans le cas des rayons X, l'équation de Bragg régit la diffraction électronique inter-planaire d'un cristal. La configuration expérimentale est schématisée dans la figure 3.4. Ici, les angles θ sont très petites, permettant l'approximation, $\sin\theta \sim \theta$ et donnant :

$$D \cdot d_{hkl} = \lambda \cdot L \quad (3.5)$$

où d est la distance inter-réticulaire, λ , la longueur d'onde des électrons, D , la distance dans le plan focal entre le faisceau transmis et celui diffracté et L , la longueur entre le spécimen et le plan focal ou le patron de diffraction se forme. On appelle L , la «longueur de la camera», et sa grandeur dépend du pouvoir de focalisation des lentilles du microscope.

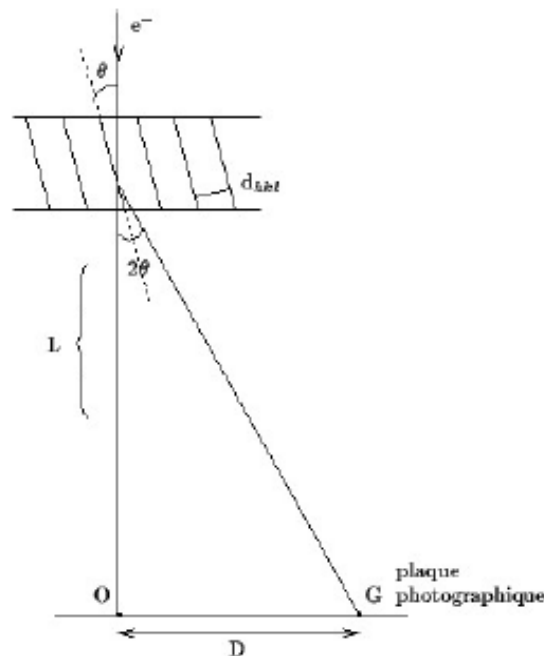


Figure 3. 4 : Schéma de la configuration pour obtenir le diagramme de diffraction.

La longueur d'onde des électrons dépend du voltage d'accélération V et est calculée avec l'équation 3.6, qui tient compte des effets relativistes:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2 \cdot m_0 \cdot e \cdot V \left(1 + \frac{e \cdot V}{2 \cdot m_0 \cdot c^2}\right)\right]^{0.5}} \quad (3.6)$$

où h est la constante de Planck, e , la charge de l'électron, m_0 , sa masse au repos et c , la vitesse de la lumière dans le vide. Pour des électrons, accélérés a 200 kV on obtient une valeur de 0,00251 nm.

L'allure d'un diagramme de diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant:

- si l'objet est mono-cristallin, le cliché de diffraction est un ensemble de points représentant le réseau réciproque de la face observée. La structure cristalline et l'orientation peuvent théoriquement être déterminées à partir de deux diagrammes de diffraction obtenus pour deux inclinaisons de l'échantillon.
- si l'objet est polycristallin, les plans qui respectent la condition Bragg sont orientés dans toutes les directions, les points forment un continuum. Alors, on obtient un ensemble d'anneaux concentriques de diamètre $2D$ qui sont utiles pour en déduire les distances interréticulaires.
- si l'objet est amorphe, il n'y a pas de direction privilégiée et les électrons sont émis dans toutes les directions produisant un diagramme d'anneaux diffus.

3.5.2 Spectroscopie de dispersion en énergie (EDS)

En traversant le nuage électronique de l'atome, un électron incident cède une partie de son énergie aux électrons de l'atome par collision, et subit une diffusion inélastique (c'est à dire avec perte d'énergie). Sa trajectoire est alors légèrement déviée, mais surtout il perd de la vitesse. Suite à cette interaction, l'atome se trouve ionisé. La désexcitation se fait par des sauts électroniques, de façon à ce que l'atome retrouve sa configuration stable. L'atome restitue ainsi l'énergie acquise sous forme de photon X quand un électron retombe sur son orbitale initiale, mais aussi sous forme d'émission d'électrons Auger et ce, principalement, dans le cas des éléments légers.

Il est possible de mesurer les énergies des photons X réémis par l'échantillon pour en déterminer sa composition chimique (spectrométrie de perte d'énergie, EDS). Avec le

microscope en mode STEM on peut balayer une certaine surface, enregistrer les spectres de rayons X dans chaque point et ainsi créer une carte chimique du matériau.

Le spectre EDS de la figure 3.5 montre les positions énergétiques des pics les plus intenses des atomes dans un échantillon InP implanté au Mn et au P. Le Mn, le P et l'In sont détectés, comme attendu, ainsi que le C et le Si, ce qui n'est pas étonnant, si l'on tient compte du fait que le faisceau balaye une partie de la couche de C et d'époxy à la surface. À basses énergies il y a un pic très intense qui est produit par les rayons X émis par l'effet brehmsstrahlung (l'émission de rayons X quand les électrons sont freinés par les noyaux atomiques).

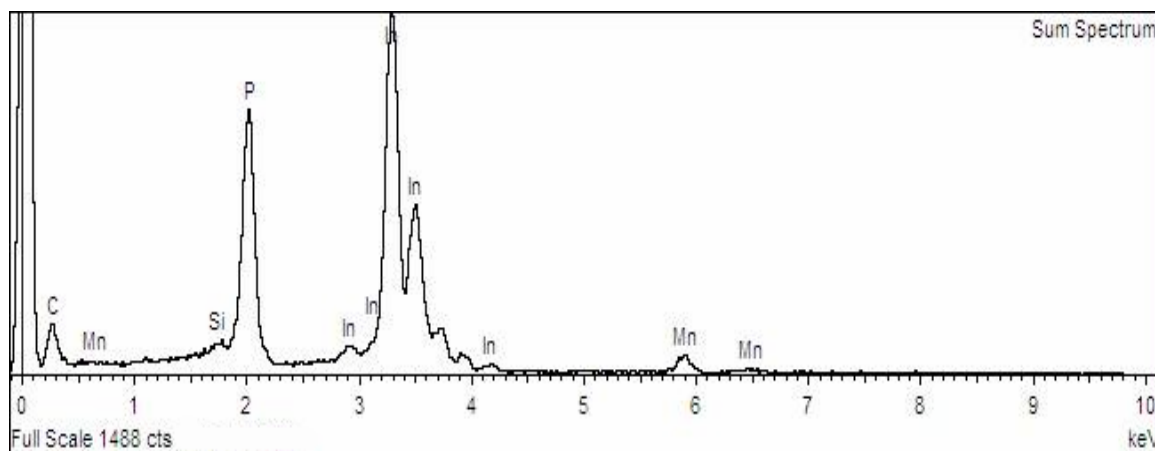


Figure 3.5: Spectre d'émission de rayons X pris dans la couche implantée près de la surface de l'échantillon b8e1.

Il est possible d'extraire des informations quantitatives concernant les concentrations des éléments chimiques, à partir des intensités des pics dans le spectre EDS. Pour cela on se sert de l'équation suivante :

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (3.7)$$

ou c_A et c_B sont les concentrations des éléments A et B, I_A et I_B , les intensités des pics correspondants et k_{AB} , un facteur de sensibilité qui dépend de la matrice.

Le rapport entre les intensités des pics de Mn et d'In est 0,035. Lorsqu'on calcule le rapport de concentrations moyennes, en tenant compte de la fluence de Mn implantée dans l'échantillon et en considérant que l'In forme 50 % atomiques de la couche, on obtient une

valeur de 0,031, qui est très proche de celle déterminé à partir du spectre EDS. Cela veut dire que le coefficient k_{MnIn} est environ 0,9. Étant donné que le rapport entre les concentrations de P et d'In est 1, on obtient pour k_{PIn} la valeur 0,8.

Dans ces calculs on doit prendre une concentration moyenne pour le Mn puisque la distribution de Mn est non-uniforme. Pour obtenir des résultats quantitatifs par spectrométrie EDS, il faut utiliser des échantillons standard ayant des concentrations connues des éléments chimiques, ou se servir d'autres techniques complémentaires (AES, SIMS, XPS). Ces méthodes permettent de calculer le facteur de sensibilité k et d'obtenir d'autres informations utiles. Finalement, les cartes chimiques du Mn, du In et du P détaillant la distribution spatiale des ces atomes à l'intérieur de la couche ont été produites en enregistrant les intensités des pics k_α ou l_α de chaque élément en fonction de la position du faisceau.

3.6 Spectroscopie de masse aux ions secondaires (SIMS)

SIMS est une technique très sensible pour la caractérisation chimique des matériaux comme les polymères et les semi-conducteurs. Par exemple, dans l'industrie des semiconducteurs, SIMS est utilisé pour tracer les profils en profondeur des dopants n ou p. Cette technique se base sur l'émission d'ions secondaires des échantillons frappés par un faisceau ionique primaire. Les ions secondaires ainsi émis sont conduits vers un détecteur pour en mesurer la masse et dans certains cas la concentration.

Les mesures ont été prises sur un appareil TOF-SIMS (« Time Of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometer »), le modèle TOF.SIMS IV d'IONTOF, dont le schéma expérimental est présenté dans la figure 3.6. L'appareil se compose de deux sources d'ions primaires (Ga et O ou Cs), l'optique nécessaire pour le transport et la focalisation de ces ions, l'extracteur d'ions secondaires émis, le réflecteur ionique, le détecteur et l'électronique nécessaire pour l'acquisition des données.

3.6.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement du détecteur se base sur la mesure du courant ionique et du temps de déplacement des ions dans un champ électrique depuis la cible jusqu'au détecteur (temps de

vol). Si l'on considère qu'initialement tous les ions sont au repos, ce temps de vol dépend uniquement de la masse des ions et du voltage électrique appliqué :

$$\frac{t^2}{l^2} = \frac{m}{z} \cdot \frac{2}{eV} \quad (3.8)$$

où t , l sont le temps et la distance de vol des ions secondaires, m et z sont la masse et le nombre atomique des ions, e , la charge de l'électron et V , le voltage d'accélération.

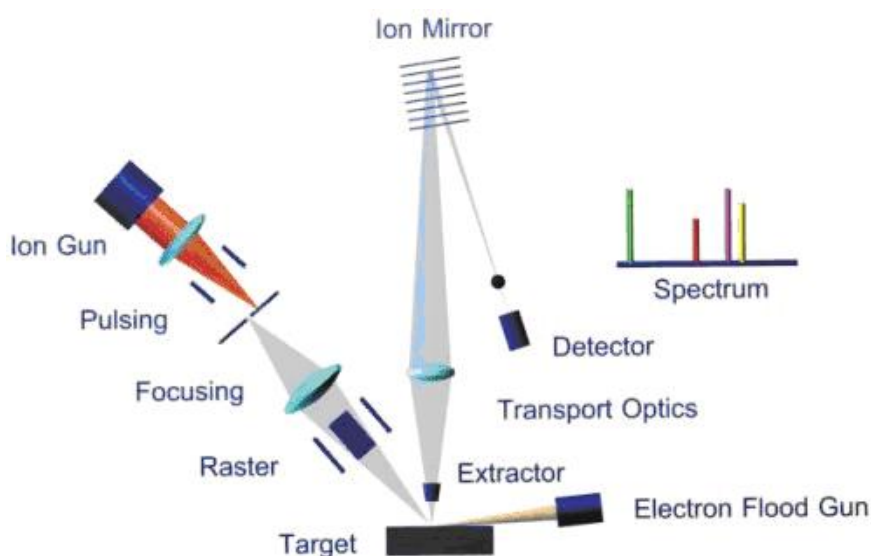


Figure 3. 6 : Le schéma expérimental de l'appareil TOF-SIMS.

Après l'émission de l'échantillon, les ions secondaires n'ont pas tous la même énergie; alors on utilise un réflecteur électrostatique (« ion mirror ») qui fait en sorte que les ions ayant la même masse voyagent le même temps sans égard à leur énergie initiale. De cette manière on obtient une très grande sensibilité (jusqu'à un atome sur un million) permettant de détecter tous les ions moléculaires et atomiques, en même temps, sur une très large gamme de masses atomiques.

3.6.2 Facteurs de sensibilité

Malheureusement, le nombre d'ions détectés de chaque espèce ne dépend pas uniquement de la concentration d'atomes dans l'échantillon mais aussi de l'état chimique des atomes ou de la structure cristalline où ils se trouvent. Ces dépendances qui ne sont pas toujours bien

comprises, sont assez importantes pour qu'on ait des variations dans le nombre d'ions détectés, de quelques ordres de grandeur pour la même concentration. Dans le cas des matériaux cristallins où l'on cherche à voir le profil des impuretés en profondeur, la matrice hôte a un effet important sur le nombre d'ions émis. Ainsi les mesures SIMS ont un caractère plutôt qualitatif : des informations quantitatives peuvent s'obtenir en utilisant des échantillons standards dont on connaît la concentration ou en utilisant d'autres techniques supplémentaires comme RBS, XPS etc.

Nos mesures ont été prises en mode positif (l'extracteur et le détecteur sont polarisés pour détecter les particules à charge positive) dans la plupart du temps, car les ions de Mn et d'In sont émis en très grand nombre comme des ions positifs. Le P a la tendance de former des ions négatifs qu'on détecte seulement avec l'appareil en mode négatif; il y a quand même un petit nombre d'ions de P qui sont positifs et ceux là nous pouvons les détecter en mode positif.

Dans les mesures on envoie sur la surface un faisceau pulsé (d'une durée d'environ 1 ns et d'un taux de répétition d'environ 100 μ s) d'ions de ^{69}Ga , à l'énergie de 15 keV. Le faisceau a une intensité sur l'échantillon de l'ordre de 1 pA et est balayé sur une surface de 40 μm^2 ou moins. Avec ces paramètres la fluence des ions de Ga qui frappent l'échantillon est assez faible pour qu'on soit en mode d'opération statique, ce qui veut dire que le faisceau ionique pulvérise une faible quantité d'ions atomiques et moléculaires sans influencer les propriétés chimiques de la surface.

3.6.3 *Le profilage*

Pour obtenir un profil des éléments chimiques en profondeur, on pulvérise la surface avec un faisceau de O_2^- , à un courant de 0,1 μA et une énergie de 2-3 keV. Le faisceau d'oxygène balaye une surface de 500 μm^2 et est utilisé en alternance avec le faisceau de Ga : les ions de Ga servent à obtenir un spectre de masse de la surface et les ions de O_2^- servent à creuser sur la surface. Le faisceau d' O_2^- est pulsé lui aussi (50-100 μ s) et ne frappe pas la surface en même temps que le faisceau de Ga. L'oxygène creuse sur la surface et en même temps il forme des composés chimiques avec les ions métalliques, ce qui augmente de 2-3 ordres de grandeur l'émission des ions positifs lors du bombardement au Ga.

La technique SIMS donne seulement une échelle de l'intensité du pic de Mn en fonction du temps de pulvérisation et non pas une échelle absolue de concentration en fonction de la profondeur. Il est possible de convertir l'échelle temporelle en échelle de profondeur en mesurant la profondeur du trou après la mesure et en supposant qu'on ait une taux de pulvérisation uniforme en temps. Étant donné que la fluence totale de Mn était mesurée lors de l'implantation, il est possible d'établir une échelle en concentration, en mettant la condition que la surface sous le pic SIMS en fonction de la profondeur soit égale à cette fluence.

Dans nos mesures nous avons suivi, à part le profil du Mn, les profils du C du P, du In, du Ga et du MnP : La présence du C peut nous donner des informations concernant une possible contamination du matériau; les profils du P et du Mn pourrait nous donner des informations sur la stoechiométrie de l'échantillon; le profil du Ga devrait montrer une variation du courant de Ga à la source – lorsque le courant est constant la variation dans le profil de Ga doit être causé par une variation des propriétés chimiques du matériau.

3.6.4 Spectres typiques

Les spectres de masse sur la surface d'un échantillon InP implanté au Mn et aussi à une profondeur de 400 nm, sont présentés dans la figure 3.7. À la surface sont visibles les pics d'In (le plus intense), de Mn, de Ga, etc. Les autres pics non-identifiés proviennent des contaminants et sont en gros : C, H, des ions moléculaires d'hydrocarbures et d'autres molécules contaminants qui viennent de la boîte en plastique qui tient les échantillons. Les ions de Ga qu'on détecte sont des ions implantés précédemment et pulvérisés ou des ions rétro-diffusés. Les échantillons à base d'InP ne contiennent pas de Ga, mais dans le cas de GaP on peut faire une distinction entre les atomes hôte et les atomes implantés à cause que la source de Ga émet l'isotope ^{69}Ga seulement. On estime que le nombre d'ions implantés est environ 10^4 plus grand que celui des ions rétro-diffusés. Cela veut dire que le Ga qu'on enregistre dans nos mesures est principalement du Ga implanté et pulvérisé pendant les mesures.

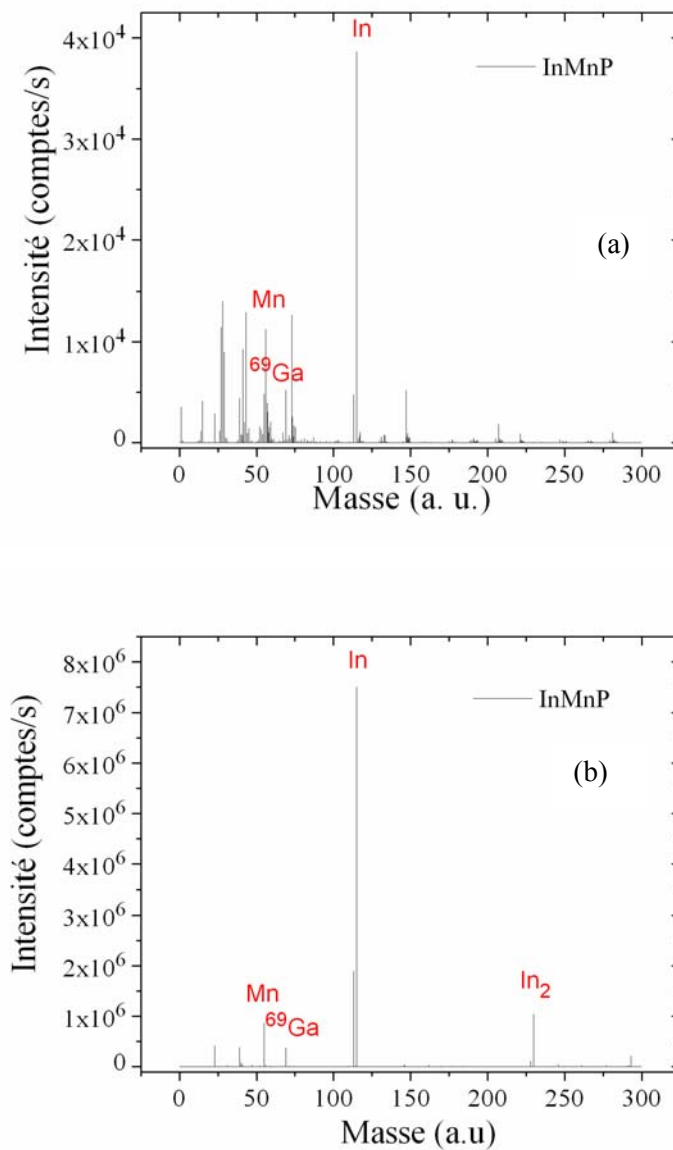


Figure 3. 7 : Spectres de masse d'ions positifs, pris sur la surface d'un échantillon InP implanté au Mn et recuit RTA à 650 °C 1 minute (a), et à une profondeur d'environ 400 nm après la pulvérisation au O₂ (b).

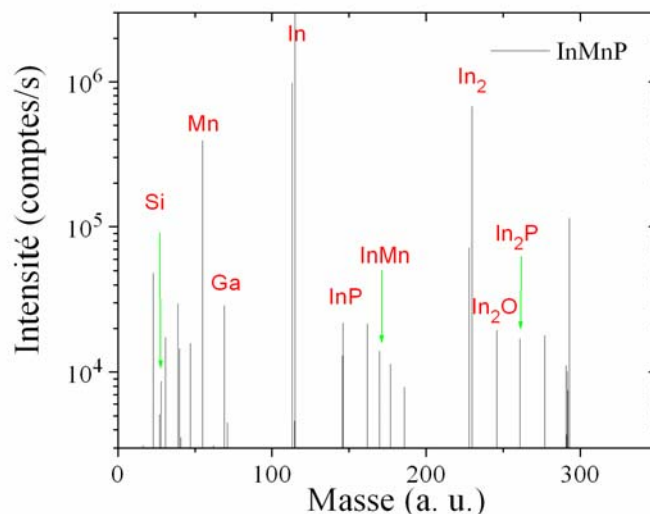


Figure 3. 8 : Le spectre de la figure 3.7 (b) présenté sur une échelle logarithmique.

Dans la figure 3.7 (b) l'influence de la pulvérisation à l'oxygène sur les intensités des pics est évidente : ceux d'In et de Mn sont deux ordres de grandeur plus intenses, et des pics moléculaires comme ceux d'InP, de MnP, de MnO et d'InO deviennent visibles. L'intensité du pic de Ga augmente aussi une fois la surface activée à l'oxygène, malgré que le courant de Ga qui frappe l'échantillon soit maintenu constant. Cela implique que le nombre d'ions de Ga détectés est influencé par l'environnement chimique des atomes implantés. La figure 3.8 reporte les mesures de la figure 3.7 (b) sur une échelle logarithmique où est identifiée la grande variété des ions moléculaires émis lors du processus SIMS sur une surface activée à l'oxygène.

Quand on fait des analyses chimiques au SIMS, en général on part de l'hypothèse que chaque matrice présente un spectre de masse des ions moléculaires qui lui est spécifique et peut être utilisé pour l'identification du matériau. Lorsqu'on a plusieurs phases qui contiennent les mêmes éléments chimiques, l'analyse chimique quantitative se complique et nécessite l'utilisation des échantillons standard pour calibrage.

On voit dans la figure 3.8 quelques traces de contaminants (les pics non-identifiés) qui ont probablement diffusés dans l'InP à partir de la surface. En comparant l'intensité des pics

de contaminants aux pics d'In ou de Mn, on peut conclure que leur concentration est très faible.

L'émission d'ions moléculaires, qui est assez faible par rapport à l'émission atomique, ne reflète pas toujours les liens chimiques dans le matériau avant la pulvérisation à l'oxygène, car la surface est bien modifiée par l'interaction avec le faisceau ionique et les ions moléculaires peuvent se former aussi pendant les processus liés à la technique SIMS. Dans le cas le plus général, une émission de molécules AB (ex : MnP, InMn, InP, InO, MnO, etc.) est simplement une preuve de la proximité des atomes A et B dans le matériau.

3.7 Mesures magnétiques

Le moment magnétique de chaque échantillon a été mesuré en fonction du champ appliqué et de la température à l'aide de plusieurs magnétomètres. Le principal était le VSM (Vibrating Sample Magnetometry) à l'École Polytechnique de Montréal dans le laboratoire du professeur David Ménard. On a eu ponctuellement accès à deux magnétomètres SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), tous deux produits par « Quantum Design », dans les laboratoires de l'Université de Sherbrooke et de l'Université de Madrid, pour certaines mesures à plus basse température et à plus grand champ appliqué.

3.7.1 Magnétométrie à l'Échantillon Vibratoire (VSM)

Le VSM, produit par ADE (modèle EV7), est capable de faire les analyses en température de 100 à 900 K et en champ entre -22 et +22 kOe avec une précision de 2×10^{-6} emu, qui s'avère près de la limite de précision requise dans le cas de nos échantillons. Le fonctionnement de cet appareil se base sur l'induction d'un signal électrique dans un ensemble de bobines situées à la proximité de l'échantillon, qui vibre dans un champ magnétique appliqué (obtenu à l'aide des électroaimants classiques). Pour le calibrage, le signal enregistré dans les bobines senseur est comparé au signal produit par un échantillon standard dont on connaît l'aimantation.

3.7.2 Magnétométrie aux jonctions supraconductrices Josephson (SQUID)

Les SQUID que nous avons utilisés peuvent faire des mesures entre 2 K et la température de la pièce et en champ entre -60 et $+60$ kOe avec une précision meilleure que celle du VSM. Pour le SQUID le champ magnétique, qui est nettement plus grand que celui produit par VSM, est produit à l'aide des bobines supraconductrices. Le fonctionnement de l'appareil se base sur la mesure du courant électrique qui passe à travers une jonction Josephson. Ce courant dépend sensiblement du flux magnétique extérieur créé par le moment magnétique de l'échantillon.

Chapitre 4 Principes théoriques du magnétisme

Comme expliqué dans l'Introduction, les semi-conducteurs III-V implantés avec des ions magnétiques, tel le Mn, sont couramment recherchés pour d'applications possibles dans le domaine émergeant de la spintronique. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de déterminer et de comprendre les propriétés magnétiques des substrats d'InP et de GaP implantés avec le Mn et recuits pour réparer les dommages structuraux. Afin d'établir le contexte pour l'analyse subséquente, nous présentons d'abord quelques notions pertinentes pour l'analyse des données magnétiques.

4.1 Moment magnétique de Mn

L'atome de Mn possède la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Par conséquent, l'ion Mn^{++} se trouve avec la couche $3d$ demi-remplie à l'extérieur du nuage électronique; c'est cette couche qui détermine le moment magnétique de l'ion. Étant donné que l'ion n'est pas trop lourd, le régime de couplage L-S est applicable [4.1, 4.2], et les règles de Hund donnent, $S=5/2$, $L=0$, et $J=5/2$. Le moment magnétique \vec{m} est donc :

$$\vec{m} = g_J \mu_B \vec{J} \quad (4.1)$$

où g_J est le facteur de Landé tel que:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 2 \quad (4.2)$$

Le moment effectif de l'ion considéré s'exprime alors:

$$m_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = \sqrt{35} \mu_B \quad (4.3)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg} / G \quad (4.4)$$

avec e et m_e , la charge et la masse de l'électron, respectivement, \hbar , la constante de Planck, et c la vitesse de la lumière dans le vide. Notons ici que les unités cgs sont toujours utilisées dans le domaine du magnétisme, malgré l'acceptation très répandue du système international (SI). Elles seront utilisées dans cette thèse.

4.2 Paramagnétisme des moments magnétiques locaux

Un système de N spins libres (ayant la valeur du spin J), par unité de volume, en présence d'un champ magnétique H , mais sans interaction entre eux, ni avec le réseau cristallin, produit une aimantation M , (moment magnétique par unité de volume) orientée dans la direction du champ :

$$M = -N \frac{\partial F}{\partial H} = Ng_J \mu_B J B_J(\beta g_J \mu_B J H) \quad (4.5)$$

où F est l'énergie libre du système des spins, $\beta = 1/(k_B T)$ et B_J est la fonction de Brillouin :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (4.6)$$

avec $x = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzmann, T , la température absolue.

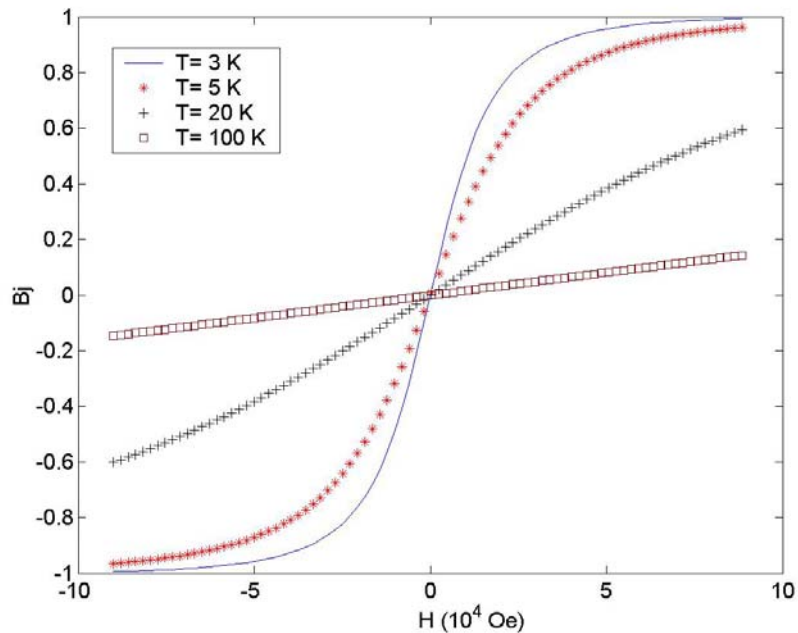


Figure 4.1: La fonction Brillouin à plusieurs températures pour la valeur de J de $5/2$.

En l'absence de champ, les moments sont aléatoirement orientés dans toutes les directions, et l'aimantation résultante est nulle. En présence d'un champ, les moments s'orientent vers la direction de ce champ, opposés seulement par l'agitation thermique.

Dans la figure 4.1 on représente la fonction Brillouin à plusieurs températures. Trois aspects sont notables. D'abord, toutes les courbes sont linéaires en H autour de H = 0. La dépendance en température de la pente de ces courbes suit la loi de Curie selon :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = N \frac{(g_J \mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad (4.7)$$

où C est une constante appelé la constante de Curie.

Finalement, pour les champs disponibles au laboratoire une approche de la saturation est évidente en dessous de 20 K.

4.3 Diamagnétisme atomique

Dans tous les atomes, possédant un moment magnétique local ou pas, un champ magnétique externe perturbe le mouvement des électrons de manière à provoquer un moment magnétique opposé au champ appliqué : la loi de Lenz en électromagnétisme. Ce moment est proportionnel au champ donnant lieu à une aimantation M. Il est coutume de définir la susceptibilité magnétique χ par:

$$\chi = \frac{dM}{dH} < 0 \quad (4.8)$$

Quoique faible (10^{-7} emu/g), la grande masse des substrats devant celle des couches implantées rend la contribution diamagnétique dominante dans toutes les mesures prises sur les échantillons étudiés dans cette thèse et sa soustraction est nécessaire dans l'analyse de l'aimantation mesurée.

4.4 Magnétisme des électrons itinérants

Dans un métal ou un semi-conducteur dopé, les spins des électrons itinérants ($S=1/2$) interagissent avec le champ magnétique externe et contribuent aussi au paramagnétisme et au diamagnétisme du matériau. Le paramagnétisme de Pauli vient du déplacement des bandes d'énergie du conducteur donnant naissance à un moment parallèle au champ appliqué. Ce moment est quantifié par la susceptibilité de Pauli :

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (4.9)$$

où $g(\varepsilon_F)$ est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

En contraste avec l'équation 4.7 pour le paramagnétisme des spins libres, la susceptibilité de Pauli ne dépend pas de la température et peut être mise sous une forme semblable :

$$\chi = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (4.10)$$

où T_F est la température de Fermi. La comparaison des équations 4.7 et 4.10 montre que la susceptibilité de Pauli est beaucoup plus faible que la susceptibilité des ions localisés puisque T_F est de l'ordre de 10^4 K, et donc beaucoup plus grande que la température des mesures magnétiques. De plus, le très faible nombre de porteurs dans les substrats d'InP et de GaP rend cette susceptibilité négligeable pour ces matériaux.

Les électrons de conduction donnent aussi une contribution diamagnétique à cause du couplage du champ avec le mouvement orbital des électrons. On connaît cette contribution sous le nom de diamagnétisme de Landau. Dans un semi-conducteur dopé on trouve:

$$\frac{\chi_{Landau}}{\chi_{Pauli}} \sim \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \quad (4.11)$$

où m^* est la masse effective de l'électron. Par exemple, la masse effective des électrons dans l'InP est $0,073m$, ce qui fait que χ_{Landau} est deux ordres de grandeur plus grand que χ_{Pauli} , mais toujours négligeable devant la susceptibilité diamagnétique atomique.

4.5 Ferromagnétisme

En pratique les spins atomiques ne sont jamais complètement libres; une interaction dipôle-dipôle est toujours présente, mais dans le cadre de cette thèse, elle est négligeable pour $T > 1$ K, donc sans conséquences pour nos analyses. Par contre, les interactions d'échange de diverses origines sont normalement beaucoup plus fortes et peuvent mener à des alignements particuliers entre les spins, même à haute température. Le cas qui nous intéresse c'est le ferromagnétisme pour lequel les spins manifestent un alignement parallèle en dessous d'une température critique, T_c , la température de Curie. En effet, un matériau ferromagnétique présente une aimantation spontanée en l'absence de tout champ extérieur

pour les températures en bas de T_c . La figure 4.2 esquisse le comportement principal d'un ferromagnétique en fonction du champ et de la température.

