

## THESIS / THÈSE

### DEA EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

**Fabrication du (Zn,M)O par recuit d'un film mince de M déposé par évaporation sur du ZnO (M = Co ou Mn, (inédit))**

Mugumaoderha Cubaka, Mac

*Award date:*  
2007

[Link to publication](#)

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Tables des matières

Résumé/Abstract

Dédicace

Remerciements

Tables des matières .....	1
Introduction générale .....	2
1. Position du problème .....	2
2. Délimitation et Objectifs .....	3
3. Méthodes et techniques .....	4
4. Structure du travail .....	5
Chapitre 1. Dispositif expérimental .....	7
1.1. Description du dispositif expérimental .....	7
1.1.1. Les chambres .....	7
1.1.2. Maintien de l'ultra haut vide .....	8
1.1.3. La ligne de gaz : érosion ionique .....	8
1.1.4. Evaporation de Co et Mn .....	8
1.2. Les techniques de caractérisation .....	10
1.3.1. La spectroscopie Auger .....	10
1.3.2. La Microscopie à effet Tunnel .....	15
1.3.3. La diffraction d'électrons de basse énergie .....	23
1.3.4. La diffraction des rayons X .....	26
1.3.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol .....	28
Chapitre 2. Nature et préparation des échantillons .....	31
2.1. Propriétés du ZnO .....	31
2.2. Préparation des échantillons ex-situ .....	32
2.3. Préparation des échantillons in-situ .....	34
2.4. Procédure de dépôt .....	36
Chapitre 3. Résultats, interprétation et discussion .....	38
3.1. Introduction .....	38
3.2. Le système Co/ZnO .....	41
3.2.1. STM .....	41
3.2.2. AES .....	42
3.2.3. Recouvrement de la surface et épaisseur de la couche déposée .....	44
3.2.4. Diffusion du Co .....	49
3.2.5. LEED et DRX .....	51
3.3. Le système Mn/ZnO .....	55
3.3.1. Caractérisation par AES .....	55
3.3.2. Estimation de l'épaisseur de la couche déposée .....	56
3.3.4. Diffusion du Mn .....	56
3.3.3. Caractérisation par LEED .....	57
Conclusion générale et perspectives .....	60

*Annexe 1.* Programme « comptage.m »

*Annexe 2.* Quelques propriétés de Zn, Co et Mn

*Annexe 3.* Copie d'article

# Introduction générale

## 1. Position du problème

Un grand nombre de technologies actuelles reposent sur le transfert et le stockage d'informations. D'une part, des champs électriques appliqués à des jonctions semiconductrices permettent le transfert très rapide de bits de données entre des mémoires temporaires en déplaçant des charges électriques entre des condensateurs. D'autre part, le stockage d'informations à long terme, c'est à dire également lorsque la source de tension est déconnectée, demande parfois de recourir au spin de l'électron (responsable des propriétés magnétiques des matériaux). En effet, c'est l'orientation magnétique de domaines qui code cette information rémanente sur les disques durs. L'idée de la spintronique est de combiner la vitesse de l'électronique avec la rémanence liée au spin en transportant l'information via le spin de l'électron et non plus via sa charge.

Un des freins majeurs à la réalisation d'un composant spintronique est l'injection efficace de porteurs polarisés en spin. L'injection de spins par diffusion à partir d'éléments métalliques (Fe, Ni, Co, Mn ...) s'est révélée difficile à cause de la conductivité très différente des semiconducteurs et des métaux. Il est apparu qu'une injection efficace est possible à partir de semiconducteurs semimagnétiques (DMS = Diluted Magnetic Semiconductors) tels que (In,Mn)As, (Ga,Mn)As [<sup>1</sup>] où un des éléments du semiconducteur (In ou Ga) est remplacé à concurrence de quelques pourcents par un élément magnétique (Mn). Malheureusement, ces matériaux présentent une température de Curie de quelques dizaines de K (110 K au maximum) limitant leur usage à des applications ponctuelles.

Selon le modèle original de Zener [<sup>2</sup>], l'origine du ferromagnétisme dans les semiconducteurs résiderait dans l'interaction entre les moments des ions magnétiques via les porteurs libres. La théorie du champ moyen développée par Dietl et al. [<sup>3</sup>] à partir de ce modèle a permis de prédire quantitativement les propriétés magnétiques des DMS. La plus intéressante des

---

<sup>1</sup> Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Nature 402 (1999) 790

<sup>2</sup> C. Zener, Phys. Rev. B 81 (1951) 440.

<sup>3</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand Science 287 (2000) 1019.

prévisions issues de ces études est une température de Curie supérieure à 25°C dans le cas des semiconducteurs à large bande interdite (GaN ou ZnO) très fortement dopés de type p ( $p \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ ). Il s'avère cependant que le potentiel d'ionisation des dopants accepteurs utilisés dans ces semiconducteurs est trop élevé pour permettre une concentration en trous supérieure à  $p \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ . Toutefois des expériences récentes ont effectivement montré de telles transitions magnétiques à température ambiante dans des échantillons de (Zn,Mn)O et (Zn,Co)O [4,5,6,7].

## 2. Délimitation et Objectifs

Notre activité sera centrée sur l'oxyde de zinc, ZnO, et ses alliages avec un métal de transition, le cobalt ou le manganèse.

Les oxydes de métaux de transition sont étonnamment omniprésents dans des systèmes technologiques. Une des raisons de leur utilisation est leur habileté à rester stables dans des composés chimiques les plus variés et les structures correspondantes[8].

Comme la plupart des autres filières de semiconducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 1970 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force ces cinq dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n vers le type p [9].

Dans le cas de l'électronique de spin, c'est-à-dire la spintronique, une phase ferromagnétique est attendue dans les alliages magnétiques à base de ZnO. Dès lors, des dispositifs exploitant non plus la charge de l'électron mais son spin sont envisageables. Des premiers dispositifs sont déjà commercialisés, tels les MRAM (magnetic random access memory). Ici, on cherche à élargir les propriétés des transistors à base de semiconducteurs en apportant un degré de liberté supplémentaire par le spin de l'électron.

---

<sup>4</sup> S. A. Chambers, T. C. Droubay, C. M. Wang, K. M. Rosso, S. M. Heald, D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved, and D. R. Gamelin, *Materials Today*, Vol. 9 N°11 (2006) 28-35.

<sup>5</sup> N.A. Theodoropoulou, A.F. Hebard, D.P. Norton, J.D. Budai, L.A. Boatner, J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, M.E. Overberg, S.J. Pearton, R.G. Wilson, *Sol. State Elec.* 47 (2003) 2231.

<sup>6</sup> S. A. Chambers, *Surface Science reports* 61 (2006), 345-381.

<sup>7</sup> V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, T. Droubay, T.C. Kaspar, A. Punnoose, J. Hays, S.A. Chambers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249 (2006) 402-405.

<sup>8</sup> Dawn A. Bonnell, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces*, *Progress in Surface Science*, Vol. 57, No. 3, Great Britain, March 1998, pp. 187-252.

<sup>9</sup> Christian Morhain et cie, CNRS-CRHEA, <http://www.crhea.cnrs.fr/crhea/zno.asp>

A l'heure actuelle la compréhension de ces matériaux reste en effet très incomplète, et de nombreuses questions sont ouvertes sur le plan théorique et expérimental, tel le rôle du désordre (magnétique ou électrostatique), l'influence de la transition métal-isolant, la nature de la phase ordonnée, les propriétés spectroscopiques et de magnéto-transport (magnétorésistance, effet Hall extraordinaire) de part et d'autre de la transition, la dynamique des porteurs et des spins, etc... Ces considérations doivent être prises en compte dans la quête de nouveaux matériaux présentant un comportement ferromagnétique à température ambiante, mais aussi dans l'utilisation qui sera faite de ces matériaux.

L'obtention des composés semiconducteurs présentant un comportement ferromagnétique à température ambiante est devenu un enjeu international. Les résultats préliminaires publiés sont encourageants, mais il faut encore une compréhension fondamentale des propriétés magnétiques et électroniques.

Dans le but de comprendre les mécanismes d'interaction entre ions de transition donnant lieu au ferromagnétisme dans ces matériaux, ce travail se propose d'obtenir un DMS de haute qualité cristalline par recuit d'un film mince M (=Co ou Mn) déposé par évaporation sur du ZnO pur. Les surfaces atomiquement planes de  $(ZnM)O$ ,  $M=Co$  ou  $Mn$ , permettent d'atteindre les propriétés électroniques et magnétiques locales et d'estimer la présence et l'importance d'agrégats ou des phases binaires. Différentes concentrations de M sont envisagées de façon à comprendre l'importance des ions de transition dans le caractère ferromagnétique.

### **3. Méthodes et techniques**

Les méthodes actuellement disponibles permettent de sonder la surface des matériaux à différentes échelles. La morphologie de la surface peut-être caractérisée : dimension et orientation des grains, présence de piqûres ou des rayures et mesure de l'épaisseur de différentes couches superficielles. En ce qui concerne la composition de la surface, une information peut-être obtenue au niveau de la détection d'un élément à un endroit déterminé de la surface mais des cartes de répartition de concentrations superficielles ou encore des profils de concentration en fonction de la profondeur peuvent également être obtenus. La nature des liaisons chimiques des éléments présents peut également être déterminée. Sur le plan cristallographique, la structure de la surface peut être caractérisée en termes de caractère amorphe/cristallin, orientation cristallographique et de texture.

La résolution de l'information obtenue dépend évidemment de la méthode d'analyse utilisée. Le choix de la méthode d'analyse ne sera pas uniquement déterminé par le type d'information et la résolution mais également par le matériau à analyser.

Est-il stable dans le vide ? Est-il conducteur électrique ? [<sup>10</sup>]

La plupart des techniques utilisées dans notre cas ont permis la préparation et l'analyse des surfaces sous ultra-haut vide à une pression de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar.

Ainsi pour la préparation des surfaces propres, planes et cristalline du substrat nous avons pratiqué des cycles de décapage ionique à l'argon et recuit sous vide assisté par des caractérisations par spectroscopie Auger (AES), diffraction d'électrons lents (LEED) et microscopie à effet tunnel (STM).

Le dépôt du métal de transition M à l'aide de cellules d'évaporation est contrôlé par un oscillateur à quartz.

Le dépôt et le recuit ont été assistés par microscopie à effet tunnel (STM), diffraction d'électrons lents (LEED) et spectroscopie Auger (AES) afin de vérifier la planéité, la cristallinité de la couche et la diffusion (grâce à un modèle) de M dans le ZnO.

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) afin d'avoir des profils de concentration et d'en déduire la diffusion de M dans le ZnO.

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour vérifier la présence de phase binaire dans le système (ZnM)O.

En support des techniques expérimentales, nous avons utilisé les logiciels MATLAB et TRIM pour décrire quantitativement certains résultats : analyses du recouvrement sur les images STM, hauteur des îlots en surface, vitesse de décapage, vitesse d'érosion lors des profils ToF-SIMS.

#### **4. Structure du travail**

Hors mis l'introduction et la conclusion, trois chapitres constituent le corps de ce travail.

Le premier porte sur le dispositif expérimental. Il décrit le dispositif expérimental utilisé et les différentes techniques de préparation et de caractérisation des échantillons sous vide et ultra-haut vide.

Le second chapitre présente les échantillons : propriétés et préparation.

---

<sup>10</sup> Stéphane ANDRIEU et Pierre MÜLLER, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, 2005.

Au troisième chapitre nous présentons, interprétons et discutons les résultats sur la fabrication par recuit du (ZnM)O.

# Chapitre 1. Dispositif expérimental

## 1.1. Description du dispositif expérimental

L'équipement utilisé est composé de quatre chambres maintenues sous ultra haut vide (UHV : pression comprise entre  $5.10^{-11}$  et  $1.10^{-9}$  hPa) : une chambre de préparation (CP) au centre, à laquelle sont connectées une chambre pour l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), une chambre de microscopie à effet tunnel (STM), la chambre d'analyse des surface (CA) et un sas d'introduction rapide.

### 1.1.1. Les chambres

#### *a. Chambre de préparation*

Cette chambre est munie d'un manipulateur équipé d'un système de chauffage radiatif ( $T_{\max} \approx 1050\text{K}$ ) et par courant direct ( $T_{\max} = T_{\text{fusion}}$  du matériau chauffé). Les cellules d'évaporation de cobalt et de manganèse y sont alternativement fixées. Il comprend en plus un oscillateur à quartz et un magasin pour huit échantillons.

#### *b. Chambre d'analyse de surface*

La chambre d'analyse est équipée des trois techniques d'analyse de surface :

- un équipement LEED « rearview »,
- un spectromètre Auger,
- un microscope de photoélectrons (PEEM).

Les deux premières qui nous ont intéressé dans le cadre de ce travail sont décrites aux §1.3. Cette est équipée en plus d'un four ( $T_{\max} \approx 1100\text{K}$ ) et d'un dispositif pour l'érosion (« sputtering ») ionique (décrit au §1.2.3).

#### *c. Chambre STM*

La chambre STM, contient le microscope à effet tunnel (cfr. §1.3.2). Il est équipé d'un support pour cinq pointes STM ainsi qu'un système de chauffage par bombardement électronique pour la préparation des pointes sous vide.

#### *d. Chambre MBE*

Cette chambre permet l'épitanie par jets moléculaires de tellurure de cadmium. Elle est équipée d'un four à chauffage direct et radiatif et d'un système de diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion (RHEED). Elle n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail.

#### **1.1.2. Maintien de l'ultra haut vide**

Le sas d'introduction, la CP, la CA et la STM sont reliés à un groupe de pompage primaire-turbomoléculaire qui permet d'atteindre un haut vide ( $\sim 10^{-7}$  hPa). Dans chaque chambre, l'ultra haut vide est atteint grâce à un couple pompe ionique et sublimateur de titane.

#### **1.1.3. La ligne de gaz : érosion ionique**

De l'argon ultra pur (99,999%) dispensé par une bouteille sous une pression d'environ  $10^4$ hPa est utilisé pour préparer la surface des échantillons dans la chambre d'analyse. Le gaz introduit via une vanne de fuite est ionisé par un canon à ions OMICRON ISE5. Ce canon permet d'accélérer les ions argon de 250eV à 5000eV et délivre un courant maximum de 50  $\mu$ A. Il utilise une cathode froide couplée à un aimant permanent pour ioniser l'argon. Dans le champ magnétique, les électrons effectuent un mouvement hélicoïdal, ce qui allonge leur trajet dans la zone de la décharge et augmente donc le rendement d'ionisation.

Des ions  $\text{Ar}^+$  d'une énergie de 1000 à 1250eV. La densité de courant ionique est d'environ 16 à 20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> sur l'échantillon. En arrivant sur la surface, ils vont éjecter un certain nombre d'atomes. Le rendement de pulvérisation dépend entre autres de l'énergie, de la masse et de l'angle d'incidence des ions. Par exemple, à 45° d'incidence, on peut avoir un rendement de pulvérisation de 5,6 atomes de zinc par ion d'argon d'énergie 1250eV (pour l'oxygène, c'est environ 3,3 atomes par ion d'argon)<sup>[11]</sup>.

Le contrôle de l'énergie et du courant des ions est rendu possible par une alimentation du type ISE5 GUN CONTROL. Souvent on recourt à un appareil de mesure plus sensible, un Keithley, pour le contrôle du courant.

#### **1.1.4. Evaporation de Co et Mn**

Les éléments à incorporer pour fabriquer du (ZnM)O sont des métaux de transition : le cobalt (Co) et le manganèse (Mn).

---

<sup>11</sup> TRIM-SRIM 2006

Le cobalt et le manganèse sont évaporés à partir d'un creuset en nitrure de bore pyrolytique chauffé par rayonnement à partir d'un filament de tantale chauffé par effet Joule. Le *Tableau 1.1* donne la relation entre la température du creuset et la pression de vapeur de cobalt et de manganèse résultante (dans le creuset). [12]

Tableau 1.1. Relation entre la température du creuset et la pression de vapeur de cobalt résultante

	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	mbar
Co	922	992	1067	1157	1257	1382	1517	1687	1907	°C
Mn	505	554	611	675	747	837	937	1082	1217	°C

La vitesse de dépôt est contrôlée par un oscillateur à quartz. L'oscillateur à quartz permet de mesurer la quantité de matière déposée sur une surface. Pour cela, on exploite les propriétés piézoélectriques du quartz ( $SiO_2$ ). Une différence de potentiel appliquée entre les faces de ce matériau a pour effet de modifier la longueur des liaisons Si-O. Si cette différence de potentiel est alternative, le quartz se met à osciller. L'amplitude d'oscillation sera la plus grande à la fréquence de résonance du quartz (environ 6MHz). Cette dernière est fonction de la forme du cristal et sera influencée par la présence d'un dépôt sur l'une de ses faces.

La technique consiste à mesurer le changement de fréquence de résonance  $\Delta f$  pendant le dépôt. On en déduit l'épaisseur de la couche déposée sur la face de l'oscillateur en présence de l'évaporateur :

$$l_d = -\frac{v_q \rho_q \Delta f}{2 \rho_d f^2} \quad (1.1)$$

où  $v_q$  est la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le quartz,  $\rho_q$  et  $\rho_d$  sont respectivement les densités volumiques du quartz et du matériau déposé, et  $f$  est la fréquence de résonance initiale du quartz.[13,14]

Pour  $v_q=5900\text{m/s}$ ,  $\rho_q= 2650\text{kgm}^{-3}$ ,  $f= 6.10^6\text{Hz}$ , on a une écriture simplifiée

$$l_d = 22.10^{-8} \frac{|\Delta f|}{\rho_d} \quad (1.1')$$

<sup>12</sup> EPI MBE Products Group, 1998 product guide, pages 98-99

<sup>13</sup> R. Sporken et J. Dumont, Cours de Physique de films minces, inédit, FUNDP (2004)

<sup>14</sup> J. Dumont, Growth and electronic properties of Ag/Pd superlattices : investigation by STM, electron spectroscopies, and DFT calculations, Thèse, Presses universitaires de Namur (2003)

## 1.2. Les techniques de caractérisation

### 1.3.1. La spectroscopie Auger

#### a- Les électrons Auger

La spectroscopie Auger est utilisée pour connaître la composition chimique d'une surface.

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. Ce phénomène a été découvert en 1923 par Lise Meitner mais c'est Pierre Auger qui s'est également intéressé au phénomène quelques années plus tard qui lui a donné son nom.

Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons de haute énergie, il peut se produire une ionisation : un électron d'une couche profonde est éjecté, l'atome est dans un état excité.

L'atome se désexcite par une transition électronique : un électron périphérique descend et vient occuper la place laissée vide sur le niveau de coeur. Cette transition provoque l'émission d'énergie qui peut prendre deux formes :

- un photon X, c'est la fluorescence X
- un électron périphérique est éjecté, c'est un électron Auger.

Pratiquement, un faisceau d'électrons d'une énergie de l'ordre de 3000eV est focalisé sur la surface à étudier. Ce faisceau crée une lacune électronique dans un atome de la surface situé sur le niveau d'énergie  $E_A$  mesurée par rapport l'énergie di niveau de Fermi. Cette lacune est remplie par un électron du niveau B. L'énergie restante  $E_A - E_B$ , est utilisée pour expulser un électron du niveau C. C'est cet électron dont on mesure l'énergie cinétique (*Figure 1.1*).

En première approximation, cette énergie vaut :  $E_{cin} = E_A - E_B - E_C - e\phi$ ,

où  $e\phi$  est le travail d'extraction de l'échantillon.