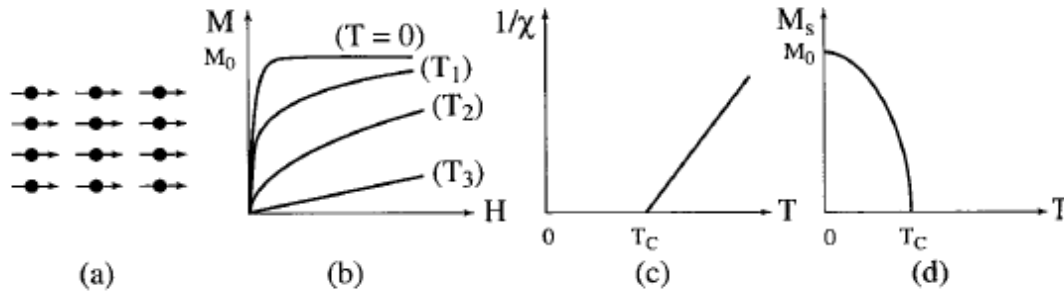


Figure 4.2 : (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, (c) variation thermique de $1/\chi$, et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée ($H=0$) pour un matériau ferromagnétique.

À 0 K, tous les spins sont alignés dans la direction du champ et le moment magnétique devient :

$$M_0 = Ng_J J \mu_B \quad (4.12)$$

Pour un matériau ferromagnétique, l'alignement des moments magnétiques rend importante l'interaction entre les dipôles magnétiques qui est une interaction de longue portée. Elle favorise la division du matériau dans des petites régions, appelées domaines, afin de minimiser l'énergie magnétique totale. À l'intérieur de chaque domaine, l'alignement est constant, mais entre domaines l'orientation des moments peut varier; l'aimantation globale d'un ferromagnétique peut être considérablement réduite par rapport à la valeur à la saturation. Puisque l'alignement des orientations des domaines exige une certaine énergie, la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué montre normalement une hystérésis comme indiquée dans la figure 4.3.

À mesure que la valeur du champ appliquée augmente, l'aimantation augmente jusqu'à une valeur maximale, l'aimantation à saturation (M_S). Si le champ est coupé, le matériau ferromagnétique reste partiellement aimanté: c'est l'aimantation rémanente M_R . Pour faire disparaître cette aimantation, il suffit d'appliquer un champ en sens inverse, le champ coercitif H_C .

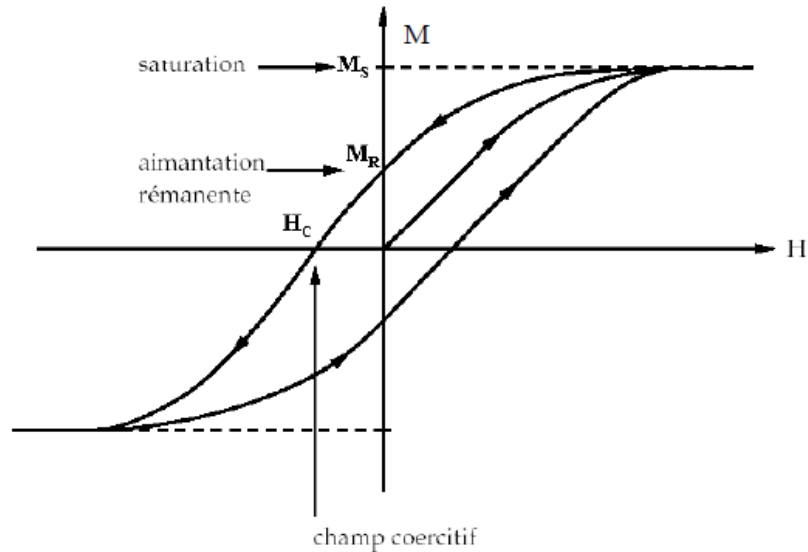


Figure 4.3: Variation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

Par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, la structure cristalline influence l'orientation du moment magnétique atomique donnant lieu à une énergie d'anisotropie magnétocristalline, E_K , qui favorise l'alignement du moment avec certains axes cristallins. Le MnP, qui est le sujet des analyses dans les sections suivantes, manifeste une très forte anisotropie magnétocristalline qui favorise l'orientation de son moment magnétique selon l'axe c de la structure orthorhombique.

4.6 Magnétisme des petites particules

Les grains fins sont parmi les substances magnétiques les plus intéressantes à étudier, car il existe une taille critique en-dessous de laquelle la création de domaines sera plus coûteuse en énergie (via les parois) que la diminution de l'énergie magnétostatique [4.3]. En-dessous de cette taille, la particule ne sera donc plus composée que d'un seul domaine magnétique: on parlera d'une particule mono-domaine. Par exemple, dans le cas du cobalt, on prédit un rayon critique de l'ordre de 20 nm pour sa structure hcp [4.3].

Dans des particules mono-domaines, la réorientation des moments sous l'effet d'un champ externe ne peut plus se faire par un déplacement des parois, mais doit donc passer par une

rotation de l'orientation des moments, ce qui nécessite des champs plus élevés (champs coercitifs plus importants que pour le matériau massif correspondant). Lorsque la taille des particules diminue encore, l'énergie d'anisotropie (proportionnelle au volume V de la particule) devient encore plus faible. Cette énergie d'anisotropie est associée à une barrière en énergie, E_B , qui caractérise la facilité avec laquelle un moment peut basculer d'une orientation à une autre. Dans le cas d'une symétrie axiale, on trouve: $E_B = KV$. Il existe une taille critique en dessous de laquelle cette énergie de barrière va être inférieure à l'énergie thermique, $k_B T$. Alors, le moment magnétique de la particule bascule d'une direction d'aimantation facile à une autre sous le seul effet de l'agitation thermique. Ce phénomène est connu sous le nom de *super-paramagnétisme*.

D'après la théorie de Néel [4.4], le temps de relaxation τ , qui caractérise la période nécessaire pour que les moments magnétiques d'un ensemble de grains, initialement tous parallèles, soient répartis d'une façon aléatoire, varie exponentiellement:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E_B}{k_B T}} \quad (4.13)$$

Si le temps de mesure τ_m est supérieur à τ , les moments auront le temps de fluctuer durant la mesure, et les propriétés magnétiques mesurées résultent d'une moyenne dans le temps du mouvement des spins. Au contraire si τ_m est inférieur à τ , les moments seront figés. Ainsi, il existe une température de blocage, définie comme la température à laquelle le temps de mesure devient égal au temps de relaxation de l'aimantation des particules à champ nul. Étant donné que l'analyse de la morphologie des échantillons implantés et recuits à haute température révèle la présence de particules de MnP de taille nanométrique, il faudra repérer de possibles effets dus aux petites dimensions de ces particules sur les mesures magnétiques.

Chapitre 5 - Caractérisation des substrats

Dans ce chapitre est présentée la caractérisation structurale et magnétique des substrats InP et GaP utilisés dans ces travaux de recherche.

5.1 Surface des échantillons avant implantation

Une mesure de la surface d'un substrat InP(S) par la technique AFM montre (figure 5.1) une surface peu rugueuse, assez plane. La rugosité mesurée de la surface est de 0,9 nm. Il est important de connaître la rugosité de la surface pour l'interprétation des mesures RBS et SIMS; elle est directement reliée à la précision des mesures des profondeurs avec RBS ou SIMS. Aussi, faire l'implantation sur une surface rugueuse peut mener à des effets à éviter comme une pulvérisation accentuée ou un profil d'implantation assez différent des simulations.

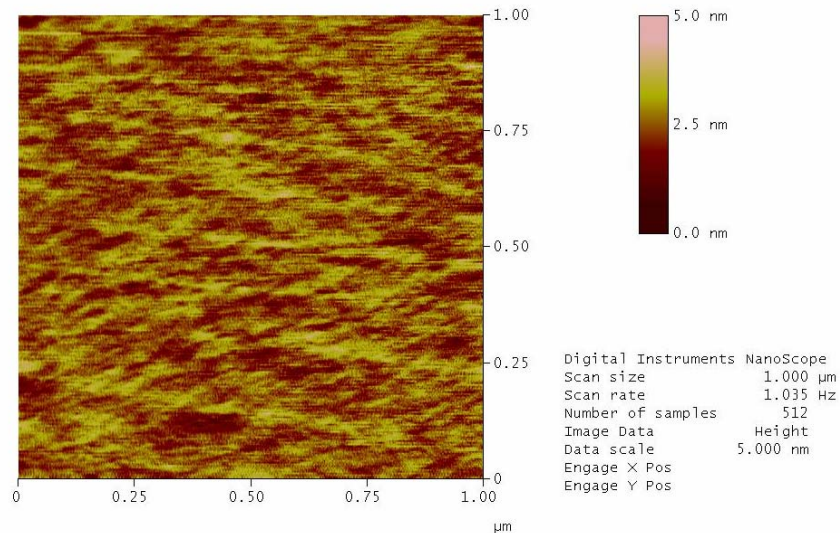


Figure 5.1 : Image AFM de la surface d'un substrat InP(S)

5.2 Structure cristalline

Dans tous les travaux, des gaufres monocristallines d'InP et de GaP, orientés avec le plan (100) exposé à la surface, ont servi de substrats pour l'implantation. Ces matériaux ont une structure cristalline de type zinc blende, qui est une structure cubique semblable à celle du diamant avec 8 atomes par maille élémentaire, 4 d'In (ou Ga) et 4 de P. Les paramètres de mailles des réseaux sont : $a=0,5868$ nm (pour InP), et $a=0,5451$ nm (pour GaP).

Pour un monocristal avec cette orientation un spectre de diffraction de rayons X, pris dans la géométrie θ - 2θ avec une source monochromatique, présente seulement les pics de diffraction : (200), (400) et (600), le pic (100) étant interdit pour la structure de zinc blende. Dans la figure 5.2 (a, b, c) les plus intenses réflexions pour les différents substrats proviennent de ces pics attendus. Les satellites aux pics (200), (400) et (600), de très faible intensité dans la figure 5.2 (a), sont formés par les réflexions sur les mêmes plans de la radiation K_β du cuivre. Il faut mentionner ici que ces pics sont observés surtout lorsqu'on se sert du détecteur qui est utilisé pour la mesure en angle rasant. Il semble que le monochromateur associé à ce détecteur n'absorbe pas complètement la radiation K_β .

Les pics de diffraction du substrat fortement dopés au soufre (10^{19} cm⁻³), montrés dans la figure 5.2 (b), sont moins intenses et plus larges que celles des autres substrats. De même dans ce substrat la présence du pic à faible intensité (220) indique une faible polycristallinité. Alors on en déduit qu'il a une moins bonne structure cristalline à cause de la grande quantité de S incorporé dans le matériau qui favorise la formation de dislocations et de défauts. Finalement, le spectre du substrat InP(Fe) (figure 5.2 (c)) montre les deux pics (200) et (400), intenses et étroits. Pour ce substrat la concentration des dopants est très faible (10^{16} cm⁻³) et la structure cristalline est de bonne qualité.

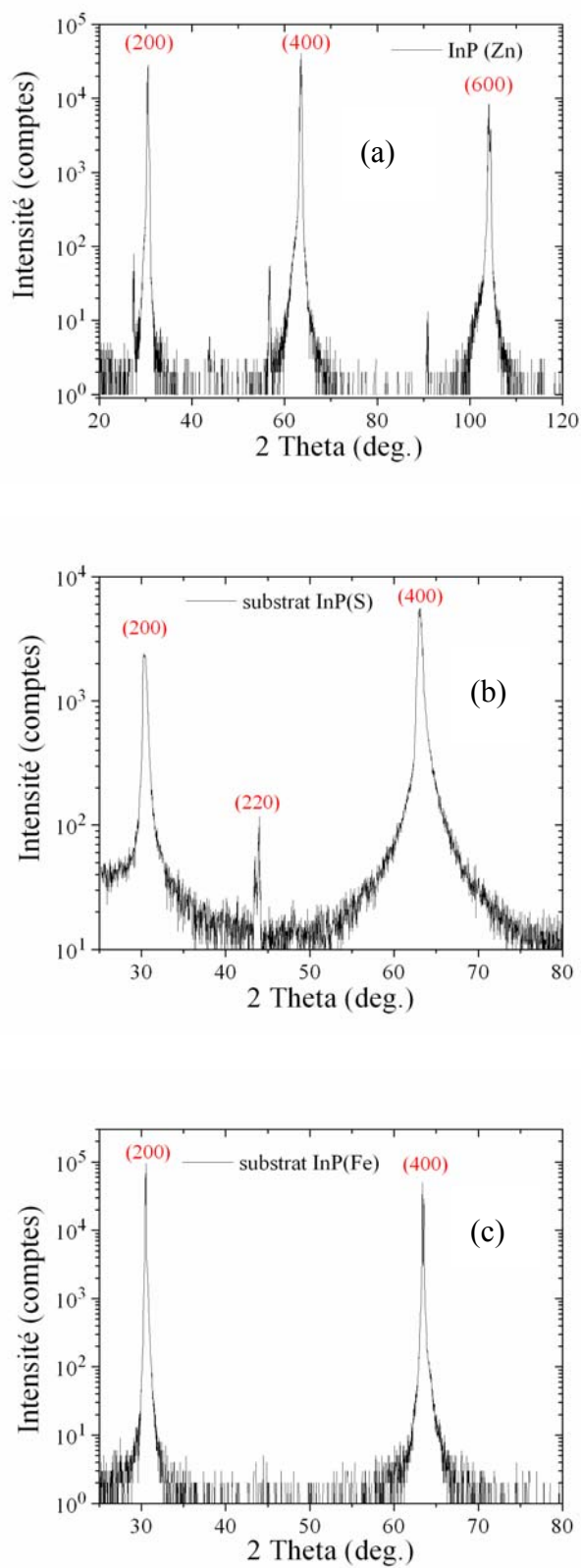


Figure 5. 2 : Spectres XRD sur les substrats InP(Zn) (a), InP(S) (b) et InP(Fe) (c).

Le spectre d'un substrat GaP(S) ($n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), utilisé pour l'implantation ionique, présenté dans la figure 5.3, montre aussi les pics (200) et (400) comme attendu.

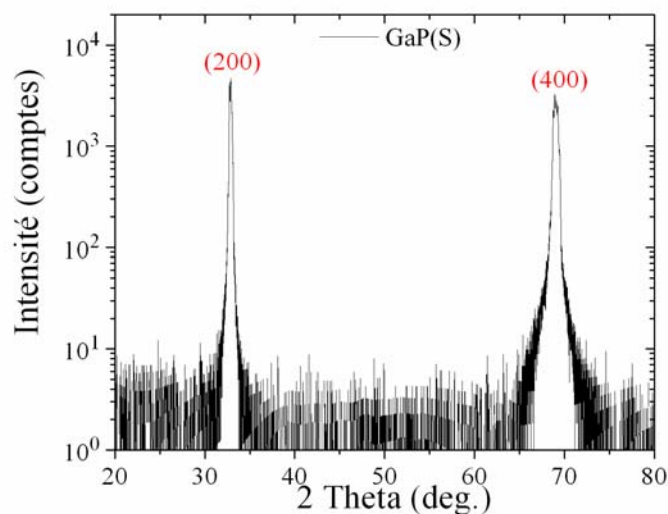


Figure 5.3 : Mesure XRD sur un substrat GaP dopé au soufre. Les deux pics visibles sont (200) et (400).

Comme nous l'avons fait avec les mesures XRD, la cristallinité des substrats InP a été vérifiée par mesures RBS; en particulier, nous avons mesuré par cette technique des substrats dopés au S qui ont montré des pics XRD relativement larges. Les spectres RBS en direction aléatoire et dans une direction de canalisation [100] de l'InP(S) sont présentés dans la figure 5.4. La grande différence entre les intensités des deux spectres démontre l'existence d'une canalisation des ions d'He dans la direction [100]. Donc, malgré l'indication d'une faible polycristallinité, on en conclut que le substrat InP(S) a une bonne structure cristalline.

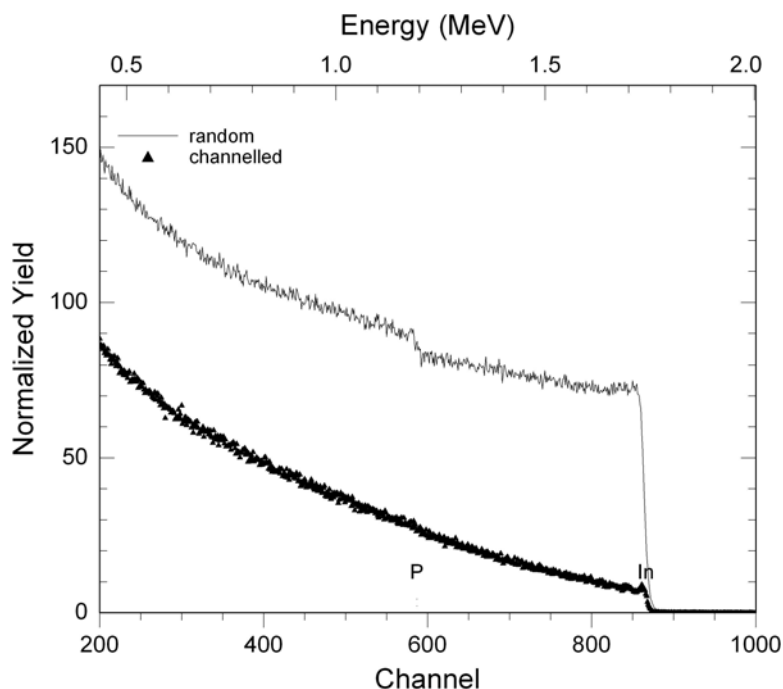


Figure 5.4 : Comparaison entre le spectre aléatoire (gris) et canalisé (noire) d'un substrat InP(S). Les deux spectres sont pris avec la même charge. Les positions énergétiques d'In et du P sont indiquées sur la figure.

5.3 État magnétique des substrats

Les substrats semi-conducteurs InP et GaP sont diamagnétiques, et en l'absence d'impuretés et avant l'implantation d'ions magnétiques, on s'attend à une faible susceptibilité négative. Les mesures sur les principaux substrats InP, faites à l'aide du VSM, sont affichées à la figure 5.5 et démontrent un diamagnétisme, identique à quelques pourcents près, avec une valeur de $-3,65 \times 10^{-7}$ emu/(Oe×g). En ce qui concerne le GaP(S), on trouve une valeur normalisée de la susceptibilité diamagnétique de : $-2,83 \times 10^{-7}$ emu/(Oe×g).

Quoi que ces valeurs de la susceptibilité soient très faibles, comme attendu, on va voir dans les chapitres suivants qu'elles dominent dans tous les cas et sont plus importantes que la contribution magnétique des ions de Mn introduits par implantation à cause de la petite quantité du matériau implanté par rapport à celle du substrat. Chaque fois que l'on veut déterminer seulement la contribution des ions implantés il faudra soustraire soigneusement cette contribution du substrat.

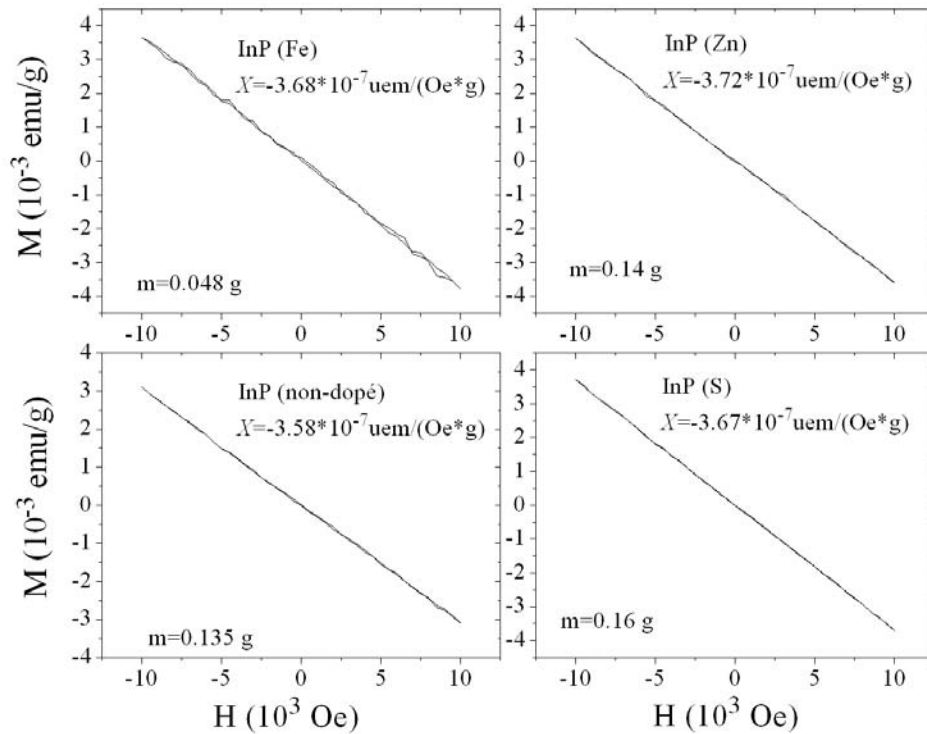


Figure 5.5: Moments magnétiques des principaux substrats InP à la température de la pièce. Les valeurs normalisées des susceptibilités et les masses des échantillons sont indiquées sur chaque figure.

Finalement, on note que les mesures par magnétométrie SQUID à 3 K sur un échantillon InP(S) montrent un comportement diamagnétique jusqu'à un champ appliqué de 50 kOe. Donc, sur toute la plage de température et de champ magnétique disponible, il n'y a aucune indication d'une contribution magnétique autre que diamagnétique pour cet échantillon.

Chapitre 6 – Caractérisation des substrats après implantation

Ce chapitre discute les effets de l'implantation ionique sur la structure et le magnétisme des échantillons ainsi que le profilage du Mn implanté et ceux des autres espèces atomiques dans les échantillons non-recuits.

6.1 Caractérisation structurale

6.1.1 Rugosité de la surface

Après implantation la surface des échantillons devient très lisse, comme démontré à la figure 6.1. La rugosité γ est réduite par rapport à celle du substrat à une valeur de seulement 0.3 nm.

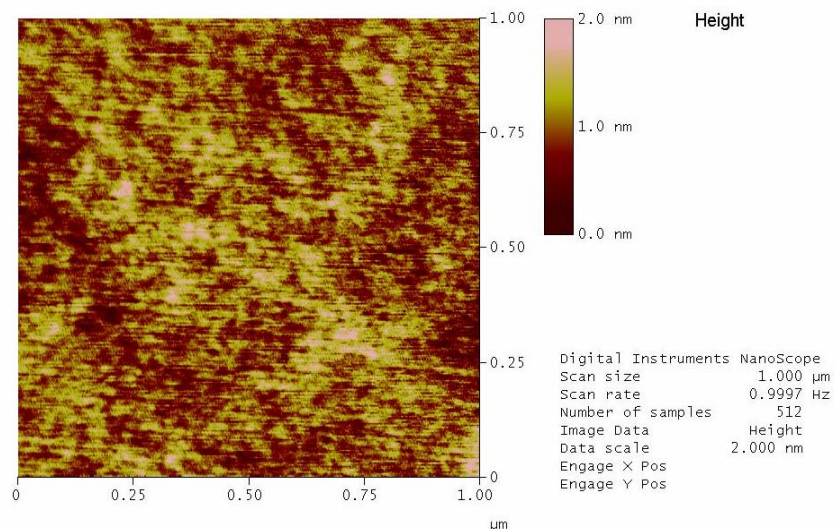


Figure 6.1 : Image AFM de la surface d'un échantillon InP après l'implantation.

6.1.2 Amorphisation de la zone implantée

Comme détaillé dans le chapitre 2, il est attendu que l'implantation de 3×10^{16} Mn/cm² amorphise la couche implantée. Cette transformation est évidente tant dans les spectres de rayons X que dans les mesures RBS. Dans la figure 6.2, sont présentés les spectres XRD d'InP(S) et d'InP(Fe) après implantation. Les pics de diffraction y sont larges et très peu intenses; en plus, un pic supplémentaire très large apparaît pour des angles 2θ en dessous de

35 degrés et un autre entre 40 et 50 degrés; ces pics démontrent l'existence d'une couche amorphe dans les matériaux mesurés. Des études expérimentales [2.4] ont mené à la conclusion que même une fluence beaucoup moins élevée (10^{14} cm^{-2}) que celle implantée dans nos études est capable de rendre la structure d'InP amorphe pour une implantation de Si à une énergie de 100 keV. Il n'est pas surprenant que les fluences de Mn au delà de 10^{16} cm^{-2} aient le même effet.

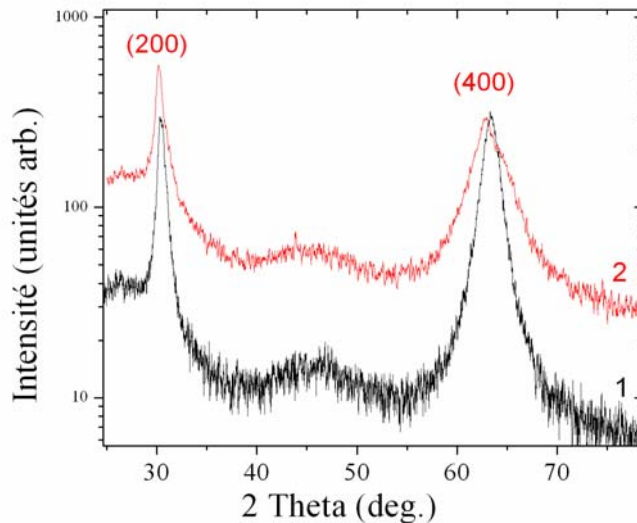


Figure 6.2 : Spectres XRD pour échantillons InP(Fe) (1) et InP(S) (2), implantés à $3 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$, sans recuit thermique.

Dans le cas de GaP, le seuil d'amorphisation est légèrement plus grand (10^{15} cm^{-2}), mais le matériau devient amorphe toujours à une fluence moins importante que celles employées.

Il faut noter que les spectres RBS en direction aléatoire sur un substrat cristallin et sur une couche implantée au Mn sont quasi-identiques. En mode canalisation, par contre, il est possible d'extraire des informations supplémentaires sur la structure cristalline des échantillons ou sur l'épaisseur de la couche amorphe selon le cas. Dans la figure 6.3 sont présentés les spectres RBS en direction aléatoire et canalisée pour un échantillon implanté au Mn mais non-recuit. Le spectre canalisé correspond à une couche amorphe ou polycristalline à la surface, d'une épaisseur de 320 nm. Pour déterminer cette valeur il a fallu convertir l'échelle d'énergie en distance en se servant du pouvoir d'arrêt en l'InP de

l'He à 2 MeV, (donné par le logiciel SRIM) : $dE/dx=27.9$ eV/A ainsi que de sa dépendance en énergie.

Comme l'énergie des particules alpha diminue au fur et à mesure qu'elles pénètrent dans le matériau, il faut faire une intégration sur toute la gamme des énergies afin de trouver la bonne profondeur. Finalement, la comparaison avec les mesures XRD de la figure 6.2 conduit à la conclusion que la couche de 320 nm est amorphe. Cette épaisseur correspond à la profondeur de pénétration maximale des ions de Mn, telle que simulé par le logiciel TRIM et mesuré par SIMS.

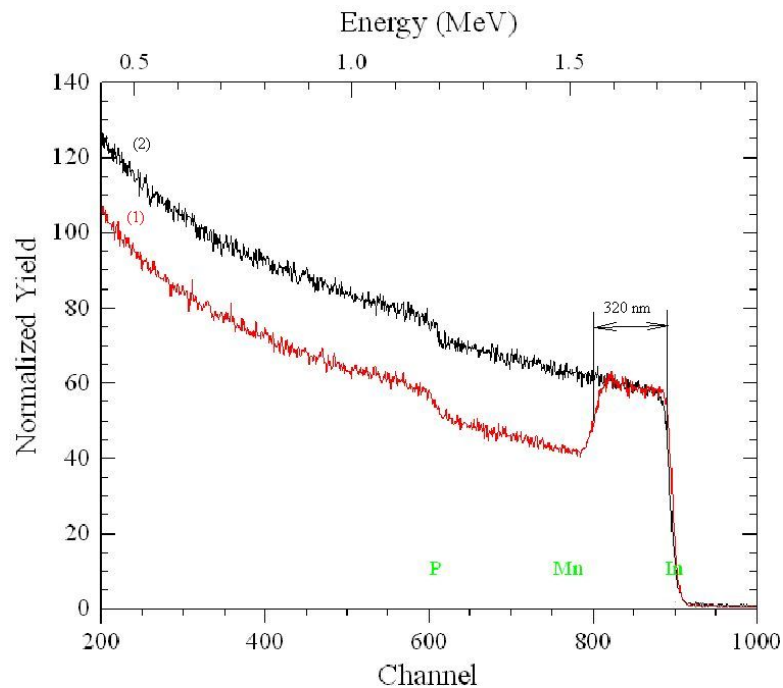


Figure 6.3 : RBS en mode canalisation pour un échantillon InP(Fe) implanté au Mn à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (échantillon InMnP3) (spectre (1)). Pour comparaison est présenté le spectre en direction aléatoire (spectre (2)). Les deux spectres sont pris avec la même charge ionique d'He⁺.

6.2 Profils atomiques

La technique TOF-SIMS permet de mesurer à la fois plusieurs profils atomiques et moléculaires.

6.2.1 Profil du Mn implanté

Dans la figure 6.4 est montré le profil en concentration du Mn d'un échantillon InP(Fe) implanté à une énergie de 200 keV et à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Il suit une forme presque gaussienne comme décrit dans le chapitre 2. Sur la même figure est tracé le profil calculé par simulation Monté Carlo, à l'aide du logiciel TRIM, et on observe que ce profil s'ajuste bien sur celui expérimental. Le petit écart à la surface, entre les deux profils, peut être attribué à un léger effet de pulvérisation.

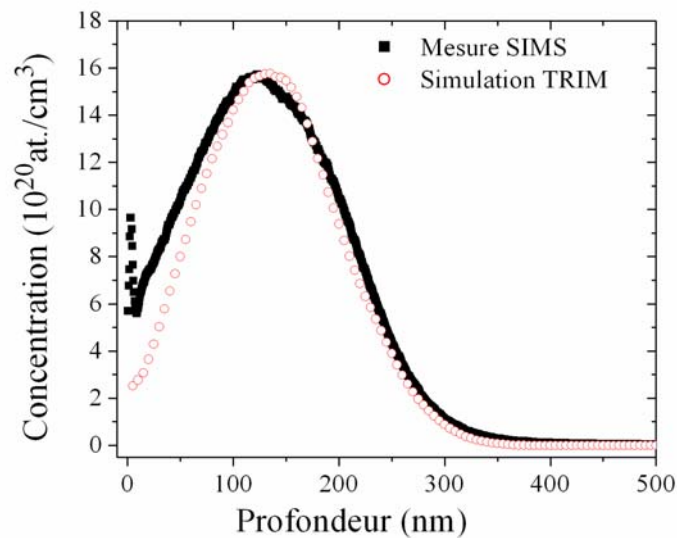


Figure 6.4 : Profils de la concentration de Mn d'un échantillon InP, implanté au Mn, à $3 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$ simulé par TRIM et mesuré par SIMS.

Sachant la fluence implantée, l'échelle d'intensité SIMS a été convertie en échelle de concentration. Si l'on tient compte du fait que dans l'InP il y a $3,97 \times 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$, alors on obtient pour cet échantillon une concentration au pic de 4 % at., et une concentration moyenne du Mn dans la couche implantée de 2,4 % at. Les ions de Mn implantés à une énergie de 200 keV dans l'InP ont un parcours moyen projeté de $R_p=136$

nm, et une déviation $\sigma_p = \Delta R_p = 63$ nm (d'après les simulations TRIM). Si le profil était parfaitement gaussien, l'équation 2,9 projeterait une concentration maximale de $1,9 \times 10^{21}$ Mn/cm³, ce qui est environ 4,5 % at. Par contre, la valeur expérimentale n'est que $1,6 \times 10^{21}$ Mn/cm³ témoignant au fait que le profil d'implantation n'est pas tout à fait gaussien.

Dans la figure 6.4 on peut voir que près de la surface il y a une différence claire entre le profil obtenu par TRIM et celui expérimental.

6.2.2 Profils d'autres espèces atomiques et moléculaires

Le spectromètre SIMS détecte simultanément tous les ions émis de la surface. La figure 6.5 présente les profils de plusieurs éléments et clusters moléculaires d'un échantillon InP implanté au Mn avant recuit. Les profils en profondeur de P et d'In (>400 nm) indiquent la variation de la stoechiométrie de l'InP; rappelons que la polarité positive du détecteur le rend beaucoup moins sensible au P qu'à l'In.