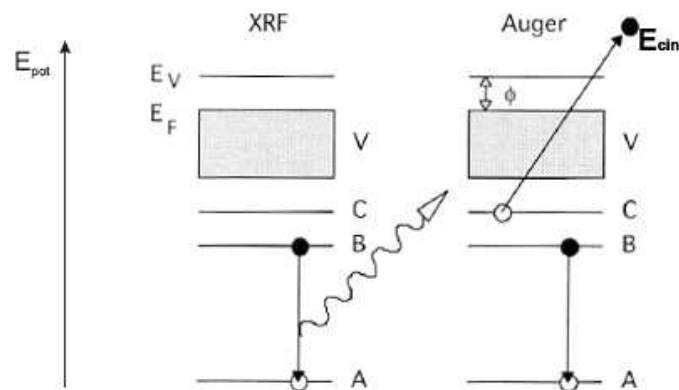
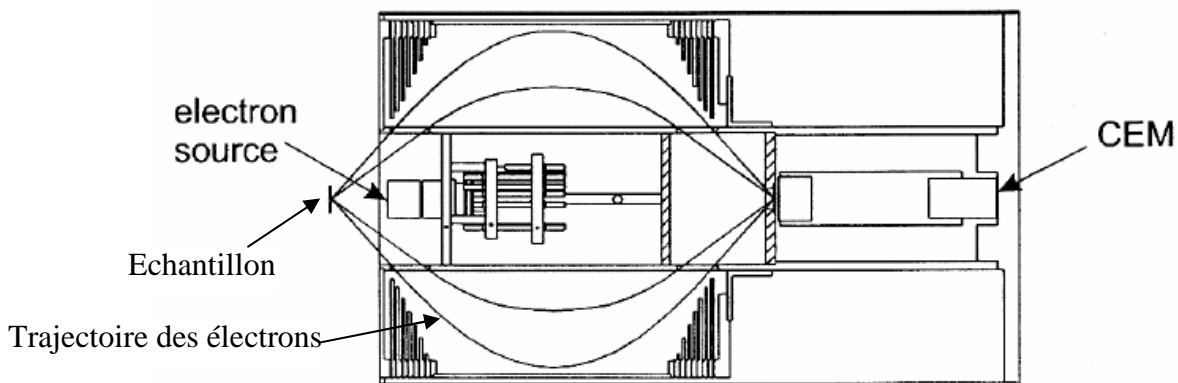


Figure 1.1. Représentation schématique du processus Auger

## b- Instrument

Le spectromètre est composé d'un canon à électrons d'une énergie maximale de 5 keV qui bombarde l'échantillon et d'un analyseur cylindrique CMA-100 (de l'anglais, Cylindrical Mirror Analyser) (*Figure 1.2*)<sup>[15]</sup>. Les électrons sont émis de l'échantillon dans toutes les directions, avec des énergies variées. Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur sont détectés. La sélection ou la discrimination en énergie est réalisée à l'aide de deux cylindres coaxiaux. En effet, c'est la différence de potentiel qui existe entre les deux cylindres qui permet la sélection des électrons ayant la bonne énergie. Ils sont alors comptés en bout de chaîne par un multiplicateur d'électrons (un channeltron (CEM)) : c'est le mode comptage. Un spectre du nombre d'électrons détectés par unité de temps en fonction de l'énergie de l'atome émetteur est acquis par un ordinateur. Le Spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente est repris à la *Figure 1.3*. On y retrouve les caractéristiques typiques d'un spectre Auger :

- le pic élastique : pic intense à haute énergie associé aux électrons primaires venant du canon et réfléchis élastiquement par la surface. Nous l'utilisons pour positionner l'échantillon par rapport l'appareillage de détection.
- fond continu provenant de tous les électrons émis par des processus inélastiques multiples. C'est un signal très important à basse énergie.
- les pics correspondants aux transitions Auger : ils se superposent au fond continue. La *Figure 1.4* montre ceux associés au zinc et à l'oxygène dans le ZnO.



*Figure 1.2. Schéma de l'analyseur cylindrique CMA 100 : Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur sont détectés. Leur trajectoire est une parabole dans le champ électrique entre les cylindres de l'analyseur et sont orientés vers le détecteur.*

<sup>15</sup> OMICRON Nanotechnology, CMA 100/CMA 150, Cylindrical mirror analyser, version 3.2 , Taunusstein, 2003

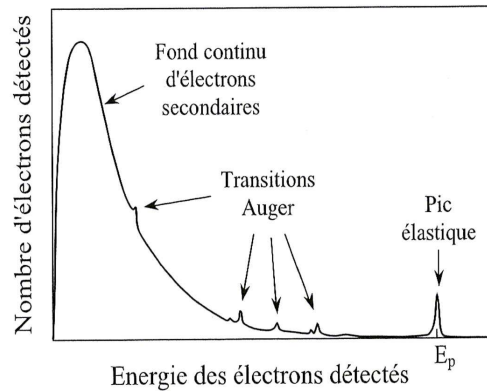


Figure 1.3. Spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente

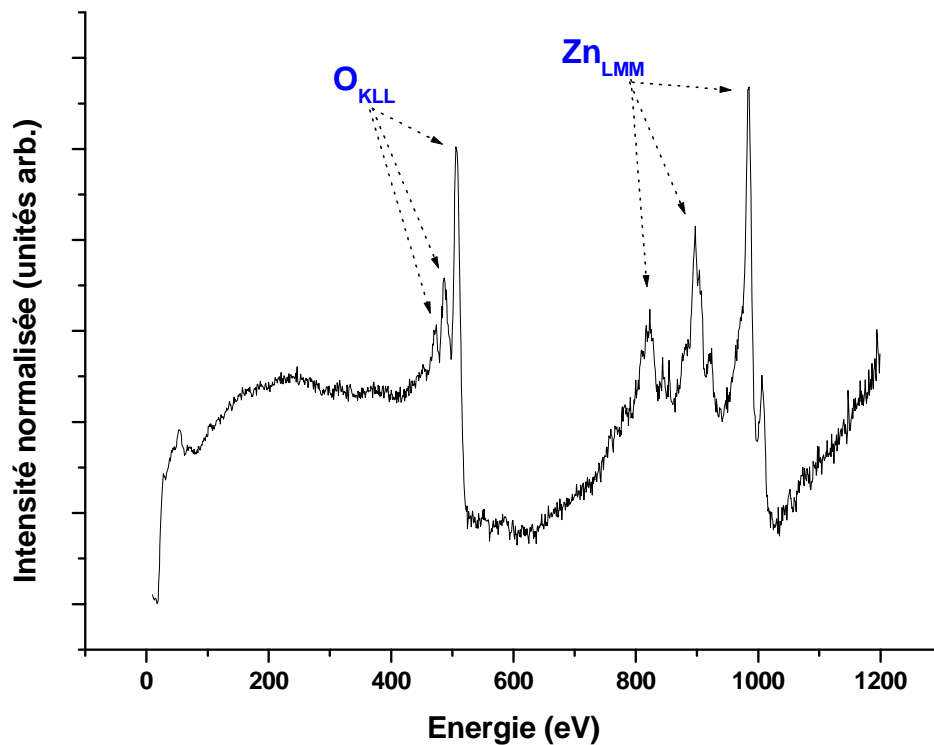


Figure 1.4 Spectre Auger d'un échantillon ZnO tel qu'il est acquis par notre spectromètre Auger.

Les électrons suivent une trajectoire parabolique dans l'analyseur, la position de l'échantillon doit donc être très précise. En effet l'énergie sélectionnée par la CMA dépend de la trajectoire des électrons.

Ce dispositif permet d'analyser des électrons ayant une énergie de 20 à 3200eV avec une résolution relative ( $\Delta E/E$ ) inférieure à 0,5%. Dans nos expériences, le maximum d'énergie de la sélection est 1200eV pour les électrons primaires d'énergie de 3000eV.

**Remarque :** l'intensité Auger est définie comme l'aire du pic principal divisé par l'intensité du bruit en dessous des pics. Les valeurs ainsi obtenues sont moins sensibles aux fluctuations de l'intensité du faisceau primaire.

### c- Utilisation quantitative : modèle

Dans la spectroscopie Auger, le signal vient de l'extrême surface de l'échantillon. Cela est dû au faible libre parcours moyen des électrons dont l'énergie cinétique se situe entre 10eV et 1000eV.

Considérons un substrat recouvert d'une couche uniforme d'épaisseur  $d$ . L'intensité du signal Auger en provenance du substrat est proportionnelle à une exponentielle décroissante comme l'indique l'expression suivante :

$$I_{sub} = I_{sub}^0 \cdot e^{-d/\lambda_{sub}} \quad (1.2)$$

$I_{sub}^0$  est l'intensité du signal sur le substrat propre ; dans le cas qui est le notre, c'est un signal qui provient soit du niveau  $O_{KLL}$  soit  $Zn_{LMM}$  du  $ZnO(0001)$ .  $\lambda_{sub}$  est le libre parcours moyen des électrons Auger dépendant du facteur d'atténuation du signal provenant du substrat à travers la couche déposée. L'atténuation dépend de l'énergie cinétique et de la nature du dépôt. Le *Tableau 1.2 : Atténuation du signal Auger dans le Co, le Mn et le ZnO* en donne quelques valeurs obtenues à l'aide du modèle TPP-2M.<sup>[16]</sup>

*Tableau 1.2 : Atténuation du signal Auger dans le Co, le Mn et le ZnO*

	$O_{KLL}$ (510 eV)	$Co_{LMM}$ (766 eV)	$Mn_{LMM}$ (589eV)	$Zn_{LMM}$ (984 eV)
Co	0,96 nm	1,27 nm	1,06 nm	1,53 nm
Mn	1,04 nm	1,38 nm	1,14 nm	1,66 nm
ZnO	1,21 nm	1,62 nm	-, - nm	1,95 nm

On peut aussi écrire l'expression de l'intensité du signal en provenance de la couche uniforme déposée comme suit :

$$I_{layer} = I_{layer}^0 \cdot (1 - e^{-d/\lambda_{layer}}), \quad (1.3)$$

où  $I_{layer}^0$  est l'intensité du signal provenant de la couche infinie et  $\lambda_{layer}$  est le libre parcours moyen des électrons Auger dépendant de l'atténuation du signal Auger par la couche déposée. Ces expressions sont vraies pour une émission normale des électrons Auger. Si les électrons

<sup>16</sup> S. Tanuma, C.J. Powell, D.J. Penn, Surf. Interface Anal. 21, 165 (1994); C.J. Powell and A. Jablonski, NIST Electron Effective-Attenuation-Database – Version 1.1, National Institute of Science and technology, Gaithersburg, MD (2003).

Auger sont émis sous un angle  $\theta$  par rapport à la normale à la surface, on devra en tenir compte en multipliant le libre parcours moyen par  $\cos\theta$ .

Considérant que le dépôt n'est pas uniforme mais constitué d'îlots d'approximativement même hauteur  $h=d$ , ce qui est le cas pour le M (M = Co ou Mn) déposé sur le ZnO, et que le recouvrement de la surface par les îlots est A (A=1 pour un recouvrement uniforme de toute la surface du substrat) ; si le  $d_0$  est l'épaisseur de la couche uniforme de M, la hauteur des îlots est donc

$$d = \frac{d_0}{A} \quad (1.4)$$

En effet, c'est la même quantité de matière qui constituerait une couche de dépôt uniforme d'épaisseur  $d_0$  qui se trouve concentrées dans les îlots de hauteur moyenne  $d$  et recouvrant une fraction de la surface du substrat (*Figure 1.5*).

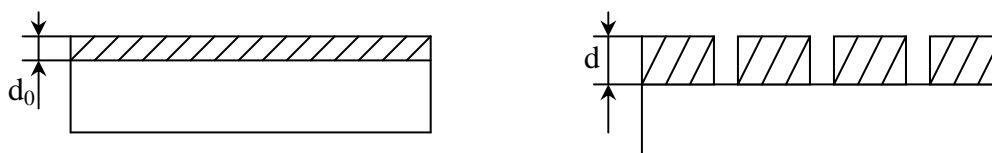


Figure 1.5. Illustration d'une couche uniforme (à gauche) et un dépôt en îlots (à droite)

Il vient que les intensités du signal Auger sont données par

$$I_{sub} = AI_{sub}^0 \cdot e^{-d/(\lambda_{sub} \cos\theta)} + (1-A)I_{sub}^0 \quad (1.5)$$

$$I_{layer} = AI_{layer}^0 \cdot (1 - e^{-d/(\lambda_{layer} \cos\theta)}) \quad (1.6)$$

respectivement pour le substrat et pour la couche déposée<sup>[17,18]</sup>.

Par recuit le métal déposé peut diffuser et conduire à la formation d'un alliage  $Zn_{1-x}M_xO$  sur la surface du ZnO. Dans ce cas, on peut déterminer la stoechiométrie  $x$  à partir des données Auger. En effet, supposons un profil de diffusion abrupte, soit  $d_1$  la profondeur de diffusion du métal M (Co ou Mn) dans le ZnO, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche constituée par l'alliage  $Zn_{1-x}M_xO$  et  $x$  la fraction de Zn qui a été remplacé par M, on peut écrire :

$$d_1 = \frac{d_0}{x} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_{ZnO}} \cdot \frac{A_{ZnO}}{A_M}, \quad (1.7)$$

<sup>17</sup> S. ANDRIEU et P. MÜLLER, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, 2005.

<sup>18</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (2007)

Où  $A_{ZnO}$  et  $A_M$  sont respectivement les masses molaires de ZnO et du métal de transition M (Co ou Mn),  $\rho_{ZnO}$  et  $\rho_M$  sont les masses volumiques respectives. On en déduit qu'une faible concentration de M est liée à une grande valeur  $d_I$ .

On considère comme négligeables les effets de matrice pour  $Zn_{LMM}$ . Son intensité est alors donnée par :

$$I_{Zn}(x) = [(1-x)(1 - e^{-d_I/(\lambda_{Zn}^{ZnO} \cos \theta)}) + e^{-d_I/(\lambda_{Zn}^{ZnO} \cos \theta)}] I_{Zn/ZnO}^0 \quad (1.8)$$

Où  $\lambda_{Zn}^{ZnO}$  est l'atténuation du signal des électrons de  $Zn_{LMM}$  dans le ZnO,  $I_{Zn/ZnO}^0$  est l'intensité de  $Zn_{LMM}$  en provenance du ZnO.

Dans l'alliage  $Zn_{1-x}M_xO$ , le signal de M dépend du facteur d'atténuation, du nombre d'atomes de M par unité de volume et du facteur de retrodiffusion. D'où l'équation suivante :

$$I_{M/Zn_{1-x}M_xO}^0 = x \cdot I_M \frac{\lambda_M^{ZnO}}{\lambda_M^M} \frac{\rho_{ZnO}}{\rho_M} \frac{A_M}{A_{ZnO}} \frac{r_{ZnO}}{r_M} \quad (1.9)$$

où  $r$  est le facteur de retrodiffusion des électrons Auger de M ( par exemple pour le  $Co_{LMM}$ , c'est 1.5 dans le Co et 1.4 dans le ZnO [19]),  $I_M$  est l'intensité du signal en provenance de la couche pure de M et  $I_{M/Zn_{1-x}M_xO}^0$  est l'intensité du signal en provenance de la couche épaisse de  $Zn_{1-x}M_xO$ .

Connaissant la valeur de  $I_{M/Zn_{1-x}M_xO}^0$  et  $d_I$  l'épaisseur de la couche de  $Zn_{1-x}M_xO$ , on calcule l'intensité de M en provenance de cette couche par :

$$I_{M/Zn_{1-x}M_xO} = I_{M/Zn_{1-x}M_xO}^0 \cdot (1 - e^{-d_I/(\lambda_{ZnO} \cos \theta)}) \quad (1.10)$$

### 1.3.2. La Microscopie à effet Tunnel

#### a- Définition

La microscopie à effet tunnel (en anglais STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) est une microscopie en champ proche (où la sonde est déplacée à la surface de l'objet étudié et maintenue en contact ou à très faible distance de celui-ci et où on utilise des électrons dont la longueur d'onde est nettement différente de la longueur d'onde de la lumière visible). La microscopie à effet tunnel utilise un phénomène *quantique*, l'*effet tunnel*, pour déterminer la *morphologie* et la *densité d'états électroniques* de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes : de l'ordre du millionième de millimètre (ou *nanomètre*).

<sup>19</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

En effet, ce phénomène de la mécanique quantique stipule qu'il y a une probabilité non-nulle qu'une particule d'énergie inférieure à la hauteur d'une barrière de potentiel séparant deux milieux puisse la traverser par effet tunnel. En physique classique ceci est exclu (voir *Figure 1.6*).

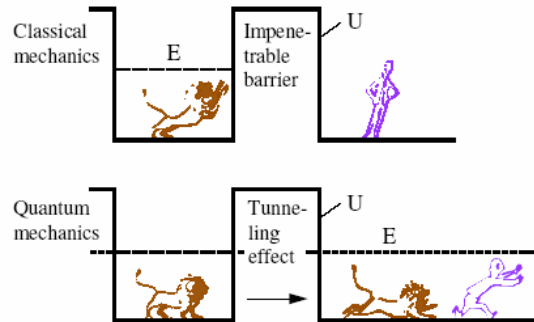


Figure 1.6. Illustration de l'effet tunnel<sup>[20]</sup>

Le microscope à effet tunnel fut inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, *Gerd Binnig* et *Heinrich Rohrer*, qui reçurent le Prix Nobel de physique pour cette invention en 1986.

## b- L'effet tunnel

La *Figure 1.7* représente le diagramme d'énergie des électrons lors de l'approche des deux électrodes (la pointe ou la sonde et l'échantillon) à une fraction de nanomètre l'un de l'autre.

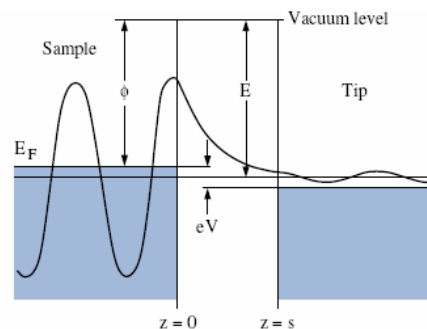


Figure 1.7. Effet Tunnel

Le vide séparant les deux électrodes constitue une barrière de potentiel dont la hauteur est donnée par la valeur moyenne des travaux de sortie des deux électrodes.

Les électrons sont décrits par leur fonction d'onde  $\psi$ , leur probabilité de résidence à un endroit  $\vec{r}$  est donnée par  $\psi^2(\vec{r})$ . La Figure 1.7 montre que, à la surface d'un cristal

<sup>20</sup> H. Brune, "Cours de Méthodes expérimentales en Physique", EPFL, <http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/mep>, mai 2007.

métallique, la solution de l'équation de Schrödinger fait une transition de la fonction Bloch dans le solide à une fonction exponentiellement décroissante dans le vide. Lorsque la distance entre les électrodes devient de l'ordre de quelques angströms, les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon commencent à se recouvrir donnant lieu à une densité d'électrons non négligeable entre la pointe et l'échantillon. En appliquant une tension tunnel  $V_t$  entre la pointe et l'échantillon, ces électrons donnent lieu à un courant continu, le courant tunnel  $I_t$ . Le concept d'Hamiltonien de transfert, dans la théorie de perturbation de premier ordre, donne l'expression suivante pour le courant tunnel<sup>[21]</sup>

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)(1 - f(E_\nu + eV)) |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1.11)$$

où  $f(E_\mu)$  et  $f(E_\nu + eV)$  sont les fonctions de Fermi-Dirac donnant l'occupation thermique des niveaux à l'énergie  $E_\mu$  et  $E_\nu + eV$  de la pointe et de l'échantillon, respectivement.

La distribution delta de Dirac garantit qu'on ne tient compte que d'événements de transition par effet tunnel élastique. Pour  $10^4$  cas élastiques il y a seulement un événement inélastique, celui-ci est généralement associé à l'émission d'un photon portant la différence en énergie entre l'électron incident avant la barrière par rapport à l'électron transmis. Ces photons peuvent être détectés par des méthodes spectroscopiques.

Les transitions d'électrons de la pointe vers l'échantillon et vice-versa sont décrites dans le concept de l'Hamiltonien de transfert par les éléments de matrice de couplage  $M_{\mu,\nu}$  apparaissant dans l'équation (1.11). Bardeen a montré que ces éléments peuvent être écrits comme l'intégrale de l'opérateur du courant sur une surface quelconque située entièrement entre les deux électrodes :

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) d\vec{S} \quad (1.12)$$

Cette approche a été appliquée à la géométrie d'un STM par Tersoff et Hamann, citées par H. Brune et H.-J. Güntherodt et R. Wiesendager<sup>[22,23]</sup>. En supposant une pointe de géométrie sphérique et en ne considérant que les fonctions d'onde de la pointe de caractère  $s$ , Tersoff et Hamann, ont montré que le courant tunnel, pour une tension tunnel basse, prend la forme simple :

$$I_t = \rho(\vec{r}_0, E_F) e^{-2Kz} \quad (1.13)$$

<sup>21</sup> H. Brune, "Cours de Méthodes expérimentales en Physique", EPFL, <http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/mep>, mai 2007.

<sup>22</sup> Idem

<sup>23</sup> H.-J. Güntherodt et R. Wiesendager, Scanning Tunneling Microscopy I, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

Le courant tunnel est donc proportionnel à la densité d'états électroniques de l'échantillon au niveau de Fermi à l'endroit  $\vec{r}_0$  de la pointe. Dans l'approximation de Tersoff et Hamann, les lignes de  $I_t = \text{cte}$  donnent un contour de  $LDOS(E_F) = \text{cte}$  de l'échantillon (voir *Figure 1.8.a*). La fonction exponentielle exprime la décroissance des fonctions d'onde dans le vide avec la distance  $z$  entre la pointe et la surface de l'échantillon et la constante  $K$ , donnée par la hauteur de la barrière vue par un électron d'énergie  $E$  par rapport au niveau de Fermi (voir diagramme d'énergie sur la *Figure 1.8.b*). On a,  $K = \sqrt{2m/\hbar(\Phi + E - eV_t/2)}$  où  $\Phi = e\phi$  correspond à la valeur moyenne des travaux de sortie des deux électrodes. Notons que  $\sqrt{2m/\hbar} = 0.512317 \text{ \AA}^{-1} \sqrt{eV}^{-1}$ , donc la constante dans l'exposant en équation (1.13) vaut  $1 \text{ \AA}^{-1} \sqrt{eV}^{-1}$ . On voit que pour des valeurs typiques des métaux de  $\Phi = 4 \text{ eV}$ , et pour des tensions tunnel faibles, le courant tunnel décroît d'un ordre de grandeur si la pointe s'éloigne de  $z = 1 \text{ \AA}$ . Cette forte décroissance en  $I_t$  explique la résolution en  $z$  obtenue sur les lignes de  $I_t = \text{cte}$ .

Le diagramme d'énergie de la *Figure 1.8.b* montre que le courant tunnel  $I_t$  est composé des électrons compris dans la fenêtre d'énergie donnée par la tension tunnel  $V_t$ . Pour la polarisation choisie dans cette figure ce sont les électrons entre  $E_{F_S}$  et  $E_{F_S} - eV_t$  de l'échantillon qui passent dans les états vides entre  $E_{F_P} + eV_t$  et  $E_{F_P}$  de la pointe. On s'aperçoit qu'un électron de l'échantillon d'énergie proche de  $E_{F_S}$  a la barrière de potentiel la plus basse. Il en résulte que sa transmission, exprimée par la longueur des vecteurs horizontaux, est la plus élevée. Lorsqu'un électron de l'échantillon part de  $E_{F_S} - 1eV$ , par exemple, sa probabilité de transmission diminue d'un facteur 13 (respectivement 170) pour  $z = 5 \text{ \AA}$  (respectivement  $10 \text{ \AA}$ ), par rapport à un électron partant de  $E_{F_S}$ .  $I_t$  est donc dominée par la  $LDOS(E_F)$  de l'échantillon (voir équation (1.13)), mais strictement dit,  $I_t$  est l'intégral de la densité d'états électroniques de l'échantillon de  $E_{F_S}$  à  $E_{F_S} - eV_t$ , convoluée avec la densité d'états de la pointe entre  $E_{F_P} + eV_t$  et  $E_{F_P}$ , et multipliée par le facteur de transmission.

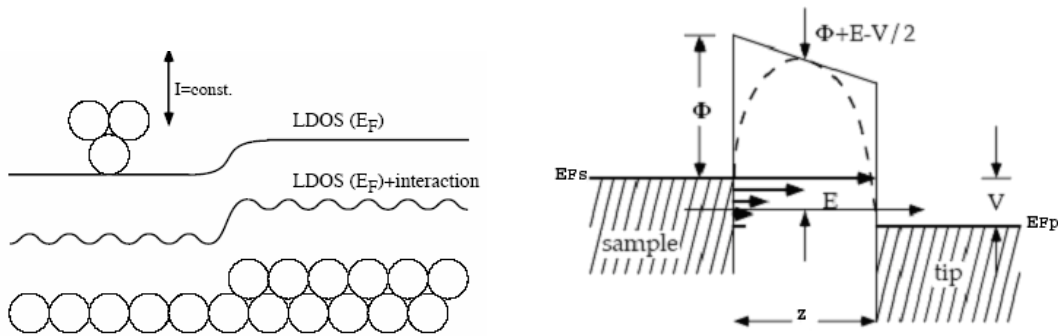


Figure 1.8. (à gauche) a. Interprétation d'une ligne de courant tunnel constant comme contour de  $LDOS(E_F)$  de l'échantillon, (à droite) b. le courant tunnel  $I_t$  est composé des électrons compris dans la fenêtre d'énergie donnée par la tension tunnel  $V_t$ [<sup>24</sup>]

### c- Principe de fonctionnement

#### 1° Modes

Sur le schéma simplifié de la Figure 1.9, il s'agit d'un palpeur ou d'une pointe qui suit la surface de l'objet. La pointe balaie (*scanne*) la surface à représenter, un ordinateur enregistre la hauteur  $z$  de la pointe, on peut ainsi reconstituer la surface  $(x,y)$ .

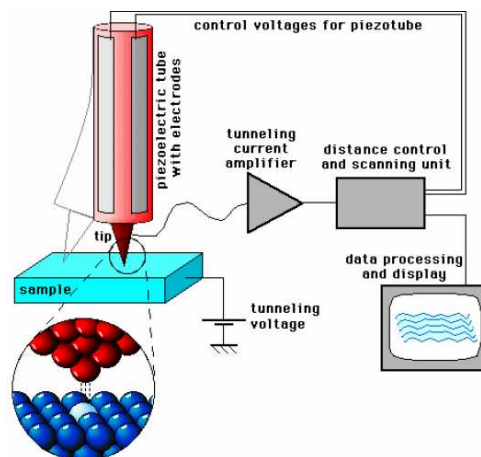


Figure 1.9. Schéma de principe [<sup>25</sup>]

En définissant la position de la pointe par  $X, Y, Z$  et notant le courant tunnel  $I_t$ , deux modes de balayage sont alors envisageables :

- le mode à hauteur constante : on balaie ligne par ligne sur la surface (suivant  $X$  et  $Y$ ) la pointe conductrice étant positionnée à une fraction de nm (à  $Z$  constant) et on mesure les variations du courant  $I_t(X,Y)$ , les variations de courant tunnel reflètent la topographie de l'échantillon (de la surface).

<sup>24</sup> H. Brune, "Cours de Méthodes expérimentales en Physique", EPFL, <http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/mep>, mai 2007.

<sup>25</sup> [http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery/](http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/)

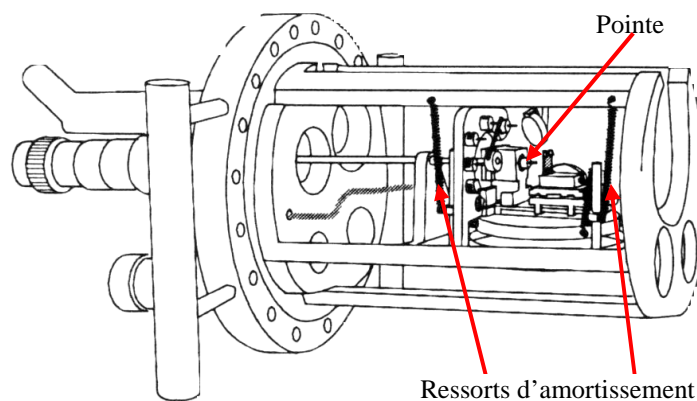
- le mode à courant constant : on maintient  $I_t$  constant par une boucle de rétroaction et c'est  $Z(X,Y)$  qui est mesuré. On peut alors déterminer le profil de la surface avec une précision inférieure aux distances interatomiques.

Cette deuxième approche est de loin la plus pratique et la plus utilisée. Après traitement, le signal électrique délivré par les cristaux piézo-électriques (système de positionnement de grande précision), est converti en niveaux de gris : les nuances claires correspondent à des zones en hauteur et les nuances sombres à des creux.

Il existe un troisième mode de fonctionnement qui est le mode spectroscopique (mesure de  $I_t(V)$ ).

### **2° Propriétés mécaniques**

Pour obtenir une bonne résolution, il est nécessaire que les perturbations extérieures ne puissent modifier la distance pointe-surface (celle-ci ne doit pas varier de plus de quelques dixièmes d'angströms). Pour cette raison, les microscopes sont petits (quelques centimètres) et construits dans des matériaux très rigides. De plus, on utilise un système d'amortissement pour l'isoler des vibrations extérieures (voir *Figure 1.10*).



*Figure 1.10. Equipement STM VP2 de Park Scientific Instruments : on y distingue la pointe en face de la plaque support de l'échantillon, les ressorts d'amortissement et la partie extérieure qui sert de fixation*

### **3° Système de positionnement**

L'approche se fait en deux étapes. La première est une approche visuelle et manuelle grossière de la pointe vers la surface suivie. A l'aide d'une caméra, on amène la pointe à quelques dixièmes de millimètre de la surface. La relève est assurée par une procédure automatisée qui approche cette fois-ci la surface de la pointe ou la pointe de la surface (selon la machine) par sauts successifs jusqu'à ce que le courant dépasse un seuil critique qui signifiera le contact pointe surface. Cette approche lente et automatisée dure une vingtaine de minutes et s'achève par une rencontre en douceur de la pointe et de la surface.

Pour atteindre la précision suffisante dans le positionnement et le balayage de la pointe en face de l'échantillon on utilise des céramiques piézoélectriques.

Le positionnement se fait par application de différence de potentiels sur les céramiques piézoélectriques qui ont la propriété de se déformer de façon contrôlée sous l'effet d'un champ électrique.

Les cristaux piézo-électriques d'un STM sont pilotés par des tensions de quelques centaines de volt associées à des déformations de quelques picomètres ( $10^{-12}$  m). La pointe est effectivement positionnée sur une surface avec une précision du picomètre, mais il ne faut pas pour autant s'attendre à avoir une résolution d'images qui atteint le picomètre : la résolution est dictée par la taille de l'orbitale du dernier atome de la pointe et ne dépassera donc jamais l'échelle atomique.

#### ***4° La pointe***

##### ***- Généralités***

Les propriétés de la pointe sont critiques pour les performances de l'instrument. De ce fait, différents types de pointes sont utilisés selon la nature de la surface étudiée et l'information recherchée.

Tant que la surface est approximativement plane à l'échelle atomique, la variation très rapide du courant tunnel avec la distance pointe-surface fait que seul l'atome de la pointe le plus proche de la surface importe. Dans ce cas, la forme de la pointe a peu d'influence sur la résolution. En revanche, si la surface est accidentée, la forme de la pointe va limiter la résolution et il est alors indispensable d'utiliser une pointe très fine et donc d'utiliser un matériau dur comme le tungstène (W) ou le platine iridié (Pt/Ir).

Une autre difficulté provient du fait que la plupart des surfaces se recouvrent très rapidement d'une couche oxydée de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur, invisible dans la vie courante mais qui empêche le passage du courant tunnel. Il existe deux moyens de contourner ce problème :

- \* utiliser un métal qui ne s'oxyde pas, comme l'or ou le platine iridié,
- \* faire fonctionner le microscope sous vide ou dans une atmosphère inerte (diazote, hélium, ...) et préparer la pointe in situ, c'est-à-dire dans la même enceinte.

Par ailleurs, en utilisant des pointes particulières, il est possible d'accéder à des informations telles que la nature chimique ou les propriétés magnétiques de la surface.

### - Fabrication par attaque chimique

L'extrémité d'un fil d'une fraction de millimètre (0,5mm) est plongée dans une solution chimique de base forte (ex : le KOH, NaOH). Dès qu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et une contre électrode circulaire, une réaction d'oxydoréduction s'engage et la pointe est progressivement rongée, tout l'art consistant à arrêter le courant ni trop tôt ni trop tard. Suivant les matériaux, l'attaque peut durer entre quelques minutes et une heure avant d'avoir une pointe finie (un exemple à la *Figure 1.11*).

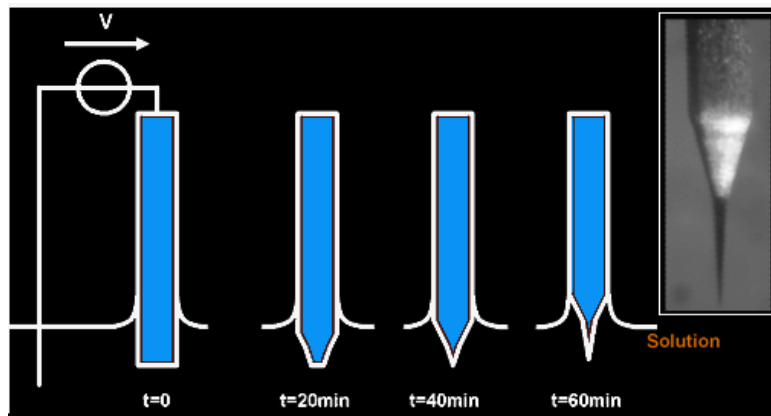


Figure 1.11. Schéma de principe de l'attaque chimique d'une pointe en tungstène, accompagné d'une image optique [26].

### - Amélioration des pointes

La résolution des images par STM est entièrement dépendante de la forme de la pointe, il faut qu'elle soit la plus effilée possible pour augmenter les chances qu'un ultime et unique atome participe au courant tunnel.

Suite à la préparation électrochimique, la pointe est recouverte d'une couche d'oxyde qui la protège jusqu'à son utilisation sous UHV. Une fois sous vide, elle est chauffée brièvement (quelques secondes) en la bombardant avec un faisceau d'électrons accélérés à 500eV ou en la faisant traverser par un courant de façon à évaporer cet oxyde. Ce n'est qu'après cette ultime étape que la pointe peut être placée en vis-à-vis de la surface à étudier.

Si malgré tous ces efforts les images STM ne sont pas résolues, on peut remodeler la pointe pendant l'imagerie même. Pour ce faire, on applique des sauts brusques de tension. Comme la pointe se situe à une fraction de nanomètre de la surface, les atomes qui la constituent ressentent un champ électrique intense (GV/m). Des variations brusques de ce champ induisent un remodelage de la pointe. Cette technique s'applique préférentiellement sur des surfaces de métal noble.

<sup>26</sup> Guillaume Baffou, <http://perso.crans.org/~baffou/index.php>

**Remarque :** Les courants à mesurer étant de très faible intensité (quelques nA, voire quelques pA), un système électronique d'amplification est indispensable. On veille à ce que cet amplificateur soit le plus près de la pointe afin de réduire le bruit.

### 1.3.3. La diffraction d'électrons de basse énergie

#### a- Définition et principe

La diffraction des électrons de faible énergie (en anglais, Low Energy Electron Diffraction : LEED) est une technique pour caractériser la structure cristalline d'une surface. Elle est basée sur le principe de diffraction par un ensemble d'objets périodiques (les atomes), de l'onde de de Broglie associée à l'électron.

En effet, lorsqu'on bombarde un cristal avec un rayonnement (rayons X, faisceau d'électrons monocinétique, etc.) dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique, la diffusion des atomes arrangés périodiquement dans des plans cristallographique distants de  $d$  conduit à des interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées par les atomes. Les directions  $2\theta$  de l'espace dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite *loi de Bragg* :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1.14)$$

où  $d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur ou angle entre le faisceau incident et le plan atomique),  $n$  = nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction et  $\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement et des particules incidents.

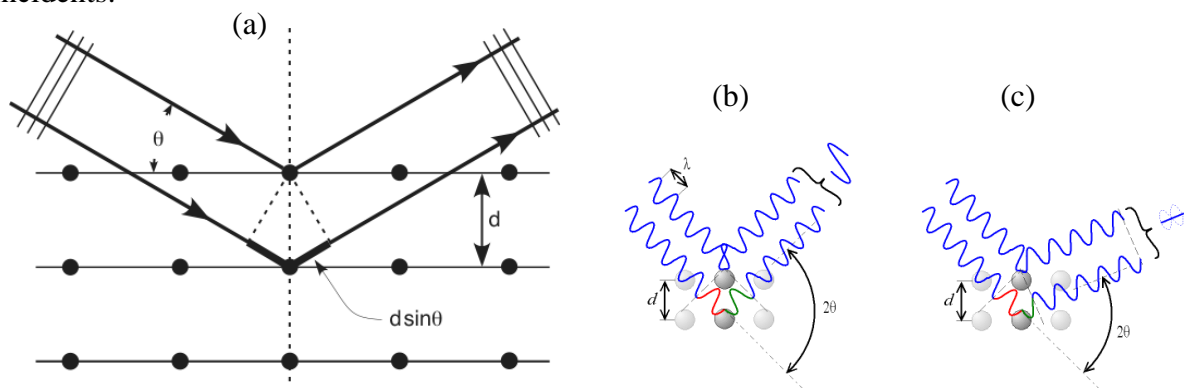
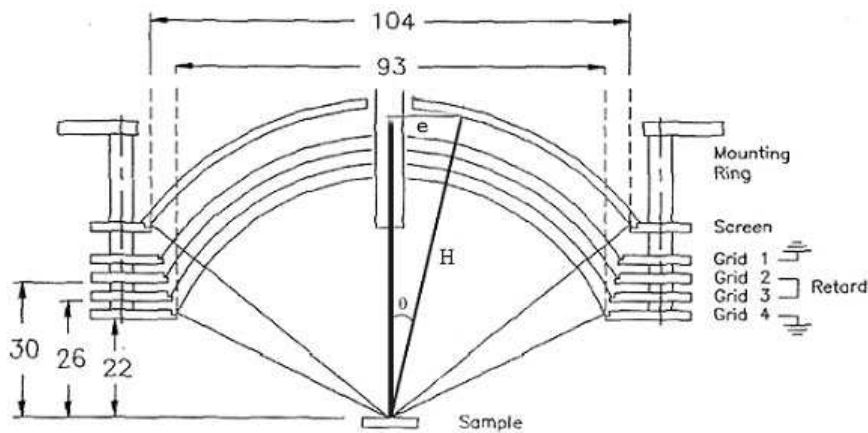


Figure 1.12. Illustration de la loi de Bragg : selon la déviation  $2\theta$ , on a des interférences constructives (b) ou destructives (c)[<sup>27</sup>]

<sup>27</sup> fr.wikipedia.org

En LEED, des électrons d'énergie d'une centaine d'eV (0 à 300 eV) sont utilisés. Comme ils pénètrent peu dans l'échantillon, ils ne sondent que la surface de celui-ci et renseignent sur la manière dont les atomes sont ordonnés en surface. On observe ainsi, sur un écran fluorescent une image du réseau réciproque de la surface.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un appareil du type OMICRON SPECTALEED à quatre grilles (voir la *Figure 1.13*). Il est composé d'un écran LEED "rear view" (la projection de son diamètre est 104 mm) et d'un canon d'électrons de 15 mm de diamètre [28]. La tranche d'énergie possible est 15-100eV.



*Figure 1.13. Représentation du dispositif LEED où l'angle  $\theta$  peut être calculée connaissant les mesures de la distance  $H$  entre l'échantillon et l'écran et la distance  $e$  entre deux maxima d'intensité.*

## **b- Le LEED et le paramètre cristallin**

### ***Longueur d'onde***

Les électrons sont émis à partir d'un filament en général en tungstène chauffé à plus de 2273K afin d'obtenir un bon rendement d'émission (dans notre il s'agit d'un filament en  $\text{LaB}_6$  dont la température recommandée est 1700K). Ces électrons sont ensuite accélérés par la haute tension  $V$ , leur énergie s'écrivant alors dans le cas non relativiste

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = eV \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1.15)$$

Ainsi pour une tension variant entre 20V et 1kV, la longueur d'onde varie entre 0,3 et 0.04nm, valeurs valables pour notre équipement LEED.

<sup>28</sup> Omicron Spectaleed, Optics and Electron Sourceuser's guide, version 4.3, 2003

### Ecarts entre points de diffraction

Nous sommes dans une géométrie où le faisceau d'électrons arrive perpendiculairement à l'échantillon. Le faisceau diffracté fait un angle  $\alpha$  avec la direction du faisceau incident ( $\alpha=2\theta$ ), cet angle étant relié simplement à la distance entre l'écran de détection et la distance entre la tache donnée par le faisceau réfléchi et le faisceau diffracté. Ce faisceau diffracté correspond à une condition de coïncidence entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque, ce qui donne la loi de Bragg, que l'on écrit sous la forme

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (1.16)$$

où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sont les vecteurs d'ondes associés respectivement à l'onde incidente et à l'onde diffractée.  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque (voir schéma de la *Figure 1.14*).

On peut donc écrire :  $\|\vec{G}(hkl)\| = \frac{2\pi}{d(hkl)}$  [29,30] (1.17)

Définissons  $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$  (1.18),

le rayon de la sphère d'Ewald, avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau d'électrons.

A partir de la relation (1.15) et appliquant des propriétés trigonométriques, on a :

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \sin \theta = \frac{\|\vec{G}(hkl)\|}{2\|\vec{k}_i\|} = \frac{\lambda}{2d(hkl)} \quad (1.19)$$

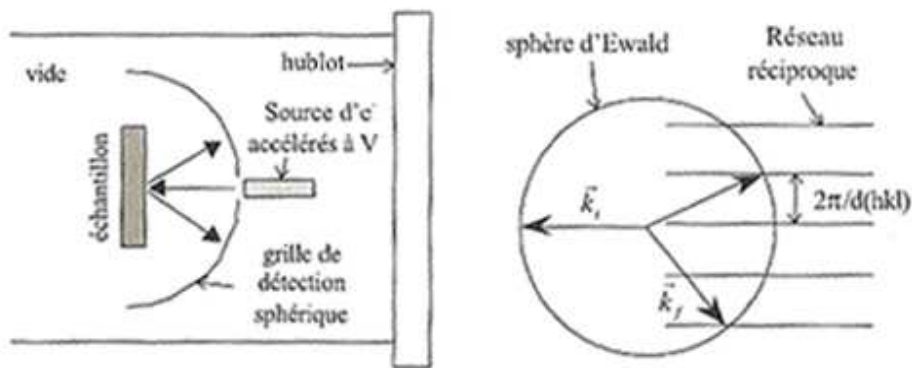


Figure 1.14. (à gauche) Géométrie d'une expérience de diffraction LEED et (à droite) construction des faisceaux diffractés : les tiges de troncatures sont parallèles au faisceau incident d'électrons et donc l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau de tiges donne directement le réseau réciproque.