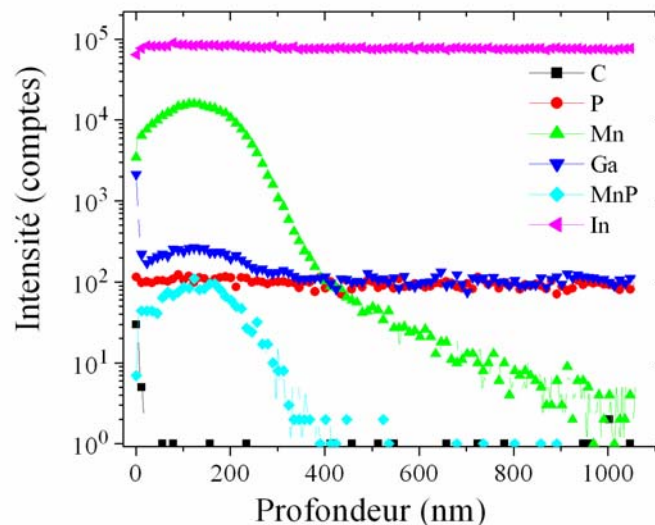


Figure 6.5 : Profils ioniques SIMS en profondeur sur un échantillon InP implantés au Mn.

Les profils de Ga, de P et d'In dans une moindre mesure suivent celui du Mn. On constate que les intensités de Ga et d'In varient linéairement avec l'intensité du pic de Mn : il y a une variation maximale de l'intensité du pic d'In de 10 % par rapport à la valeur en profondeur, et de 140 % pour l'intensité du pic de Ga. En effet, ces artefacts sont liés au

processus SIMS et non pas aux changements dans la stoechiométrie d'InP. Comme règle générale on trouve [6.1] que, lors de la pulvérisation à l'oxygène dans les alliages binaires A-B, où A forme un lien oxyde plus forte que B, la présence d'A augmente le taux d'ionisation de B et la présence de B réduit celle d'A. Dans notre cas le Mn forme une liaison plus forte avec l'O que l'In ou le Ga, à cause d'une différence plus grande en électronégativité (entre Mn et O). Donc l'ionisation de Ga et d'In est accentuée par la simple présence de Mn; alors ce mécanisme appliqué auparavant aux alliages binaires peut s'appliquer à l'InMnP aussi et expliquer les profils de Ga et d'In observés.

Un autre argument démontrant que les variations dans les profils SIMS d'In et de Ga sont les résultats d'artefacts de la technique et non pas d'une déviation de la stoechiométrie se base sur le fait que ces profils indiquent une concentration plus élevée dans la couche implantée, sans avoir une concentration plus basse ailleurs. Dans le cas de In cela est contraire à la conservation du nombre d'atomes.

Finalement, il est à noter que ces artefacts sont quasi inexistantes dans des échantillons co-implantés au P et au Mn et non-recuits, probablement à cause que la présence du P supplémentaire inhibe la formation de liens Mn-O-In.

Le fait qu'on détecte des molécules MnP, dont le profil en profondeur suit aussi le profil du Mn, ne signifie pas nécessairement la formation de petites particules de MnP, car l'émission de MnP^+ peut être reliée à la simple proximité de Mn et de P. Ces molécules peuvent aussi se former dans le processus SIMS par l'interaction des ions atomiques pulvérisés, près de la surface des échantillons. Toutefois l'expérience a montré [6.1] que les amas formés des atomes différents qui forment des liaisons ioniques fortes ou ceux où les atomes constituants ont les masses très différentes sont émis directement de la matrice.

À la surface, les profils SIMS (figure 6.5) montrent la présence d'une faible quantité de C, qui est présent comme contaminant dans tous les échantillons exposés à l'air. Dans cette même région on voit que l'émission de Ga est beaucoup plus grande.

À ce point il est important de souligner quelques observations qui s'avéreront utiles pour l'interprétation et la compréhension des profils SIMS des échantillons recuits présentés dans les chapitres suivants :

- Le profil de Mn mesuré par SIMS est en accord avec les simulations TRIM.

- Après implantation, les taux d'ionisation d'In et de Ga mesurés par SIMS sont influencés par la présence de Mn à cause de la pulvérisation à l'oxygène.
- L'émission de Ga est grandement amplifiée par la présence de C.

6.3 État magnétique du Mn implanté

Dans les échantillons implantés au Mn (de 1 à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), les mesures de la susceptibilité par VSM de 100 à 300 K donnent des valeurs négatives proches à celle du substrat. Aucune contribution ferromagnétique n'a été détectée. Il y a une indication d'un très faible paramagnétisme d'une grandeur près de la limite de détection.

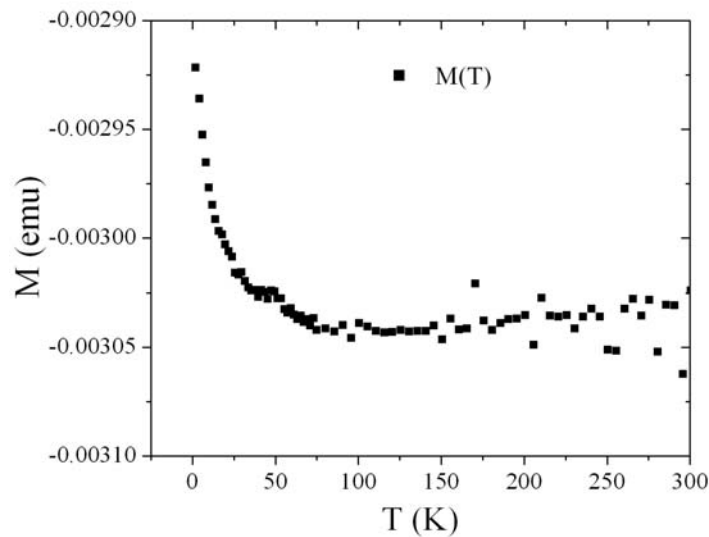


Figure 6.6 : Mesures du moment magnétique d'un échantillon InP(S) ($1 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$ du Tableau I.1) implanté à 10^{16} Mn/cm^2 en fonction de la température à un champ de 50 kOe . La mesure a été faite en refroidissant l'échantillon en présence du champ appliqué.

Afin de clarifier cette possibilité, nous avons étendu les mesures à plus basses températures et à plus hauts champs dans un magnétomètre SQUID. Dans la figure 6.6 on présente le résultat d'un balayage en température entre 5 et 300 K à un champ appliqué de 50 kOe pour un échantillon InP(S) implanté à $1 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$. La valeur du moment magnétique est négative à cause de la contribution diamagnétique dominante du substrat. En dessous de 100 K on observe une variation du moment magnétique spécifique au comportement

paramagnétique. En représentant ces données sur une abscisse T^{-1} (Figure 6.7), on trouve un comportement de type Curie (eq. 4.7). À cause de l'intensité du grand champ appliqué, la variation de M en fonction de T^{-1} commence à devenir non linéaire en bas de 20 K; ces données ne sont pas incluses dans la figure.

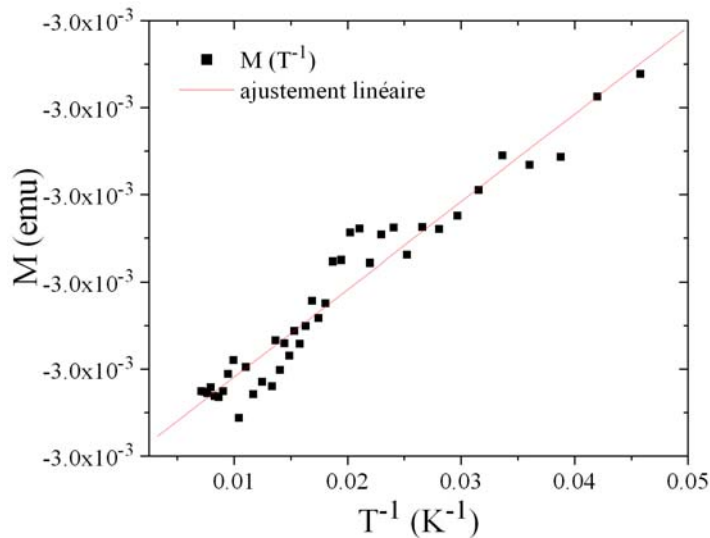


Figure 6.7 : Les données de la figure 6.6 en fonction de T^{-1} .

Une régression linéaire des données de la figure 6.7 permet de calculer une constante de Curie de $2,02 \times 10^{-8} \text{ emu} \times \text{K/Oe}$ ($\pm 5\%$) à partir de l'équation 4.7. Avec une surface implantée de $0,34 \text{ cm}^2$ la couche devrait contenir $3,4 \times 10^{15}$ ($\pm 15\%$) atomes de Mn. Si l'on utilise l'éq. 4.7, on obtient pour le nombre de Mn une valeur 15% plus faible que la quantité implantée, en supposant un spin $J=5/2$. En tenant compte des erreurs de mesure, on en déduit que tous les atomes de Mn implantés sont dans un état paramagnétique jusqu'aux plus basses températures accessibles. Le fait qu'on peut compter dans ces mesures tous les atomes de Mn, avec un spin $J=5/2$, implique que ces atomes sont dispersés dans le matériau et ne font pas des liens chimiques avec les atomes de P. Quand le Mn forme des liens avec le P, son spin est beaucoup réduit [6.2].

Donc, en état amorphe le Mn est dilué dans l'InP :Mn; toutefois on trouve que, dans cette phase les atomes de Mn donnent uniquement une contribution paramagnétique à plus que 5 K.

Chapitre 7 – Échantillons recuits à basses températures

Étant donné l'amorphisation produite par l'implantation ionique, une procédure de recuit s'impose afin de réparer les dommages et recristalliser les échantillons. Nous avons d'abord vérifié l'effet d'un recuit à basse température sur les propriétés structurales et magnétiques de l'InP et du GaP implantés au Mn. Par les températures basses on comprend des températures largement inférieures aux températures nécessaires pour une réparation complète des dommages. D'habitude les températures de recuit utilisées pour un matériau sont de l'ordre de deux tiers de la température de fusion [7.1]; alors il s'agit de 700 °C pour l'InP et 950 °C pour le GaP.

Dans nos matériaux, il serait préférable d'utiliser les températures de recuit les plus basses possibles afin d'éviter une perte de P et une possible formation d'agrégats. Ainsi, dans une première phase nous avons fait des recuits à des températures allant jusqu'à 350 °C pour InP et 650 °C pour GaP et les temps de recuit allant jusqu'à 30 minutes.

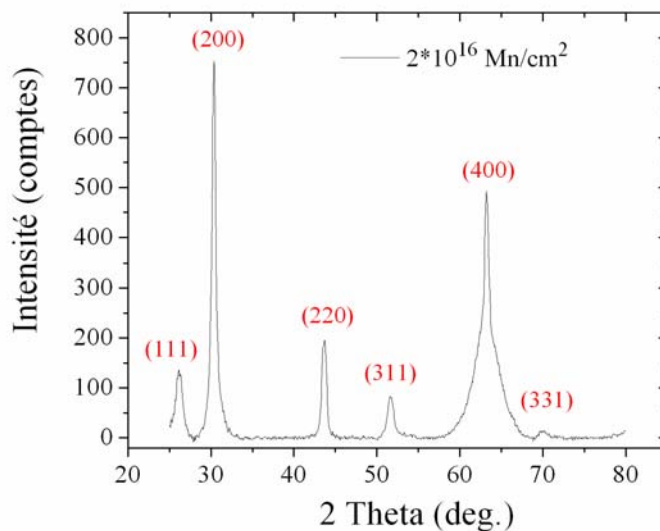


Figure 7.1 : XRD sur l'InP(S) (échantillon MnInP2) implanté au Mn, à 200 keV et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, et recuit 30 minutes à 300 °C.

7.1 Recristallisation de la couche amorphe

Il est connu que le recuit à basses températures (150–300 °C) d'InP [7.2] implanté à faibles fluences d'impuretés, répare une partie des dommages, mais laisse beaucoup de défauts dans le matériau et beaucoup d'impuretés dans les positions interstitielles. À partir d'un matériau amorphe on distingue deux mécanismes de cristallisation :

- Croissance épitaxiale du matériau amorphe sur le substrat cristallin, produisant une couche ayant la même orientation que le substrat.
- Formation de centres de cristallisation à l'intérieur ou sur la surface de la couche amorphe qui donnent naissance à des grains cristallins d'orientation aléatoire, favorisant la formation d'une couche polycristalline.

Ces deux mécanismes peuvent être en compétition et l'état final de la couche dépend des vitesses d'avancement du front cristallin épitaxial et de la formation de grains cristallins d'orientation aléatoire.

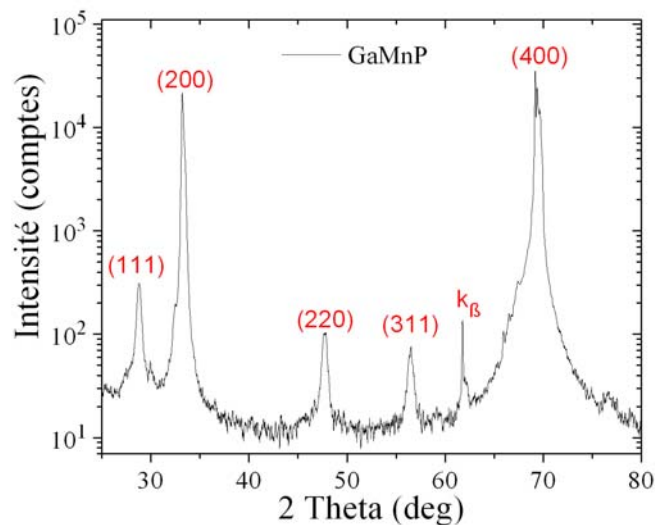


Figure 7.2 : Spectre XRD sur un échantillon GaP implanté au Mn à 200 keV et 3×10^{16} cm⁻², et recuit à 650 °C pour 1 minutes (b10e9a).

Les meilleurs résultats de ce traitement thermique sont obtenus à des températures de 300 °C et plus pendant 30 minutes. Mais dans tous les cas la couche implantée recristallise de manière polycristalline. Par exemple, le spectre XRD d'un échantillon InP(S) implanté à

200 keV et 2×10^{16} Mn/cm⁻² et recuit à 300 °C pour 30 minutes, présenté dans la figure 7.1, montre que le fond amorphe du spectre avant recuit a disparu, les pics du substrat sont plus intenses et les pics pour tous les plans principaux de l'InP sont apparus. La couche amorphe a clairement recristallisée de manière complètement aléatoire.

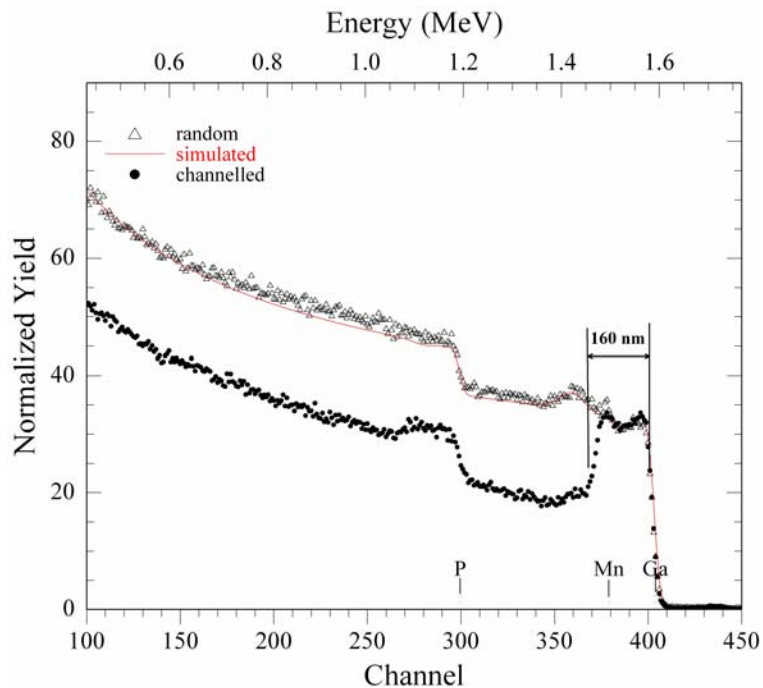


Figure 7.3 : Le spectre RBS aléatoire (triangle), canalisé (cercle) et théorique (ligne) d'un échantillon GaP(Cu) implanté au Mn et recuit à 600 °C une minute (b10e9a).

Les résultats semblables sont observés pour les échantillons de GaP implantés au Mn et recuit à 650 °C pour une minute. La figure 7.2 montre les pics XRD du substrat ainsi que d'autres pics de GaP démontrant l'existence de grains ayant toutes les orientations principales de ce semi-conducteur. Les spectres RBS canalisés et aléatoires sur ce même échantillon confirment l'existence d'une couche polycristalline de 160 nm à la surface, en accord avec les mesures XRD. Cette couche est plus mince que la couche endommagée par l'implantation au Mn : d'après les simulations TRIM le Mn à 200 keV pénètre 300 nm dans le GaP; donc, il y a eu une épitaxie partielle. Dans le spectre aléatoire le pic de Mn est bien visible et une simulation reproduit le spectre expérimental avec une fluence proche de 3×10^{16} cm⁻², qui est la fluence implantée. Afin d'ajuster la courbe simulée sur la courbe

expérimentale il a fallu imposer l'existence d'un profil du Mn semblable au profil d'implantation, indiquant qu'il n'y avait pas eu une grande diffusion du Mn à la température du recuit.

7.2 Mesures magnétiques

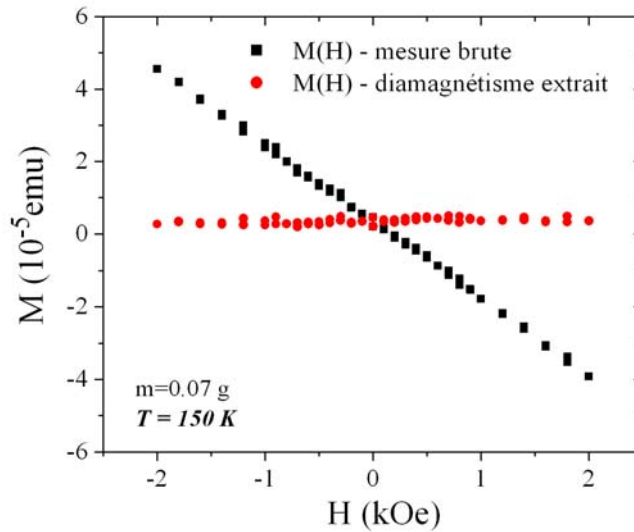


Figure 7.4 : Mesures magnétiques, à 150 K, sur un échantillon InP(S) implanté au Mn à une fluence de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 300 °C pendant 30 minutes : En carrés pleins sont les mesures brutes et en cercles pleins la contribution paramagnétique après soustraction des contributions du substrat et du porte-échantillon.

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré qu'avant recuit le Mn implanté donne uniquement une signature paramagnétique, même à la température de l'hélium liquide. Pour l'InP implanté au Mn et recuit jusqu'à 350 °C et pour le GaP implanté au Mn et recuit jusqu'à 600 °C le Mn présente toujours une signature uniquement paramagnétique. Dans la figure 7.4 sont présentées les mesures à 150 K sur un échantillon InP(S) implanté avec $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Mn et recuit à 300 °C pendant 30 minutes. On observe une variation linéaire de l'aimantation en fonction du champ magnétique avec une pente négative, ce qui signifie que la contribution dominante est celle du substrat diamagnétique. Lorsqu'on soustrait les contributions du porte-échantillon et du substrat (mesurées séparément), il reste une contribution linéaire avec une très faible pente positive correspondant à un signal

paramagnétique. Toutefois ce signal paramagnétique est à la limite de sensibilité de l'appareil, ce qui empêche une analyse quantitative.

Des mesures faites à l'aide d'un magnétomètre SQUID sur des échantillons recuits à basses températures montrent que les atomes de Mn se trouvent dans un état paramagnétique même à 5 K. Dans ces échantillons la valeur mesurée du spin de Mn est diminuée par rapport à celle dans l'échantillon non-recuit (moins grande que 2).

Chapitre 8 - Échantillons recuits à hautes températures

Le recuit à plus que 600 °C pour InP et 750 °C pour GaP a été fait dans les fours RTA pour des courtes périodes de temps (1 à 2 minutes), afin de minimiser une éventuelle diffusion des atomes de Mn. Comme il sera détaillé dans ce chapitre, ce traitement produit des modifications dramatiquement différentes de celles observées suite au recuit à basses températures dans la morphologie de la surface, la structure cristalline, la distribution du Mn implanté, et aussi dans l'état magnétique.

8.1 Surface des échantillons

Après le recuit on commence à apercevoir un changement dans la morphologie de la surface. La figure 8.1 montre une image AFM sur la surface d'un échantillon InP implanté au Mn et recuit à 650 °C.

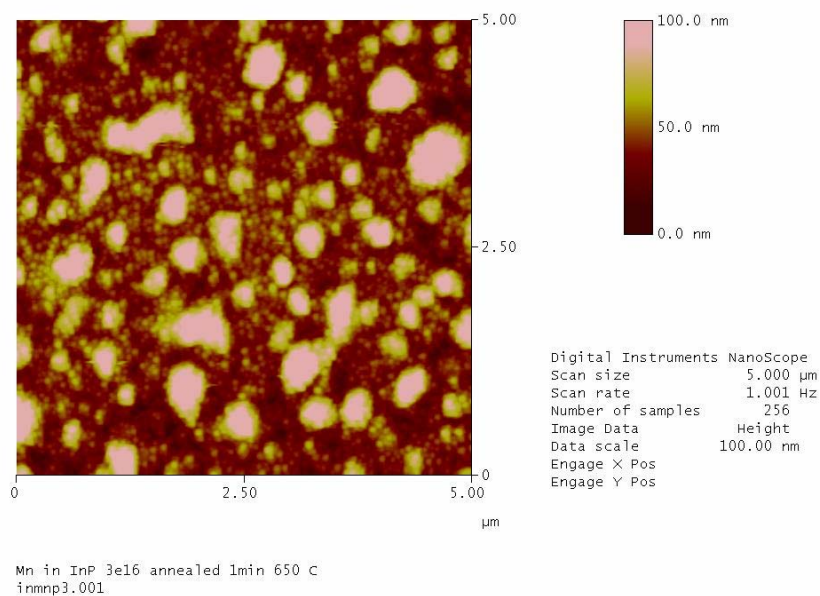


Figure 8.1 : Image AFM en mode contact sur un échantillon InP(S) (InMnP3) implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit une minute à 650 °C.

La rugosité moyenne de la surface de l'échantillon présenté dans la figure 8.1 est de 15 nm. Cette rugosité est causée par l'existence de particules, blanche dans la figure, qui peuvent être de nature autre que l'InP. Toutefois pour ces échantillons nous n'avons pas fait des analyses de surface, plus détaillées, pour pouvoir tirer des conclusions claires. Un échantillon non-implanté qui a été recuit dans les mêmes conditions ne montrait pas de modification dans la morphologie de la surface, ce qui veut dire que le changement dans la structure mécanique et chimique de la surface reflète une modification dans la morphologie de la couche implantée. En effet nous allons démontrer que cette rugosité est le résultat d'une recristallisation accompagnée par une ségrégation des atomes de Mn à la surface et la formation d'autres phases cristallines tel que le MnP et l'In.

8.2 Structure cristalline

Les mesures RBS, TEM et XRD présentées ci-dessous permettent de tracer un portrait complet de l'évolution structurale de la couche implantée lors du recuit.

8.2.1 Mesures RBS

À part les informations sur la structure, les mesures RBS fournissent aussi des informations sur le profil chimique des principales espèces atomiques. Dans la figure 8.2 sont présentés les spectres RBS en direction aléatoire et canalisée pour un échantillon InP implanté au Mn et recuit, ainsi que celui en direction canalisée pour un échantillon non-recuit. Comme nous l'avons déjà spécifié dans la section 6.1 de cette thèse, le spectre canalisé avant le recuit correspond à une couche amorphe d'une épaisseur de 320 nm à la surface. Près de la surface l'intensité de ce spectre à la même valeur que celle du spectre en direction aléatoire, ainsi confirmant le désordre structural dans cette région.

Le spectre canalisé en direction [100] de l'échantillon recuit est beaucoup réduit en intensité par rapport à celui en direction aléatoire, même dans la région de la surface, et est quasiment identique au spectre canalisé du substrat présenté dans la figure 5.4. Cela indique une bonne canalisation des ions d'He dans cet échantillon due à une structure de la couche recristallisée cohérente avec celle du substrat. Donc, en augmentant la température de recuit de 300 °C à 650 °C, la nature de la recristallisation de la couche implantée est passée de polycristalline à épitaxiale.

Les agrandissements du spectre canalisé sur cette figure montrent les détails des pics de Mn et de P. Le pic du Mn est assez étroit, démontrant que la plus grande quantité de Mn implanté se trouve près de la surface : en intégrant ce pic on trouve qu'il représente 80 % de la quantité de Mn implanté. Le restant du Mn n'est pas détecté probablement à cause qu'il se trouve intégré dans le réseau InP. Finalement, le pic à la position énergétique d'In souligne la présence de défauts de surface.

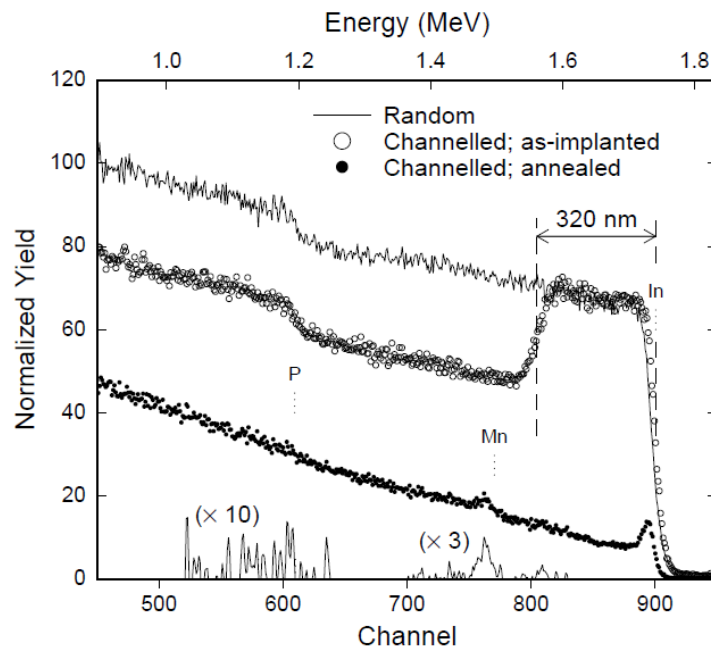


Figure 8.2 : RBS en mode canalisation pour un échantillon InP(Fe) implanté au Mn à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ une minute (cercles pleins), et le spectre en direction aléatoire (ligne solide) et celui pris avant le recuit thermique (cercles ouverts). En bas de la figure en format agrandi sont les pics de Mn et de P du spectre canalisé de l'échantillon recuit. Les trois spectres sont pris avec la même charge ionique d'He⁺.

8.2.2 Imagerie TEM

Les images TEM en champ clair et en mode STEM d'un échantillon implanté au Mn et recuit sont présentées dans la figure 8.3 (a) et (b). La première montre, malgré la recristallisation, que la couche implantée contient des dislocations et des dommages. L'image en mode STEM met en évidence un contraste entre régions à densité différente

produit par des variations locales de la densité induites par les défauts. Donc, à la température de recuit utilisée, la recristallisation de l'échantillon n'est pas parfaite, le matériau étant visiblement endommagé.

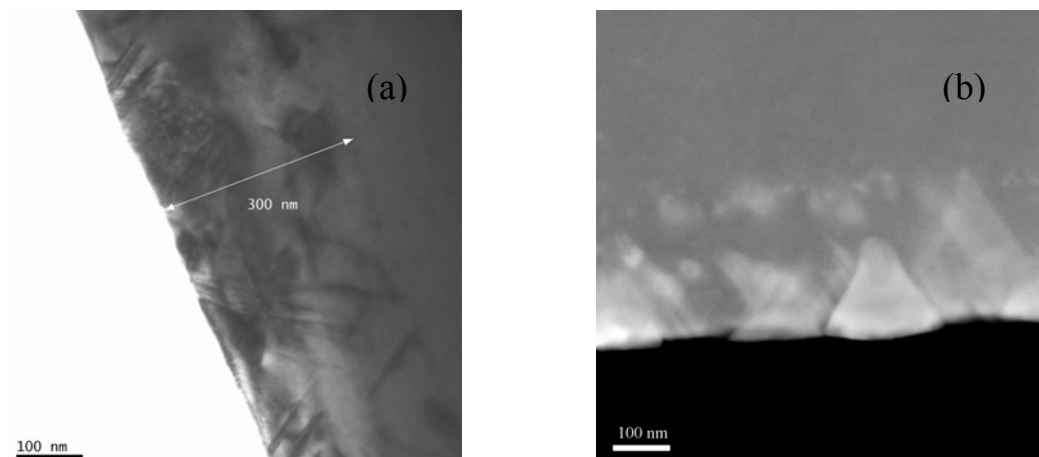


Figure 8.3: Images de l'échantillon InMnP3, implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pour 1 minute : (a) une image de la zone implantée en champ clair, et (b) une image en mode STEM.

8.2.3 Mesures XRD

Les mesures de diffraction des rayons X montrent aussi une recristallisation épitaxiale de la couche implantée après le recuit, en accord avec les mesures RBS. La figure 8.4 compare les spectres XRD de deux échantillons InP(S) implantés au Mn et recuits à des températures différentes, l'un à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'autre à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour le seconde, uniquement les pics (200) et (400) d'InP apparaissent contrairement au premier, ce qui démontre que la structure de la couche d'InP implantée au Mn et recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ est cohérente avec celle du substrat. En fait, dans tous les spectres XRD sur les échantillons recuits à hautes températures, on observe uniquement les pics (200) et (400) indiquant une continuité entre la couche implantée et le substrat produite par une croissance épitaxiale de la couche amorphisée sur le substrat lors du recuit.

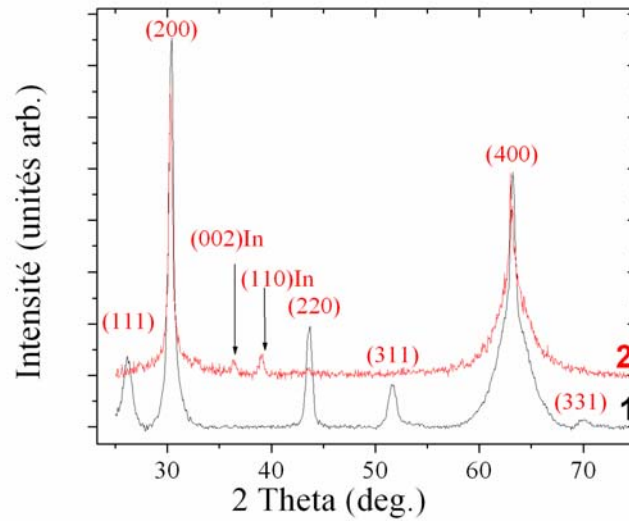


Figure 8.4 : Spectres XRD de l'échantillon MnInP2 implanté à 200 keV et 2×10^{16} Mn/cm², et recuit 30 minutes à 300 °C (1) et d'un morceau du même échantillon recuit à 600 °C pour une minute (2).

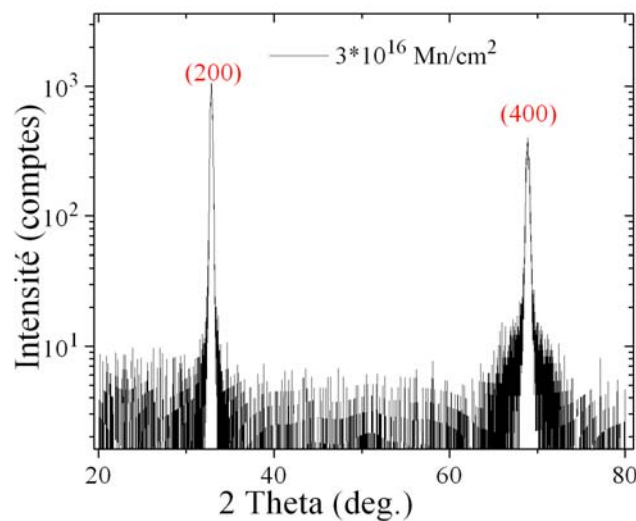


Figure 8.5 : Substrat GaP(Cu) implanté à 200 keV et une fluence de 3×10^{16} Mn/cm², et recuit à 800 °C pour un minute (b10e9b).