<sup>29</sup> C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1983.

<sup>30</sup> Stéphane ANDRIEU et Pierre MÜLLER, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, 2005.

Dans nos expériences, nous utilisons un dispositif dont la géométrie est présentée à la *Figure 1.13*. Connaissant l'énergie des électrons incidents ( $E=eV$  en eV) à laquelle nous obtenons la figure de diffraction sur l'écran fluorescent, la masse de l'électron, la constante de Planck exprimée en eV.s, on obtient à partir des expressions (1.15) et (1.16) que le paramètre de maille dans le plan est donné simplement par

$$d = a(nm) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1,23}{\sqrt{E}} \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{soit} \quad a(nm) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1,23 H}{\sqrt{E} e} \quad (1.20)$$

car, sur la *Figure 1.13*,  $\sin \theta = \frac{e}{H}$  (1.21)

### 1.3.4. La diffraction des rayons X

#### a- Définition

La *diffraction de rayons X* est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglosaxonne XRD pour *X-ray diffraction*) sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), on parle aussi de *radiocristallographie*. Pour les matériaux non-cristallins ou matière amorphe (liquides, polymères, verres), on parle de diffusion.

Elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais aussi une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute  $SiO_2$  : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute  $Al_2O_3$  : corindon/alumine  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ...).

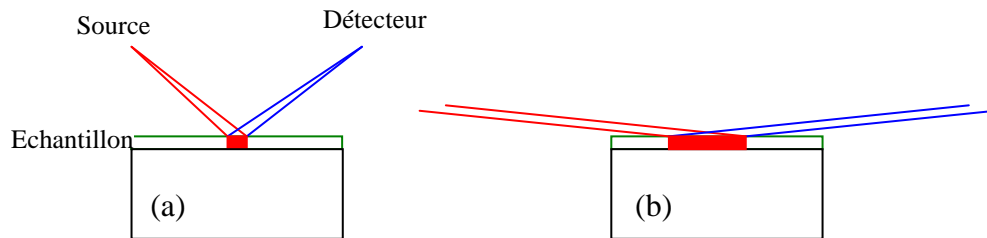
Nous nous en sommes servi pour évaluer la présence des phases binaires dans le système (ZnM)O.

#### c- Procédure expérimentale

On envoie des rayons X sur l'échantillon (plaquette solide), et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. C'est la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) classique où la détection se fait donc à bas angles ( $\theta < 45^\circ$ ) (voir *Figure 1.15.a*).

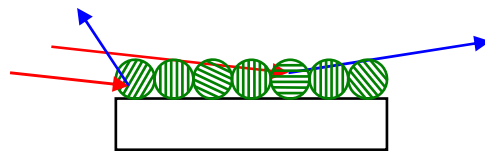
La diffraction des rayons X est un outil peu utilisé pour l'étude des surfaces parce que les rayons X pénètrent profondément dans la matière et donc que la contribution de la surface dans le signal diffracté est faible [<sup>31</sup>]

L'étude des propriétés cristallines de couches minces par diffraction de rayons X (DRX) présente la difficulté que la quantité de matière disponible est faible. Il est possible de maximiser la surface irradiée par le faisceau incident en passant de la géométrie classique à la géométrie de type "incidence rasante" (*Figure 1.15.b*).



*Figure 1.15. Illustrations de la géométrie de Bragg-Brentano (à gauche) et une géométrie "incidence rasante" (à droite) où un faisceau parallèle rasant permet de maximiser la surface irradiée.*

Cette technique ne fonctionne que dans le cas où le film est constitué de cristallites de taille nanométrique dont l'orientation est aléatoire (schéma de la *Figure 1.16*). Dans ce cas la loi de Bragg peut éventuellement être respectée à faible angle d'incidence.



*Figure 1.16. Structure type d'un film mince polycristallin*

Par définition, les monocristaux de ZnO sur lesquelles nous travaillons sont parfaitement orientés et la loi de Bragg ne peut donc pas être vérifiée à bas angle sur le réseau de plans parallèles à la surface (out-of plane diffraction).

Pour des mesures DRX de films monocristallins de faible épaisseur il y a une autre géométrie de type "in-plane" grâce à laquelle le phénomène de diffraction sur les plans perpendiculaires à la surface est considéré (voir *Figure 1.17*).

<sup>31</sup> Stéphane ANDRIEU et Pierre MÜLLER, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, 2005.

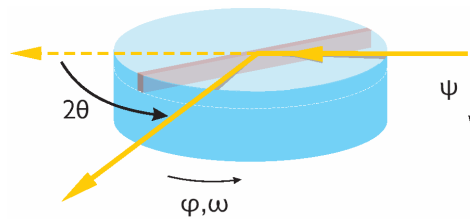


Figure 1.17. Géométrie in-plane : le phénomène de diffraction sur les plans perpendiculaires à la surface est considéré.

#### ***d- Identification de phases cristallines***

Un échantillon d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon massif polyphasique, à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

Dans notre cas nous avons utilisé du ZnO pur et du (ZnM)O en guise de comparaison.

### **1.3.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol**

#### **a- Principe du ToF-SIMS**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) conventionnelle ou «dynamique» est une technique utilisée couramment pour l'analyse physico-chimique des surfaces des métaux et des matériaux inorganiques. Cette technique utilise un faisceau d'ions à balayage ligne par ligne pour pulvériser sous vide la surface d'un matériau, générant des fragments atomiques et moléculaires (voir la Figure 1.18). Ces fragments, qui ont une charge positive ou négative, sont ensuite collectés et leur masse, ou plus précisément le rapport entre leur masse et leur charge, est analysée. Pendant que la pulvérisation sous vide par SIMS dynamique se poursuit, les changements à la composition de diverses couches superficielles fournissent un profil en épaisseur de la composition de la surface d'un matériau.

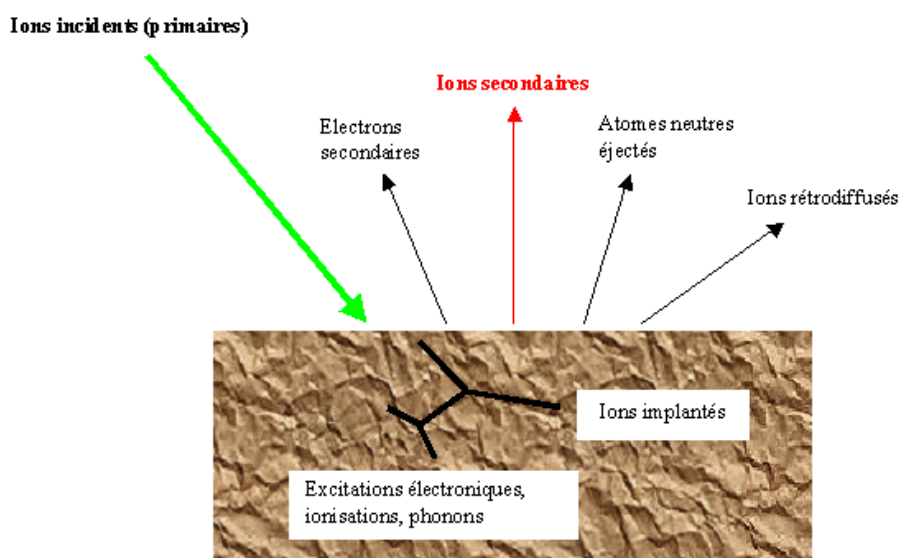


Figure 1.18. Résultats du bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires

La technique SIMS en mode statique, le faisceau de balayage ligne par ligne est pulsé par des impulsions ioniques de faible intensité, très courtes. Il en résulte une très faible dose d'ions sur la surface du matériau, qui déclenche le processus de fragmentation. Les chercheurs de l'ITPCE ont démontré que des doses d'ions inférieures à  $10^{12}$  ions par centimètre carré ne produisent aucune réaction chimique détectable à la surface de la plupart des polymères [32].

Toutefois, comme un faisceau d'ions de faible intensité génère très peu de fragments chargés, il faut utiliser un système de détection à temps de vol pour optimiser la collecte des ions pour l'analyse. Le système à temps de vol ne fait que mesurer le temps requis pour que les fragments chargés puissent atteindre un détecteur. Plus l'ion est lourd, plus ce temps est long. Par conséquent, pour chaque impulsion, le détecteur enregistre à la fois le temps pris pour que les fragments chargés puissent atteindre le détecteur et le nombre d'ions.

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) est basée sur le mode statique d'émission ionique secondaire. Par opposition au SIMS dynamique, méthode d'analyse élémentaire qui par essence dégrade et érode la surface bombardée, le ToF SIMS met en oeuvre une dose totale d'ions primaires inférieure à  $10^{12}$  ions par  $\text{cm}^2$  soit un ion primaire pour 1000 atomes de la surface. Le ToF SIMS est en conséquence une méthode d'ionisation douce et permet l'analyse moléculaire de surface.

Sa principale application est l'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité de traces en extrême surface. On peut grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires obtenir une cartographie à une résolution submicronique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface. On peut également, en couplant l'acquisition avec

<sup>32</sup> [http://icpet-itpce.nrc-cnrc.gc.ca/recherche\\_mf\\_cm.html#tofsims](http://icpet-itpce.nrc-cnrc.gc.ca/recherche_mf_cm.html#tofsims)

une séquence d'abrasion, tracer un profil de composition à très haute résolution en profondeur. Les signaux sont représentés en fonction du temps de d'érosion. C'est pour cette dernière possibilité que nous l'avons utilisée.

### c- Instrument

Le schéma de la *Figure 1.19* résume le dispositif expérimental du ToF-SIMS et la photographie de l'équipement ToF-SIMS IV qui a été utilisé pour nos mesures. Ce dernier est équipé de deux canons ioniques disposés à 45° de part et d'autre de l'analyseur à temps de vol placé verticalement. Le canon de gallium est utilisé pour l'analyse alors que celui de césium et/ou xénon sert à l'érosion de l'échantillon. L'échantillon est placé précisément au croisement des axes des deux canons et de l'analyseur. La chambre d'analyse est pompée à une pression de l'ordre de  $10^{-10}$ .

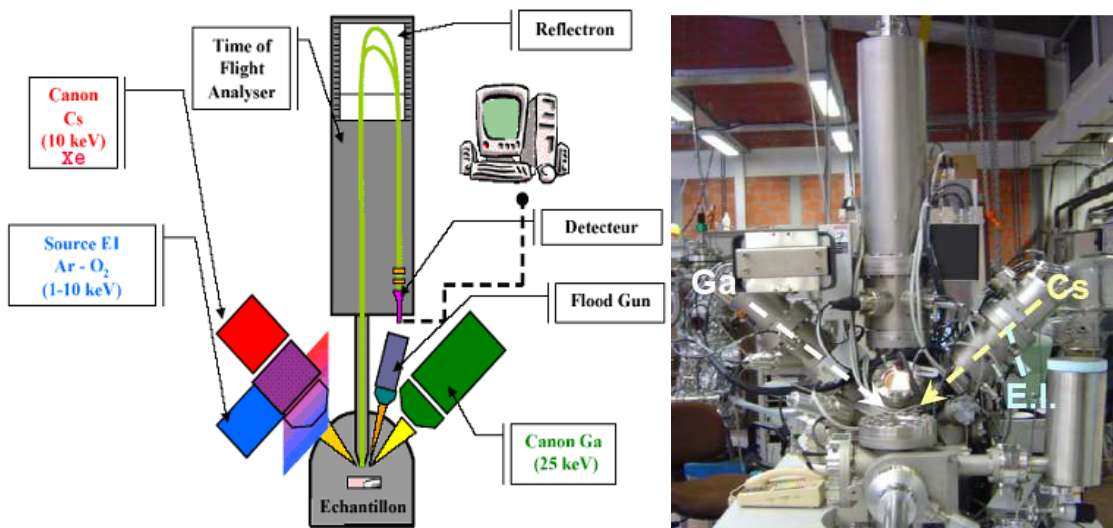


Figure 1.19. (à gauche) Schéma de principe ToF-SIMS [<sup>33</sup>] et (à droite) photographie de l'équipement ToF-SIMS du LISE [<sup>34</sup>].

<sup>33</sup> [http://www.biophyresearch.com/index\\_fr.php?page=sims](http://www.biophyresearch.com/index_fr.php?page=sims)

<sup>34</sup> Bastien DOUHARD, « Optimisation de dépôts du TiO<sub>2</sub> sur verre et caractérisation par ToF-SIMS », mémoire (inédit), 2005.

## Chapitre 2. Nature et préparation des échantillons

### 2.1. Propriétés du ZnO

Ce travail porte sur l'oxyde de zinc qui est un matériau semiconducteur à large bande interdite ( $E_{\text{gap}}=3,37$  eV, à 298K). Il est utilisé dans de multiples applications : émetteurs UV, dispositifs piézoélectriques, senseurs chimiques, photocatalyseurs et, comme nous venons de le dire dans l'introduction, en y incorporant un métal de transition, il s'apprête bien à l'utilisation dans la spintronique.

L'oxyde zinc présente les caractéristiques reprises dans le *Tableau 1. 3.*

*Tableau 1. 3. Propriétés de l'oxyde de zinc*<sup>[35,36]</sup>

Masse molaire du ZnO	81,389g
Masse volumique	5600 kg.m <sup>-3</sup>
Température de fusion	2248K
Température de sublimation	2073K
Structure cristalline	hcp de type würtzite
Maille élémentaire	prisme droit dont les paramètres de maille sont $a = 0,325$ nm et $c = 0,512$ nm à température ambiante

Les proportions en masse de l'oxygène et du zinc sont les suivantes : 19,66% d'oxygène et 80,34% de zinc

Les atomes de zinc (respectivement d'oxygène) sont disposés de façon tétraédrique avec les atomes d'oxygène (respectivement de zinc) tels que le cristal est constitué de plans de zinc et d'oxygène purs empilés selon l'axe  $c$  (*Figure 2.1*)<sup>[37]</sup>.

La structure würtzite conduit à des terminaisons différentes pour les faces terminées zinc, soit la face (0001) c'est-à-dire ZnO-Zn et oxygène, soit la face (000-1) c'est-à-dire ZnO-O. Chaque face présente ainsi une liaison pendante perpendiculaire à la surface.

<sup>35</sup> C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1983.

<sup>36</sup> <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Zn/O1Zn1-1314132.html>

<sup>37</sup> Idem

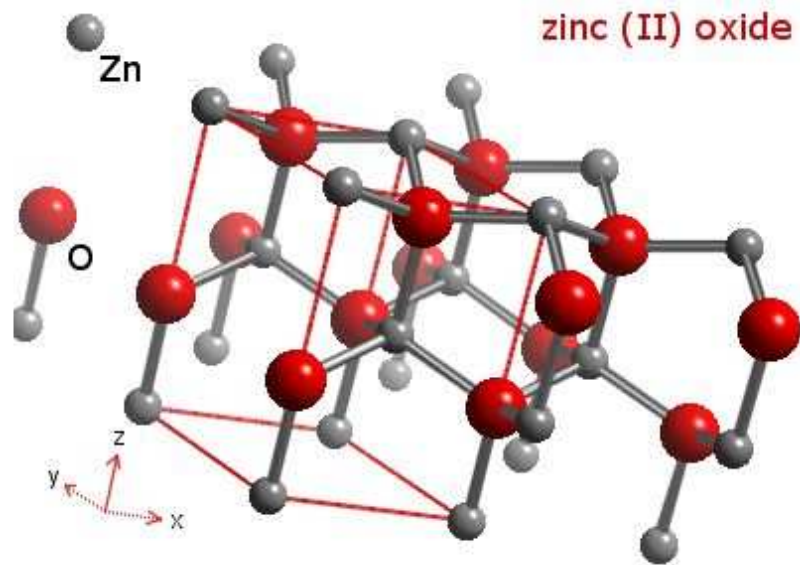


Figure 2.1 Structure hexagonale würtzite de l'oxyde de zinc

Les échantillons de ZnO sont des monocristaux (transparents) dont la croissance a été réalisée par sublimation sous pression. Ensuite ils sont polis par des méthodes mécaniques et chimiques.<sup>[38]</sup>

## 2.2. Préparation des échantillons ex-situ

Avant toute chose, il est nécessaire de déterminer la polarité de la surface utilisée pour nos expériences.

L'oxyde de zinc est attaqué par la plupart des acides et bases connus. Le type et la vitesse d'attaque sont fonction de la direction à cause de la structure cristalline de l'oxyde de zinc<sup>[39]</sup>. La détermination de deux faces ZnO(0001) et ZnO(000-1) se fait à l'aide d'une goutte d'acide chlorhydrique (HCl) déposée sur l'une des faces à l'aide d'une pipette très fine. En effet, le HCl attaque la face ZnO(000-1) de sorte qu'elle change de couleur en devenant blanchâtre. En revanche, il n'affecte quasiment pas la face ZnO(0001). La différence de deux faces est confirmée par ailleurs par les images STM obtenues sur les deux faces (*Figure 2.2.a* et *b*).

La *Figure 2.2.a* montre les terrasses et la forme des bords des marches de la face terminée Zn tandis que sur la *Figure 2.2.b*, c'est la forme des terrasses et des bords des marches de la face terminée O. Sur une face terminée Zn, O. Dulub et al. (cités par S. Couet et al. <sup>[40]</sup>) ont établi

<sup>38</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

<sup>39</sup> M. J. Vellekoop, C. C. G. Visser, P. M. Sarro and A. Venema, Sensors and Actuators, A21-A23 (1990) 1027-1030

<sup>40</sup> S. Couet, T. Seldrum, C. Moisson, D. Turover, R. Sporcken et J. Dumont, Applied Physics A, OO, 1-7 (2007)

que la déficience en  $Zn^{2+}$  donne lieu à des défauts triangulaires. Ces triangles forment des marches monoatomiques.

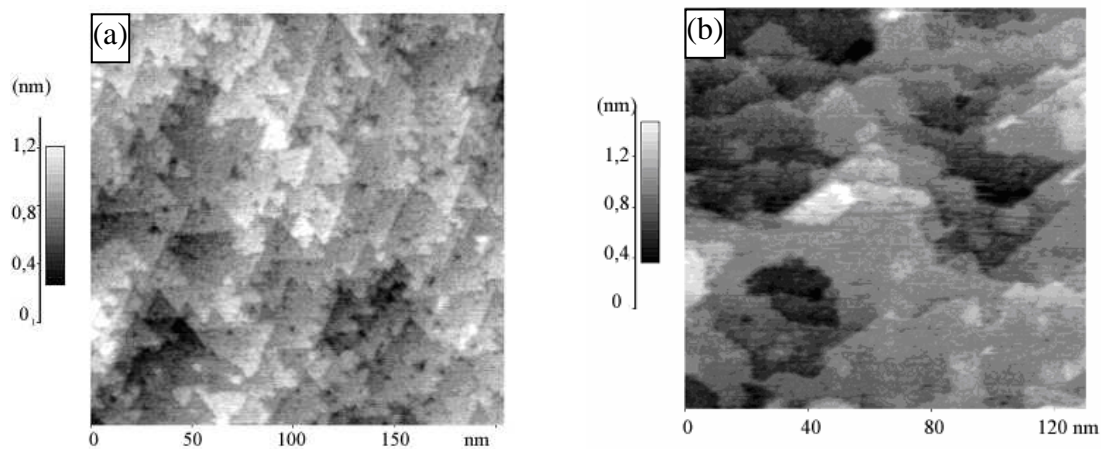


Figure 2.2 : Images STM sur les deux faces polaires du ZnO, (a) face ZnO(0001), -5V/0,5nA et (b) face ZnO(000-1), -3,5V/0,2nA

D'autres résultats similaires avaient déjà été obtenus par Diebold et al.<sup>[41]</sup>

Comme les faces polaires du zinc sont hydrophiles, elles sont généralement recouvertes par une couche fluide<sup>[42,43]</sup>. Cette couche est un piège de particules qui contaminent la surface de ZnO.

Avant d'introduire l'échantillon sous vide, il est nettoyé chimiquement dans des bains de diméthylsulfoxyde (DMSO :  $((CH_3)_2SO)$ ) et d'acétone ( $CH_3COCH_3$ ) sous ultrasons. La durée de chaque bain est entre dix et quinze minutes. Après chaque bain, l'échantillon est soufflé, pour séchage, à l'azote.

L'influence des différentes solutions sur le ZnO a déjà été détaillée par T. Seldrum et al., cités par S. Couet et al.<sup>[44]</sup>. Le DMSO est une molécule fortement polaire et permet d'enlever les groupements OH et les molécules organiques polaires. L'acétone est une molécule polaire dont la température de vaporisation est inférieure à la température ambiante. Il permet de dissoudre la couche fluide sur le ZnO. Hors du bain, l'acétone s'évapore rapidement et laisse la surface sèche. Après un bain au DMSO un rinçage à l'acétone est nécessaire car le DMSO y est soluble.

<sup>41</sup> Ulrike Diebold, Lynn Vogel Koplitz Olga Dulub, Surface Science 237 (2004) 336–342

<sup>42</sup> J. Fryar, E. McGlynn, M.O. Henry, A.A. Cafolla, C.J. Hanson, Nanotechnology **15**, 1 (2004)

<sup>43</sup> M. J. Vellekoop, C. C. G. Visser, P. M. Sarro and A. Venema, Sensors and Actuators, A21-A23 (1990) 1027-1030

<sup>44</sup> S. Couet, T. Seldrum, C. Moisson, D. Turover, R. Sporcken et J. Dumont, Applied Physics A, OO, 1-7 (2007)

Le monocristal d'oxyde de zinc est fixé à l'aide de fils de tantale soudés sur une plaque de tantale nettoyée chimiquement dans des bains d'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) et d'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) sous ultrasons puis dégazée. Chaque bain dure quinze à trente minutes suivant l'état initial de la plaque. Si des résidus d'expériences antérieures sont visibles sur la plaque, elle est d'abord nettoyée mécaniquement par du papier de verre fin et chimiquement par rinçage avec de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) avant de subir différents bains.

### 2.3. Préparation des échantillons in-situ

Sous un vide poussé d'environ  $2.10^{-10}$  mbar, le monocristal d'oxyde de zinc attaché sur une plaque de tantale subit une première caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger (AES) et par diffraction d'électrons de basse énergie (LEED). Le plus souvent la surface est contaminée par un composé à base de carbone. Sa structure cristalline se révèle par une figure de diffraction hexagonale, caractéristique de la structure würtzite.

Pour décontaminer la surface mais aussi améliorer sa cristallinité, elle est soumise à des cycles de décapage-recuit. Le décapage se fait par des ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) bombardant la surface pendant trois minutes à une énergie de 1 à 1,25keV et une densité courant de 15 à 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le recuit se fait pendant quinze à trente minutes, exceptionnellement soixante minutes, à des températures allant de 745K à 1018K suivant les contaminations qui restent après décapage et les dimensions de l'échantillon (de petites ou grandes dimensions). Le contrôle de la température se fait grâce à un thermocouple Ni-Cr vs Ni-Al attaché directement au four de recuit.

Lorsque le spectre AES et les images LEED montrent que la surface est propre et cristalline, elle est caractérisée par microscopie à effet tunnel (STM). La *Figure 2.3.a* montre l'état de la surface  $\text{ZnO}(000-1)$  avant les derniers cycles de décapage-recuit et la *Figure 2.3.b* montre l'état de la surface propre de  $\text{Zn}(0001)$  avant le dépôt. Sur les deux figures apparaissent des terrasses et marches monoatomiques.

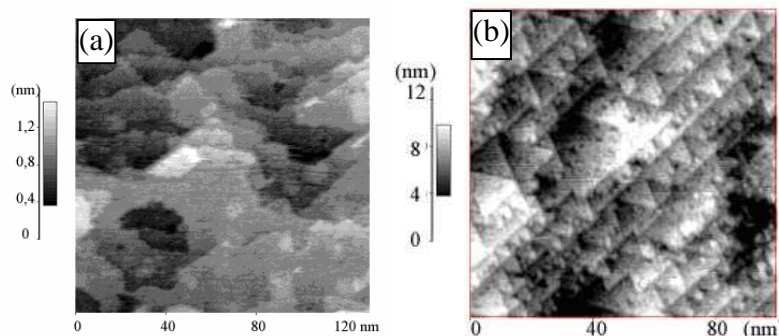
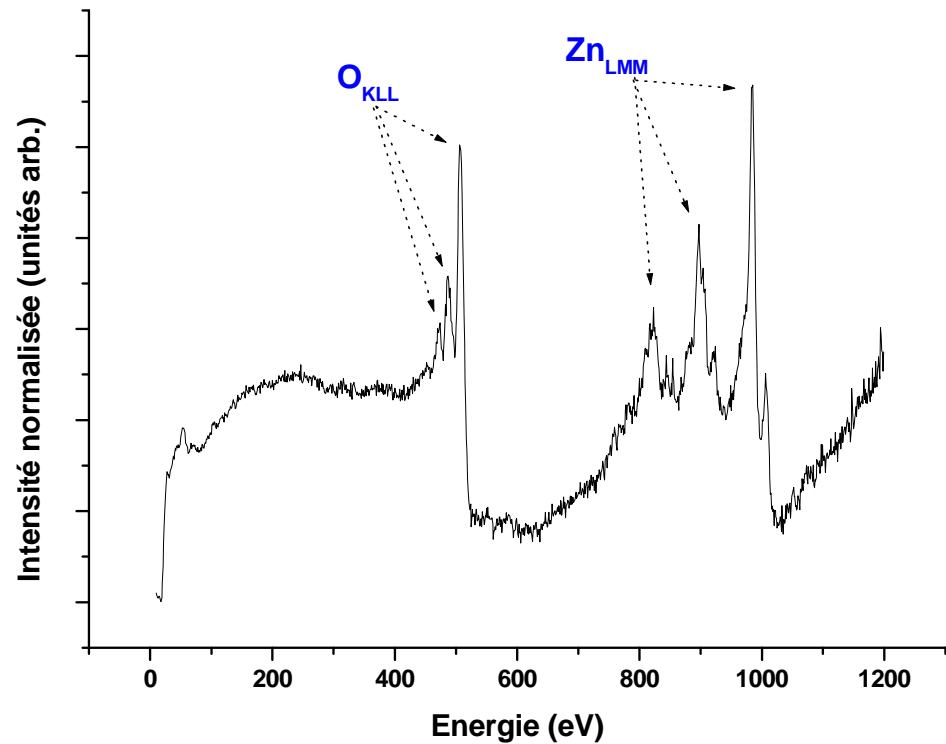
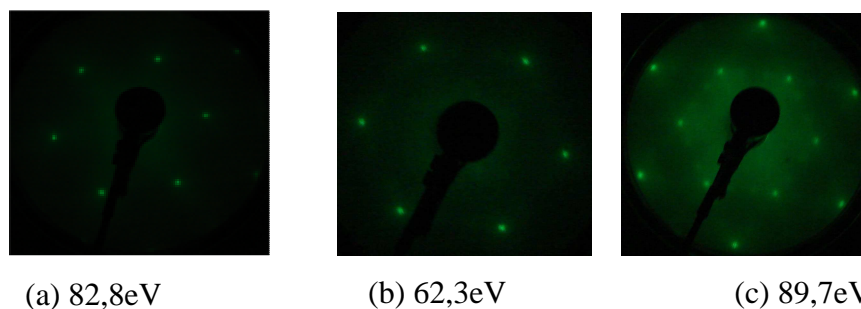


Figure 2.3 : Images STM sur la (a) face  $\text{ZnO}(000-1)$ , -3,5V/0,5nA, et (b) face  $\text{ZnO}(0001)$ , 2,5V/0,07nA

Une fois que les données AES (voir *Figure 2.4*), LEED (comme à la *Figure 0.5*) et STM établissent que la surface est propre, cristalline et atomiquement plane, l'étape qui suit est le dépôt de cobalt ou de manganèse sur l'oxyde de zinc. Des explications sur la procédure sont présentées dans le paragraphe qui suit.



*Figure 2.4. Spectre Auger sur ZnO propre avant dépôt*



*Figure 0.5. Images LEED : figure de diffraction de (a) premier ordre sur la face ZnO(0001), (b) premier ordre et (c) deuxième ordre sur la face ZnO(000-1) propres avant dépôt*

Afin de minimiser la formation de défauts et d'éviter l'implantation de l'argon dans l'échantillon, le décapage ionique se fait en incidence rasante. En effet, dans le cas contraire il s'observe par AES une contamination en argon même après recuit (confère *Figure 0.6*).

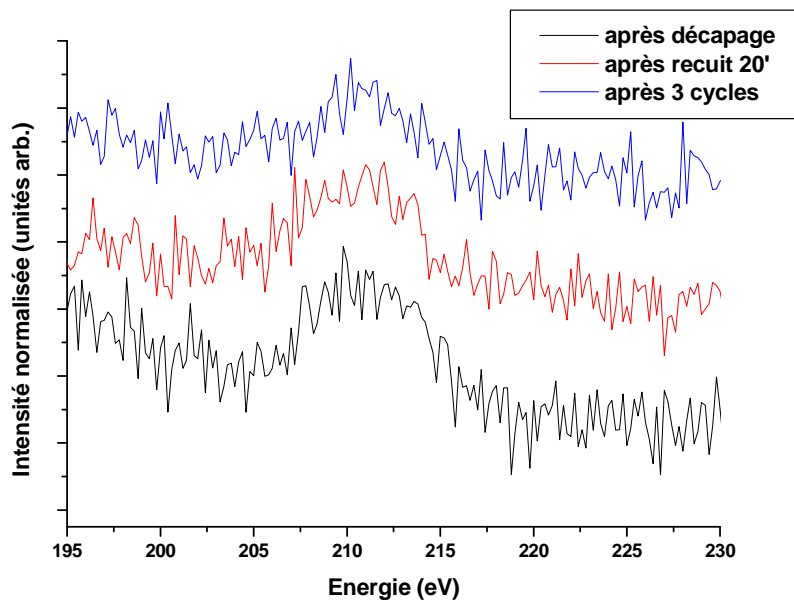


Figure 0.6. Spectres Auger sur ZnO montrant une contamination en argon.

La vitesse de décapage simulée par TRIM<sup>[45]</sup> est estimée à 5,6 atomes de zinc par ion d'argon d'énergie 1,25 keV, bombardant la surface d'environ 1 cm<sup>2</sup> sous un angle de 45°. En première approximation, cela conduit à une profondeur d'érosion égale à 38 nm si la densité du courant des ions d'argon est estimée à 20μA/cm<sup>2</sup> pendant trois minutes.

## 2.4. Procédure de dépôt

Dans le but de fabriquer du (Zn,M)O (M=Co ou Mn), un semiconducteur dont la température de Curie serait supérieure à 298K <sup>[46]</sup>, nous déposons par évaporation un film mince de métal de transition M sur du ZnO propre, cristallin et atomiquement plan.

Le dépôt utilise un évaporateur du type cellule de Knudsen. La vitesse et l'épaisseur des dépôts ont été contrôlées par un oscillateur à quartz.

Les cellules d'évaporation contiennent respectivement du cobalt et du manganèse purs à 99,999%. Elles sont préalablement dégazées pour éviter une contamination possible de la surface pendant le dépôt. La cellule de cobalt a été chauffée progressivement sous des puissances allant de 14 à 110W tandis que celle de manganèse l'était entre 17 et 45W.

L'oscillateur est placé en face de la cellule qui évapore le métal et on peut suivre la variation de la fréquence d'oscillation du quartz au cours du temps suivant la couche du métal qui s'y dépose. Une fois que la variation devient identique et stable pour les mêmes

<sup>45</sup> SRIM-TRIM 2006

<sup>46</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibberd, D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000)

intervalles de temps, on dit que l'oscillateur est calibré. Pour les différentes expériences, nous avons eu une variation de fréquence d'un hertz pour différents intervalles de temps valant sept et onze secondes pour les deux étapes de la première expérience, douze secondes pour la deuxième expérience et dix-sept secondes pour la troisième expérience.

Dès lors que l'oscillateur à quartz est calibré, le ZnO est présenté en face de l'évaporateur, à environ 10 cm de la cellule d'évaporation.

Pour une première expérience un dépôt de 5 monocouches a été fait en deux étapes sans traitement intermédiaire du système Co/ZnO.

Les vitesses de dépôt calculées à partir des données de l'oscillateur à quartz sont respectivement de  $19.10^{-3}$  et  $11.10^{-3} \text{MCs}^{-1}$  pour les deux étapes du dépôt. En effet, la masse volumique du cobalt déposé est  $\rho_d = 8900 \text{kgm}^{-3}$ , pour la première étape  $|\Delta f| = 36 \text{Hz}$  et pour la deuxième étape  $|\Delta f| = 44,4 \text{Hz}$ . A partir de l'expression (1.1) on a :

$$l_d = 22.10^{-8} \frac{|\Delta f|}{\rho_d}.$$

Les valeurs respectives de l'épaisseur du dépôt  $l_d$  sur la surface de l'oscillateur sont donc 0,9 nm et 1,1 nm soit une épaisseur totale de 2 nm. Comme le paramètre de maille du Co dans la direction (0001) est de 0,4nm, sur 2 nm, il y a donc 10 monocouches. Les deux étapes du premier dépôt sur l'échantillon non chauffé ayant durées respectivement 240 et 480 secondes, on approxime les vitesses de dépôt respectives à  $19.10^{-3}$  et  $11.10^{-3} \text{MCs}^{-1}$ .

A la deuxième expérience, le dépôt d'une couche de Co correspondant à  $\Delta f = 80 \text{Hz}$  a été effectué en une étape. Cela donne une couche d'épaisseur 2 nm équivalente donc à 10 monocouches. Le dépôt ayant duré 960 secondes, on estime la vitesse de dépôt à  $10^{-2} \text{MC/s}$ . D'après les mesures à l'oscillateur à quartz, on a déposé la même épaisseur au cours de deux expériences mais à des vitesses différentes. Les valeurs doivent tenir compte du fait qu'on n'a pas de précision sur le positionnement de l'oscillateur. Des estimations plus précises sont faites au chapitre suivant.

Au cours de la troisième expérience, nous avons déposé du manganèse. L'oscillateur à quartz ayant été calibré à dix-sept secondes par hertz, un dépôt correspondant à environ 13,2 Hz a été fait. Cela correspond à environ 1,7MC déposée à la vitesse de 0,007MC/s. La masse volumique du manganèse est  $7470 \text{kgm}^{-3}$  et il cristallise en structure cubique avec une distance de 0,24nm entre deux proches voisins. A partir des données de l'oscillateur à quartz et de la relation 1.1, on trouve une épaisseur du dépôt égale à 0,4nm.

## Chapitre 3. Résultats, interprétation et discussion

### 3.1. Introduction

Les résultats que nous présentons, interprétons et discutons dans ce chapitre portent sur les deux systèmes étudiés: (ZnCo)O et (ZnMn)O.

Le système Co/ZnO a déjà fait l'objet de travaux récents dans notre laboratoire et mon travail s'inscrit dans la suite de ces travaux. [<sup>47,48</sup>],

Les travaux précédents sur le (ZnCo)O ont montré que le Co déposé sur du ZnO propre (*Figure 3.1.a*) à température ambiante apparaît sous forme d'îlots répartis uniformément sur toute la surface (*Figure 3.1.b*) et qui croissent selon le mode Volmer-Weber, observations conformes aux études de Olga Dulub et al. et K.H. Ernst et al. selon lesquelles les métaux de transition déposés en films minces sur le ZnO croissent selon le mode Volmer-Weber [<sup>49,50</sup>].

On observe une coalescence de ces îlots à des températures de recuit inférieures à 940K et la diminution de la fraction de la surface recouverte (*Figure 3.1.c, d et e*). Après des recuits jusqu'à 970K, une surface plane est restaurée (*Figure 3.1.f*), les îlots disparaissent. Partant de ce qu'on observe sur les images STM après disparition des îlots et en suivant l'évolution des intensités des signaux Auger de Zn, Co et O (*Figure 3.2*), on se pose la question de savoir si le Co diffuse ou se réévapore. A priori, il faut exclure le phénomène d'évaporation car les températures de recuit restent faibles par rapport aux conditions d'évaporation du cobalt. En effet, comme le montre la *Figure 3.2*, le recuit du système Co/ZnO à une température supérieure à 945K induit une diminution de l'intensité de Co mais aussi de celle de Zn alors que celle de O semble augmenter. On penche ainsi vers la formation d'un oxyde de cobalt en surface. Actuellement, on ignore s'il est possible de diluer davantage le Co dans le ZnO, c'est-à-dire de favoriser sa diffusion plus profondément à l'intérieur du semiconducteur.

Dans le cadre de ce travail, nous voulons vérifier la stabilité de la surface pour des recuits longs mais aussi étendre nos recherches au cas du système Mn/ZnO.

---

<sup>47</sup> S. Couet, T. Seldrum, C. Moisson, D. Turover, R. Sporken et J. Dumont, Applied Physics A, OO, 1-7 (2007)

<sup>48</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, en cours d'impression, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

<sup>49</sup> Olga Dulub, Lynn A. Boatner, Ulrike Diebold, Surface Science 504, 271-281 (2002).

<sup>50</sup> K.H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara and C.T. Campbell, Phys. Rev. B, Vol 47, N° 20 (1993)

La démarche consiste à suivre l'évolution des signaux AES lors de recuits prolongés. A base d'un modèle, nous évaluerons la diffusion du cobalt et du manganèse. Pour ce faire, une bonne estimation de la quantité de matière déposée est nécessaire.

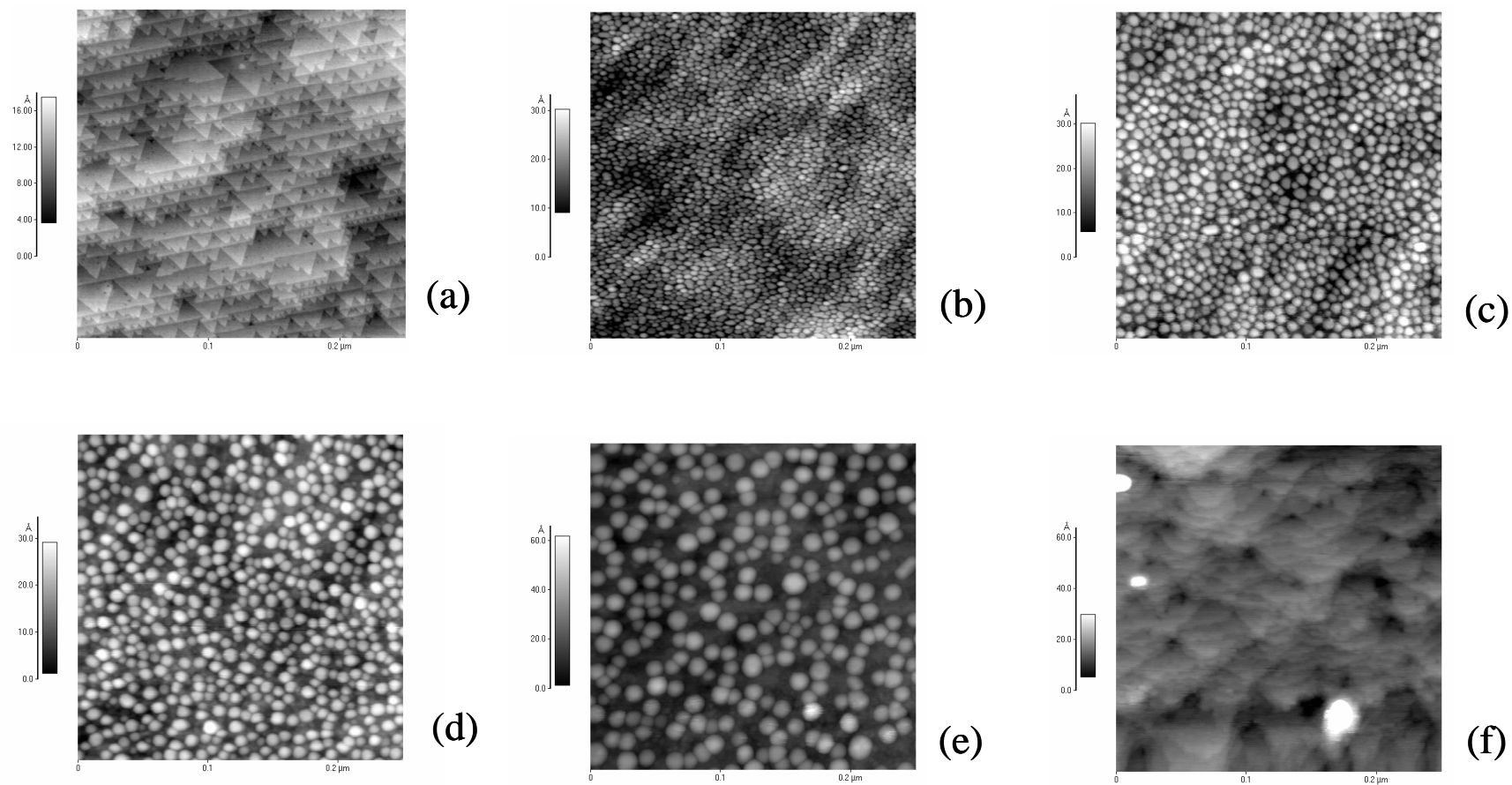


Figure 3.1. Images STM ( $1 \text{ V} < V_{\text{echantillon}} < 3 \text{ V}$  et  $0.1 \text{ nA} < I_t < 0.3 \text{ nA}$ ) de (a) la surface propre ZnO(0001), (b) 1.2 nm Co déposé sur du ZnO(0001), (c) recuit de 1.2 nm Co/ZnO(0001) à 850 K, (d) recuit à 925 K, (e) recuit à 945 K et (f) recuit à 970 K.<sup>[51]</sup>

<sup>51</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, en cours d'impression, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

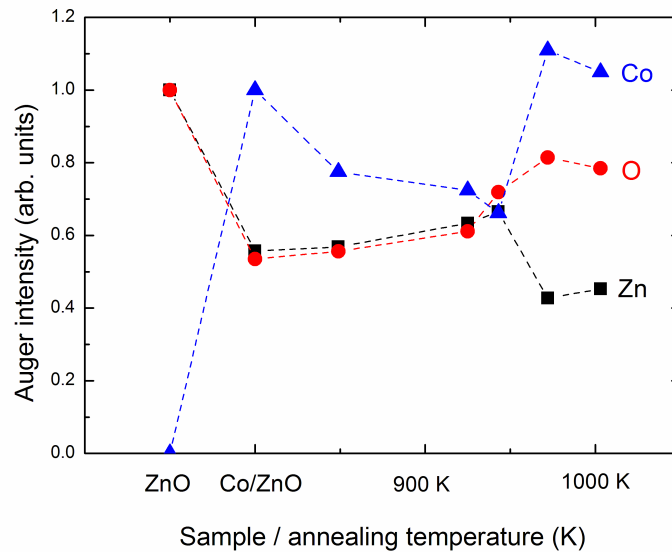


Figure 3.2. Intensités des signaux Auger de  $Co_{LMM}$ ,  $Zn_{LMM}$  et  $O_{KLL}$  pour la surface propre de ZnO, après dépôt de 1.2 nm de Co et après recuit à différentes températures.<sup>[52]</sup>

Le modèle AES appliqué a été développé au chapitre 1. L'interprétation et la discussion des résultats sont enrichies par les observations faites par d'autres techniques : LEED, STM, DRX et Tof-SIMS.