Dans les échantillons de GaP implantés au Mn et recuits à plus que 750 °C, les mesures XRD de la figure 8.5 montrent aussi seulement les pics (200) et (400) de GaP. Ce matériau

a aussi recristallisé de façon épitaxiale avec le substrat, comme dans le cas de l'InP(Mn) recuit à plus que 600 °C.

8.3 Détection de nouvelles phases cristallines

Une seconde conséquence du recuit à haute température, à part la recristallisation épitaxiale, est l'apparition de nouvelles phases cristallines. Revenant à la figure 8.4, on remarque la présence de plusieurs raies qui peuvent être indexées comme provenant de l'In métallique. De plus, lorsqu'on augmente la fluence de Mn les pics d'In augmentent en intensité comme démontré dans la figure 8.6 pour deux échantillons recuits à 650 °C. Une fluence de Mn plus grande mène à la formation d'une plus grande quantité d'In.

8.3.1 Mesures XRD

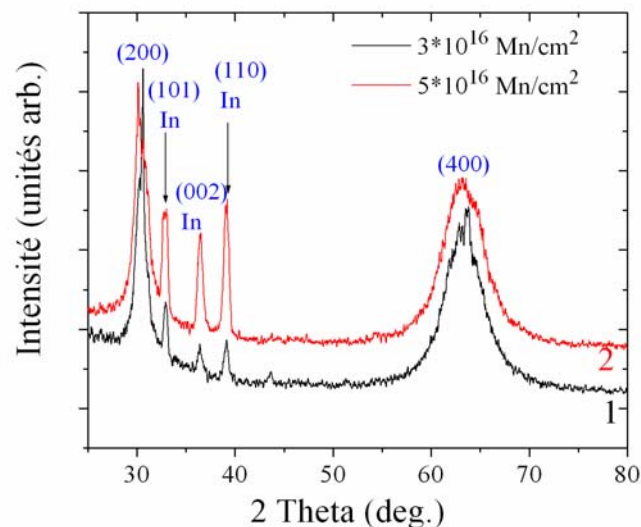


Figure 8.6 : Deux échantillons d'InP(S) (InMnP3 et InMnP5) implantés au Mn à 200 keV et aux fluences de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (1) et de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (2), et recuits à 650 °C pendant 1 minute.

À noter que le pic à 36,33 degrés, qui est attribué à la réflexion (002) d'In, peut aussi être attribué à la réflexion (111) de MnP. Vu la présence des pics (101) et (110) d'In dans cette

figure et aussi dans beaucoup d'autres spectres, l'attribution indiquée est plus probable. Mais on ne peut pas éliminer une contribution partielle du MnP à ce pic.

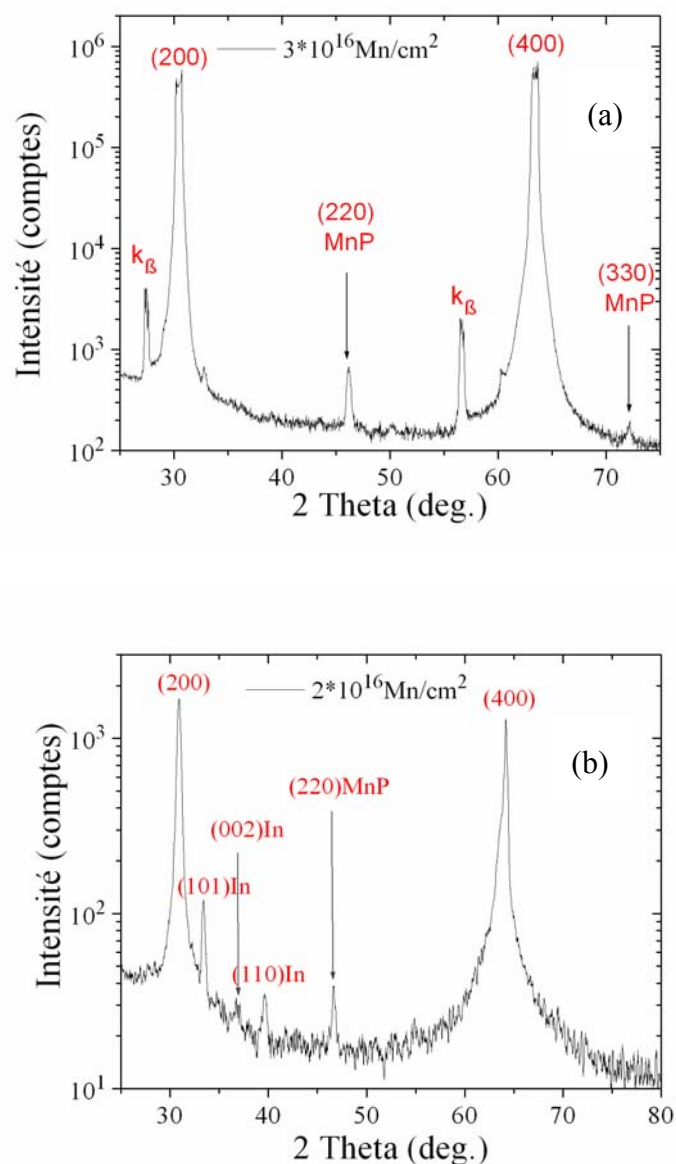


Figure 8.7 : Substrats InP(Fe) (a) b9e7 et InP(non dopé) (b) b1e5 implantés au Mn et recuits à 650 °C, 1 minute.

Par contre, la présence de particules de MnP est clairement visible dans les mesures XRD des substrats InP(Fe) et InP(non dopé), implantés au Mn et recuits à 650 °C. Dans l'InP(Fe) les pics (220) et (330) de MnP sont identifiables (figure 8.7 (a)). Il est intéressant qu'unique­ment ces deux pics soient observés, ce qui indique une texture où l'axe c du MnP

se trouve dans le plan (100) d'InP. Étant donné que cet axe est magnétiquement le plus facile, cette texture a des conséquences importantes pour les mesures de l'aimantation qui seront présentées plus loin dans ce chapitre. En comparaison, des particules de MnP ayant des orientations préférentielles par rapport au substrat ont été observées aussi dans les croissances MOCVD de GaMnP sur GaP [8.1, 8.2], où les axes c de ces particules s'alignent préférentiellement avec les axes [110] de la matrice.

Vu la détection répétée de pics des phases secondaires dans les spectres XRD, le tableau 8.1 résume leurs positions et identification.

Positions 2θ (degrés)	Identification	Positions standard 2θ du pic (degrés) - Annexe II	Commentaires
32,93	(101) In	32,95	Observé dans InP(S)Mn et InP(und.)Mn
36,4	(002) In	36,33	Observé dans InP(S)Mn et InP(und.)Mn
39,15	(110) In	39,15	Observé dans InP(S)Mn et InP(und.)Mn
46,15	(220) MnP	46,18	Observé dans InP(Fe) Mn et InP(und.)Mn
72,1	(330) MnP	72,06	Observé dans InP(Fe)Mn

Tableau 8.1 : Les pics XRD des phases secondaires dans l'InP implanté et recuit.

Dans la plupart des échantillons à base d'InP recuits à moins de 700 °C on observe encore le fond du spectre de diffraction surélevé dans la région des petits angles, ce qui veut dire que toutes les dommages dans la matrice cristalline n'ont pas encore été réparées. Pour ce faire il faudrait recuire les échantillons à des températures plus grandes que 800 °C. Cela se fait de préférence sous une atmosphère de P afin d'empêcher l'évaporation du P de la matrice d'InP. Pour la recherche actuelle, sauf quelques exceptions, nous nous sommes

limités à des températures de recuit moins élevées, tout en utilisant la technique de la proximité de deux échantillons pour minimiser les pertes de P.

Finalement, il est à noter que les mesures XRD des GaMnP recuits à hautes températures ne montrent pas l'existence d'autres phases cristallines que GaP (voir par exemple la figure 8.5).

8.3.2 Mesures TEM

Avec le microscope électronique en mode diffraction nous avons caractérisé les échantillons par la diffraction électronique et identifié des diffractions dues au MnP; des nanocristaux de MnP ont été observés aussi en imagerie en champ sombre et à haute résolution. Dans la figure 8.8 (a) le cliché de diffraction d'un substrat d'InP est spécifique à la structure de «zinc blende» quand la direction [110] est parallèle au faisceau électronique. Les distances entre la position spatiale du faisceau transmis (le plus intense) et celles des faisceaux diffractés sont les inverses des distances inter-réticulaires et correspondent bien aux distances du réseau d'InP. La figure 8.8 (b) présente le diagramme de diffraction pris dans la région près de la surface d'un échantillon InP implanté au Mn et recuit à 650 °C. Le contraste y est moins grand à cause que l'intensité du faisceau électronique est beaucoup réduite par l'insertion d'un diaphragme nous permettant de sélectionner une région de 100 nm en diamètre pour la diffraction.

À part les pics de diffraction d'InP pour l'orientation [110], nous avons identifié d'autres (indiqués sur la figure avec des flèches) qui sont spécifiques aux distances interplanaires de MnP. Il s'agit des diffractions: (001) avec $d=3,165 \text{ \AA}$, (310) avec $d=1,854 \text{ \AA}$ et (021) avec $d=2.02 \text{ \AA}$. Les distances indiquées sur la figure sont environ un pourcent de moins que les valeurs ci-haut, ce qui peut provenir d'un stress ou d'erreurs de mesure. Le pic de diffraction (001) est normalement interdit, et le fait qu'il est observable dans cette situation dénote la présence d'une structure cristalline avec beaucoup de défauts et possiblement une mauvaise stœchiométrie.

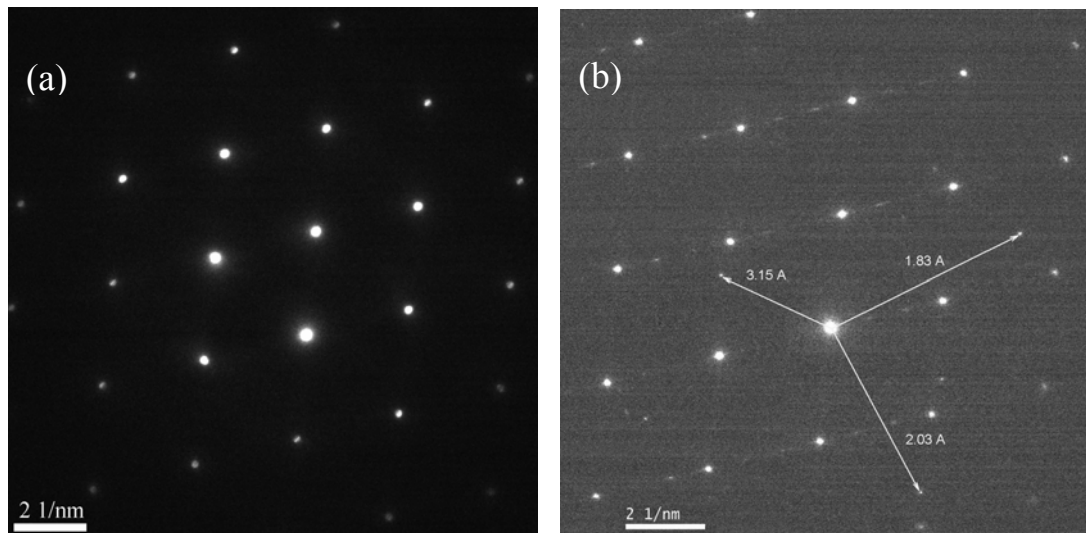


Figure 8.8 : (a) Cliché de diffraction avec le faisceau dans la direction $[220]$ (échantillon InMnP3*). (b) Cliché de diffraction du même échantillon, pris dans une région à la surface avec un diaphragme de 100 nm de diamètre. Les flèches indiquent les diffractions par les plans cristallins de MnP : (001) – 3,15 Å, (021) – 2,03 Å et (310) – 1,83 Å.

À la figure 8.9 nous montrons une image en champ sombre obtenue avec le faisceau diffracté sur les plans (220) prise sur un échantillon InP implanté au Mn et recuit, La bande grise à la surface provient de la couche d'époxy utilisé dans la préparation de l'échantillon. À 20-30 nm de la surface, les régions sombres ont des orientations différentes du reste de l'échantillon et pourraient s'agir de cristaux de Mn ou d'In.

L'image à haute résolution de la figure 8.10 est prise dans la zone noire de la surface, et montre plusieurs orientations cristallines. La distance de 3,93 Å, marquée sur l'image, correspond à la distance inter-atomique des plans (110) de MnP, et la taille moyenne des cristaux de MnP est autour de 10 nm. Dans les zones sombres, des cristaux d'InP sont aussi visibles avec des tailles semblables, ce qui peut expliquer le faible contraste dans les images TEM en champ clair dans la figure 8.3, qui ne permet pas de distinguer les particules de MnP.

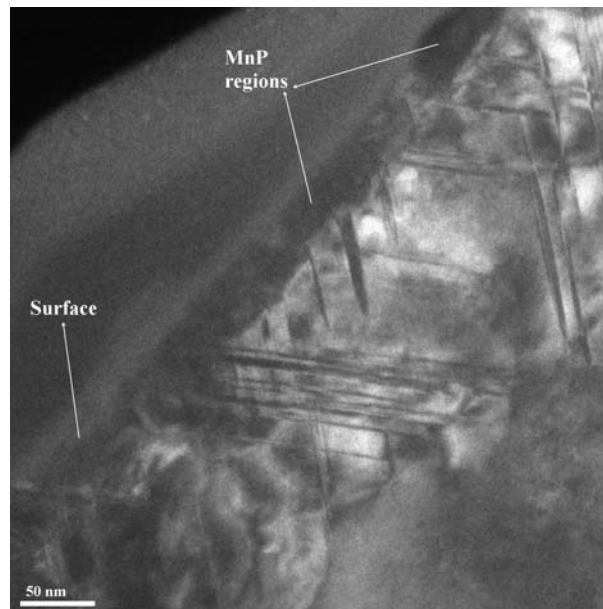


Figure 8.9: Image TEM en champ sombre sur un échantillon implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (InMnP3*) et recuit à 650 °C 1 minute à partir de la diffraction (220).

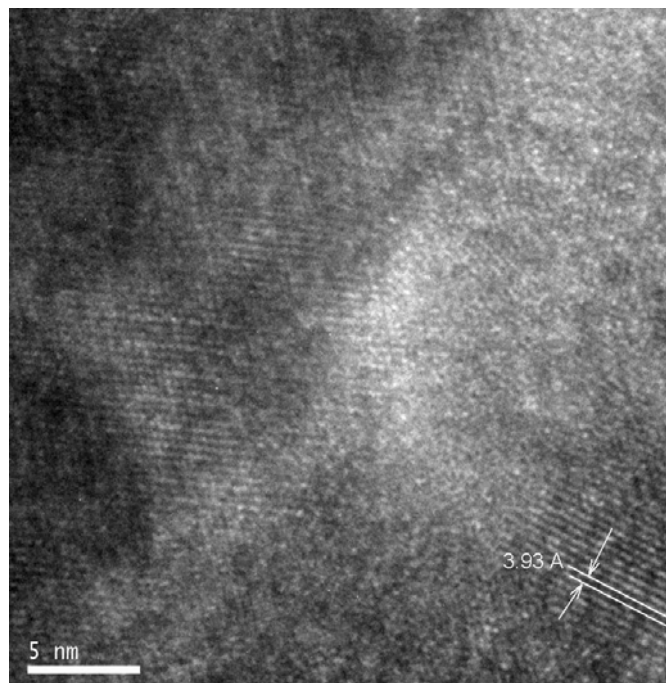


Figure 8.10 : Image à haute résolution près de la surface de l'échantillon présenté dans la figure 8.9.

8.4 Profils de Mn et d'autres espèces moléculaires

Le profilage en profondeur de la concentration de Mn et d'autres espèces moléculaires s'avère critique pour comprendre l'évolution structurale et magnétique de la couche implantée lors du processus de recuit. Tout comme pour les échantillons présentés dans les chapitres précédents, nous avons mesuré ces profils par les techniques SIMS et EDS.

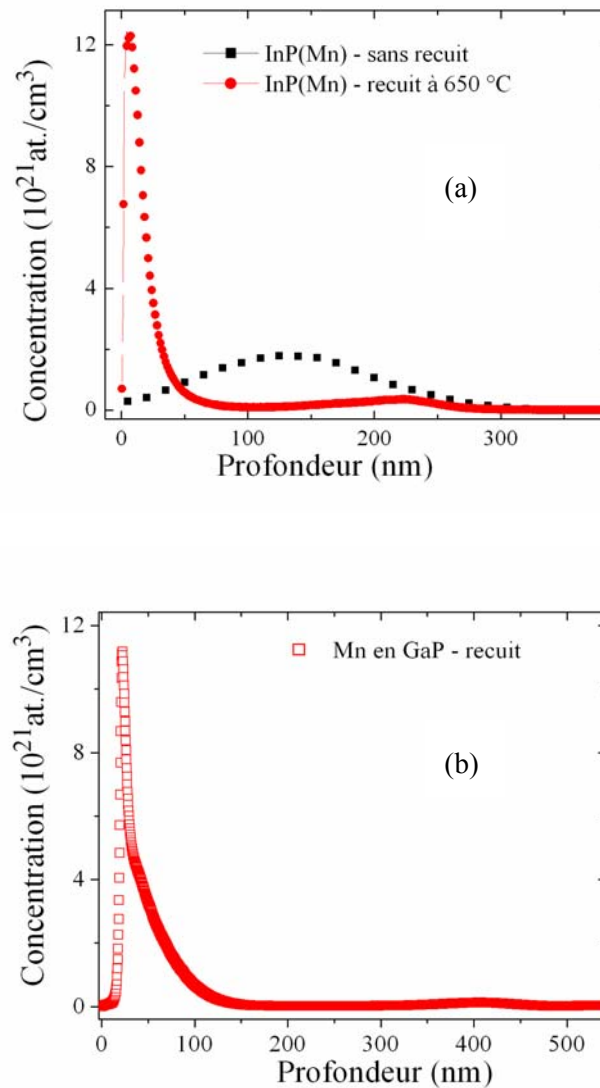


Figure 8.11 : Les profils de concentration du Mn en InP (a) (échantillon InMnP3) et en GaP (b) (échantillon b9e5c) après recuit à 650 °C pour InP et à 750 °C pour GaP. Pour comparaison, dans la figure (a) est tracé aussi le profil du Mn dans l'InP non-recuit.

Dans les InP et GaP, implantés au Mn à une fluence de 3×10^{16} et recuits à 650°C (InP) (700 °C pour le GaP), nous observons une forte redistribution des atomes de Mn par rapport à celle du matériau non-recuit; plus précisément les atomes de Mn se déplacent vers la surface lors du recuit, comme on peut le voir dans la figure 8.11. La partie (a) montre les profils de Mn dans l'InP où la concentration à la surface est au moins 10 fois plus élevée qu'en profondeur, indiquant que la grande majorité des atomes de Mn se sont déplacés à la surface. Pour le GaMnP recuit une minute à 750 °C, nous observons aussi (figure 8.11 (b)) une diffusion importante de Mn vers la surface.

Pour expliquer ce phénomène, nous devons faire appel aux analyses RBS et XRD qui montrent la formation d'une couche amorphe après l'implantation.

On peut expliquer les résultats structuraux sur les échantillons recuits en considérant que pendant le recuit cette couche amorphisée recristallise de manière épitaxiale par le passage d'un front à partir du substrat cristallin vers la surface. Dans ce processus les atomes de Mn qui ne sont pas solubles dans la matrice d'InP (ou de GaP) sont repoussés vers l'extérieur, mais, une faible quantité de Mn reste dans le matériau.

Les profils du Mn implanté dans les substrats InP de divers dopages sont quasiment identiques à ceux de la figure 8.11, ce qui veut dire que les propriétés électroniques du substrat ont peu d'influence sur la distribution spatiale des atomes de Mn après le recuit. Cela n'est pas étonnant vu que la quantité de Mn introduite dans l'InP ou le GaP est au moins deux ordres de grandeur plus grande que celle des dopants comme le S ou le Fe.

La mesure des profils d'autres éléments chimiques nous permet de tirer des conclusions supplémentaires. Ainsi on voit dans la figure 8.12 que le nombre d'atomes d'In détectés est constant à travers la couche implantée avec un peu moins d'In à la surface. Dans la région de la surface où se trouve le pic de Mn il semble y avoir plus de P aussi. Ces deux constats suggèrent la formations d'un alliage entre Mn et P, ce qui est en accord avec les mesures TEM et XRD qui démontrent la formation de MnP au moins dans l'InP.

On observe aussi que les profils d'In et de Ga ne suivent plus celui de Mn se distinguant de la situation présentée dans la section 6.2.2; l'intensité de l'In est constante et celle du Ga a une faible variation différente de celle du Mn. Comme au moins une partie du Mn à la surface forme du MnP, la formation des liens Mn-O-Ga et Mn-O-In doit être affecté.

Alors, on devrait avoir un taux d'ionisation d'In et de Ga peu dépendante du Mn dans le MnP. Donc, la faible concentration du Mn qui reste dilué dans l'InP doit être à l'origine de la variation (de maximum 30 %) dans le profil du Ga. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse, avancée dans la section 6.2, que les profils de Ga et d'In sont dépendants de l'état chimique du Mn. Plus loin, dans le chapitre 9, on se sert de ce constat pour distinguer entre le Mn dilué dans l'InP et celui qui forme le MnP.

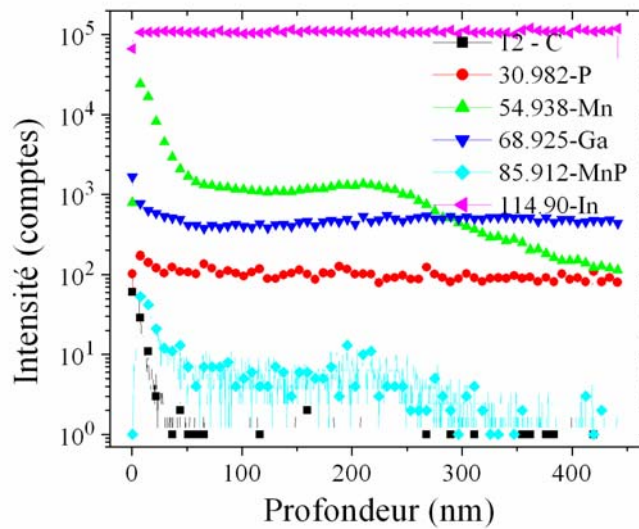


Figure 8.12 : Le profil du Mn (triangles pleins) et d'autres éléments chimiques et moléculaires dans un substrat InP(Fe) implanté au Mn (3×10^{16} ions/cm²) et recuit une minute à 650°C (b9e7*).

La spectroscopie EDS permet de former, de manière simultanée, des cartes de la distribution des atomes sur une section importante d'un échantillon. La figure 8.13 affichée les cartes chimiques de Mn, d'In et de P, obtenues par mesures EDS en section transversale, sur un échantillon InP implanté au Mn, qui, d'après les mesures SIMS, a les atomes de Mn à la surface. Dans ces cartes il est évident que les atomes de Mn forment des clusters qui se situent près de la surface de la couche implantée. Ces clusters ont une forme ovoïde et leur taille moyenne se situe entre 90 et 100 nm. De plus, les régions riches en Mn sont aussi riches en P et pauvres en In, ce qui nous fait penser à la formation de particules de MnP.

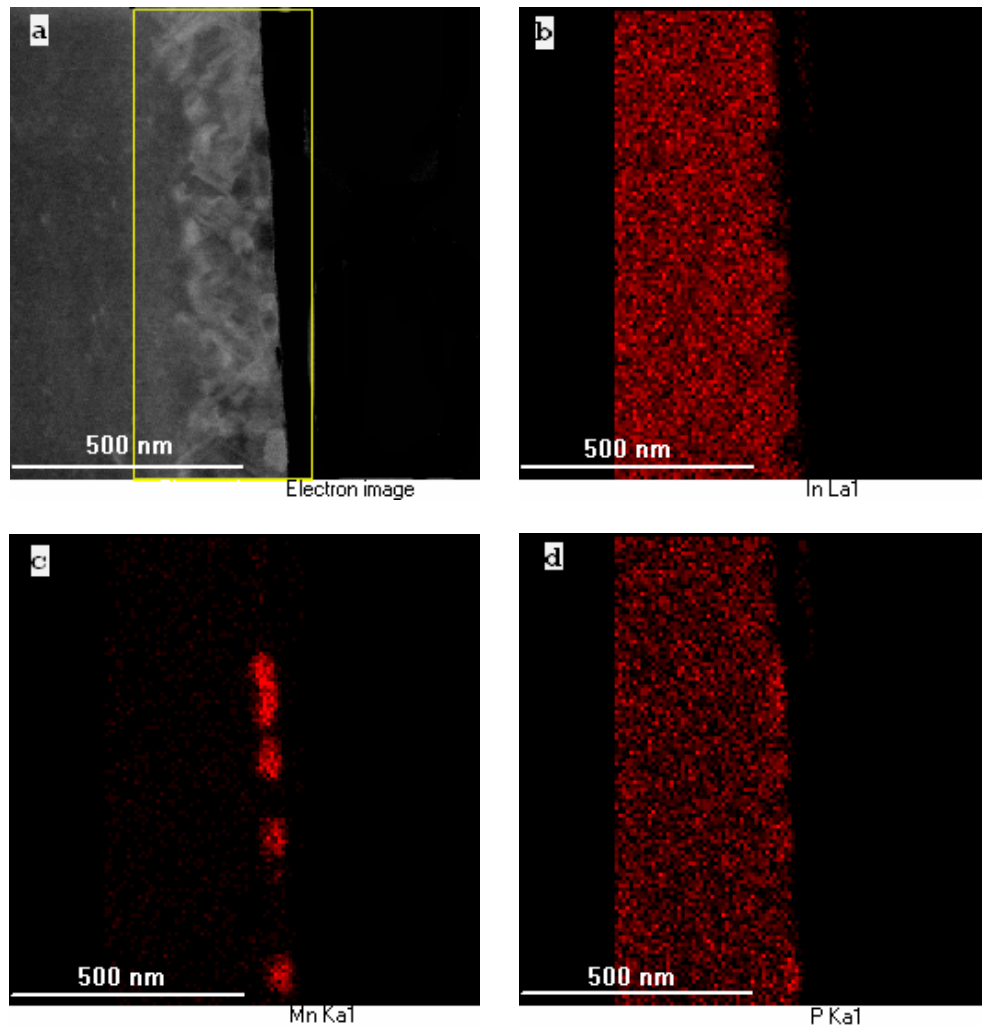


Figure 8.13 : Les mesures EDS sur un échantillon implanté au Mn et recuit à 650 °C pendant 1 minute : (a) l'image électronique en mode STEM, et les cartes chimiques (b) d'In, (c) de Mn, et (d) de P prises à l'intérieur de la zone encadrée par le rectangle.

Finalement, nous regardons l'influence de la température et du temps de recuit sur le profil de Mn. Nous avons mesuré les profils de deux échantillons InP(Zn) implantés au Mn et recuits : l'un à 650 C pour 1 minute (b10e6a) et l'autre à 800 °C pour une période de 10 s (b10e6b) (figure 8.14). Pour le premier, la concentration de Mn à la surface est moins grande et la grande majorité des atomes se trouvent à l'intérieur de 100 nm de la surface.

Pour le deuxième la concentration de Mn à la surface est plus grande mais il reste une quantité non négligeable de Mn à l'intérieur de la couche implantée.

Dans le cas d'un effet de ségrégation, la largeur à mi-hauteur du pic de ségrégation à la surface est proportionnelle à D/v [8.3], où D est le coefficient de diffusion dans la phase amorphe et v est la vitesse d'avancement de l'interface lors de la croissance épitaxiale. Ceci implique que la vitesse de recuit est plus grande à 800 °C qu'à 650 °C, ce qui n'est pas surprenant. À 800 °C la solubilité du Mn dans l'InP doit être plus grande qu'à 650 °C, expliquant ainsi la quantité plus grande de Mn à l'intérieur du matériau recuit à 800 °C.

On peut conclure que l'implantation de quelques pourcents de Mn dans l'InP forme un matériau qui n'est pas en équilibre thermodynamique; pour cette raison le recuit thermique force la majorité des Mn à se déplacer vers la surface.

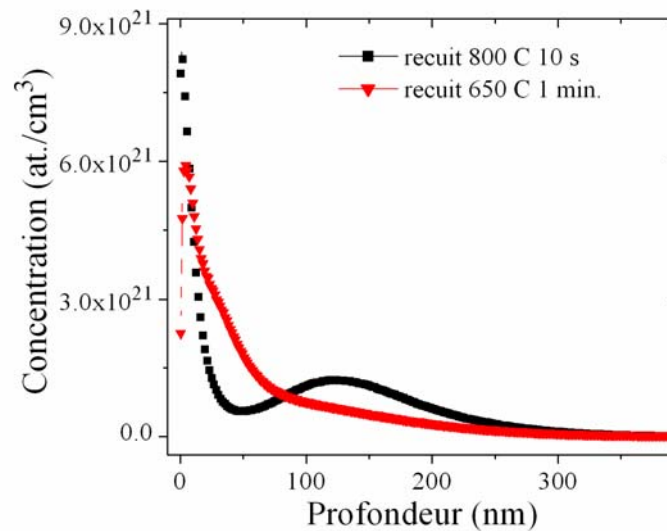


Figure 8.14 : Profils de Mn dans deux échantillons InP(Zn) implantés au $3 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$ et recuits selon les conditions indiquées.

8.5 Propriétés magnétiques

Jusqu'ici nous avons vu, dans les échantillons implantés au Mn et recuits à hautes températures, une diffusion accentuée des atomes de Mn vers la surface et la formation de MnP, au moins dans certains échantillons. Ces informations ont des conséquences critiques pour l'interprétation des données magnétiques parce que :

- le MnP est un ferromagnétique avec $T_c = 291,5$ K [8.4];
- la structure cristalline est orthorhombique avec les paramètres de maille $a > b > c$; la structure magnétique est fortement anisotrope, l'axe facile étant parallèle à l'axe c ;
- le comportement magnétique en dessous de 100 K est extrêmement complexe et n'est pas encore complètement compris.

Par conséquent, on s'attend à des contributions possibles de plusieurs sources au moment magnétique de nos matériaux.

8.5.1 Contribution ferromagnétique

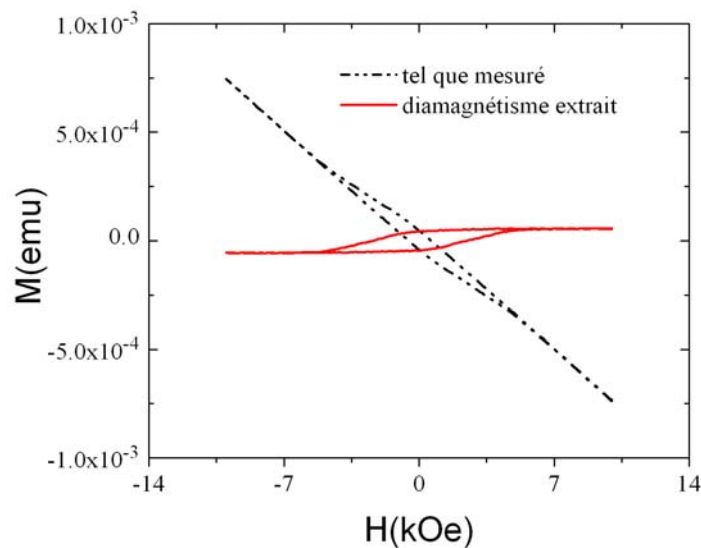


Figure 8.15: Mesures magnétiques à 100 K sur un échantillon InP(S) implanté à 5×10^{16} Mn/cm² et recuit à 650 °C pour 1 minute (InMnP5).

Le moment magnétique de tous les échantillons a été mesuré par magnétométrie VSM sur une large gamme de températures. Ce qui est frappant dans ces mesures, c'est que le comportement magnétique de tous les échantillons implantés et recuits à hautes températures est quasiment identique, tant pour ceux à base d'InP que de GaP.

On commence par présenter dans la figure 8.15 les mesures $M(H)$ à 100 K sur un échantillon InP(S) produit par l'implantation ionique de Mn à 200 keV jusqu'à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et ensuite recuit à 650°C pour 1 minute. Tout d'abord la mesure montre une contribution diamagnétique dominante, mais aussi un comportement hystérétique dû à une contribution ferromagnétique. Afin d'isoler cette contribution nous avons soustrait le terme diamagnétique pour obtenir la courbe en ligné continue qui présente un moment magnétique à la saturation de $5 \times 10^{-5} \text{ emu}$ et un champ coercitif de 2500 Oe.