## 3.2. Le système Co/ZnO

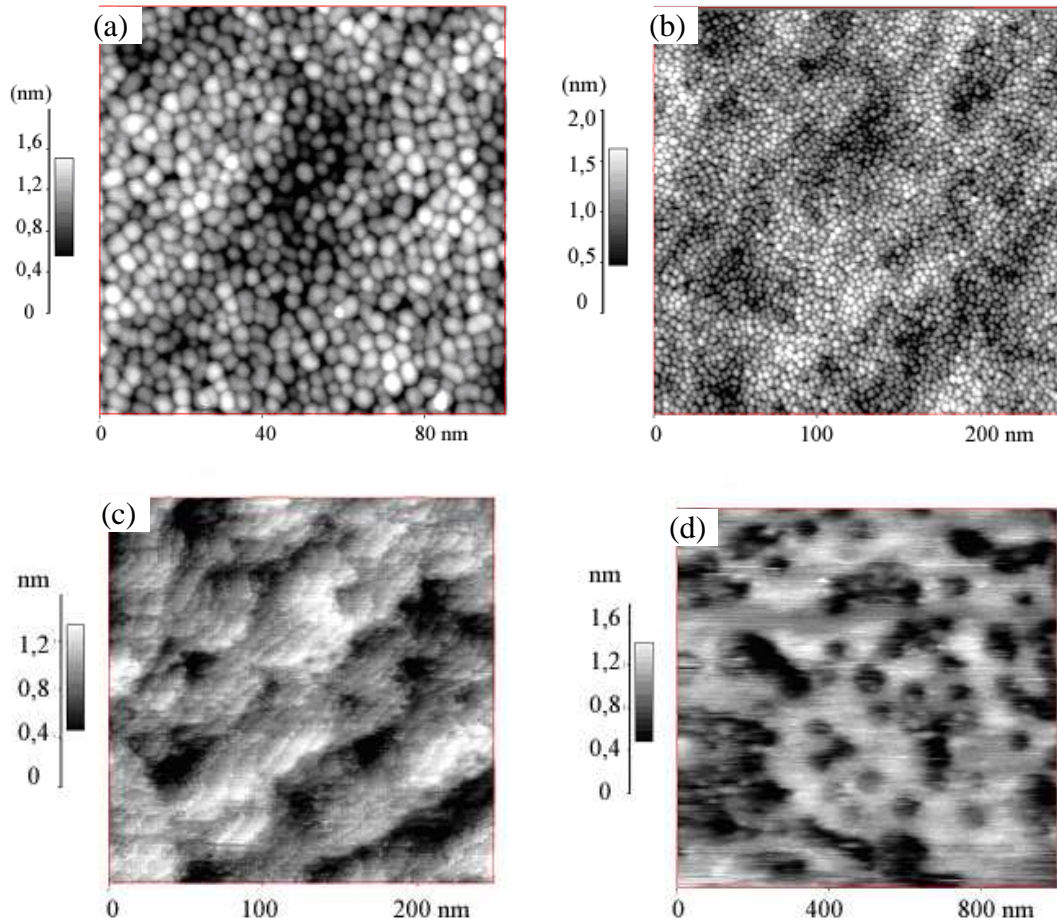
Pour ce système deux expériences ont été menées : dans le premier cas nous avons déposé du cobalt sur le ZnO en deux étapes et dans le second cas un dépôt plus épais que le précédent a été pratiqué en une seule étape. En plus les recuits ont été de durées différentes : 15 à 50 minutes pour le premier échantillon et 15 minutes à 12 heures pour le deuxième.

### 3.2.1. STM

La Figure 3.3 montre les images STM du système Co/ZnO après le dépôt et différents recuits. Le cobalt se dépose en îlots repartis sur toute la surface du substrat (voir Figure 3.3.a et b) comme déjà observé au cours des travaux antérieurs. Des recuits jusqu'à une température de 976K conduisent à une réapparition des marches et terrasses (Figure 3.3.c). Un chauffage de plusieurs heures (jusque 12 heures) à des températures atteignant 1135K dégrade la surface.

<sup>52</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, en cours d'impression, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

Aucune marche atomique ne semble observable et des gros trous se créent en surface sous l'effet de ces recuits très longs (voir *Figure 3.3.d*).



*Figure 3.3. Images STM de Co/ZnO (a) 100x100nm<sup>2</sup> et (b) 250x250nm<sup>2</sup>, 2 V-0.15 nA, dépôt de Co sur le ZnO, (c) 3,5 V et 0.3 nA : couche de 0,86 nm et recuit à 976K et (d) -8 V et 0.3 nA : couche de 0,92 nm et recuit pour plus de 12h à 1135K.*

### 3.2.2. AES

Les intensités normalisées des signaux Auger de Co<sub>LMM</sub>, Zn<sub>LMM</sub> et O<sub>KLL</sub> telles qu'elles ont évolué avant et après dépôt du Co suite aux différents recuits sont présentés ci-après (*Figure 3.4 et Figure 3.5*). Les valeurs obtenues pour le zinc et l'oxygène ont été normalisées depuis leurs intensités pour la surface de ZnO tandis que pour le cobalt, la normalisation est réalisée à partir du dépôt (fait sur un substrat non chauffé).

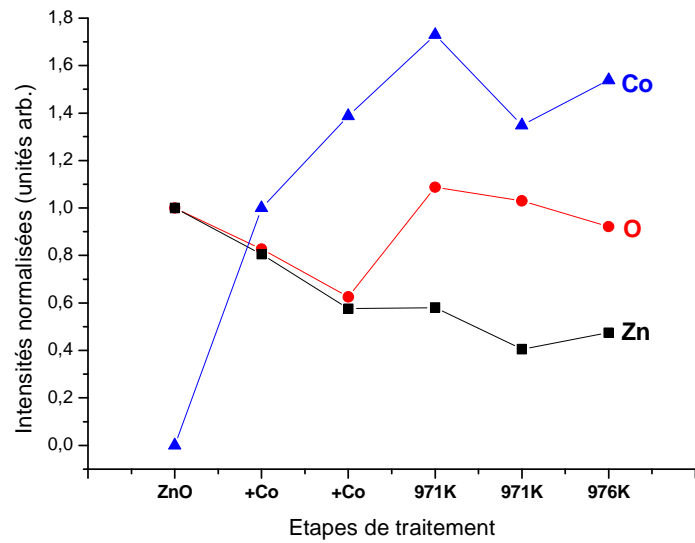


Figure 3.4. Evolution des intensités des signaux Auger du Co/ZnO avant et après dépôt en deux étapes suivi de trois recuits de durée 15' et 50' à 971K et 50' à 976K.

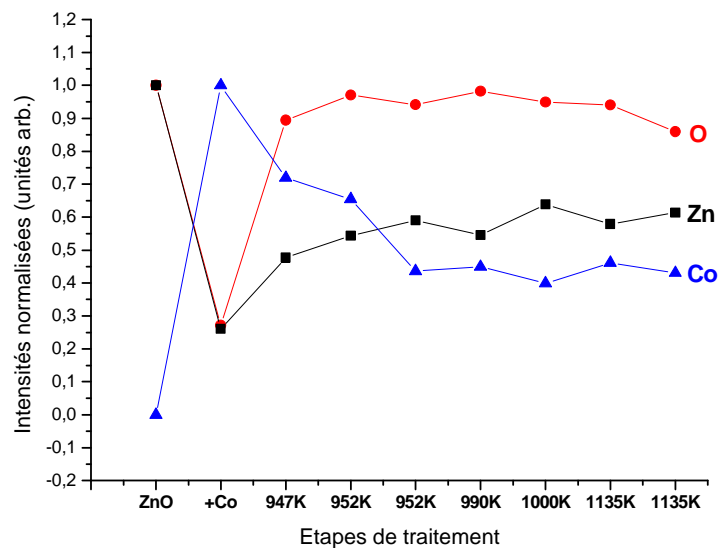


Figure 3.5. Evolution des intensités des signaux Auger du Co/ZnO, dépôt en une étape unique et suivi des sept séries de recuits relativement longs pour  $947K \leq T \leq 1135K$

Comme on peut le voir sur les Figure 3.4 et Figure 3.5, les intensités de Zn et de O chutent au moment du dépôt. A la Figure 3.4 où le dépôt a été fait en deux étapes, il s'observe une décroissance de ces intensités alors qu'une croissance s'observe pour l'intensité de Co. Les chutes successives des intensités du Zn et de O suivant les étapes du dépôt sont de 20 puis 40%. Pour le deuxième échantillon, le dépôt occasionne une chute de 70% des intensités de Zn et O.

Au cours des recuits successifs de quinze, trente et cinquante minutes à des températures variant entre 952K à 1000K, les intensités de Zn, de O et de Co varient différemment. Pour des recuits plus longs, les valeurs des intensités ne varient plus significativement. Cela traduit une stabilité de la stœchiométrie du système ZnCoO dans l'extrême surface.

Dans le cas du film mince (première échantillon où le recuit commence à 971K, voir *Figure 3.4*), on observe tout comme chez J. Dumont et al.<sup>[53]</sup> (*Figure 3.2*) que

- l'intensité du cobalt atteint une intensité similaire voir supérieure à celle juste après le dépôt et
- l'intensité de l'oxygène (respectivement de zinc) augmente (respectivement chute) après recuit à des températures supérieures à 945K.

Dans le cas du film épais (deuxième échantillon où le recuit commence à 952K) la situation est sensiblement différente (voir *Figure 3.5*) :

- l'intensité du cobalt décroît après recuit
- l'intensité de l'oxygène est supérieure à l'intensité après le recuit mais celle du zinc a tendance à augmenter au fur et à mesure des recuits.

D'après les travaux récents évoqués dans l'introduction de ce chapitre, le recuit du système Co/ZnO à des températures inférieures à 945K favorise la coalescence des îlots. Cela entraîne une diminution de la surface recouverte tout en conservant le volume total du Co déposé. Quand le recouvrement diminue les signaux en provenance du substrat augmentent en intensité. En effet, ils sont moins atténués par la couche déposée à cause de la présence des portions de surface non couvertes par le Co. Tout dépend aussi de l'épaisseur du film.

La tranche où l'intensité de l'oxygène augmente serait attribuée à la formation de l'oxyde de cobalt en surface pendant que le zinc s'évapore.

Des recuits répétés à des températures plus élevées conduisent à la diffusion du cobalt dont les îlots disparaissent en surface (voir *Figure 3.3.c*). Cela jusqu'à une éventuelle saturation d'après la stabilité des signaux Auger (voir *Figure 3.5*).

### **3.2.3. Recouvrement de la surface et épaisseur de la couche déposée**

Les intensités des signaux Auger passent respectivement à 60% et 30% de leurs valeurs initiales pour le premier et le second échantillons sous l'effet du dépôt d'une couche de Co d'épaisseur  $d$  et recouvrant une fraction  $A$  de la surface de ZnO (voir *Figure 3.4* et *Figure 3.5*).

---

<sup>53</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

Si on veut déterminer la quantité de matière déposée, il est nécessaire de connaître  $d$  et  $A$ . Ceci est une tâche délicate. D'où la nécessité de l'aborder de plusieurs manières en vue de comparer les résultats.

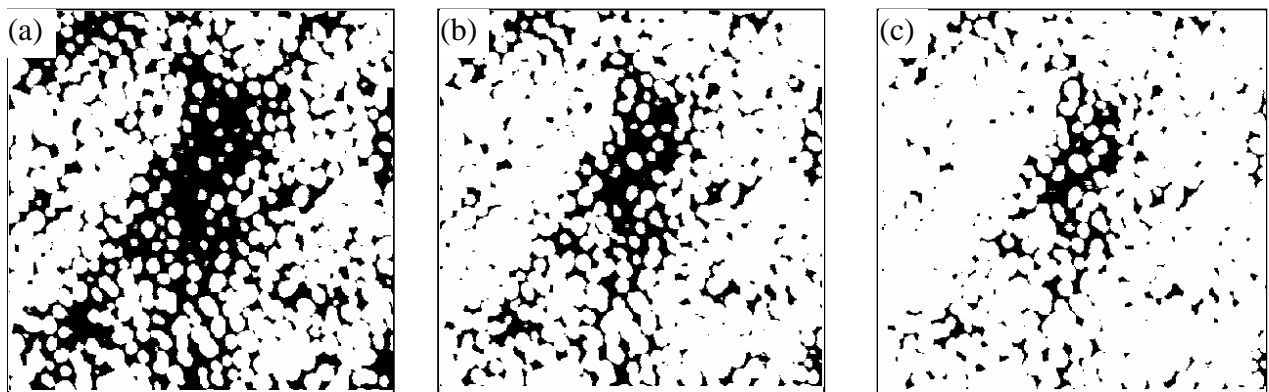
### ***a- Premier échantillon***

#### *1° Recouvrement A du substrat par le cobalt*

Le recouvrement de la surface a été estimé à partir d'analyses statistiques des images STM : le nombre d'îlots est compté sur des images de  $100 \times 100 \text{nm}^2$  et  $250 \times 250 \text{nm}^2$  (voir *Figure 3.3.a* et *b*).

Les estimations ont conduit à un recouvrement de 0,84 soit 84% de surface recouverte sur une surface totale de  $250 \times 250 \text{nm}^2$  à la fin du dépôt avec une erreur relative de 4% par rapport à la valeur trouvée sur une image de  $100 \times 100 \text{nm}^2$ .

Le comptage visuel des îlots sur les images STM est laborieux et des erreurs d'appréciation peuvent affecter les valeurs obtenues. Le programme « comptage.m » (annexe1) établi en MATLAB permet d'automatiser cette estimation et de la rendre plus fiable. Suivant la plus basse intensité des pixels, on fixe un seuil de transformation de l'image STM en image noir et blanc (numérisation) et on apprécie cette dernière par rapport à l'image initiale (quelques exemples d'images sont reprises à la *Figure 3.6*). Avec un seuil élevé, le recouvrement est sous-estimé tandis qu'avec un seuil faible, il est surestimé. Nous pouvons voir sur la *Figure 3.7* comment varie le recouvrement en fonctions du seuil choisi.



*Figure 3.6. Images noir-blanc avec différents seuils pour l'estimation du recouvrement de la surface : (a) seuil de 0,4,  $A=0,67$  ; (b) seuil de 0,3,  $A=0,81$  et (c) seuil de 0,2,  $A=0,89$*

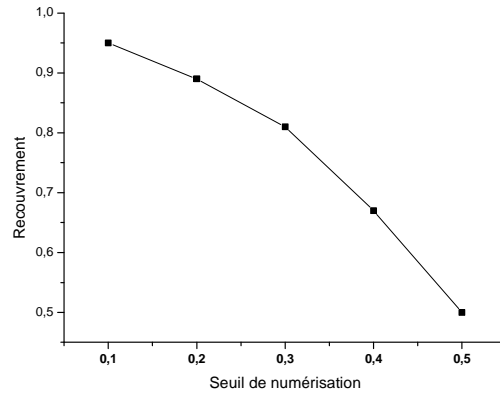


Figure 3.7. Variation du recouvrement de la surface en fonction du seuil de numérisation de l'image STM : plus le seuil est grand moins le recouvrement est estimé.

Le choix du seuil est dicté par l'identification automatique du pixel le moins intense sur l'image initiale. Au seuil 0,3, l'aspect de l'image numérisée (voir Figure 3.6.b) se rapproche mieux de celui de l'image initiale (voir Figure 3.3.a). D'où une nouvelle valeur de  $A$  égale à 0,81 (avec une erreur relative de 2,5% par rapport à la valeur trouvée pour l'image de la Figure 3.3.b).

En résumé, un recouvrement peut être estimé à 0,8 pour la première expérience.

## 2° Epaisseur du dépôt

L'oscillateur à quartz est limité dans l'estimation de l'épaisseur du dépôt car la couche de Co n'est pas uniforme sur toute la surface du substrat. Les positions relatives de l'échantillon et du quartz ne sont pas connues de manière absolue. Aucune graduation ne permet le positionnement exact de l'oscillateur face à la cellule d'évaporation qui doit alternativement être retiré quand on présente l'échantillon en face de la cellule pour le dépôt. La variation de fréquence observée lors du calibrage peut donc être influencée par la position de l'oscillateur.

Pour avoir une variation de 1Hz par exemple, il fallait 7 s et 11 s aux deux étapes du dépôt pour le premier échantillon alors qu'il a fallu 12 s pour le deuxième échantillon et pourtant les conditions de chauffage de la cellule étaient quasiment les mêmes, c'est dire 13,5V-7A, 13,7V-7A et 13,4V-7A respectivement.

De même le profil en ligne sur les images STM ne suffit pas (voir Figure 3.8). Non seulement, les images obtenues par STM sont le résultat d'une convolution du signal de l'échantillon et de la pointe, mais en plus l'existence d'une couche de Co bidimensionnelle sous les îlots ne peut être exclue. La topographie de l'image STM en sera ainsi affectée. Comparant par exemple, les hauteurs moyennes de îlots sur l'image STM après le premier dépôt (environ 0.94nm) et après

le second dépôt (environ 1,03nm) sur le même échantillon l'écart n'est que de 0,09 nm alors qu'on s'attendrait à une valeur plus élevée surtout que le second dépôt était plus épais que le premier. Il faut encore comparer ces valeurs à la hauteur des marches sur le ZnO propre. Bref, il y a des limites dans l'estimation de la hauteur des îlots par le logiciel du STM car il est difficile de connaître la limite exacte entre le substrat et la couche déposée.

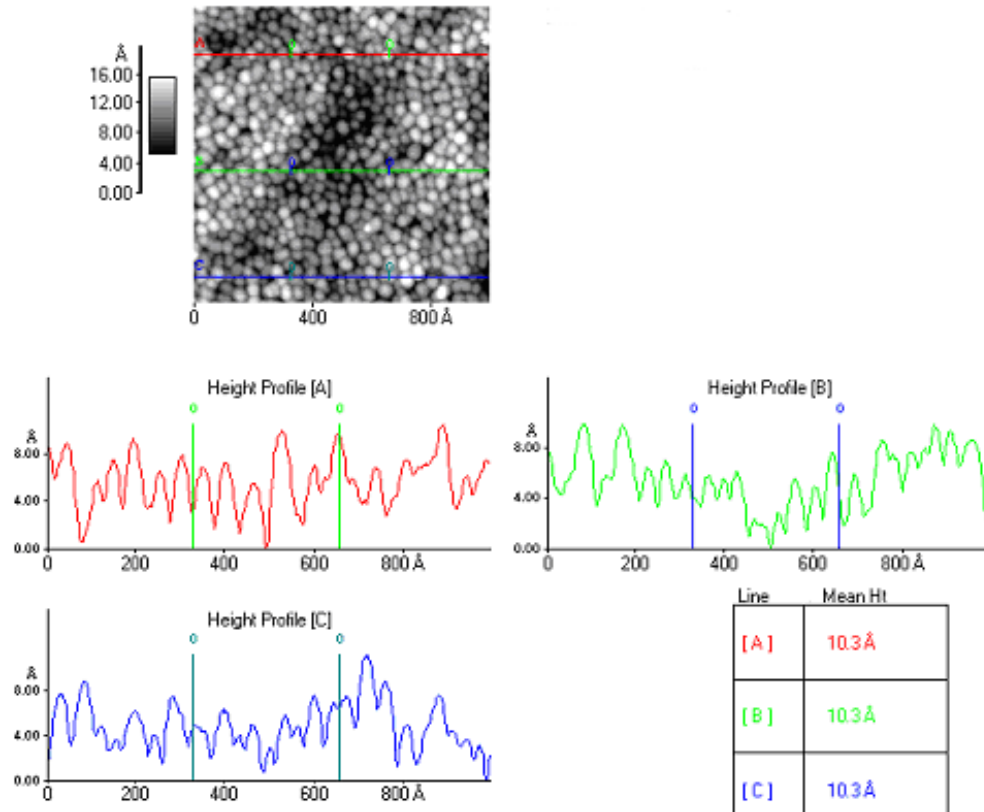


Figure 3.8. Profil d'images après dépôt : trois profils en ligne A, B et C sont pris à trois endroits différents de l'image STM (2 V-0,15 nA). Le tableau reprend les différentes valeurs de la hauteur moyenne des îlots sur chaque ligne.