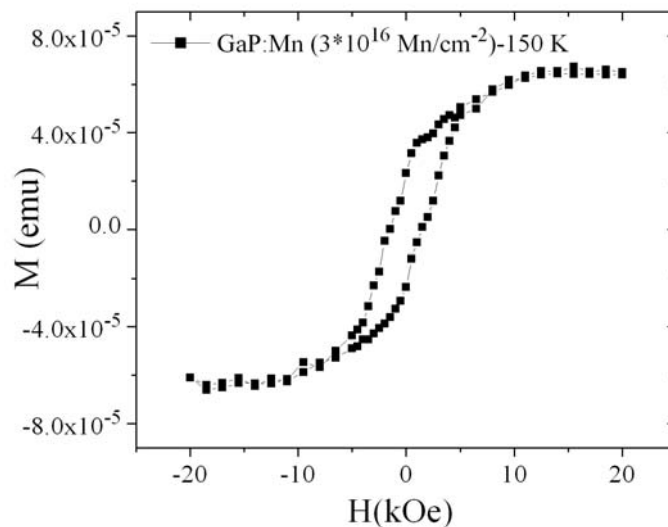


Figure 8.16 : Mesures magnétiques à 150 K sur un échantillon GaP(S) implanté au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 750°C pour 1 minute. La contribution diamagnétique du substrat a été extraite.

La même procédure appliquée aux échantillons obtenus par implantation de Mn dans le GaP produit des résultats semblables, comme démontré à la figure 8.16.

C'est la variation du moment à la saturation en fonction de la température qui donne la signature définitive de la présence de particules de MnP. Pour les échantillons présentés dans la figure 8.17, comme pour tous les substrats implantés et recuits sous conditions

semblables, les courbes de $M - T$ indiquent une température de Curie avoisinant 290 K, la T_c du MnP [8.4]. Ce constat s'applique autant aux matériaux à base d'InP qu'à ceux à base de GaP. En parallèle avec la variation du moment, on note une montée rapide du champ coercitif (H_c) de ces matériaux. En descendant la température, H_c augmente de zéro à 280 K (10 K en dessous de T_c) et atteint presque 2000 Oe autour de 200 K d'où la variation arrive à un plafond pour les températures plus basses.

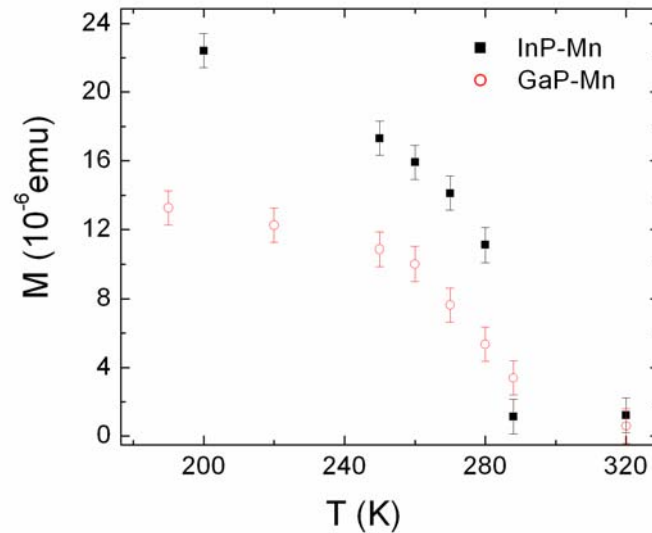


Figure 8.17: Variation du moment magnétique à la saturation (à 1 Tesla) de deux échantillons InP (InMnP3) et GaP (b3e3) implantés au Mn (à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuits.

L'un des grands avantages de la technique d'implantation c'est que le nombre d'ions implantés est mesuré lors de son application. Dans notre cas, cela veut dire que le nombre de Mn dans chaque échantillon est connu avant même le recuit. Cette information permet un estimé assez précis de la quantité de Mn dans chaque phase. Ici nous nous servons de la valeur du moment magnétique de Mn dans le MnP massive ($1,29 \mu_B$ à $T=0 \text{ K}$ [8.4]), ainsi que de sa variation en température pour comparer à nos résultats expérimentaux et déterminer le pourcentage du Mn implanté en phase MnP.

En détail, nous avons mesuré le moment magnétique à 150 K et estimé le moment à 0 K de chaque échantillon en se servant des mesures faites auparavant sur MnP [8.4]. Ces mesures montrent pour le moment à la saturation de MnP, une variation maximale de 15 % entre

150 K et 0 K. Ensuite, à l'aide de l'équation 4.12, nous avons calculé le nombre d'atomes de Mn qui contribuent à l'état ferromagnétique. Ce nombre a été comparé au nombre d'atomes implantés. Les résultats sont tabulés dans le Tableau 8.2.

Substrat (échantillon)	Fluence de Mn (cm^{-2})	H_C (Oe)	N_{Mn} (implanté)	M_S (emu)	N_{Mn} (mesures magnétiques)	x (%)
1. InP(S) (InMnP5)	5×10^{16}	2400	$1,2 \times 10^{16}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$4,85 \times 10^{15}$	41
2. InP(S) (InMnP3)	3×10^{16}	1900	$0,78 \times 10^{16}$	$3,01 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{15}$	32
3. InP(Zn) (b10e6a)	3×10^{16}	2100	$0,76 \times 10^{16}$	$3,56 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{15}$	39
4. InP(Fe) (b9e7)	3×10^{16}	2500	$0,33 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{15}$	38
5. GaP(Cu) (b10e9b)	3×10^{16}	2500	$0,67 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{-5}$	3×10^{15}	45
6. GaP (S) (b3e3)	3×10^{16}	1800	$0,42 \times 10^{16}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{15}$	49
7. GaP (S) (b9e6b)	2×10^{16}	2150	$0,52 \times 10^{16}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{15}$	43

Tableau 8.2: Analyse des résultats expérimentaux : la variation du nombre d'atomes de Mn en phase MnP pour divers substrats implantés. La valeur x est définie comme : $x = 100 \times [N_{Mn}(\text{mesures magnétiques})] / [N_{Mn}(\text{implantés})]$.

On y trouve qu'entre 30 % et 50 % des atomes de Mn implantés forment des particules MnP ferromagnétiques indépendamment de la fluence implantée et de la nature du substrat.

À noter que l'échantillon InP recuit à 800 °C, dont le profil de Mn était présenté dans la figure 8.14, montre aussi une contribution ferromagnétique au moment magnétique due à la présence de MnP, comme dans les autres échantillons recuits à 600 °C.

8.5.2 Anisotropie magnétique

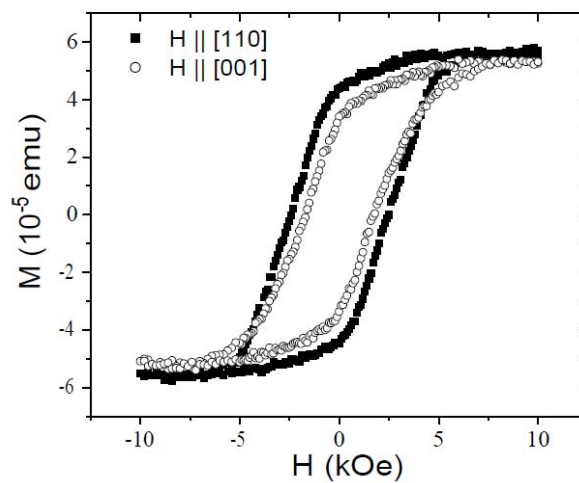


Figure 8.18: Mesures $M(H)$ à 100 K sur l'échantillon InMnP5 avec le champ appliqué parallèle à la direction [110] du substrat (carrés pleins), et avec le champ parallèle à la direction [001] du substrat (cercles vides).

Les mesures XRD sur l'InP:Mn ont suggéré une orientation préférentielle des particules de MnP par rapport au substrat d'InP. Afin d'explorer les conséquences possibles dans nos matériaux, nous avons pris des courbes d'hystérésis avec le champ appliqué le long des axes principaux du substrat. Dans la figure 8.18 sont comparées les mesures $M(H)$ à 150 K de l'échantillon InMnP5 avec le champ appliqué soit dans une direction parallèle à la surface de l'échantillon ($H \parallel [110]$), soit perpendiculaire à la surface ($H \parallel [001]$). Quoique le moment à 10 kOe soit presque inchangé (< 10 % de variation), le champ coercitif pour $H \parallel [110]$ est de l'ordre de 50 % plus grand (2500 Oe) que pour $H \parallel [001]$ (1600 Oe). Ces

observations suggèrent une orientation préférentielle pour les particules de MnP, en accord avec les mesures structurales.

8.5.3 Contribution paramagnétique

Selon les données du Tableau 8.2, seulement entre 30 et 50 % des Mn implantés s'incorpore dans des particules de MnP. On se pose alors la question : où se trouve le reste du Mn et dans quel état magnétique? Une fois encore, les mesures à basses températures (moins que 100 K) fournissent une réponse, au moins partielle, quant à la nature de l'état magnétique de ces autres atomes de Mn. L'échantillon (6.8×10^{15} atomes de Mn), dont les mesures sont présentées dans la figure 8.19 (a), montre la signature d'une contribution paramagnétique en bas de 100 K. Cette contribution est proportionnelle à T^{-1} (figure 8.19 (b)) d'où est calculée la constante de Curie de $1,42 \times 10^{-8}$ emu \times K/Oe. Cette valeur se traduit comme $2,0 \times 10^{15}$ Mn libres en supposant $g=2$ et $J=5/2$. Cette quantité représente 30% du Mn implanté.

Par contre les mesures VSM sur cet échantillon à 100 K ont déterminé que 38 % des atomes de Mn sont en phase MnP ferromagnétique. Ajoutant le 30 % en état paramagnétique trouvé ci-dessus, il semble alors manquer à peu près le tiers du Mn implanté. Une possibilité, c'est que le Mn en phase paramagnétique a commencé à se lier au P, ainsi réduisant le moment magnétique effectif. En fait, le spin effectif de Mn dans la phase paramagnétique de MnP ($T > 292$ K) est seulement 1,4 plutôt que 2,5 comme assumé ci-haut. Il est possible que la configuration électronique du Mn paramagnétique ait été modifiée considérablement par l'interaction avec le P.

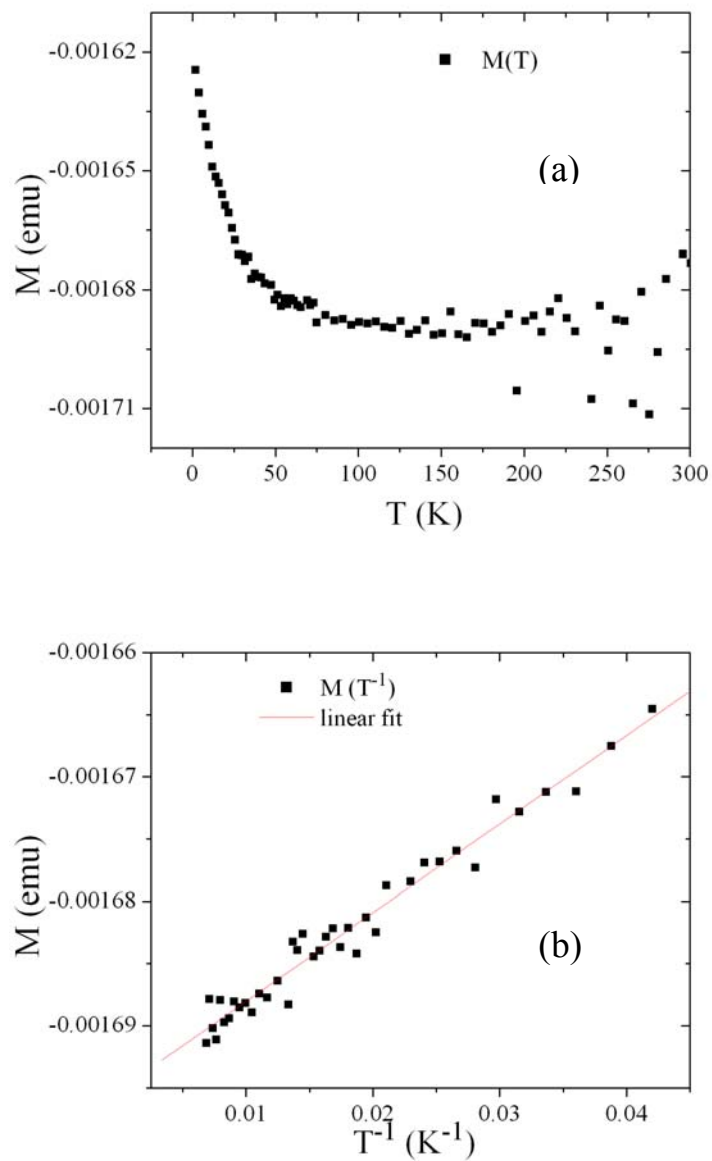


Figure 8.19: (a) Moment magnétique en fonction de la température (à 50 kOe) pour l'échantillon InP(Fe) (b9e7) implanté au 3×10^{16} Mn/cm² et recuit à 650 °C pour une minute, et (b) les mêmes données en fonction de T^{-1} (échantillon b9e7).

8.6 Résumé

Ce chapitre a présenté une grande quantité d'informations sur les InP et GaP implanté au Mn et recuit à hautes températures, et il sera utile de la résumer de manière succincte. Avant recuit à hautes températures, le Mn est distribué de façon gaussienne dans la matrice amorphisée d'InP (ou de GaP) à une profondeur de 320 Å. Le recuit provoque le passage d'un front de recristallisation du substrat monocristallin plus profond jusqu'à la surface. Ainsi, la couche implantée devient épitaxiale et cohérente avec la matrice du substrat. Mais le processus n'est pas parfait et génère un grand nombre de défauts à travers de cette couche. Étant donné la très faible solubilité de Mn dans l'InP, le front porte avec lui la plupart du Mn qui se trouve près de la surface. Lors du processus, une fraction des atomes de Mn font liaison avec les atomes de P pour former des nanocristaux de MnP, et l'excédent d'In coalesce dans des micro-îlots d'In métallique à la surface.

Quoique les mesures XRD et TEM ne révèlent pas toujours la présence de MnP après recuit, les données magnétiques sont sans équivoque. Après soustraction de la contribution diamagnétique du substrat, l'aimantation de tous les échantillons est celle d'un ferromagnétique avec la signature de MnP avec T_c de 291 K. En plus, l'ampleur du signal ferromagnétique est assez constant d'un échantillon à un autre, comprenant d'un tiers jusqu'à la moitié des atomes de Mn implantés. Même l'anisotropie magnéto-cristalline de MnP se manifeste dans un champ coercitif qui augmente rapidement en descendant la température en bas de 280 K.

La question de l'état magnétique du reste du Mn est ouverte, mais nous constatons qu'il n'a pas une autre phase ferromagnétique au-delà de 5 K. Les mesures SQUID jusqu'à 50 kOe démontrent une contribution paramagnétique additionnelle, mais l'analyse sur la base de la configuration électronique $3d^5$ ($g=2$, $J=5/2$) de Mn^{2+} tiendrait compte de seulement 30 % du Mn, laissant inconnu l'état magnétique de l'autre 20 à 30 % de ces atomes. Notant que le moment magnétique du Mn dans l'état paramagnétique de MnP ($T > 291$ K) est plus faible que la valeur citée ci-haut, il se peut que le signal paramagnétique provienne de tout le Mn hors la phase MnP, mais qu'au moins une partie aurait modifié sa configuration électronique en formant de liens chimiques avec des atomes de P de la matrice.

Il faut signaler que les résultats de ce chapitre font l'objet de notre première publication dans le « Journal of Applied Physics » [8.5].

Chapitre 9 – Échantillons InP co-implantés et recuits à hautes températures

Après avoir vu l'effet accentué de ségrégation qui se manifeste dans les échantillons InP(Mn) et GaP(Mn) recuits à hautes températures, nous avons investigué sur la possibilité de contrôler la ségrégation et forcer plus d'atomes de Mn à s'incorporer dans la matrice du semi-conducteur. En s'inspirant de travaux précédents [2.7, 2.8] nous avons fait des co-implantations de P et de Mn dans des substrats InP, suivies par recuits à hautes températures (600 – 650 °C) et ensuite caractérisé les échantillons afin de déterminer l'efficacité de la procédure sur l'incorporation substitutionnelle de Mn dans l'InP.

Dans ce chapitre nous allons voir que cette procédure produit des modifications importantes, en ce qui concerne la morphologie de la surface, la structure cristalline, le profil de concentration du Mn et les propriétés magnétiques.

9.1 Morphologie de la surface

Pour ces échantillons, des analyses de surface détaillées ont été faites et suggèrent l'existence de plusieurs matériaux à la surface due à une ségrégation.

Afin de repérer la topographie à la surface suite à un recuit thermique les images en mode tapping et aussi les images de phase ont été analysées. Comme déjà expliqué dans le chapitre 3, les images de phase peuvent montrer l'existence de différents matériaux sur la surface, et aussi mettre en évidence des structures en relief sur la surface, à cause du temps de réaction fini de l'appareil. Des particules de la même nature que le reste du matériau apparaissent dans l'image de phase avec une couleur claire d'une côté et foncé de l'autre côté; des particules de nature différente ont une couleur différente du reste du matériau et non variable.

Dans la figure 9.1 on voit une image topographique en mode tapping et celle de phase sur un échantillon implanté au Mn ($1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et au P ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuit à 650 °C pendant une minute.

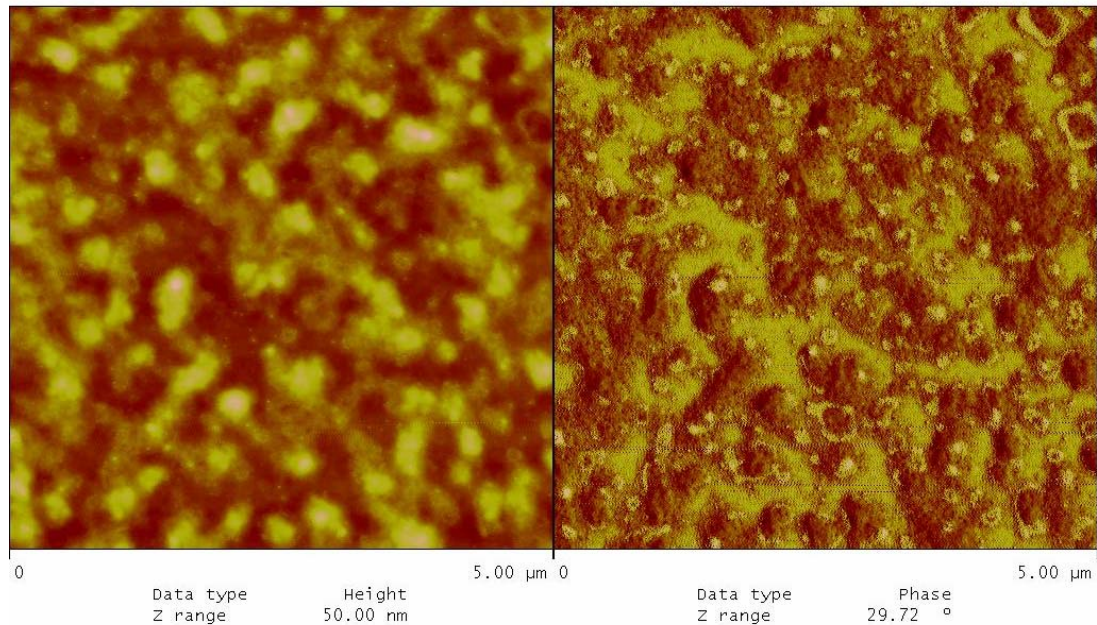


Figure 9.1: Image topographique (à gauche) pour l'échantillon (b8e9) implanté au Mn à $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, au P à $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 650 °C pendant 1 minute; à droite l'image de phase correspondante.

Dans l'image de phase des petites régions de contraste différent s'entremêlent, ce qui démontre l'existence de plusieurs sortes de matériaux de natures différentes (au moins deux). Cependant on peut seulement spéculer sur la vraie nature de ces matériaux : les zones les plus pales sont des matériaux qui repoussent le plus la pointe du microscope, ayant un module d'élasticité plus élevé. Il est fort probable que ces régions, moins prédominantes sur la surface, sont des cristaux métalliques de MnP. Il est raisonnable d'affirmer que le matériau le plus présent sur la surface (régions plus sombres) provienne de la matrice hôte (InP); il pourrait s'agir d'InP ou d'InP riche en In.

Les mesures XRD faites sur cet échantillon sont en accord avec ces observations et démontrent la présence de MnP.

L'image SEM du même échantillon (figure 9.2) révèle aussi des régions de contraste différent. Les régions blanches correspondent à celles de l'image de phase de la figure précédente. Le fait qu'elles soient très visibles dans l'image SEM est une indication de leur

conduction métallique : il s'agit possiblement de particules d'In ou de MnP métalliques. Ces particules métalliques entourent des régions sombres, moins conductrices, qui ne sont pas visibles dans les images AFM.

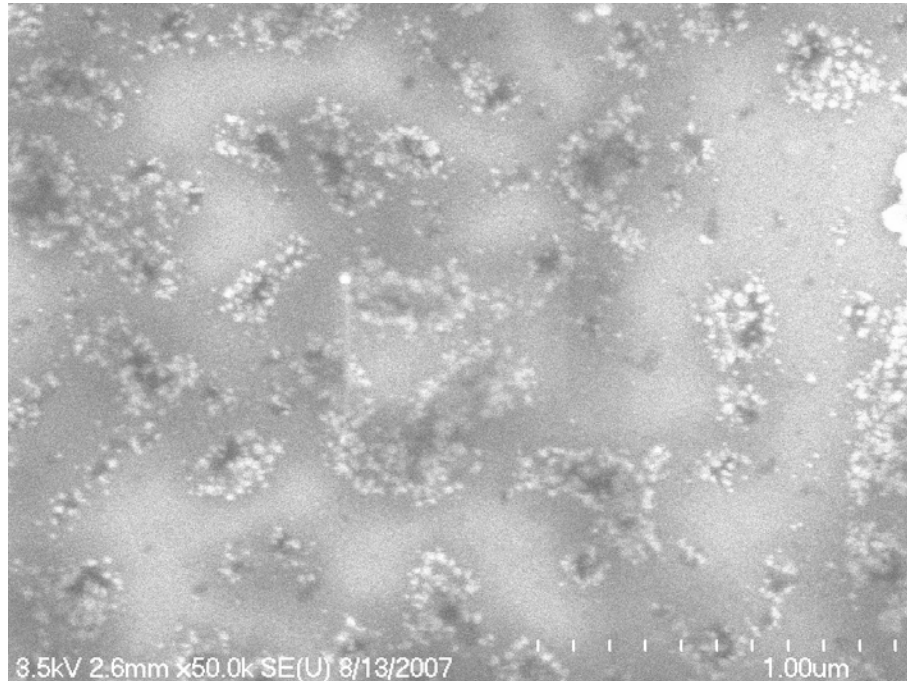


Figure 9.2 : Image SEM sur la surface de l'échantillon de la figure 9.1.

Finalement, la figure 9.3 affiche les images topographiques et de phase d'un échantillon implanté avec les doses de Mn et de P plus fortes que celles du cas précédent. Ici aussi est observée la formation de régions distinctes du reste du matériau dans les zones profondes sur l'image topographique. Des particules visibles dans l'image de phase (régions blanches sur la figure) doivent être des particules de MnP : elles ne sont pas visibles dans les spectres XRD, mais leur présence est confirmée par les mesures TEM et aussi par les mesures magnétiques.

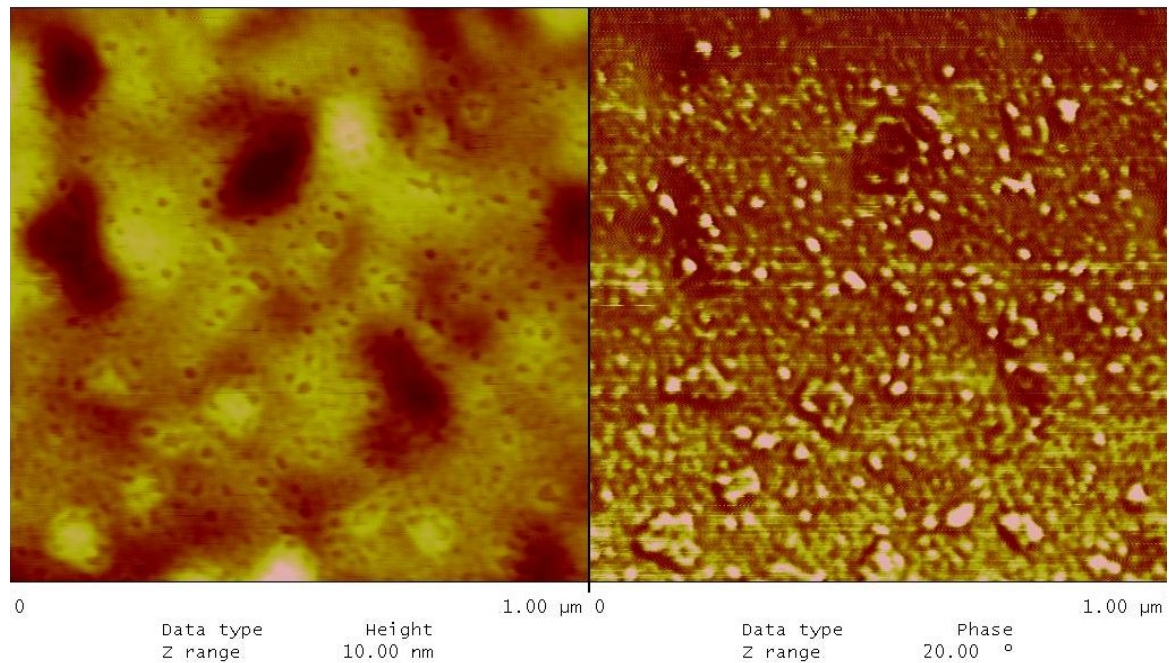


Figure 9.3: L'image topographique et l'image de phase de l'échantillon (b8e5) implanté au P ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et au Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuit (650 °C , 1 minute).

9.2 Structure cristalline

9.2.1 Mesures RBS en mode canalisation

Des mesures RBS en mode canalisation ont permis d'investiguer l'endommagement des échantillons co-implantés au P et au Mn et recuits. Ces mesures, présentées dans la figure 9.4, démontrent la présence à la surface d'une couche endommagée ou polycristalline d'une épaisseur de $190 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. De plus, le fait que dans la région de la surface l'intensité du spectre canalisé soit moins grande que celle du spectre aléatoire, démontre que la structure de la couche recristallisée n'est pas entièrement endommagée ou polycristalline. Ces résultats sont schématisés dans la figure 9.5. En fait on y montre une situation idéalisée parce qu'en réalité le passage de la couche épitaxiale à celle polycristalline se fait sur une distance de quelques dizaines de nanomètres, plutôt que brusquement. Des mesures sur échantillons semblables obtenus avec des substrats InP(S), donnent des résultats similaires, soit la formation d'une couche endommagée d'environ 200 nm à la surface.

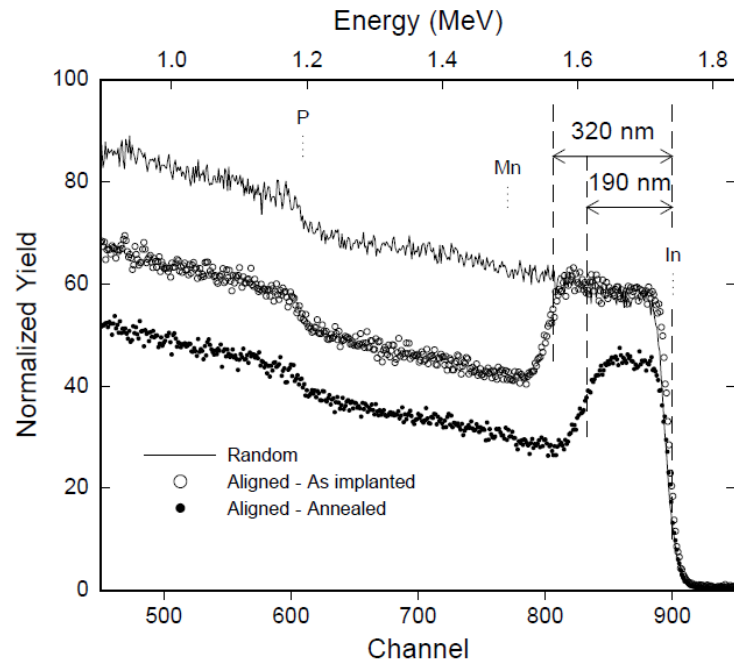


Figure 9.4 : Les spectres RBS en modes canalisé et aléatoire d'InP(Fe) implanté au $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ P et $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ Mn, et recuit à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ une minute (b8e1). On peut voir aussi le spectre en mode aléatoire sur un échantillon non recuit.

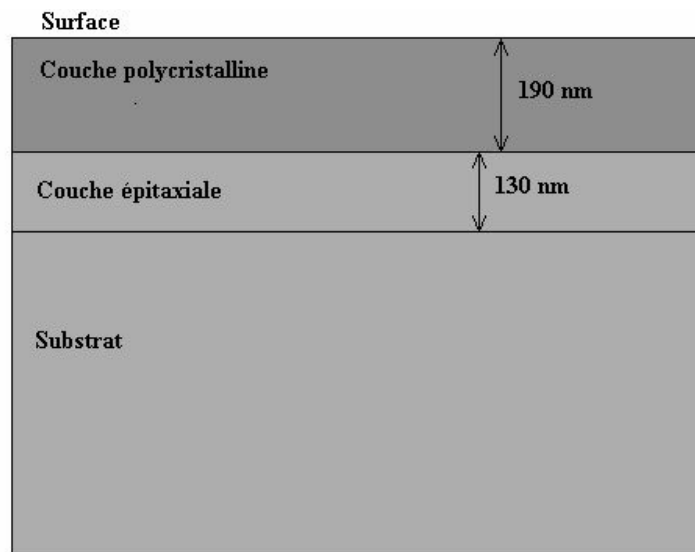


Figure 9.5 : Résultats de la mesure RBS de la figure 9.4

9.2.2 Mesures TEM

Les mesures TEM donnent encore plus de détails sur la structure de ces matériaux. Dans la figure 9.6 on observe les images en champ clair et en mode STEM pour l'échantillon b8e1 (InP(Fe) co-implanté au P et au Mn à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Une zone de frontière (noire dans l'image en champ clair et blanche dans l'image STEM) se situe à une profondeur de 190 nm de la surface, en accord avec les résultats RBS. La bande noire est due à la présence de dommages considérables qui n'ont pas été réparés pendant le recuit. Aussi, à la surface il y a une fine couche de C, d'environ 25 nm d'épais, déposée pendant l'implantation. Cette couche est visible surtout dans l'image STEM, et est très compacte protégeant ainsi l'InP contre la perte de P lors du recuit. La seule façon de l'enlever serait par une gravure aux ions réactifs.

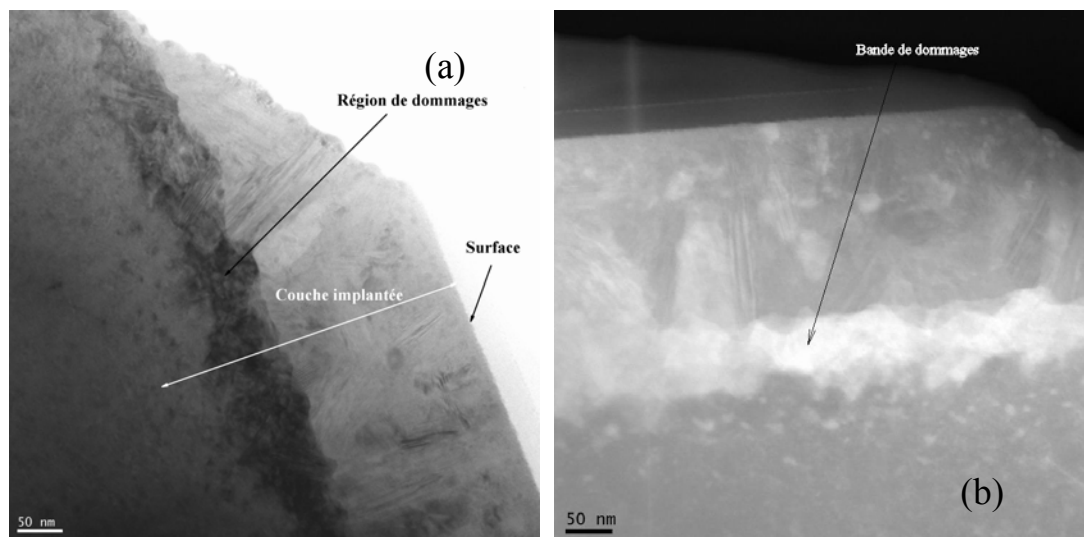


Figure 9.6 : Images (a) en champ clair, et (b) en STEM - contraste de diffraction pour l'échantillon b8e1. La flèche blanche (dans la figure (a)) représente une profondeur de 320 nm de la surface.

Une image TEM à haute résolution de ce même échantillon dans la figure 9.7 démontre que dans la bande noire l'épitaxie n'est plus respectée et les cristaux commencent à changer

d'orientation. Donc, ces mesures confirment que le dommage vu dans les mesures RBS est dû à la formation d'une région quasi – polycristalline commençant à 190 nm de la surface.

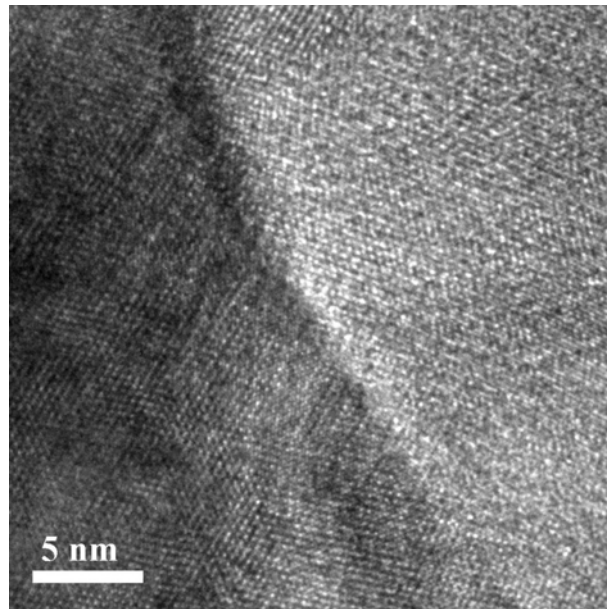


Figure 9.7: Image TEM à haute résolution sur l'échantillon b8e1, prise dans la bande de dommages visible sur la figure 9.6. La couche implantée est épitaxiale avec le substrat jusqu'à cette région.

9.2.3 Mesures XRD

Une confirmation supplémentaire de la structure polycristalline vient des mesures XRD. Pour l'échantillon b1e1 co-implanté au P et au Mn, on n'observe ni les pics d'In ni ceux de MnP (figure 9.8). Le changement le plus remarquable est l'apparition de réflexions d'InP autres que celles du substrat, signalant une recristallisation polycristalline. Ce comportement est noté dans tous les substrats InP co-implantés au P et au Mn et recuits à plus que 600 °C.

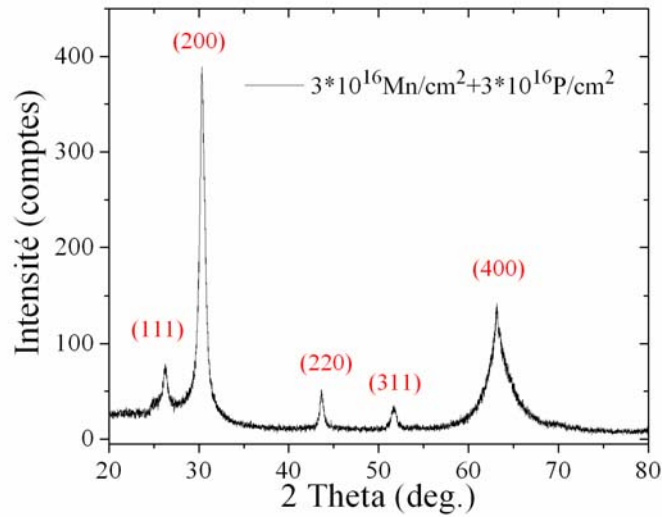


Figure 9.8 : Mesures XRD sur l'échantillon b1e1 à base d'InP(S) implanté au P et au Mn et recuit à 650 °C pour 1 minute.

Pour interpréter tous les résultats de cette section, il faut s'appuyer sur les conclusions concernant le processus de recristallisation des échantillons implantés au Mn seulement. Dans ce cas, un front de cristallisation épitaxiale est provoqué par le recuit et arrive jusqu'à la surface. Au contraire, pour les échantillons co-implantés, le recuit aurait provoqué une recristallisation initialement épitaxiale sur une distance de 130 nm et ensuite polycristalline sur les 190 nm jusqu'à la surface. Nous croyons que la présence du P implanté permet l'incorporation d'une concentration croissante de Mn dans la couche épitaxiale derrière le front de cristallisation. Au fur et à mesure que cette concentration augmente elle génère du stress dans la couche par la modification du paramètre de maille. Ce stress est responsable des dislocations et défauts repérés dans les images TEM. Lorsque la concentration de Mn atteint une valeur critique, ces défauts détruisent le caractère épitaxial de la recristallisation et le front passe à la surface de manière polycristalline.

Ce modèle du processus de recristallisation dépend critiqueusement de la présence du P co-implanté. L'importance de ce P a été testée directement en examinant un échantillon d'InP (non-dopé) co-implanté avec la même quantité d'Ar et de Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et recuit une minute à 650 °C. Comme l'Ar ne réagit pas chimiquement avec l'InP il contribue

seulement à l'endommagement de la couche implantée. Dans ce cas les mesures XRD montrent (figure 9.9) un comportement semblable à celui des échantillons implantés uniquement au Mn : la présence du pic (220) de MnP ainsi que des pics (101), (002) et (110) d'In, mais aucun signe de polycristallinité de la couche d'InP recristallisée. Donc, le dommage supplémentaire créé par l'implantation d'une deuxième espèce après le Mn, l'Ar dans l'occurrence, ne fait pas de changement notable à la structure finale de la couche recristallisée. Ainsi, est renforcée la prémisse centrale de notre modèle décrit ci-haut que, dans les échantillons co-implantés au P et au Mn, le P supplémentaire joue un rôle clé dans le processus de recristallisation, probablement par la formation de lacunes d'In dans le réseau.

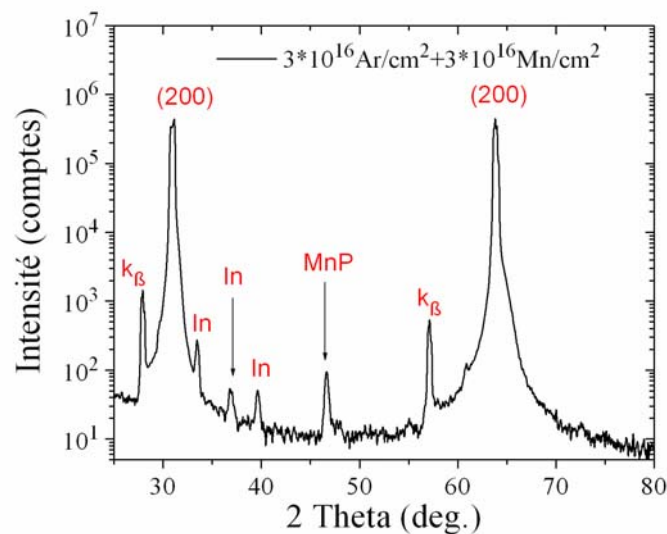


Figure 9.9 : Substrat InP(non dopé) implanté à l'Ar et au Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), et recuit à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une minute (b9e5b).

9.3 Identification de nouvelles phases

Des mesures XRD et de diffraction électronique révèlent la présence de nouvelles phases cristallines dans les échantillons co-implantés.

9.3.1 Mesures XRD

Dans les mesures XRD on identifie le MnP dans les échantillons implantés à une faible fluence de P mais pas dans ceux implantés à une forte fluence de P. Faisant la comparaison des trois spectres de la figure 9.10, on peut voir qu'au fur et à mesure qu'on ajoute le P, les pics de MnP disparaissent et des pics d'InP non spécifiques à l'orientation (100) apparaissent et devient de plus en plus intenses laissant l'impression que la co-implantation réduit la formation de MnP et mène à une couche polycristalline.

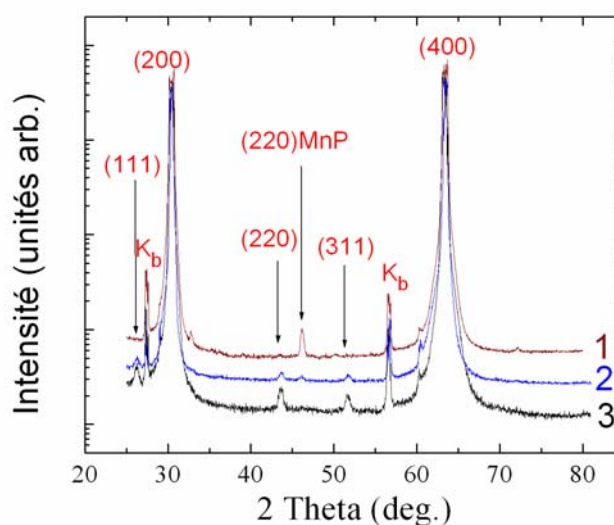


Figure 9.10: Comparaison des spectres XRD sur les InP(Fe) implantés au 3×10^{16} Mn/cm² et à différentes concentrations de P et recuits à 650 °C 1 minute : (1) l'échantillon b9e7 sans implantation de P, (2) l'échantillon b1e4 implanté à $1,5 \times 10^{16}$ P/cm², et (3) l'échantillon b1e2 implanté à 3×10^{16} P/cm².

9.3.2 Mesures de diffraction d'électrons

Dans ce qui suit sont présentés les résultats de diffraction d'électrons sur l'échantillon b8e1 dont les images TEM apparaissent dans la figure 9.6. Le cliché de diffraction de la figure 9.11, pris dans une partie de l'échantillon plus près du substrat où se trouve la bande riche

en défauts, est, en gros, spécifique à l'InP avec l'orientation (110). À part les diffractions d'InP attendues dans cette orientation, il existe aussi d'autres pics dont l'analyse indique qu'ils proviennent des cristaux d'InP ayant des orientations différentes de celle du substrat.

Dans la couche polycristalline, à partir de 150 nm de la surface, on commence à détecter des diffractions spécifiques aux cristaux de MnP. Le diagramme de diffraction de la figure 9.12, prise plus près de la surface, montre les diffractions d'InP, qui en général sont organisés sur des cercles qui ne sont pas continus. Cela veut dire que la structure est quasi polycristalline, en accord avec les résultats RBS. On voit aussi sur la figure les pics de diffraction attribués au MnP. Dans l'image TEM en champ claire, (insertion de la figure 9.12) le faisceau d'électrons a sondé une région cylindrique d'environ 100 nm en diamètre, à travers la couche implantée, près de la surface de l'échantillon.

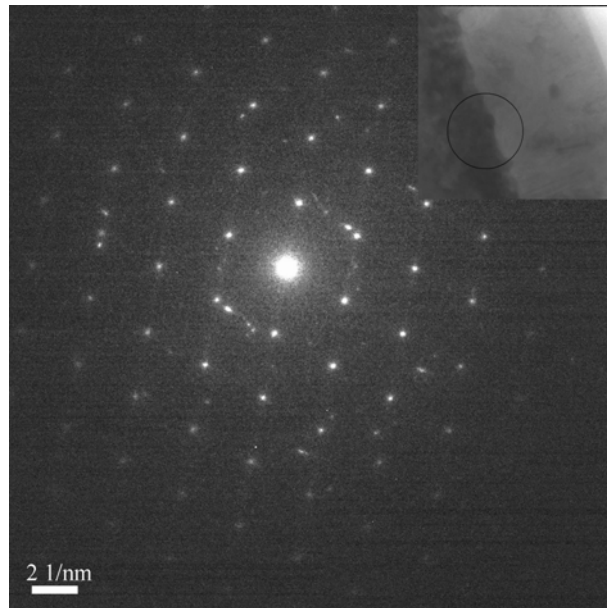


Figure 9.11 : Cliché de diffraction pris sur l'échantillon b8e1. L'insertion indique l'endroit d'où est provenue la diffraction ainsi que le diamètre du faisceau.

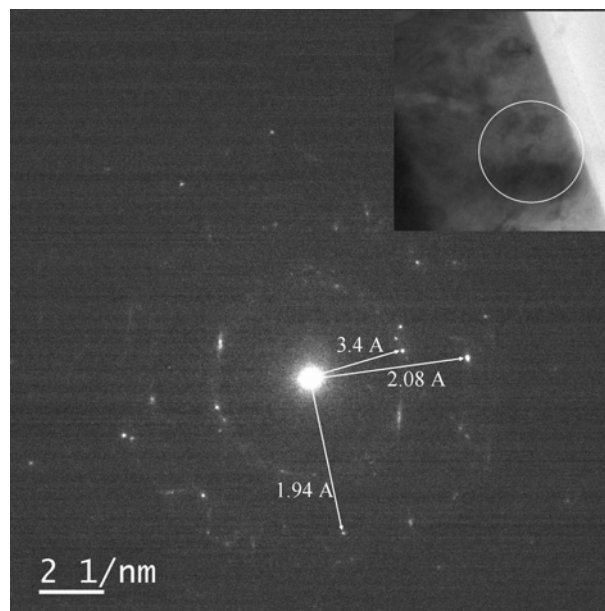


Figure 9.12 : Cliché de diffraction sur l'échantillon b8e1 dans la région près de la surface indiquée dans l'insertion. Les distances indiquées sur les figures de 3,4 Å, 2,08 Å, et 1,94 Å sont les distances entre les planes (111) et (220) d'InP et (220) de MnP, respectivement.

En comparant les mesures XRD et de diffraction d'électrons de cette section, on comprend que l'absence de pics de diffraction de MnP dans les spectres XRD ne reflète pas l'absence de MnP dans le matériau. Mais, comme la couche implantée d'InP devient polycristalline on s'attend à ce que les cristaux de MnP aient plusieurs orientations par rapport au substrat. Dans ce cas, sans une texture définitive, les mesures XRD ne sont plus assez sensibles pour détecter le peu de MnP présent. Par contre, la diffraction électronique à l'échelle nanométrique est suffisamment sensible pour l'identification d'un ou plusieurs cristaux locaux de MnP. Donc, on conclut que le MnP est certainement présent dans la couche polycristalline des échantillons co-implantés.

9.4 Distribution de Mn dans le matériau co-implanté

Comme pour les échantillons implantés au Mn, nous avons aussi suivi les profils de concentration de Mn par mesures SIMS et EDS pour les échantillons co-implantés au P et au Mn.

Avant d'entreprendre la co-implantation les simulations avec le logiciel TRIM ont permis d'estimer les distributions de P implanté à plusieurs énergies. Visant à contrôler la distribution de Mn, nous avons comparé les distributions initiales du P implanté à différentes énergies avec celle du Mn avant recuit. Quelques résultats sont présentés à la figure 9.13. Le profil initial du P implanté à 120 keV se superpose presque exactement sur celui de Mn implanté à 200 keV. Par contre, celui du P implanté à 200 keV est plus en profondeur, mais dans ce cas environ 2/3 du P implanté se trouve dans la zone implantée au Mn.

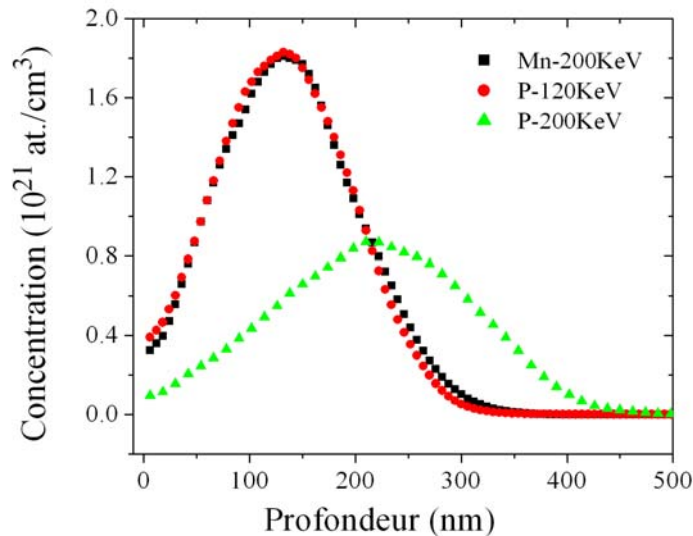


Figure 9.13: Simulations TRIM des implantations de Mn et de P dans l'InP. Les paramètres des simulations sont les mêmes que ceux spécifiés dans la légende de la figure 2.7. L'axe Y a été normalisé afin que les profils reproduisent les fluences implantés de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Mn -200 keV et P-120 keV) et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (P-200 keV).

9.4.1 Mesures SIMS

Les profils SIMS de concentration de Mn dans les échantillons co-implantés au P à deux énergies 120 keV et 200 keV et recuits sont portés à la figure 9.14; les profils ont été normalisés par la fluence du Mn implanté. On y voit aussi le profil initial de Mn avant recuit. Après recuit, la ségrégation de Mn à la surface dans ces deux échantillons est

beaucoup réduite par rapport aux échantillons sans implantation de P (voir la figure 8.11). Plus précisément on observe que la plupart du Mn reste à l'intérieur de la couche implantée. Toutefois, il y a eu une faible diffusion vers la surface, plus importante pour l'échantillon implanté au P à 200 keV et $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, quoique cet échantillon ait eu moins de P implanté dans la région où était le Mn avant le recuit. Il faut aussi noter la présence d'un pic de concentration de Mn à l'intérieur de la couche mais plus proche à la surface que pour le matériau avant recuit.

Alors on en déduit que la présence de P supplémentaire est aussi l'un des facteurs responsables pour la localisation spatiale des atomes de Mn et pour la réduction de sa ségrégation à la surface. La formation de dommage supplémentaire dû à la deuxième implantation ne peut pas expliquer les résultats de la figure 9.14 car la première implantation avait déjà amorphisé la couche.

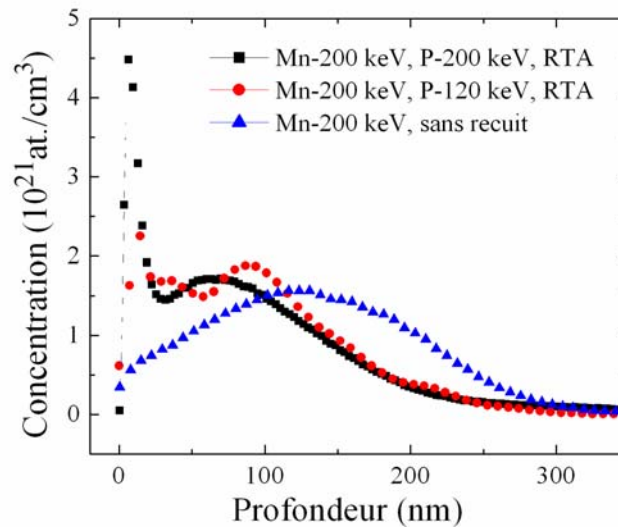


Figure 9.14: Profils de concentration de Mn en profondeur pour deux échantillons d'InP implantés aux mêmes fluences de Mn ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (b8e4 et b8e5), mais, avec des fluences et énergies de P différentes. La partie du profil à la surface qui contient la couche de C a été soustraite.

9.4.2 Mesures EDS

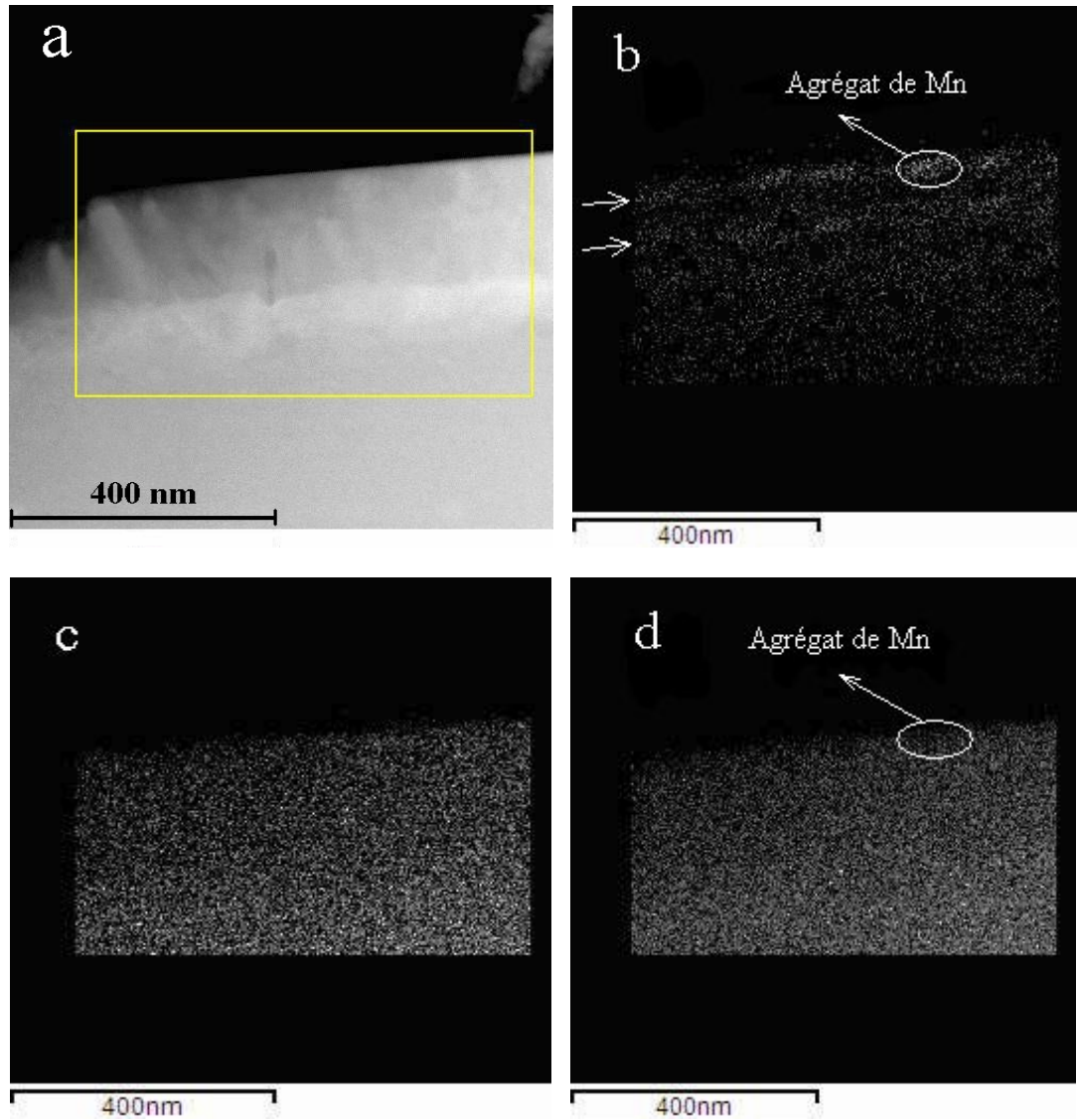


Figure 9.15 : (a) L'image électronique STEM prise sur l'échantillon b8e1. Cartes chimiques (b) de Mn, (c) d'In et (d) de P à l'intérieur du rectangle tracé sur l'image en (a).

Dans la figure 9.15, (b), (c) et (d) on présente les distributions spatiales du Mn, d'In et du P obtenues à l'aide des mesures EDS sur un échantillon co-implanté au P et au Mn. L'image topographique correspondant à ces cartes chimiques est donnée à la figure 9.15 (a). Encore une fois, le Mn forme des agrégats après le recuit qui sont plus visibles vers la surface où sa concentration est plus grande. En contraste avec le matériau implanté au Mn seulement, le

Mn dans cet échantillon co-implanté forme des clusters même à plus que 200 nm en profondeur, signe que la concentration de Mn y est nettement plus grande. Ces clusters ont une forme ovoïde et leur taille moyenne près de la surface est de 60 nm. Pourtant, ils ne sont pas très bien délimités spatialement, la concentration de Mn étant plus grande au centre et plus petite vers l'extérieur. À noter que ces observations n'indiquent pas les liaisons chimiques du Mn, soit dans les particules de MnP, soit dilués dans la matrice.

Lorsqu'on compare la carte chimique du Mn à l'image STEM, on ne voit pas une accumulation de Mn dans la bande de dommages où se fait la transition entre les croissances épitaxiale et polycristalline. Cela est un indice que la ségrégation de Mn n'est pas la cause de la formation de la couche polycristalline à 190 nm de la surface.

On arrive encore une fois au modèle déjà proposé que l'incorporation de Mn en grandes quantités dans l'InP aurait produit des stress menant à des dislocations dans la structure cristalline, qui détruisent l'épitaxie. Il faut noter que la distribution du Mn, montrée dans la figure 9.15 (b) pour l'échantillon b8e1, est en bon accord avec le profil du Mn obtenu par SIMS dans l'échantillon b8e4 (voir figure 9.14), qui a été fabriqué de la même manière que b8e1. Dans les deux cas on voit deux maximums de concentration, l'un à la surface et l'autre à 100 nm.

Les cartes chimiques d'In et de P ne montrent pas des variations très claires de concentration comme dans le cas de Mn, à part un faible manque d'In à la surface dans les régions riches en Mn. Cela est en contraste avec l'échantillon implanté au Mn seul et suggère que dans l'échantillon co-implanté il y a une bonne stoechiométrie entre le P et l'In.

9.5 Diffusion du Mn vers l'intérieur

Dans quelques échantillons nous avons observés une diffusion du Mn vers l'intérieur de la couche implantée, ce qui est un effet très surprenant qui n'a pas été observé auparavant. Plus précisément, on observe que, lorsque le P est implanté plus en profondeur que le Mn, après le recuit les atomes de Mn se déplacent vers les régions où le P était implanté. Cet effet est bien visible dans la figure 9.16 où l'on montre les profils du Mn après le recuit pour deux échantillons implantés au Mn à 200 keV et après au P à 200 keV. La

comparaison avec le profil du Mn avant recuit démontre clairement la diffusion vers l'intérieur du Mn.

Comme d'habitude la diffusion se fait surtout vers la surface, nous avons vérifié ces profils par mesures ERD, pour s'assurer que les mesures SIMS n'ont pas été influencées par des effets de matrice. Le profil ERD et le profil SIMS pour l'échantillon b9e4 sont présentés dans la figure 9.17. Malgré qu'elle soit moins sensible que SIMS, ERD confirme clairement la diffusion du Mn vers l'intérieur. À la surface les mesures SIMS semblent influencées par un effet de matrice car on y observe que la concentration du Mn est plus grande dans les mesures SIMS que dans les mesures EDS.

Cette diffusion du Mn vers l'intérieur n'est pas observée dans tous les échantillons où le P a été implanté plus en profondeur que le Mn. Nous avons constaté la présence de cet effet uniquement dans les échantillons implantés au Mn d'abord ensuite au P. Par exemple le Mn diffuse plutôt vers la surface dans l'échantillon b8e5 qui a été implanté avec le P plus en profondeur que le Mn, mais d'abord au P ensuite au Mn.

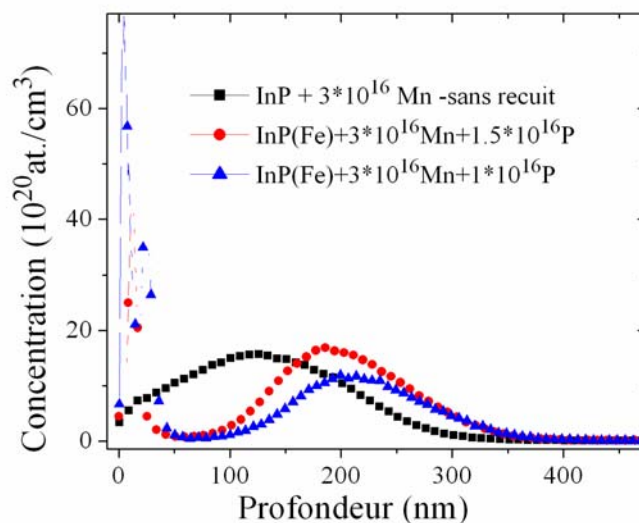


Figure 9.16 : Les profils de Mn des échantillons b9e2 et b9e4 implantés à 3×10^{16} Mn/cm², à des fluences de P différentes, et recuites à 650 °C pour 1 minute. L'énergie des ions de Mn et de P a été de 200 keV. Pour comparaison est montré le profil de Mn d'un échantillon non recuit.

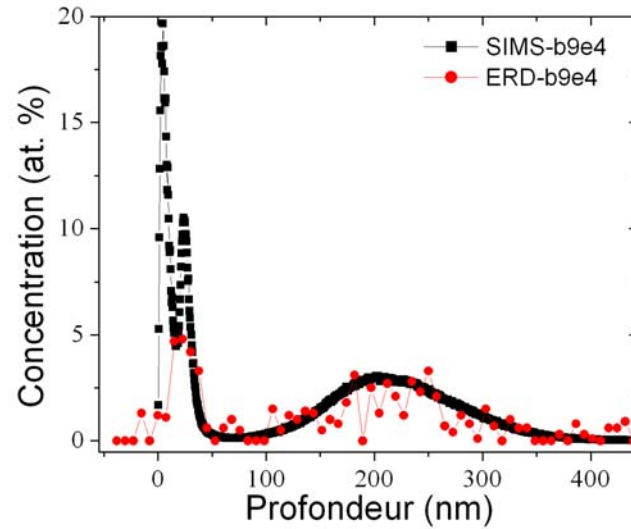


Figure 9.17 : Comparaison des profils de concentration du Mn dans l'échantillon b9e4 mesurés par SIMS et ERD.

Dans la comparaison de la figure 9.18 entre les profils de Mn d'un échantillon non-recuit, de l'échantillon b9e2 et de l'échantillon b8e5, on peut voir ces tendance de diffusion en directions opposées pour les deux échantillons ayant l'ordre d'implantation du Mn et du P différentes.

Il y a d'autres preuves démontrant que l'ordre d'implantation du P et du Mn ait une influence non négligeable sur les profils finals du Mn. Dans deux échantillons InP implantés au Mn à 200 keV et au P à 120 keV, avec les mêmes fluences ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) mais l'ordre d'implantation inversée, on observe encore une différence entre les profils du Mn. Dans ces cas aussi le Mn reste dans les régions riches en P lorsque le P est implanté après le Mn et le Mn se déplace vers la surface lorsque le P est implanté avant le Mn. De plus, lors d'un chauffage supplémentaire, les atomes de Mn ne diffusent plus dans les échantillons implantés au Mn et au P, mais, ils diffusent vers la surface dans les échantillons implantés au P et au Mn.

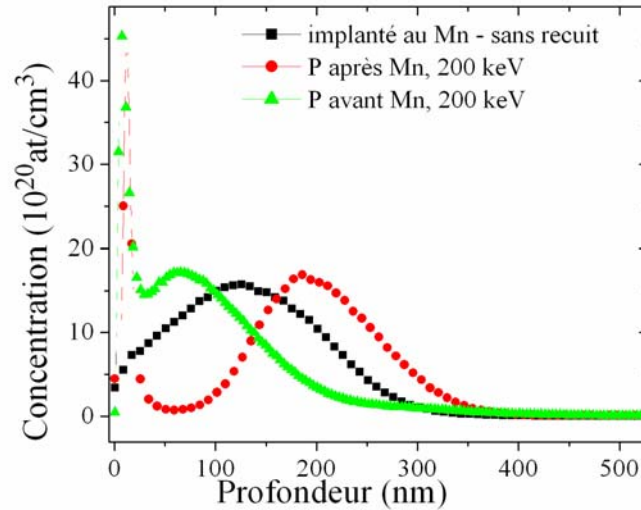


Figure 9.18 : Comparaison des profils de concentration de Mn pour les échantillons b9e2 et b8e5 implantés à 3×10^{16} Mn/cm² à 200 keV, et à 1.5×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} P/cm² respectivement, les deux à 200 keV. Les deux ont été recuits à 650 °C pour 1 minute. Pour comparaison est aussi présenté le profil du Mn d'un échantillon non-recuit.

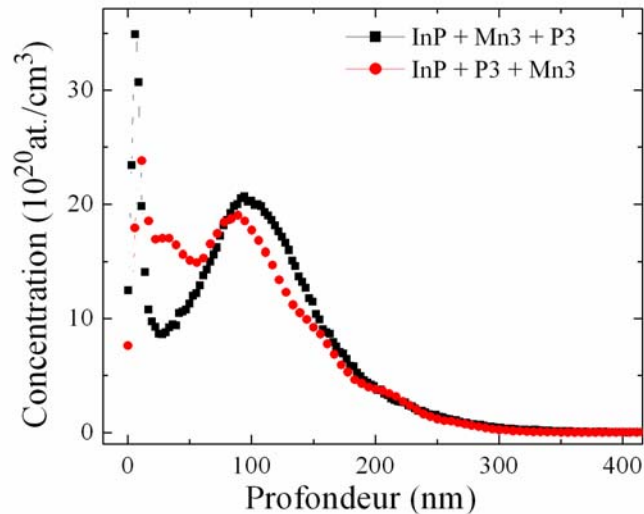


Figure 9.19 : Comparaison des profils de Mn pour les échantillons b1e2 et b8e4 implantés avec les mêmes fluences de P et Mn (3×10^{16} cm⁻²) et recuits, mais avec l'ordre d'implantation inversé d'un échantillon à l'autre.