Par ailleurs, appliquons le modèle d'atténuation des intensités Auger développé au paragraphe 1.3.1 en considérant connu le recouvrement de la surface  $A=0,8$  obtenu par les différentes méthodes d'approximation.

L'angle entre le faisceau Auger envoyé vers l'analyseur et la normale à l'échantillon est de  $42^\circ$ . Utilisant les données du tableau 1.2 et l'expression (1.5) avec les données du Zn, c'est-à-dire

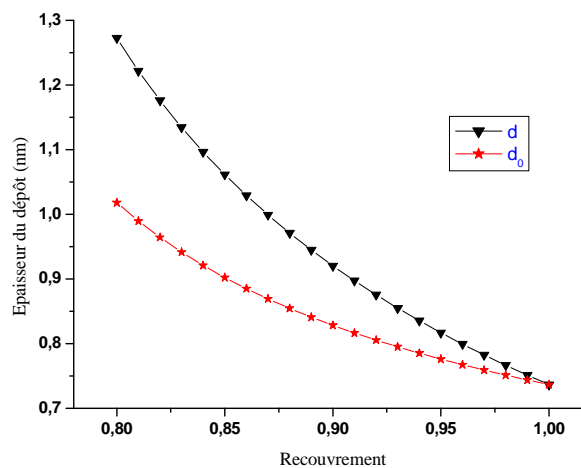
$$I_{Zn} = \left[ A e^{-d/(\lambda_{Zn}^Co \cos \theta)} + (1 - A) \right] I_{Zn}^0,$$

on trouve l'épaisseur du dépôt  $d=0,86$  nm. Cette valeur est légèrement inférieure mais comparable à celle déduite des données STM ( $d=1,03$  nm). L'épaisseur  $d_0$  qu'aurait une couche 2D équivalente vaut  $A.d=0,69$  nm.

Ces calculs montrent qu'avec un recouvrement estimé à 0,8 (c'est-à-dire 80 % de la surface recouverte), une couche d'environ 0,86 nm est nécessaire pour réduire l'intensité du signal de Zn à 60% de sa valeur initiale. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par J. Dumont et al.<sup>[54]</sup> où ils estiment que pour un recouvrement  $A$  compris entre 0,6 – 0,8, une épaisseur de dépôt de Co comprise entre 0,95 et 0,75 nm est nécessaire pour ramener l'intensité du signal de Zn à 55% de sa valeur initiale.

### ***b- Deuxième échantillon***

Par le dépôt du cobalt, l'intensité du signal de Zn atteint 30% de sa valeur initiale, c'est-à-dire sa valeur avant dépôt (rappelons que pour des difficultés techniques, nous n'avons pas eu d'images STM au cours de cette expérience). Si on considère le même recouvrement ( $A=0,8$ ) que pour le premier échantillon, on obtient à partir de l'équation (1.5) une épaisseur  $d=1,27$  nm soit 0,41 nm de plus qu'au premier cas. Cependant il est fort probable que le recouvrement doit être supérieur pour le deuxième échantillon compte tenu du mode de la croissance en 3D des îlots de Co sur le ZnO. A partir de l'expression (1.5), calculons les valeurs possibles de  $d$  qui réduiraient l'intensité Auger de Zn à 30% de sa valeur initiale pour un recouvrement de la surface compris entre 0,8 et 1. A partir de l'expression (1.4) on déduit  $d_0$  et la *Figure 3.9* présente les différentes valeurs obtenues.



*Figure 3.9. Variation de l'épaisseur de la couche de Co déposée en fonction du recouvrement de la surface :  $d$  est l'épaisseur réelle du dépôt et  $d_0$  est sa valeur correspondante si ce dépôt (de même volume) était uniforme et recouvrait toute la surface.*

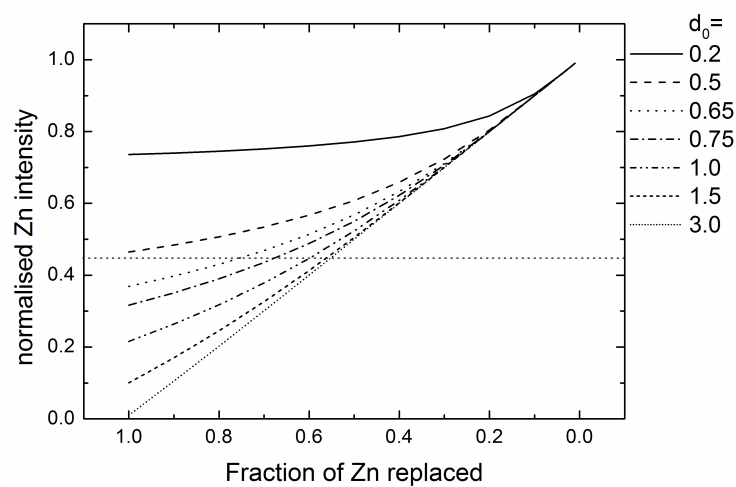
Vu que l'intensité de cobalt chute après recuit, il est probable que  $A$  est proche de 1.

<sup>54</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

En considérant un recouvrement compris entre 0,9 et 1, il faudrait une couche de Co comprise entre 0,92 nm et 0,74 nm ( soit  $d_0$  compris entre 0,83 et 0,74 nm) pour ramener le signal de Zn à 30% de sa valeur initiale.

### 3.2.4. Diffusion du Co

Un modèle a été développé par J. Dumont en étudiant le système Co/ZnO. Celui-ci donne les normes des intensités du zinc en fonction de la fraction  $(1-x)$  de zinc remplacée par le cobalt connaissant l'épaisseur initiale  $d_0$  de la couche de cobalt qui couvrirait totalement la surface (voir *Figure 3.10*).



*Figure 3.10. Signal Auger de Zn en fonction de la fraction de Zn remplacée par le Co dans le ZnO ( $I_{Zn} = 1$  pour la surface propre de ZnO) pour différentes valeurs de l'épaisseur initiale de Co<sup>[55]</sup>.*

Dans notre cas,  $d_0=0,69$  nm. C'est une valeur comprise entre les valeurs 0,65 et 0,75 nm du diagramme de la *Figure 3.10*. Pour notre premier échantillon, des recuits à des températures atteignant 976K font passer la norme de l'intensité du Zn à 0,47. Nous pouvons donc considérer que la fraction de zinc remplacée par le Co est voisine 0,64. Soit environ 0,6. De l'équation (1.7),

$$d_1 = \frac{d_0}{x} \cdot \frac{\rho_{Co}}{\rho_{ZnO}} \cdot \frac{A_{ZnO}}{A_{Co}}$$

On trouve ainsi une profondeur de diffusion  $d_1$  égale à 2,5 nm.

Partant des résultats du Tof-SIMS de la *Figure 3.11*, on remarque que le signal de Co décroît et se réduit en bruit après environ 80 secondes d'érosion. On ne détecte donc le Co

<sup>55</sup> J. Dumont et al., Formation of (Zn,Co)O by annealing of Co overlayers on ZnO, en cours d'impression, Journal of Vacuum Science and Technology B (2007)

pendant 80 secondes. Cela confirme la diffusion du Co. En terme de profondeur les 80 secondes correspondent à environ 5 nm si on simule la vitesse d'érosion de la surface par TRIM [<sup>56</sup>]. En effet, chaque ion de Xe envoyé avec une énergie de 500eV sur une portion de surface de 300x300  $\mu\text{m}^2$  enlève 0,5 atome de Co. (Le Co est considéré participer au volume disponible à 30%)

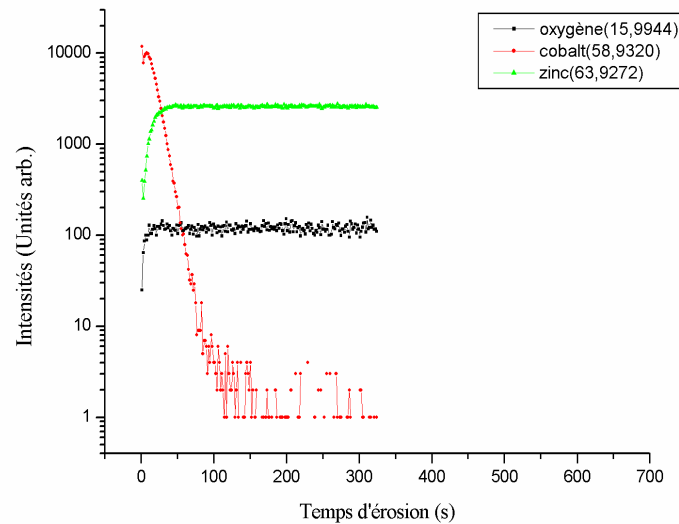


Figure 3.11. Profil de concentration sur le ZnCoO avec dépôt en deux étapes suivis de recuits courts pour  $971\text{K} \leq T \leq 976\text{K}$  ; érosion au Xe (500eV- 48,8nA) et analyse au Ga (15keV- 1,3pA).

Pour le deuxième échantillon, nous avons déjà vu que le sens de variation de signaux Auger n'est pas le même. Par exemple, au lieu de décroître au cours des recuits comme pour le premier échantillon, le signal de Zn croît avant de se stabiliser. Il se stabilise à environ 55% de sa valeur avant le dépôt. Stabilité qu'on associerait à une saturation de la diffusion surtout que l'intensité de Co diminue au lieu d'augmenter. Comme le dépôt initiale du Co a été estimé à un  $d_0$  compris entre 0,74 et 0,83nm, dans ce cas, en se référant à la Figure 3.10, nous estimons la fraction de zinc remplacée par le cobalt à une valeur voisine de 0,5. L'équation (1.7) permet de déduire une profondeur de diffusion égale à 3nm.

Le profil de concentration obtenu par Tof-SIMS confirme la diffusion. En effet, la Figure 03.12 montre un signal de Co qui reste significatif jusqu'après 350 secondes d'érosion. Cela signifie la présence du Co jusqu'à une certaine profondeur dans le matériau, preuve de la diffusion. La vitesse d'érosion simulée permet d'obtenir une profondeur de diffusion d'environ 26,5nm soit cinq fois plus grande que celle simulée précédemment (Le Co participe à 25% dans le volume occupé par le ZnCoO). La justification ne nous paraît pas évidente pour

<sup>56</sup> SRIM-TRIM (2006)

l'instant. Nous nous limitons au constat que pour le deuxième échantillon, le cobalt diffuse davantage. Nous estimons toutefois que le seuil de détection de l'AES et la faible longueur d'atténuation empêchent de détecter du Co trop profond ou trop dilué.

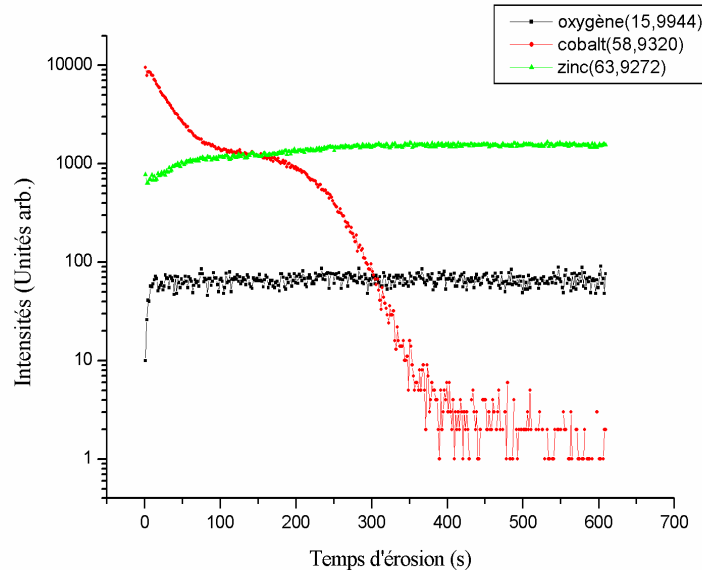


Figure 03.12. Profil de concentration sur le ZnCoO avec dépôt en étape unique suivi de recuits longs pour  $947K \leq T \leq 1135K$  ; érosion au Xe (500eV- 48,8nA) et analyse au Ga (15keV- 1,3pA).

Le palier qui apparaît sur le profil devrait avoir une signification. Il peut être traduit par le fait qu'à une certaine profondeur, le cobalt est présent et uniformément dilué dans le volume du matériau.

### 3.2.5. LEED et DRX

#### *a- LEED*

La diffraction des électrons de basse énergie montre que le dépôt de Co sur le ZnO modifie la cristallinité de la surface. Les spots de diffraction deviennent diffus (toujours une reconstruction 1x1) ou inobservables suivant l'épaisseur du dépôt (exemple pour  $d_0 = 0,83\text{nm}$  pour la deuxième expérience, rien n'est observé). Cet effet est probablement dû au fait que les îlots ont une cristallinité quelconque suivant l'épaisseur de la couche déposée et le mode de croissance.

Au cours des différents recuits les résultats du LEED montrent que la valeur du paramètre de maille fluctue (voir Figure 3.13). Sa valeur moyenne est de 0,328 nm pour le premier échantillon, valeur proche au paramètre de maille de ZnO (qui est de 0,325nm).

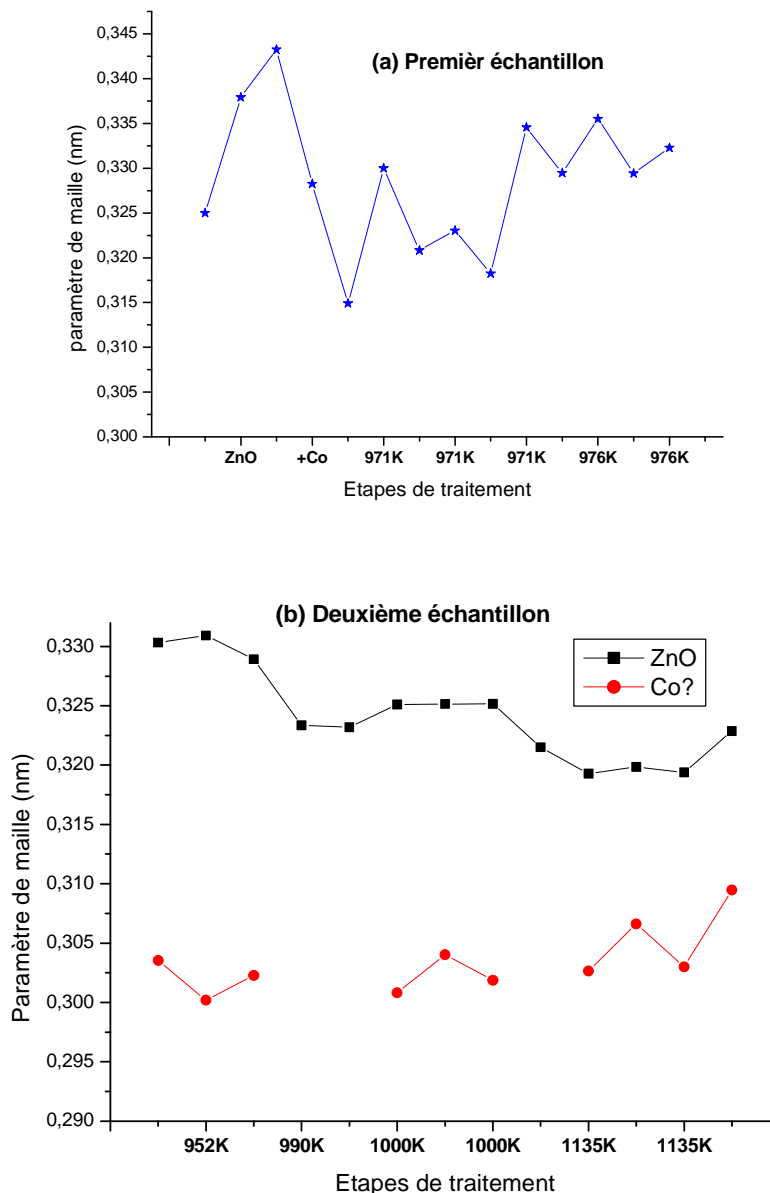
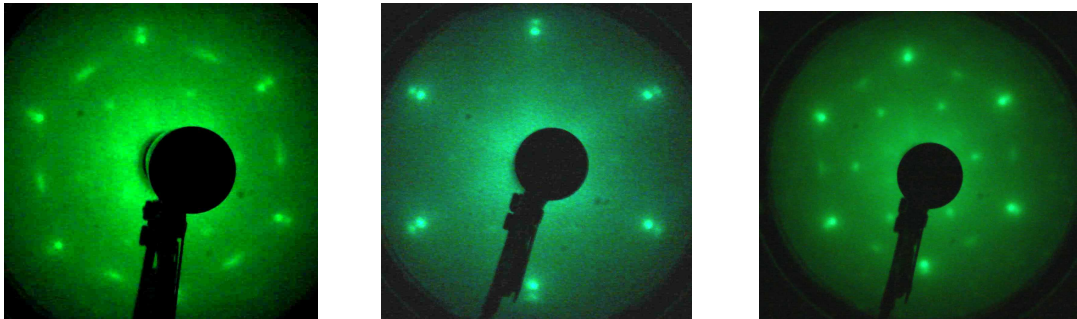


Figure 3.13. Évolution du paramètre de maille au cours de la préparation du ZnCoO : (a) avant, après dépôt et au cours des recuits ultérieurs, (b) au cours des recuits après dépôt.

Les images LEED obtenues sur le deuxième échantillon présentent des spots additionnels intercalés entre les spots de la structure hexagonale comme on peut le voir sur la *Figure 3.14.a* et *c*. Au cours du traitement et à certaines énergies, les sous spots deviennent moins intenses ou disparaissent et ne restent visibles que des spots correspondants à deux motifs hexagonaux décalés (*Figure 3.14.b*).

Le changement apparaît déjà après le premier recuit de 15 minutes à environ 947K. Les spots ne sont pas encore intenses. La *Figure 3.14.a* présente une image de la figure de diffraction après un second recuit de 30 minutes à 952K où des domaines avec orientations aléatoires

autour d'une moyenne apparaissent. On a constaté que même après de recuits longs allant de 3 à 12h à des températures comprises entre 952K et 1135K, ces domaines ne disparaissent pas (*Figure 3.14.c*).



(a) 947-952K / 68,5eV      (b) 50' à  $T > 952K$  / 49,7eV      (c) 3-12h à  $T > 952K$  / 68,5eV

*Figure 3.14. Différents diagrammes LEED à différentes températures de recuits et énergies correspondantes.*

La *Figure 3.14.b* met en évidence deux structures hexagonales en désaccord de maille.

Dans ce cas, les spots internes nous ont permis de trouver une valeur moyenne de 0,324nm et les spots externes une valeur moyenne de 0,3nm. La première se rapproche de celle du ZnO (0,325 nm). Quant à la deuxième, elle ne correspond ni au paramètre de maille du Co (0,25 nm) ni à celui du ZnO dans le plan. On ne sait pas dire qu'elle serait attribuable au CoO. Le cobalt cristallise en une structure hexagonale compacte mais à une température critique de 722K, il peut cristalliser en une structure cubique à face centrée dont on ne connaît pas le paramètre de maille. Ses îlots croissent dans la direction (0001) sur le ZnO. En cherchant à s'adapter au paramètre de maille du ZnO, sa maille élémentaire peut se déformer sous l'effet de contraintes tout en gardant son volume total. Ce qui aurait pour effet de modifier les valeurs des paramètres de la structure hexagonale du Co dans des proportions qu'il faudrait connaître étudier.

### ***b- DRX***

Les mesures faites par diffraction des rayons X (voir *Figure 3.15*) n'ont rien révélé de particulier. On s'attendrait à des pics supplémentaires liées à la présence du Co dans le système mais rien n'a été observé, même en étendant l'échelle jusqu'à 75° (rotation de l'échantillon). Il ressort clairement que les pics apparaissent à la même position angulaire (environ 34.42°) mais avec des intensités différentes. C'est la position caractéristique du pic des multiples diffractions par les plans (002) de ZnO. C'est probable que la différence d'intensités des pics soit liée au positionnement des échantillons ou à la détérioration de cristalline des systèmes ZnCoO en surface.