Lorsqu'ils sont implantés dans l'InP les atomes de P et de Mn forment des défauts et déplacent des atomes de la matrice hôte de manière différente. Donc on s'attend à ce qu'il y ait un ordre chimique local différent d'un échantillon à l'autre en fonction de l'ordre d'implantation; cet ordre chimique local est imposé par la dernière espèce chimique implantée. Quand le P est implanté après le Mn il y a une grande affinité entre le Mn et le P implantés conduisant à une diffusion du Mn vers les régions riches en P.

9.6 État chimique du Mn

Une analyse attentive des profils SIMS permet d'extraire certaines informations concernant la nature chimique du Mn dans l'InP.

Dans la figure 9.20 nous présentons les profils chimiques d'un échantillon InP (non dopé) implanté au 3×10^{16} P/cm² et à la même fluence de Mn, ensuite recuit pendant 1 minute à 650 °C sous une atmosphère d'azote. Quelques commentaires sur ces profils s'imposent. Selon le profil de C, la couche de contaminants à la surface s'avère particulièrement épaisse (50 nm), ce qui complique l'interprétation des résultats dans cette région ; l'In est presque absent dans la couche de C et son intensité passe par un pic à l'interface entre le C et la matrice d'InP - il s'agit d'un effet d'interface qui a été observé dans d'autres situations [6.1]. Plus en profondeur, l'intensité de l'In reste constante et ne semble pas être influencée par la présence du Mn. Il n'y a presque pas de P dans la région de C, ce qui veut dire que le C a été déposé pendant l'implantation, et son émission est plus accentuée après la couche de C jusqu'à 150 nm. L'émission de MnP est faible et suit le profil du Mn. Finalement, le profil de Ga ne suit pas celui du Mn : il y a un maximum dans l'émission dans la couche de C, comme attendu, et un autre vers 170 nm, plus en profondeur que le maximum du profil de Mn. Ce résultat supporte l'hypothèse, avancé précédemment, que l'émission de Ga est sensible surtout à la présence de Mn dilué dans l'InP.

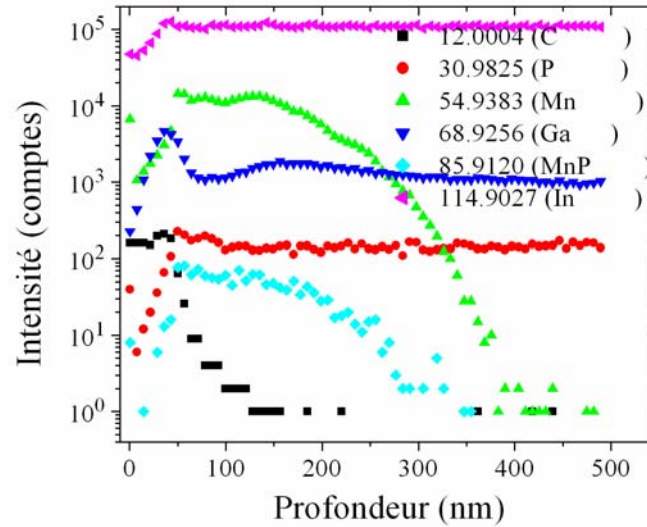


Figure 9.20 : Profils chimiques pour un échantillon InP(non-dopé) implanté avec 3×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm² et ensuite recuit à 650°C 1 minute (échantillon b8e4).

En inspectant le profil de Ga dans plusieurs échantillons (figures 9.20, 8.12, 6.5), nous sommes arrivés à la conclusion qu'il est influencé directement par la présence de Mn dilué. En fait, dans un échantillon non-recuit les figures 9.21 (a) et (b) démontrent une dépendance linéaire de la concentration de Ga sur celle de Mn: $I(\text{Ga})=A+B \times c(\text{Mn})$, avec $A=100$ et $B=10^{-19}$. Seulement les points à la surface où se trouve le carbone ne se situent pas sur cette droite. À noter que pour cet échantillon non-recuit sans implantation de P, il n'y avait pas de liaisons Mn-P (voir la section 6.2 et 6.3), tout le Mn était dilué dans la matrice d'InP.

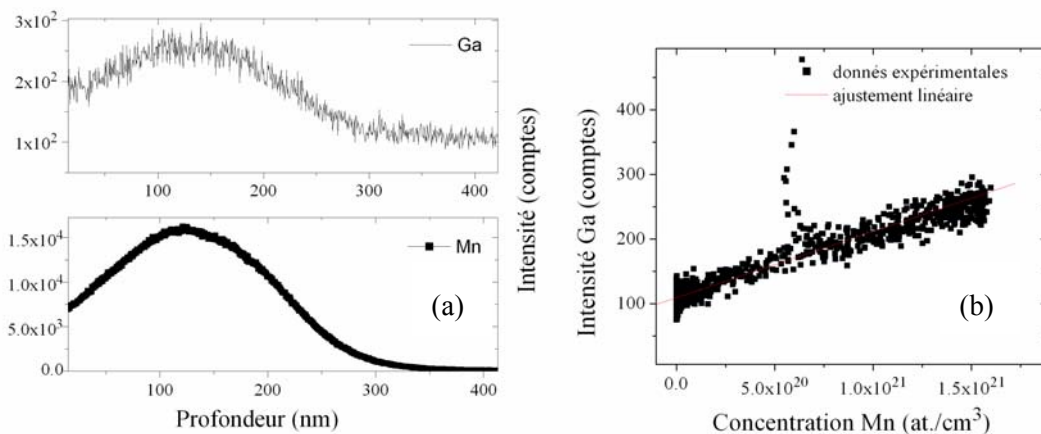


Figure 9.21 : (a) les profils de Ga et de Mn pour un échantillon non-recuit implanté au Mn, (extraits de la figure 6.5); (b) la variation de l'intensité de Ga en fonction de la concentration de Mn de cet échantillon.

Par contre, dans les échantillons recuits le Mn se trouve en partie lié au P dans les nanoparticules de MnP et en partie dilué dans la matrice d'InP. Vu la proportionnalité entre l'émission d'ions de Ga et la concentration de Mn, on peut utiliser le profil du Ga et la constante de proportionnalité B pour arriver au profil du Mn dilué. Pour faire cela quelques corrections s'imposent aussi :

- il faudrait négliger la région du profil du Ga à la surface, riche en C, car le C a une influence importante sur le taux d'ionisation du Ga; aussi les résultats magnétiques affirment que le Mn dans cette région est principalement lié au P.
- à cause que le taux d'ionisation du Ga varie d'un échantillon à l'autre en fonction de la nature du substrat et des conditions de recuit, on doit ajuster les profils du Ga, afin qu'ils aient la même constante A, avant de convertir le profil d'intensité en profil de concentration.
- il faut se servir du fait que l'intensité du Ga à l'intérieur du substrat correspond à une concentration zéro du Mn.

Pour les profils du Ga et du Mn de la figure 9.20 (l'échantillon b8e4), cette procédure produit les résultats présentés dans la figure 9.22 (a). Dans cette figure, le profil du Mn

dans le MnP a été obtenu en faisant la soustraction du profil total de Mn et du profil du Mn dilué.

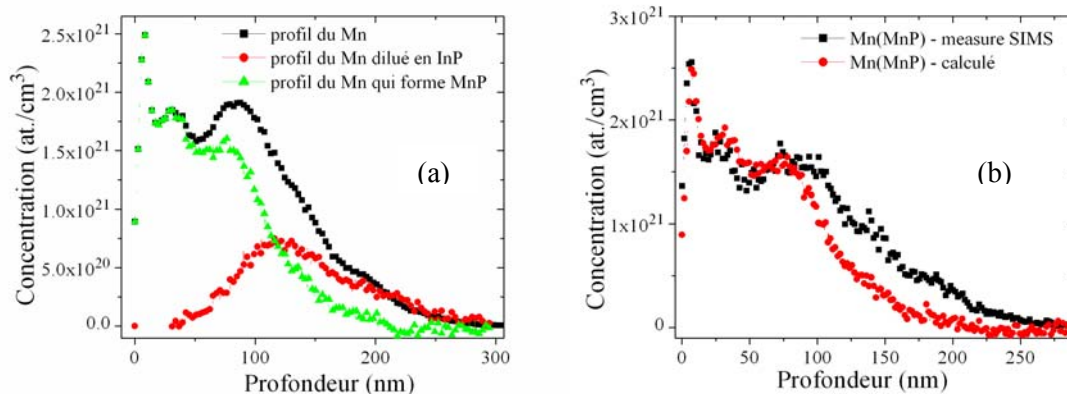


Figure 9.22 : (a) Le profil total du Mn et les profils du Mn en état dilué et du Mn lié au P à partir des données de la figure 9.17. (b) Une comparaison entre le profil de MnP mesuré directement par SIMS et celui obtenu indirectement à l'aide du profil de Ga. Pour faire la comparaison les deux profils ont été normalisés à la surface.

À partir du profil de Mn dilué de la figure 9.22 on calcule que 28 % de la quantité du Mn implantée se trouve dilué dans l'InP. Ce résultat est consistant avec les mesures magnétiques présentées plus loin dans ce chapitre.

Des mesures sur d'autres échantillons ont permis de trouver des résultats proches (à 5 % de la valeur) sur le nombre des Mn qui ne forment pas le MnP. Cela démontre que le Mn dispersé dans l'InP a une influence beaucoup plus grande sur le taux d'ionisation du Ga et d'In, que le Mn lié au P; ainsi on peut se servir de cet effet pour déterminer les liens chimiques qui se forment dans le matériau. Dans la figure 9.20 (b) on note que le profil de MnP⁺ (en carrés noirs) ne se superpose pas sur celui obtenu à l'aide du Ga. Cette situation démontre le fait que l'émission des molécules de MnP n'est pas conditionnée par la présence des particules MnP, mais plutôt par la proximité des atomes de Mn et de P.

9.7 Propriétés magnétiques

De toutes les analyses, les mesures magnétiques fournissent une preuve définitive concernant la formation de cristaux de MnP. De plus ces mesures amènent des informations supplémentaires et quantitatives sur la structure magnétique des matériaux et la quantité de MnP qui se forme.

9.7.1 Mesures VSM à $T > 100$ K

Les mesures $M(H)$ à 150 K sur les échantillons co-implantés au P et au Mn et non recuits, montrent seulement une variation linéaire de M en fonction de H , avec une pente négative spécifique au diamagnétisme, indiquant l'absence de cristaux de MnP. La pente négative, venant du diamagnétisme du substrat, masque le paramagnétisme des atomes implantés.

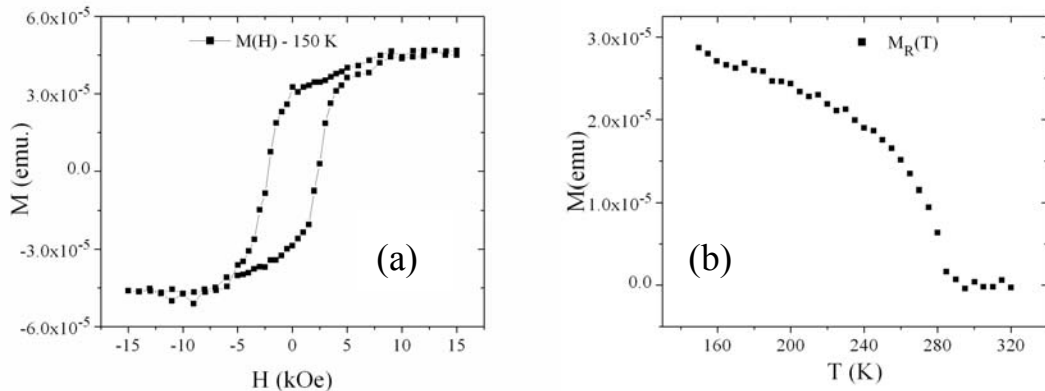


Figure 9.23: (a) La courbe $M(H)$ et (b) la variation du moment rémanent en fonction de la température pour l'échantillon b8e1 (InP(Fe) implanté à 3×10^{16} Mn/cm² et à 3×10^{16} P/cm² et recuit à 650 °C 1 minute). La contribution linéaire du diamagnétisme a été soustraite dans la figure (a).

Mais, une fois recuits à 650 °C, les échantillons présentent, à part le diamagnétisme des substrats, une contribution ferromagnétique, comme illustrée dans la figure 9.23 (a). De plus, dans la figure 9.23 (b) on voit que la rémanence devient zéro à une température très proche de la température Curie du MnP (292 K), la signature définitive de la formation de MnP. Notons que, pour la mesure de la rémanence en fonction de la température, un grand

champ (20 kOe) a été appliqué à 150 °C, ensuite le champ a été réduit à zéro et les mesures prises en augmentant la température.

Dans la figure 9.24, les mesures magnétiques sur l'échantillon b8e5 montrent que le moment à la saturation augmente très rapidement en dessous de T_c (291,5 K) mais plafonne en bas de 200 K, comme observé dans le MnP massif. Quant au champ coercitif, il part de zéro autour de 280 K, une dizaine de degrés en dessous de T_c , et plafonne en bas de 200 K à une valeur de l'ordre de 2 kOe.

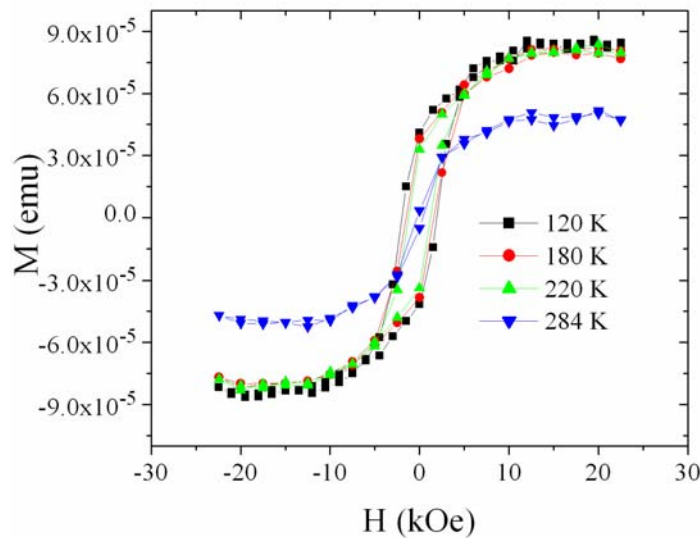


Figure 9.24: Mesures magnétiques à plusieurs températures sur l'échantillon b8e5 (InP(Fe) implanté à 3×10^{16} Mn/cm² et 2×10^{16} P/cm² et recuit à 650 °C.

Après l'analyse d'une longue série d'échantillons nous constatons une certaine variabilité de la quantité de MnP formée d'un échantillon à un autre en fonction des fluences de P et de Mn, et possiblement selon le dopage du substrat. Dans le tableau 9.1 sont listés les résultats d'analyses de trois échantillons préparés à partir du même substrat d'InP(Fe). Plus précisément on présente le nombre d'atomes de Mn obtenu de la même façon que dans la section 8.5. Pour ces échantillons co-implantés, on observe plus de MnP que dans tous les échantillons du Tableau 8.2 préparés sans co-implantation de P. La co-implantation de P

semble assurer l'incorporation d'au moins 50 % des atomes de Mn dans les particules de MnP. Selon l'analyse SIMS, ces particules sont distribuées plus uniformément dans la couche recristallisée que dans le cas d'implantation de Mn seulement.

Substrat	Fluence de P (cm ⁻²)	Fluence de Mn (cm ⁻²)	H _C (Oe)	N (Mn) implanté	M _S (emu)	N mesuré	x (% de MnP)
1. InP(Fe)	3×10 ¹⁶	3×10 ¹⁶	2300	0,8×10 ¹⁶	5,35×10 ⁻⁵	4,8×10 ¹⁵	60
2. InP(Fe)	2×10 ¹⁶	3×10 ¹⁶	1950	0,85×10 ¹⁶	8,5×10 ⁻⁵	7,65×10 ¹⁵	90
3. InP(Fe)	1×10 ¹⁶	1,3×10 ¹⁶	1750	0,33×10 ¹⁶	1,8×10 ⁻⁵	1,65×10 ¹⁵	50

Tableau 9.1 : Résultats magnétiques sur les échantillons fabriqués à partir du même substrat mais avec fluences de P et de Mn différentes (échantillons b8e1, b8e5, b8e9).

Dans le tableau 9.2 on présente des résultats similaires pour les couches fabriquées à partir de différents substrats d'InP : semi isolants (InP(Fe)), dopés S et non dopés, implantés avec les mêmes fluences de P et de Mn. Pour ces échantillons le taux de formation de MnP est supérieur à 50 % et il y a une variation semblable à celle du Tableau 9.1.

En comparant les données des deux tableaux, on voit aussi qu'il y a une variation apparente du champ coercitif avec la fluence de P. Les paramètres qui peuvent influencer la valeur du champ coercitif sont la taille des particules de MnP et leur orientation par rapport au champ magnétique, qui dans ces mesures était appliqué dans le plan de l'échantillon parallèle à l'axe [110] du substrat.

La forme de l'hystérésis étalée dans les deux dernières figures (9.23 et 9.24) est régulière, quasi-rectangulaire. Dans la figure 9.25 nous présentons les mesures sur un échantillon implanté au 3×10¹⁶ Mn/cm² et seulement 1×10¹⁶ P/cm². La forme de la courbe d'hystérésis y est assez particulière, suggérant deux contributions distinctes. En fait, pour cet échantillon les mesures SIMS indiquent (figure 9.17) deux régions, une à l'intérieur et l'autre à la surface, ayant des concentrations de Mn différentes. La forme de la courbe

d'hystérésis peut s'expliquer par la contribution des particules de MnP de tailles différentes ou/et par des différences dans les orientations de ces particules.

Substrat	Fluence de P (cm ⁻²)	Fluence de Mn (cm ⁻²)	H _C (Oe)	N (Mn)	M _S (emu)	x (% de Mn)
1. InP(Fe)	3×10 ¹⁶	3×10 ¹⁶	2300	0,8×10 ¹⁶	5,35×10 ⁻⁵	60
2. InP(S)	3×10 ¹⁶	3×10 ¹⁶	2700	0,9×10 ¹⁶	7,13×10 ⁻⁵	80
3. InP(non dopé)	3×10 ¹⁶	3×10 ¹⁶	2500	1,02×10 ¹⁶	6,55×10 ⁻⁵	58,7

Tableau 9.2: Résultats magnétiques sur les échantillons fabriqués à partir de substrats différents, implantés aux mêmes fluences de P et de Mn. (échantillons b8e1, b1e1 et b8e4).

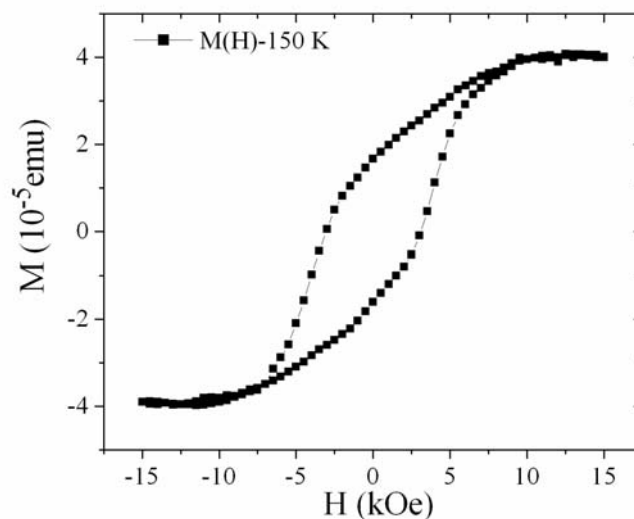


Figure 9.25: Mesure de l'hystérésis d'un échantillon InP(S) implanté à 3×10¹⁶ Mn/cm² et 1×10¹⁶ P/cm² et recuit à 650 °C (échantillon b9e4).

Finalement, nous avons mesuré le moment magnétique en fonction de l'angle entre le champ magnétique et la normale à la surface d'un échantillon implanté à 3×10¹⁶ P/cm² et

3×10^{16} Mn/cm². Ces mesures n'ont pas montrés des différences claires de H_c ni de M_s , résultat qui est en concordance avec la structure polycristalline de la couche recristallisée puisque les particules MnP n'ont pas une orientation spécifique par rapport au substrat.

9.7.2 Mesures SQUID à $T < 150$ K

Comme dans le cas des couches implantées seulement avec le Mn, plusieurs couches co-implantées avec Mn et P ont été étudiées à basse température et à haut champ à l'aide d'un magnétomètre SQUID afin de compléter l'analyse des propriétés magnétiques. Quoique dans le matériau co-implanté la fraction du Mn dans la phase MnP soit presque deux fois plus grande que dans le matériau implanté au Mn seulement, il reste toujours une partie importante du Mn dans un état inconnu.

La figure 9.26 présente les premières mesures $M(H)$ à 5 K et à 150 K (110 K) sur les échantillons b8e4 et b8e5 qui diffèrent par la quantité de P implanté. L'échantillon b8e4, implanté à 3×10^{16} P/cm², a un champ coercitif beaucoup plus grand que b8e5, implanté à 2×10^{16} P/cm²: 3200 Oe par rapport à 1900 Oe. Cette différence dans H_c peut indiquer une différence des tailles des particules de MnP dans les deux cas. Pour $T > 100$ K le moment magnétique sature vers 20 kOe de manière consistante avec les données VSM. Mais ce qui est vraiment remarquable, c'est le fait que M à 50 kOe à 5 K aurait augmenté par 50 % par rapport à la valeur à 110 K ou 150 K. Huber et al [8.4] ont mesuré à peu près 10 % de variation pour un monocristal de MnP entre 5K et 110 K. Cette variation extraordinaire suggère une nouvelle contribution d'origine autre que le MnP. En fait, la différence entre les courbes à 5 K et 110 K (150 K) ressemble à la forme de la fonction Brillouin à 5 K. Si confirmé, une telle contribution indiquerait la présence de Mn en phase paramagnétique.

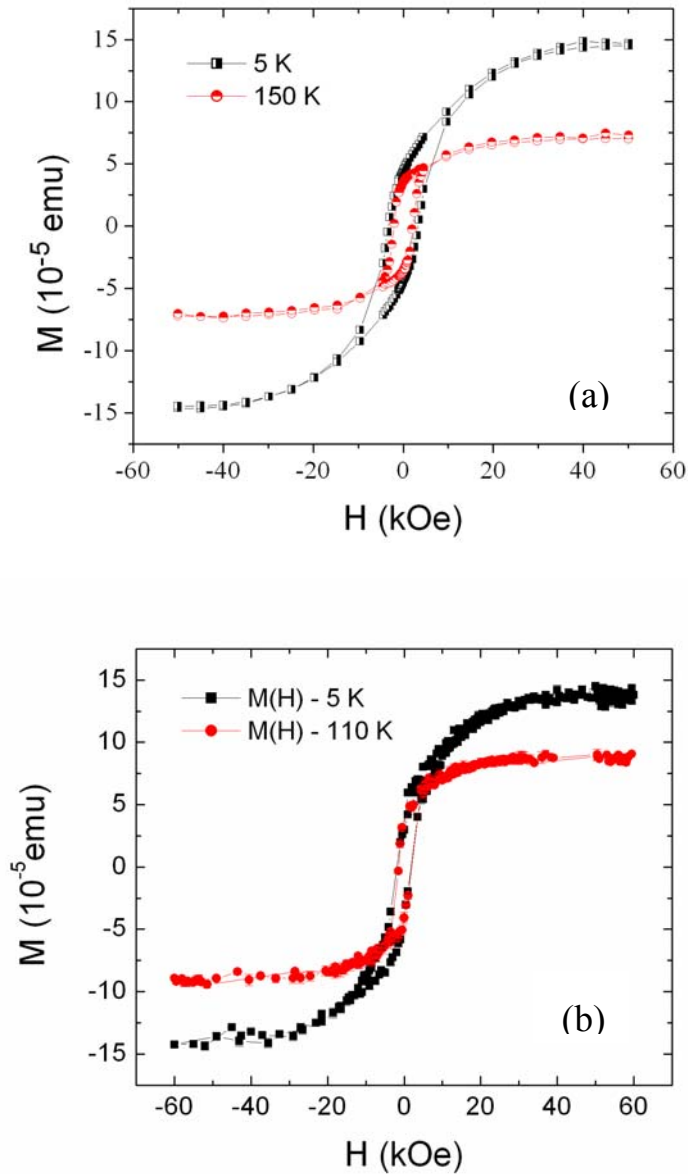


Figure 9.26: Moment magnétique à 5 K et à 150 K des échantillons (a) b8e4 implanté à 3×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm², et (b) b8e5 implanté à 2×10^{16} P/cm² et 3×10^{16} Mn/cm².

Pour explorer cette possibilité nous avons mesuré le moment en fonction de la température dans un champ appliqué de 10 kOe. Les résultats pour les deux échantillons sont portés à la figure 9.27 en forme de la susceptibilité, M/H , en fonction de l'inverse de la température. Les susceptibilités sont négatives à cause de l'importante contribution diamagnétique dans

le champ appliqué. La forme linéaire des courbes confirme la présence d'une contribution paramagnétique et leurs pentes donnent les valeurs de la constante de Curie, d'où est calculé le nombre d'atomes paramagnétiques à partir de l'équation 4.7. Pour ce faire, on impose une valeur de $5/2$ au spin de Mn. Ces calculs sont organisés dans le tableau 9.3 pour trois échantillons b8e5, b8e4 et b1e1. Au tableau le nombre des Mn en phase MnP (ferromagnétique) a été calculé à partir des mesures à 150 K utilisant la valeur du moment effectif de Mn dans le MnP de $1,29 \mu_B$ comme dans la section 8.5.

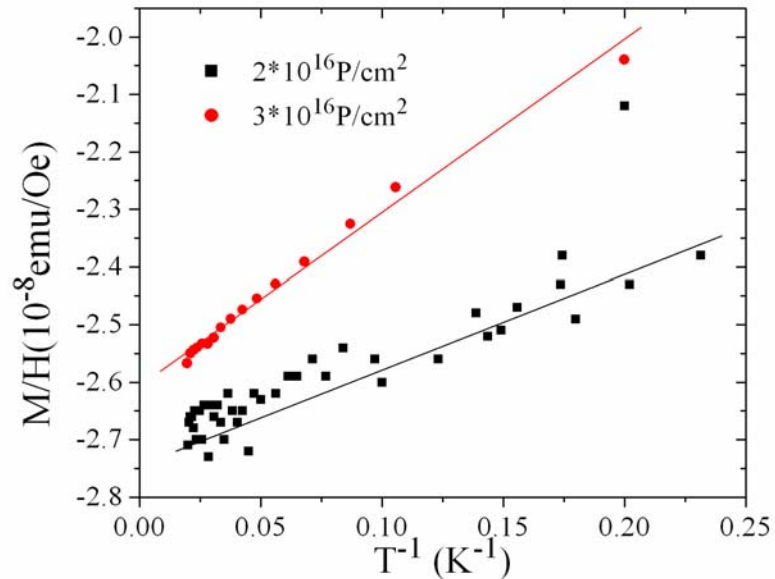


Figure 9.27: Variation des susceptibilités magnétiques (M/H) en fonction de l'inverse de la température pour les deux échantillons de la figure 9.26.

On peut voir que la somme des nombres de Mn ferromagnétique et paramagnétique est égale à la quantité de Mn implantée à l'intérieur des incertitudes expérimentales. Ces incertitudes proviennent de la mesure de la fluence implantée (mesure imprécise du courant ionique) et des mesures magnétiques. Ainsi estime-t-on que la fluence réelle peut avoir une

variation de 10 % de la fluence moyenne rapportée. Dans les mesures magnétiques les variations estimées sont de 5 % des valeurs moyennes mesurées.

Substrat	Φ_P (cm^{-2})	Φ_{Mn} (cm^{-2})	C ($\text{emu}\cdot\text{K}/\text{Oe}$)	Erreur (ΔC) ($\text{emu}\cdot\text{K}/\text{Oe}$)	N_1 param.	N_2 ferrom.	N_t	N_{imp}
1.InP(Fe) b8e5	2×10^{16}	3×10^{16}	$1,44 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{15}$	$7,2 \times 10^{15}$	$9,1 \times 10^{15}$	$8,4 \times 10^{15}$
2.InP(n.d.) b8e4	3×10^{16}	3×10^{16}	$1,9 \times 10^{-8}$	$4,8 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^{15}$	$7,2 \times 10^{15}$	$9,8 \times 10^{15}$	1×10^{16}
3. InP(S) b1e1	3×10^{16}	3×10^{16}	$2,9 \times 10^{-8}$	$6,4 \times 10^{-10}$	$4,1 \times 10^{15}$	$4,8 \times 10^{15}$	$8,9 \times 10^{15}$	$8,7 \times 10^{15}$

Tableau 9.3: Tableau des résultats magnétiques sur trois échantillons. Φ représente la fluence implantée, C, la constante de Curie, N_1 est le nombre d'atomes de Mn en état paramagnétique, N_2 , le nombre en état ferromagnétique, N_t la somme des contributions paramagnétique et ferromagnétique mesurés, et N_{imp} , le nombre d'atomes de Mn implantés.

Dans le tableau 9.3 on voit que pour l'échantillon b8e4, 26.5 % de la quantité totale de Mn implanté est en état paramagnétique. Dans l'analyse SIMS de la section 9.6 sur le même échantillon on trouve que 28 % des atomes de Mn sont dilués dans l'InP. Donc, les résultats magnétiques et SIMS sont en bon accord et montrent que la contribution paramagnétique vient des atomes de Mn dilués dans l'InP.

En tenant compte du nombre d'atomes de Mn (N_1) en état paramagnétique incorporés en InP, on peut estimer le pourcentage de Mn soluble dans l'InP : 0,7 % at. pour l'échantillon 1; 0,8 % at. pour l'échantillon 2 et 1,4 % at. pour l'échantillon 3. Pour comparaison, dans l'InMnP produit par croissance MOVPE, on estime pouvoir introduire un maximum de 0,6 % at. de Mn dans l'InP par cette technique sans produire des agrégats [9.1]. Nos résultats sont proches de cette valeur avec une solubilité du Mn plus grande en utilisant une procédure de fabrication hors équilibre.

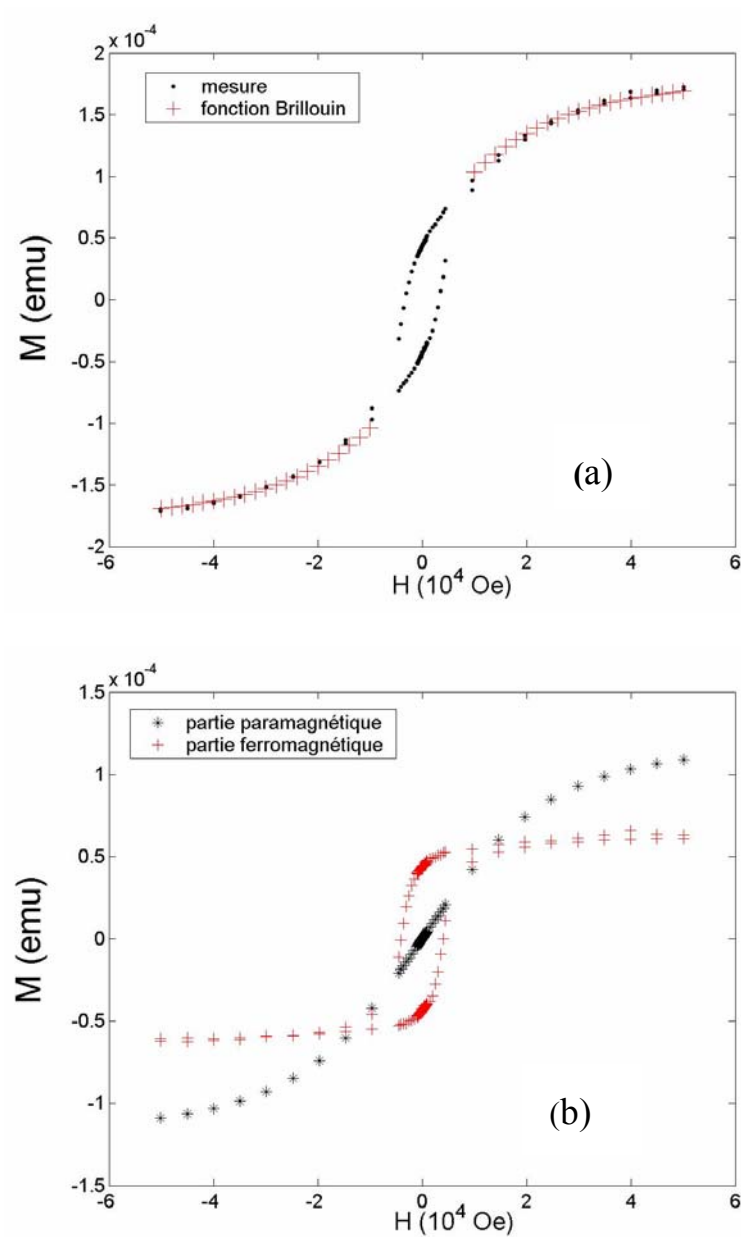


Figure 9.28: (a) Comparaison entre les mesures expérimentales sur le b8e4 à 5 K et la fonction Brillouin, (b) la décomposition des mesures expérimentales en contributions paramagnétique (Brillouin) et ferromagnétique.

La plupart des échantillons ont été implanté d'abord au P ensuite au Mn, mais l'échantillon 3 du tableau 9.3 a été implanté d'abord au Mn ensuite au P. On se demande si l'ordre

d'implantation aurait été responsable du plus faible pourcentage de formation de MnP dans cet échantillon. Les données VSM à 150 K d'autres échantillons sont consistantes avec la conclusion que moins de MnP se forme dans les échantillons implantés d'abord au Mn et ensuite au P que dans le cas inverse.

Pour compléter l'analyse des résultats de la figure 9.26, le moment du Mn en phase paramagnétique de l'échantillon 2 (b8e4) du tableau 9.3 a été calculé utilisant la valeur de N_1 y affiché. À la figure 9.28 sont présentés les données brutes et la fonction Brillouin ainsi normalisée, toujours supposant la valeur de 2.5 pour le spin du Mn. La fonction Brillouin s'ajuste bien sur les données expérimentales pour des champs plus grands que 15 kOe. Pour faire la comparaison dans la figure 9.28 (a) la fonction Brillouin à haut champ a été déplacée, jusqu'à ce qu'il y a eu une superposition sur les données expérimentales. Les deux contributions ferromagnétique et paramagnétique sont étalées séparément à la figure 9.26 (b). On note que la partie ferromagnétique à 5 K sature bien vers 20 kOe comme pour les données VSM et SQUID à $T > 100\text{K}$.

Quand cette analyse est répétée pour l'échantillon 1 du Tableau 9.3, on constate que la contribution ferromagnétique à 5 K est, à quelques pourcents, identique à celle mesurée à 110 K comme attendu. Par contre, pour l'échantillon 2 (b8e4), on note que la contribution ferromagnétique à 5 K est un peu plus petite que celle mesurée à 150 K, ce qui n'était pas attendu. Cette différence paradoxale et son explication peut se trouver dans la complexité de l'état magnétique de MnP à basse température et la très forte anisotropie de cet état. [9.2].

Cette complexité est soulignée par les mesures de $M(T)$ à champ fixe présentées dans la figure 9.29. Les trois courbes ont été prises en commençant à 5 K et augmentant la température jusqu'à 400 K. En 9.29 (a) les deux courbes ont été mesurées dans un champ de 1 kOe : une après refroidissement en champ zéro (courbe ZFC), l'autre après refroidissement dans un champ magnétique de 1 kOe (courbe FC). La première montre un maximum autour de 80 K, tandis que la seconde suit un comportement habituel pour un matériau ferromagnétique. Les deux courbes s'unissent vers 280 K, 10 K en dessous du point Curie, exactement à la température où le champ coercitif tombe à zéro. Cette différence met en évidence l'anisotropie magnétique des particules de MnP : en

refroidissant la couche sous divers champs on fige une certaine configuration des moments magnétiques qui ne deviennent libres à suivre le champ appliqué qu'en la réchauffant au delà de 280 K. Dans la figure 9.29 (b) le moment rémanent a été préparé en appliquant un champ de 60 kOe à 5 K avant de le descendre à zéro et de chauffer l'échantillon jusqu'à 400 K. Cette courbe montre bien le point Curie à 290 K, mais aussi un point d'inflexion près de 100 K reflétant les mêmes anisotropies vues dans la courbe ZFC. Finalement, il faut noter que ce genre de comportement a été aussi observé dans les mesures sur le MnP en poudre et dans le GaP:MnP fabriqué par MOCVD [9.3, 9.4].

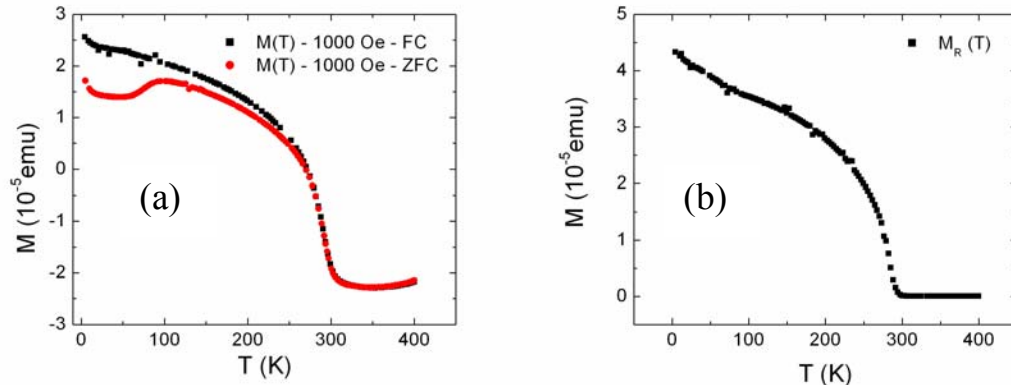


Figure 9.29 : (a) $M(T)$ à 1 kOe après refroidissement en champ zéro (ZFC) et en 1 kOe (FC); (b) le moment rémanent (champ nul) en fonction de la température pour l'échantillon b8e4 suivant l'application d'un champ de 60 kOe à 5 K.

La référence [9.2] met en évidence le comportement magnétique très complexe de MnP à basses températures passant par des phases magnétiques à bas spin. Cela pourrait aussi être partiellement responsable du comportement observé dans la figure 9.29.

9.8 Résumé :

La co-implantation de P et de Mn dans l'InP modifie les propriétés structurales, chimiques et magnétiques des alliages par rapport au matériau implanté seulement avec le Mn. D'abord, le processus de recristallisation épitaxiale par passage d'un front de cristallisation depuis le substrat est interrompu avant d'atteindre la surface, résultant dans une couche

polycristalline à la surface d'environ 190 nm d'épais. En même temps, la ségrégation du Mn à la surface est réduite de façon significative, laissant la majorité des atomes de Mn à l'intérieur de l'échantillon. À l'interface entre les zones épitaxiale et polycristalline, la concentration de Mn a la valeur d'environ 1 % at.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, plus de 50 % du Mn implanté s'incorpore dans des nano-particules de MnP ferromagnétiques ayant des orientations aléatoires par rapport au substrat, au moins dans la couche polycristalline. Le restant du Mn contribue un comportement paramagnétique jusqu'à 5 K à l'aimantation de l'échantillon.

Chapitre 10 - Conclusions générales

Dans cette étude nous avons visé initialement l'application de la technique de l'implantation ionique à la formation de matériaux pour la spintronique. Nous pensons que la nature fortement non-équilibre de cette technique pourrait permettre d'insérer dans des semi-conducteurs III-V des quantités d'ions magnétiques dépassant la limite de solubilité en équilibre et ainsi produire de nouveaux matériaux ayant des ions magnétiques dilués dans la matrice semi-conductrice.

Nous nous sommes focalisés, en particulier, sur l'implantation de Mn accéléré autour de 200 keV dans l'InP, et aussi à un moindre degré dans le GaP. Ce choix s'appuyait sur des rapports dans la littérature concernant la formation d'alliages homogènes avec des propriétés magnétiques prometteuses. En même temps, des rapports contradictoires, indiquant plutôt la formation de matériaux hétérogènes à plusieurs phases, soulignaient la nécessité d'une approche compréhensive, capable d'éclairer en détail l'évolution de ce matériau au travers les processus d'implantation et de recuit thermique. Ce travail a été rendu possible grâce à la disponibilité sur le campus des accélérateurs et de l'infrastructure de caractérisation de matériaux ainsi que de l'expertise pertinente pour le mener à bien.

Cette recherche a démontré qu'il est possible de produire une phase cristalline diluée InP:Mn, pour des concentrations de Mn moins grandes que 1 % atomique. Mais une telle phase est paramagnétique même à 5 K. L'implantation des concentrations plus élevées produit des semi-conducteurs hétérogènes imbriqués de nanoparticules ferromagnétiques.

L'impact de ce travail réside dans le fait que nous avons développé une compréhension des processus impliqués à chaque étape et ainsi appris comment contrôler, au moins partiellement, la concentration et l'emplacement spatial des impuretés magnétiques. Cette compréhension devrait servir comme balise pour les chercheurs qui poursuivront les recherches sur ces matériaux et sur des matériaux connexes.

Les observations et analyses de cette thèse se résument par un modèle décrivant les processus impliqués à chaque étape de la fabrication de l'alliage final.

1. *L'implantation*

Le processus d'implantation de Mn dans les semi-conducteurs comme l'InP et le GaP est bien compris et ne présente rien d'original. Les atomes de Mn se distribuent dans l'échantillon en suivant un profil en profondeur quasiment gaussien. Après une implantation à une énergie ionique de 200 keV, les atomes de Mn ont une concentration maximale à une profondeur de 135 nm de la surface et pénètrent jusqu'à environ 320 nm. Pour les fluences plus grandes que $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, utilisées dans cette recherche, toute cette zone implantée devient amorphe.

De point de vue magnétique les atomes implantés donnent une contribution paramagnétique masquée par le diamagnétisme du substrat. Il n'y a aucun signe d'autres phases magnétiques, en particulier des particules de MnP. Le fait que le spin des atomes de Mn en phase paramagnétique est $5/2$ ($\pm 15\%$), la valeur de l'atome libre, nous suggère que ces atomes sont dispersés dans le matériau implanté sans interagir beaucoup avec les atomes de la matrice, et sans y avoir d'importantes interactions magnétiques entre eux.

2. *Recuit à basses températures*

Le recuit à basses températures (300 °C pour l'InP et 600 °C pour le GaP) répare partiellement les dommages formés lors de l'implantation par la formation d'une couche polycristalline. La morphologie polycristalline résulte d'une nucléation et croissance locale de grains d'InP (de GaP) avec orientations aléatoires. Ce processus limite la qualité structurale en rendant la couche incohérente avec le substrat monocristallin en dessous.

Les analyses magnétiques montrent un comportement pour le matériau recuit quasi-identique à celui du matériau non recuit, c'est-à-dire un diamagnétisme dominant provenant du substrat plus une faible contribution paramagnétique qui persiste jusqu'aux températures aussi basses que 5 K.

3. *Recuit à hautes températures*

Le recuit rapide à des températures nettement plus élevées (600 – 800 °C) modifie dramatiquement la nature du processus de cristallisation. Ces températures s'avèrent suffisamment élevées pour provoquer le passage d'un front de recristallisation épitaxiale du

substrat jusqu'à la surface laissant derrière un matériau monocristallin cohérent avec le substrat. Quant à la nucléation locale de grains incohérents, ce processus semble trop lent pour interrompre ou bloquer l'autre. Étant donné la faible solubilité de Mn dans les semi-conducteurs III-V, la plupart des atomes de Mn sont repoussés devant le front, se ségrégant vers la surface. Pendant ce processus une fraction importante des ces atomes (30 %) interagit avec la matrice et forme des nanocristaux ferromagnétiques de MnP près de la surface, où l'In excédentaire se regroupe en îlots d'In métallique.

Ces nanocristaux de MnP sont remarquables de plusieurs points de vue. Structuralement, ils ont une texture par rapport au substrat dans laquelle l'axe c du cristal orthorhombique de MnP s'aligne préférentiellement avec l'axe [110] du substrat. Cette texture contribue à l'anisotropie magnétique des couches. Quoique de taille nanométrique, ces cristaux possèdent un état magnétique caractéristique du matériau massif.

En plus du ferromagnétisme des cristaux de MnP, un faible paramagnétisme est observé à basse température. L'analyse quantitative de ce paramagnétisme sur la base d'un spin (libre) de 5/2 rend compte d'un autre 30 % des Mn implantés, laissant inexplicée l'état d'une fraction importante des Mn. En fait, il est fort probable que certains des Mn paramagnétiques aient commencé à former de liens chimiques avec les P de la matrice, ainsi modifiant leur moment effectif et menant à un décompte trop faible.

Il faut noter ici que le MnP se forme aussi dans le GaP :Mn mais pour cet alliage il n'y a pas d'évidence d'une texture préférentielle.

4. Recuit à hautes températures après co-implantation au Mn et au P

La co-implantation au Mn et au P représente une initiative originale d'explorer une plus grande gamme de paramètres de fabrication afin de produire un matériau magnétique homogène. Elle était inspirée par des mesures précédentes suggérant que la co-implantation de P pourrait modifier l'évolution du matériau lors d'un recuit.

On remarque d'importantes modifications dans le processus de recristallisation. Tout d'abord, la recristallisation n'est plus complètement épitaxiale, le front ayant été bloqué quelques 190 nm de la surface. De ce point à la surface, la couche est polycristalline, comme schématisé à la figure 9.5. Ensuite, le profil de concentration du Mn implanté est

beaucoup plus homogène que dans le cas d'implantation simple, donnant une réduction importante de la ségrégation du Mn à la surface.

La co-implantation au Mn et au P a favorisée la formation de nanoparticules de MnP. Plus de 50 % du nombre total d'atomes de Mn forme des cristaux de MnP. Par contre, la texture structurale détectée dans la couche épitaxiale dans le cas d'implantation au Mn n'est pas observée dans le cas de la co-implantation, probablement à cause de la polycristallinité du matériau dans ce dernier cas.

Quant aux propriétés magnétiques, le ferromagnétisme du MnP est facilement détecté ainsi qu'une contribution paramagnétique observée en descendant la température en bas de 100 K. Aucune autre phase magnétique n'était mesurée. Supposant un spin libre de 5/2 pour la contribution paramagnétique, la somme du nombre de Mn dans les deux phases égale le nombre implanté. Contrairement au cas de l'implantation simple, le décompte des Mn implantés est complet.

Finalement, il y a une indication que l'ordre d'implantation du P et du Mn ait un effet: quand le P est implanté avant le Mn, le Mn diffuse surtout vers la surface; dans le cas contraire, quand le P est implanté après le Mn, le Mn diffuse vers les régions riches en P. Pour des échantillons implantés au P à hautes énergies (200 keV), nous avons même observé une diffusion du Mn en profondeur là où le P se trouve en excès.

Il est critique de souligner que ces changements sont reliés à la présence du P excédentaire, et ne sont pas le résultat d'un endommagement additionnel dû à la seconde implantation. Quand la co-implantation est réalisée avec l'Ar à la place du P, la recristallisation se produit de façon analogue avec celle suivant une implantation simple.

La motivation pour la co-implantation de P visait la création de lacunes d'In dans la matrice, lacunes qui attireraient le Mn, ainsi facilitant son intégration dans le réseau en croissance. Nos résultats supportent cette suggestion. Le profil de concentration de Mn dans la zone de recristallisation épitaxiale montre une augmentation continue jusqu'à 1 % atomique à l'interface avec la zone polycristalline. Nous concluons qu'à ce point les stress provoqués par la dilatation du réseau auraient généré des dislocations et d'autres défauts qui interrompent le processus de croissance épitaxiale. Avec l'arrêt du front, la recristallisation du reste de la couche se fait de manière incohérente. De plus, la couche

polycristalline ne rejette pas le Mn qui reste plus uniformément distribué et s'agglomère dans des nanocristaux de MnP sans texture globale.

À partir de tous ces résultats nous concluons que la physique et la chimie des interactions interatomiques posent une barrière à la formation d'alliages homogènes d'InP:Mn avec une grande concentration de Mn. La méthode de co-implantation permet de charger environ 1 % atomique (± 15 %) de Mn dans l'InP, ce qui représente une solubilité assez grande pour un métal de transition dans un semi-conducteur III-V. Il est à noter qu'une valeur proche de la notre a été trouvée dans l'un échantillon InMnP produit par MOVPE. Toutefois, les mesures magnétiques montrent que cette méthode ne produira pas un alliage ferromagnétique InMnP à plus que 2 K. Essayer d'augmenter la concentration de Mn résulte tout simplement dans la formation de nanocristaux de MnP.

Une co-implantation de P et Mn n'a pas été faite dans le GaP, mais en principe cette technique pourrait augmenter dans ce cas aussi la limite de solubilité du Mn.

Chapitre - Annexes

Annexe I Liste des échantillons

On donne ici une liste des échantillons les plus importants, utilisés dans cette recherche. Dans le tableau sont spécifiés les noms des échantillons, les substrats utilisés pour l'implantation, les fluences et les espèces chimiques implantés, l'énergie d'implantation, ainsi que les températures et les temps de recuit thermique. Dans le cas des doubles implantations, l'ordre d'implantation est aussi spécifié.

Échantillon	Substrat	Ions implantés (ordre)	Fluences implantés		Énergie d'implantation (keV)		Recuit	
			Mn	P (Ar)	Mn	P (Ar)	T(°C)	Temps (min.)
1. b0e4	InP(S)	Mn	1×10^{16}		200			
2. InMnP3	InP(S)	Mn	3×10^{16}		200		650	1
3. InMnP5	InP(S)	Mn	5×10^{16}		200		650	1
4. b0e4	InP(S)	Mn	1×10^{16}		200		650	1
5. b1e1	InP(S)	Mn, P	3×10^{16}	3×10^{16}	200	120	650	1
6. b1e3	InP(S)	Mn, P	3×10^{16}	$1,5 \times 10^{16}$	200	120	650	1
7. b9e1	InP(S)	Mn, P	3×10^{16}	$1,5 \times 10^{16}$	200	200	625	1
8. b9e3	InP(S)	Mn, P	3×10^{16}	1×10^{16}	200	200	625	1
9. b9e5a	InP(S)	Ar, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	200	625	2
10. b8e6	InP(S)	P, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	120	625	2
11. MnInP2	InP(S)	Mn	2×10^{16}		200		300	30
12 b1e2	InP(Fe)	Mn, P	3×10^{16}	3×10^{16}	200	120	650	1
13. b1e4	InP(Fe)	Mn, P	3×10^{16}	$1,5 \times 10^{16}$	200	120	650	1
14. b8e1	InP(Fe)	P, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	120	625	2
15. b8e5 ¹	InP(Fe)	P, Mn	3×10^{16}	2×10^{16}	200	200	650	1
16. b8e9	InP(Fe)	Mn, P	$1,3 \times 10^{16}$	1×10^{16}	200	120	650	1
17. b9e2	InP(Fe)	Mn, P	3×10^{16}	$1,5 \times 10^{16}$	200	200	650	1
18. b9e4	InP(Fe)	Mn, P	3×10^{16}	1×10^{16}	200	200	650	1
19. b9e7	InP(Fe)	Mn	3×10^{16}		200		650	1
20. b10e1	InP(Fe)	P, Mn	2×10^{16}	2×10^{16}	200	120	650	1

<i>Échantillon</i>	<i>Substrat</i>	<i>Ions implantés (ordre)</i>	<i>Fluences implantés</i>		<i>Énergie d'implantation (keV)</i>		<i>Recuit</i>	
			<i>Mn</i>	<i>P (Ar)</i>	<i>Mn</i>	<i>P (Ar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Temps (min.)</i>
21. b1e5	InP(und)	Mn	3×10^{16}		200		650	1
21. b3e9	InP(und)	P, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	200	650	1
23. b8e4	InP(und)	P, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	120	650	1
24. b9e5b	InP(und)	Ar, Mn	3×10^{16}	3×10^{16}	200	200	650	1
25. b9e6a	InP(und)	Mn	2×10^{16}		200			
26. b10e6a	InP(Zn)	Mn	3×10^{16}		200		650	1
27. b10e6b	InP(Zn)	Mn	3×10^{16}		200		800	0,17
28. b3e3	GaP(S)	Mn	3×10^{16}		200		700	20
29. b9e6b	GaP(S)	Mn	2×10^{16}		200		750	1
30. b9ec	GaP(S)	Mn	3×10^{16}		200		750	1
31. b10e9a	GaP(Cu)	Mn	3×10^{16}		200		600	1
31. b10e9b	GaP(Cu)	Mn	3×10^{16}		200		800	1

Tableau I.1 : La liste des échantillons utilisés pour l'étude de la formation des particules ferromagnétiques de MnP dans les substrats semi-conducteurs de InP et GaP.

¹ L'échantillon b8e5 a été implanté au Mn à 200 keV et $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et au P à 300 keV, une inclinaison de 45 degrés par rapport à la normale et fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Cette configuration est équivalente à une implantation avec les paramètres donnés dans le tableau I.1.

Observation : Lorsque dans le texte l'on attache le signe « * » au nom d'un échantillon cela signifie qu'il s'agit d'un échantillon similaire à celui présenté dans le tableau I.1.

Annexe II Spectres standard XRD

Observation : Les valeurs présentées pour les positions angulaires des pics sont obtenues avec la radiation K_{α} du spectre du cuivre, ayant longueur d'onde de 1,54 Å.

II. 1. Phosphure de Indium : InP

Système cristallin : cubique, a (Å): 5,87

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ (deg.)	I [%]
1	1	1	1	3,39	26,25	100
2	2	0	0	2,94	30,36	40
3	2	2	0	2,08	43,45	80
4	3	1	1	1,77	51,54	80
5	2	2	2	1,69	54,10	20
6	4	0	0	1,46	63,32	30
7	3	3	1	1,34	69,72	60
8	4	2	0	1,31	71,87	30
9	4	2	2	1,19	79,99	60
10	5	1	1	1,12	86,00	60
11	4	4	0	1,03	95,77	30
12	5	3	1	0,99	101,68	60
13	6	0	0	0,97	103,72	30

Tableau II.1 : Les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités relatives des pics de diffraction du cristal de InP, pour les réflexions permises (ces positions sont calculés avec $\lambda=1,54 \text{ \AA}$)

II.2. Phosphure de Gallium : GaP

Système cristallin : cubique, a (Å): 5,45

No.	h	k	l	d [Å]	2θ (deg.)	I [%]
1	1	1	1	3,14	28,39	100
2	2	0	0	2,72	32,88	15
3	2	2	0	1,92	47,18	65
4	3	1	1	1,64	55,96	50
5	2	2	2	1,57	58,65	17
6	4	0	0	1,36	68,85	13
7	3	3	1	1,25	76,04	35
8	4	2	0	1,21	78,42	3
9	4	2	2	1,11	87,65	15
10	5	1	1	1,04	94,45	8

Tableau II.2 : Les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités relatives des pics de diffraction du cristal de GaP, pour les réflexions permises (ces positions sont calculés avec $\lambda=1,54$ Å).

II. 3. Indium

Système cristallin : tétragonal , a (Å) : 3,25, b (Å): 3,25, c (Å): 4,95

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ	I [%]
1	1	0	1	2,71	32,95	100
2	0	0	2	2,47	36,31	21
3	1	1	0	2,29	39,15	36
4	1	1	2	1,68	54,45	24
5	2	0	0	1,62	56,57	12
6	1	0	3	1,47	63,17	16
7	2	1	1	1,39	67,00	23
8	2	0	2	1,35	69,08	11
9	0	0	4	1,23	77,01	3
10	2	2	0	1,14	84,13	5
11	2	1	3	1,09	89,85	12
12	3	0	1	1,06	93,32	4
13	2	2	2	1,04	95,23	5
14	3	1	0	1,03	96,99	8
15	2	0	4	0,98	102,91	1
16	3	1	2	0,95	108,38	3
17	3	0	3	0,91	116,48	2
18	3	2	1	0,89	120,38	4
19	2	1	5	0,82	140,55	3

Tableau II.3 : Le standard du spectre de diffraction du cristal d'Indium. On y voit les distances inter planaires, les positions angulaires et les intensités correspondant aux pics.

II.4. Phosphure de Manganèse : MnP

Système cristallin : orthorhombique, a (Å): 5,91, b (Å): 5,25, c (Å): 3,17

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ	I [%]
1	1	1	0	3,93	22,59	20
2	2	0	0	2,96	30,15	60
3	1	0	1	2,79	32,04	100
4	0	2	0	2,63	34,04	60
5	2	1	0	2,58	34,72	60
6	1	1	1	2,47	36,32	80
7	0	2	1	2,02	44,81	60
8	2	1	1	1,99	45,31	100
9	2	2	0	1,96	46,18	80
10	1	2	1	1,91	47,44	100
11	3	1	0	1,84	49,33	80
12	1	3	0	1,68	54,59	60
13	3	0	1	1,67	54,80	80
14	2	2	1	1,67	54,94	20
15	3	1	1	1,59	57,77	20
16	0	0	2	1,58	58,13	60
17	3	2	0	1,57	58,49	40
18	1	3	1	1,48	62,55	20
19	4	1	0	1,42	65,51	40
20	2	0	2	1,39	66,95	20
21	0	2	2	1,36	69,14	40
22	2	1	2	1,35	69,55	40
23	0	4	0	1,31	71,81	40
24	3	3	0	1,30	72,06	40
25	4	1	1	1,29	72,77	80
26	4	2	0	1,29	73,42	20
27	1	4	0	1,28	73,82	20
28	2	2	2	1,23	77,29	100
29	0	4	1	1,21	78,81	40
30	3	1	2	1,20	79,67	80
31	2	4	0	1,20	79,83	60
32	1	4	1	1,19	80,72	100

Tableau II.4 : Les distances inter planaires, les positions et les intensités des pics de diffractions du **MnP**.

Références bibliographiques :

Chapitre 1

- 1.1 D. D. Tang, P. K. Wang, V. S. Speriosu, S. Le and K. K. Kung, *IEEE Transactions on Magnetics* **31**, 6 (1995).
- 1.2 S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- 1.3 H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- 1.4 Kenichi Ohno, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, *J. Superconductivity and Novel Magnetism*, **20**, 6 (2006).
- 1.5 A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou and A. Petrou, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 7 (2002).
- 1.6 B. T. Jonker et al., *Nature Phys.* **3**, 542 (2007).
- 1.7 H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992).
- 1.8 F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, *Phys. Rev. B* **57**, 2037 (1998).
- 1.9 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- 1.10 S. Das Sarma, E. H. Hwang, A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **67**, 155201 (2003).
- 1.11 M. Berciu, R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 107203 (2001).
- 1.12 H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000).
- 1.13 Mark E. Ovenberg, Brent P. Gila, Cammy R. Abernathy, Stephen J. Pearton, Nikoleta A. Theodoropoulou, Kevin T. McCarthy, Stephen B. Arnason, Arthur F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 19 (2001).
- 1.14 M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 21 (2001).
- 1.15 C. S. Park, T. W. Kang, *J. Magn. Magn. Mat.* **309**, 183, (2007).

- 1.16 M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daveritz, H. K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92** (8), 4672 (2002).
- 1.17 J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof and G. Borgs, *Appl. Phys Lett.* **68** (19), 2744 (1996).
- 1.18 M. Yokohama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D317 (2005).
- 1.19 S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, M. Garcia-Hernandez, A. de Andres, *J. Appl. Phys.* **104**, 083501 (2008).
- 1.20 Y. D. Park, J. D. Lim, K. S. Suh, S. B. Shim, J. S. Lee, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, Y. S. Kim, Z. G. Khim, R. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **68**, 085210 (2003).
- 1.21 N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Ovenberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107203, (2002).
- 1.22 M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M. B. Huang, F. G. Ramos, G. Agnello, V. P. LaBella, *Phys. Rev. B*, **71**, 033302 (2005).
- 1.23 Y. Shon, H. C. Jeon, Y. S. Park, S. J. Lee, D. Y. Kim, H. S. Kim, T. W. Kang, Y. J. Park, C. S. Yoon, K. S. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 10 (2004).
- 1.24 Y. Shon, H. C. Jeon, S. Lee, C. S. Park, E. K. Kim, D. J. Fu, X. J. Fan, C. S. Yoon, J. J. Lee, *Mat. Sci. Eng. B* **146**, 220 (2008).
- 1.25 S. Kuroda et al. *Nature Materials* **6**, 440-446 (2007).
- 1.26 O.D.D. Couto Jr., M. J. S. P. Brasil, F. Yikawa, C. Giles, C. Adriano, J. R. R. Bortoleto, M. A. A. Pudenzi, H. R. Gutierrez, I. Danilov, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071906 (2005).
- 1.27 Y. Shon, S. Lee, H. C. Jeon, S. W. Lee, D. Y. Kim, T. W. Kang, E. K. Kim, D. J. Fu, X. J. Fan, C. S. Yoon, C. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232511 (2006).
- 1.28 Kin Man Yu, M. C. Ridgway, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **168**, 65, (2000).
- 1.29 Mulpuri V. Rao and Ravi K. Nadella, *J. Appl. Phys.* **67**, 4 (1990).
- 1.30 Properties of Indium Phosphide, ISPEC (1991).
- 1.31 M. A. Garcia et. al. *J. Appl. Phys.* **105**, 013925, (2009).

Chapitre 2

- 2.1 M. Nastasi, J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer-Verlag, (2006).
- 2.2 J. S. Williams, J. M. Poate, *Ion Implantation and Beam Processing*, Academic Press, (1984).
- 2.3 J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985 (new edition in 2009).
- 2.4 J. S. Williams, *Materials Science and Engineering A253*, 8-15, (1998).
- 2.5 Avishay Katz, *Indium Phosphide and related materials: Processing Technology and Devices*, 1990, Artech House, Boston, London.
- 2.6 *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London and New York (1991).
- 2.7 Kin Man Yu and M. C. Ridgway, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **168**, 65 (2000).
- 2.8 Mulpuri V. Rao and Ravi K. Nadella, *J. Appl. Phys.* **67**, 4 (1990).

Chapitre 4

- 4.1 Neil W. Ashcroft, N. David. Mermin, *Solid State Physics*, 1976.
- 4.2 Sushin Chiczumi, *Physics of Magnetism*, 1964.
- 4.3 J. Frenkel and J. Dorfman, Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies, *Nature* 126, 274, 1930.
- 4.4 L. Néel, *Compt. Rend.* 228, 664, 1949 – *Ann. Géophys.* 5, 99, 1949.

Chapitre 6

- 6.1 Benninghoven, Rudenauer & Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry – Basic Concepts*, Instrumental Aspects, Applications and Trends, ch. 2.2, pg. 235, 1987.
- 6.2 E. E. Huber and D. H. Ridgley, *Phys. Rev.* **135** (4a), A 1033 (1964).

Chapitre 7

- 7.1 J. S. Williams, *Mater. Sci. Eng., A* **253**, 8 (1998).
- 7.2 A. Katz, *Indium Phosphide and Related Materials: Processing, Technology and Devices*, Artech House, Boston, London, (1992).

Chapitre 8

- 8.1 S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, M. Garcia Hernandez, A. de Andres, *J. Appl. Phys.* **104**, 083501 (2008).
- 8.2 Christian Lacroix, Samuel Lambert Milot, Patrick Desjardins, Remo A. Masut and David Ménard, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D531 (2008).
- 8.3 J. S. Custer, A. Polman and H. M. van Pinxteren - *J. Appl. Phys.* **75** (6), 1994.
- 8.4 E. E. Huber and D. H. Ridgley, *Phys. Rev.* **135** (4a), **A 1033** (1964).
- 8.5 I. G. Bucsa, R. W. Cochrane and S. Roorda, *J. Appl. Phys.* **106**, 013914 (2009).

Chapitre 9

- 9.1 M. Pristovsek, A. Philippou, B. Rahmer, W. Richter, *J. Crystal Growth*, **310**, 4046 (2008).
- 9.2 C.C. Beccera, H. J. Brunatto and N. F. Oliveira, Jr. *Phys. Rev. B* **54** (22) 15997 (1996).
- 9.3 S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R. A. Masut, P. Desjardins, M. Garcia Hernandez, A. de Andres, *J. Appl. Phys.* **104**, 083501 (2008).
- 9.4 Christian Lacroix, Samuel Lambert Milot, Patrick Desjardins, Remo A. Masut and David Ménard, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D531 (2008).