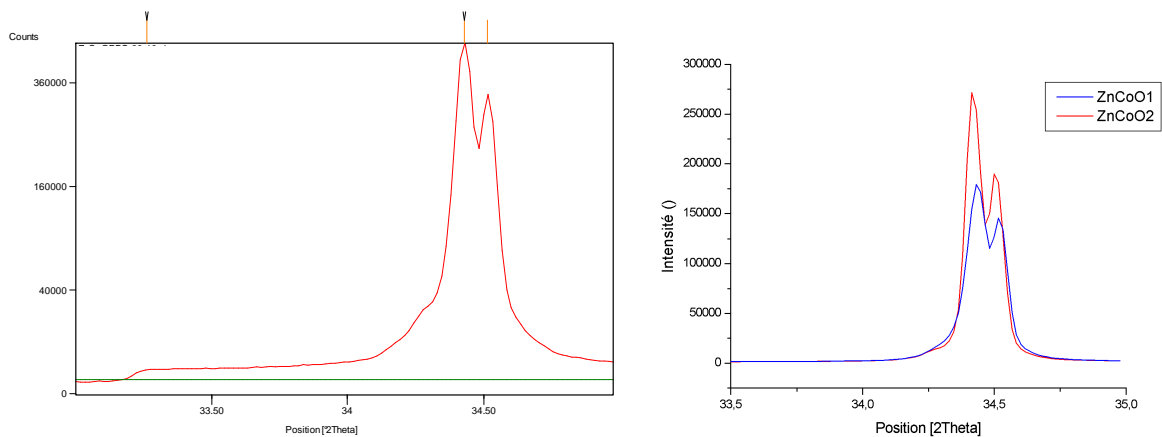


Figure 3.15. Spectres DRX sur un échantillon de ZnO (à gauche) et deux échantillons de ZnCoO (à droite).

La diffraction des rayons X dans la géométrie de Bragg-Brentano est un outil limité pour l'étude des surfaces parce qu'ils pénètrent profondément dans la matière et donc la contribution de surface est faible. Nous avons fait recours à la DRX permettant d'avoir une incidence rasante. Les résultats obtenus sur le premier échantillon n'ont donné aucun pic associé à la présence du Co (voir Figure 3.16).

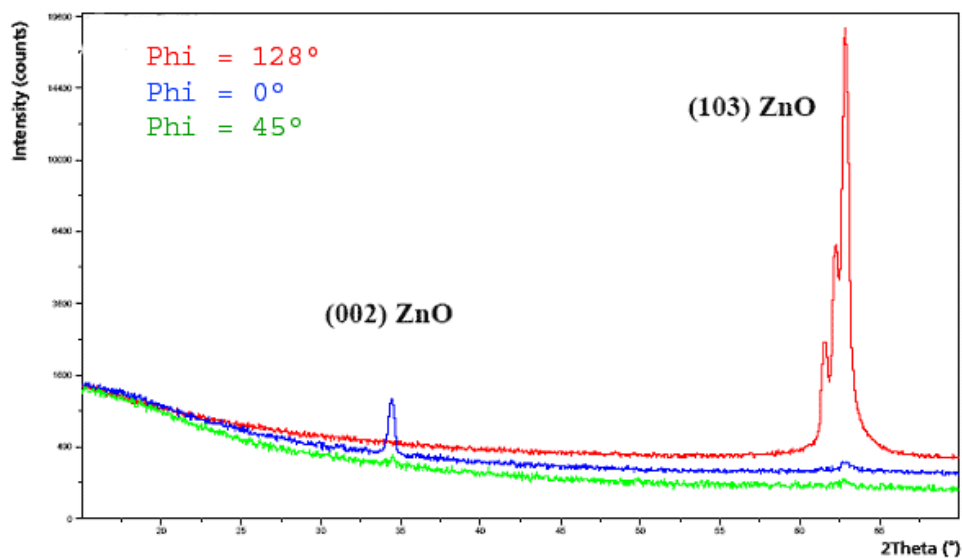


Figure 3.16. Superposition de graphes de DRX à incidence rasante suivant différents angles d'incidence

Le pic à  $2\theta=34,42^\circ$  est associé aux diffractions multiples sur des plans (002) du ZnO. Celui-ci disparaît rapidement lorsque l'échantillon est tourné. A  $2\theta=62,88^\circ$  et pour  $\varphi=128^\circ$ , on a observé un pic de réflexion asymétrique par les plans (103) de ZnO.

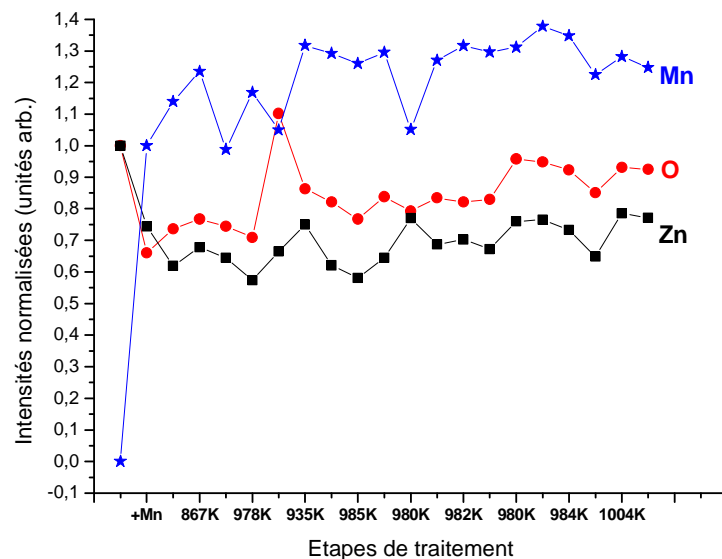
Il serait intéressant d'avoir les mêmes mesures sur le deuxième échantillon, mais cela n'a pas été possible dans le temps.

### 3.3. Le système Mn/ZnO

Nous présentons les premiers résultats obtenus pour ce nouveau système, lesquels devront être complétés par les études ultérieures.

#### 3.3.1. Caractérisation par AES

Ci-après (voir *Figure 3.17*) les intensités des signaux Auger de  $Mn_{LMM}$ ,  $Zn_{LMM}$  et  $O_{KLL}$  telles qu'elles ont évoluées au cours de la fabrication du  $(ZnMn)O$ . Les valeurs présentées pour le zinc et l'oxygène ont été normalisées depuis leurs intensités sur la surface propre de ZnO. Pour le manganèse, la normalisation a été effectuée à partir du dépôt.



*Figure 3.17. Evolution des intensités des signaux Auger du Mn/ZnO avant et après dépôt suivi des recuits à des températures comprises entre 799K et 1004K.*

Le dépôt du Mn sur du ZnO conduit à une diminution des intensités de Zn et de O comme le montre bien la *Figure 3.17*. Le dépôt occasionne une chute d'environ 25% et 34% des intensités de Zn et O respectivement. Déjà un recuit suivant de quinze minutes à une température 799K montre une augmentation de l'intensité de O pendant que celle de Zn continue à décroître. On peut dire qu'à ce moment, il se forme en surface du MnO car en même temps on voit l'intensité du Mn croître. Le recuit suivant à 867K conduit à une légère augmentation des trois intensités. Un recuit à 926K conduit à une décroissance de l'intensité de Mn. On ne peut pas certifier d'une éventuelle diffusion car les recuits ultérieurs à des températures comprises entre 935K et 1004K ne modifient plus significativement les intensités

de Zn, de O et de Mn. Vu la fluctuation des intensités au cours des traitements, ces résultats ne sont pas encore très fiables. Il importe quand même d'avoir les premières idées sur l'évolution du système.

### 3.3.2. Estimation de l'épaisseur de la couche déposée

La couche de manganèse déposée atténue les signaux Auger en provenance du substrat. Il faut connaître dans le cas présent l'épaisseur nécessaire qui ramène par exemple le signal de Zn (respectivement de O) à 75% (respectivement à 66%) de sa valeur initiale avant le dépôt, c'est-à-dire sur le substrat propre (valeurs connues avec une erreur relative de 9%).

Les estimations de l'oscillateur à quartz calibré à 17secondes / hertz quand la cellule d'évaporation est chauffée sous une puissance de 44,6W, donnent une couche déposée d'environ 1,7MC, soit une épaisseur de 0,4 nm à la vitesse de  $7.10^{-3}$ MC/s. Nous n'avons pas eu des données STM pour des estimations du recouvrement de la surface ou de l'épaisseur du dépôt en guise de comparaison.

### 3.3.4. Diffusion du Mn

De l'évolution des signaux Auger, on postule qu'il y a formation d'oxyde de manganèse en surface et éventuelle diffusion. La fluctuation de signaux Auger au cours de différents recuits après le dépôt du Mn sur le ZnO limite notre estimation dans la quantité de manganèse ayant diffusé. Nous n'avons pas non plus des données STM pour une première approximation du recouvrement de la surface. La formation de la couche d'oxyde de manganèse et la diffusion du manganèse sont confirmées par des profils de concentration obtenus par Tof-SIMS (*Figure 3.18*). Remarquons que le signal de Mn décroît progressivement et se réduit en bruit après environ 105 secondes d'érosion (voir *Figure 3.18*). Son signal a la même allure que le MnO. On détecte donc le Mn et MnO pendant plus de 105 secondes. Le Mn diffuse donc dans le matériau. La simulation de la vitesse d'érosion nous a permis d'évaluer la profondeur de diffusion. Pour une vitesse d'érosion de 0,8 atomes/ion, la profondeur de diffusion serait d'environ 12 nm pour une contribution du manganèse au volume occupé par le ZnMnO estimée à 30%.

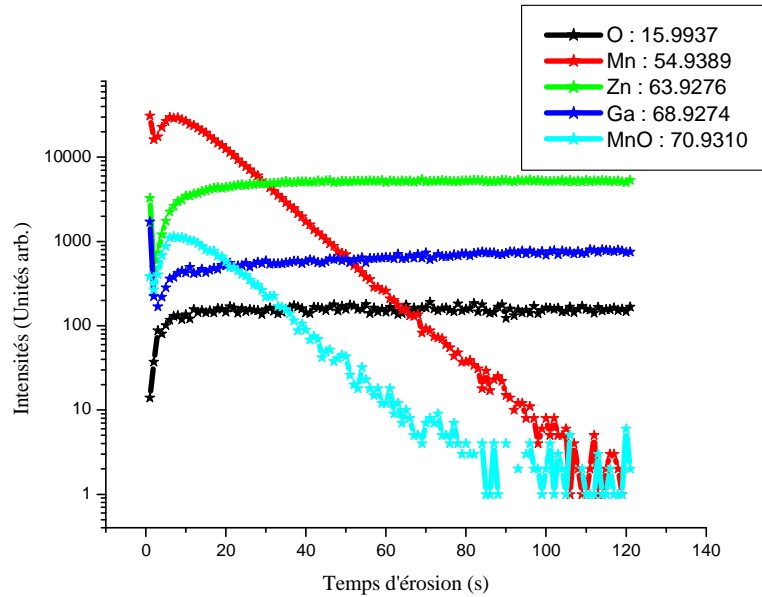


Figure 3.18. Profil de concentration sur le ZnMnO avec dépôt suivi de recuits pour  $799K \leq T \leq 1004K$  ; érosion au Xe (500eV- 50nA) et analyse au Ga(15keV- 1,9pA).

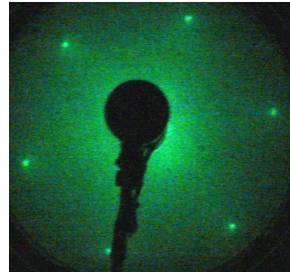
### 3.3.3. Caractérisation par LEED

D'après les images LEED, la reconstruction de la surface n'est pas modifiée intégralement par la couche de manganèse déposée. En effet sur les figures de diffraction, on voit toujours les six spots en disposition hexagonale mais avec moins d'intensité (Figure 3.19.a). Cela peut être lié à la petite quantité de matière déposée.

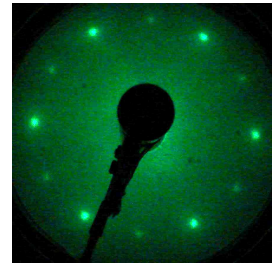
Au cours des recuits successifs, les spots de diffraction qui étaient moins intenses après le dépôt, s'améliorent en devenant de plus en plus intenses. A des recuits de quinze minutes dont les températures sont comprises entre 799K et 926K on voit apparaître des spots intermédiaires (Figure 3.19.b). Pour un recuit supplémentaire de même durée mais à une température de 978K, la structure change encore de telle sorte qu'ils se forment six spots satellite de chaque spot principal (Figure 3.19.c). Cette structure ne disparaîtra plus même pour des recuits longs (une à 12 heures) à des températures compris entre 978K et 1004K (Figure 3.19.d et e). Ce domaine de six spots satellites de chaque spot principal était déjà observé dans le cas du système Pd/FeO(111) et a été interprété comme une reconstruction Moiré [57]. Dans les cas du système Pd/ZnO(000-1) seul le double motif hexagonal avec un premier associé au ZnO et un

<sup>57</sup> R. Meyer, M. Bäumer, Sh. K. Shaikhutdinov et H.-J. Freund, Surface Science 546 L813-L819 (2003)

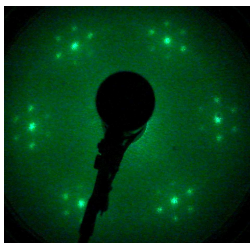
second au Pd à été observé lors du dépôt de 35MC<sup>[58]</sup>, nous avons aussi observé de double spots pour le Co/ZnO(0001) où le deuxième motif hexagonal ne donnait pas le paramètre de maille du Co. Pour le Mn/ZnO(000-1), on a pas vu de double spots. Le Mn et le Co interagissent donc différemment avec le ZnO.



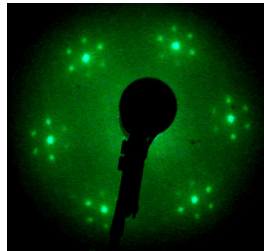
(a) Après dépôt du Mn, 46eV



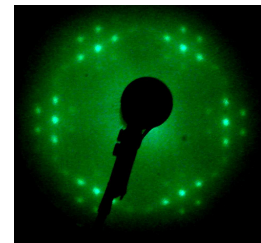
(b) Recuits de 15' à 799K  $\leq T \leq 926$ K, 49,5eV



(c) Recuit de 15' à 978K, 67eV



(d) Recuits de 15-120' à 978K  $\leq T \leq 982$ K, 67,7eV



(e) Recuits de 60-120' à 978K  $\leq T \leq 985$ K, 65,4eV

*Figure 3.19. Différents diagrammes LEED à différentes températures de recuits et énergies correspondantes.* Partant des différents diagrammes obtenus à partir de la diffraction des électrons de basse énergie nous avons calculé le paramètre de maille. Sur la *Figure 3.20* nous présentons différentes valeurs obtenues pour différentes étapes de traitement de l'échantillon. Pour les principaux spots, il est de 0,329nm, évaluation à partir du dépôt suivi des recuits à des températures comprises entre 799K et 1004K. Cette valeur est calculée à partir des figures de diffraction de premier ordre obtenues à des énergies comprises entre 46 et 69,4 eV. Les spots secondaires correspondent à un paramètre 1,5 fois plus grand que celui associé au ZnO.

<sup>58</sup> Jacobs, W. Mokwa, D. Kohl et G. Heiland, Surface science 160, 217-234 (1985)

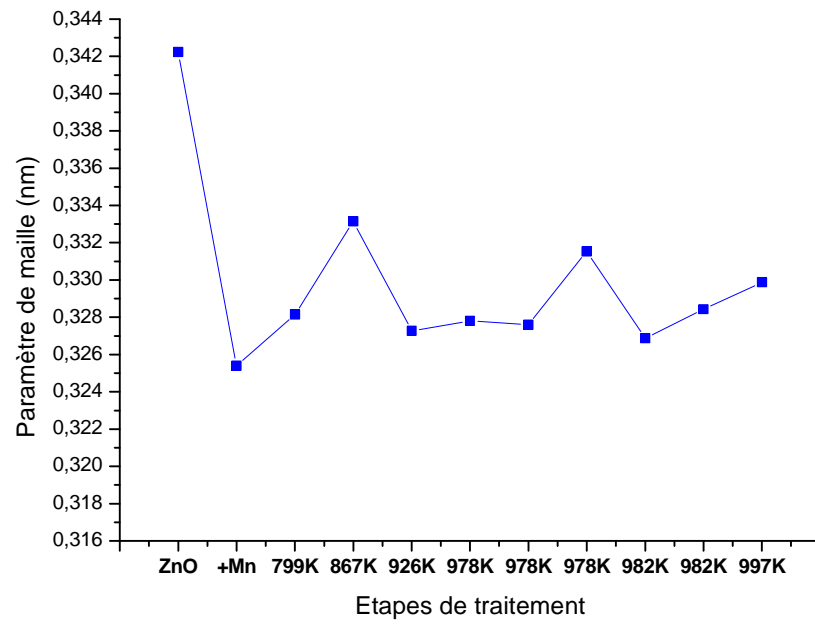


Figure 3.20. Évolution du paramètre de maille au cours de la préparation du ZnMnO.

## Conclusion générale et perspectives

Nous voici au terme du travail que nous avons intitulé « Fabrication du (Zn,M)O par recuit d'un film mince de M déposé par évaporation sur du ZnO (M = Co ou Mn) » dont le but était d'obtenir un DMS de haute qualité cristalline par recuit d'un film mince du métal de transition M déposé par évaporation sur du ZnO pur. Nous avons voulu vérifier la stabilité de la surface du Co/ZnO pour des recuits longs, estimer la présence des phases binaires mais aussi étendre les recherches au système Mn/ZnO.

Par des cycles d'érosion-recuit, nous avons obtenue une surface de ZnO propre sur lequel nous avons respectivement déposé des couches de cobalt et de manganèse. Des couches de cobalt de 0,86 nm et 0,92 ont été déposées. Pour le manganèse, l'épaisseur de la couche a été estimée à 0,4nm.

Par STM, il se dégage que le cobalt se dépose en îlots sur la surface de ZnO. Au cours de recuits à des températures supérieures à 945K, les îlots disparaissent et les marches et les terrasses réapparaissent en surface. Pour des recuits de plusieurs heures (jusqu'à 12h) à des températures pouvant atteindre 1135K, aucune marche ne semble observable. La surface est dégradée.

La quantité de cobalt déposée et son évolution au cours des recuits ont été évaluées à partir des images STM, du calcul automatique par MATLAB et du modèle d'atténuation des intensités Auger. Une couche d'épaisseur 0,86nm recouvrant la surface à 80% suivi des recuits courts entre de 15 à 50 minutes à des températures comprises entre 971 et 976K diffuse dans les 2,5 premiers nanomètres de la surface en formant du  $(Zn_{0,4}Co_{0,6})O$ . Si la couche est de 0,92 nm et recouvre 90% de la surface, elle diffuse dans les 3 premiers nanomètres de la surface en formant du  $(Zn_{0,5}Co_{0,5})O$ .

Par Tof-SIMS et par simulation du rendement de pulvérisation, on a remarqué que la profondeur de diffusion est sous-estimée quand on ne l'évalue que par le modèle d'atténuation des intensités Auger.

En étudiant la cristallinité de la surface par LEED, nous avons remarqué que la reconstruction (1x1) du ZnO est affectée tout en conservant son paramètre de maille dans le plan suivant que la quantité de cobalt déposée est élevée. Une couche mince de cobalt croîtrait en accord avec le

paramètre de maille du ZnO mais une couche épaisse est sujette à plusieurs contraintes de surfaces. Pour cette dernière nous avons vu apparaître de motifs additionnels difficiles à définir pour l'instant.

Bref, le recuit du système Co/ZnO conduit à la formation du ZnCoO mais de mauvaise cristallinité dans l'extrême surface. L'AES montre clairement la substitution du Zn par le Co et on voit très bien un plateau lors de recuits prolongés de couches épaisses. Des mesures complémentaires devraient être envisagés en guise de comparaison. Les mesures DRX classiques et à incidence rasante n'ont pas révélé de phases binaires pour l'échantillon au dépôt mince suivi des recuits courts à des températures comprises entre 971 et 976K.

Des études faites sur la système Mn/ZnO après un dépôt d'environ une monocouche et demi suivi des recuits à des températures comprises entre 799 et 1004K établissent que le Mn diffuse pour former du ZnMnO mais dont la surface donne lieu à des reconstructions complexes du type Moiré.

Il serait intéressant que des mesures DRX à incidence rasante soient effectuées sur le système ZnCoO avec dépôt épais mais cela n'a pas été possible dans le temps. Dans l'avenir, il faudrait envisager une expérience complète de chacun de ces systèmes jusqu'à la détermination des propriétés magnétiques.

Pour le Co/ZnO, étudier complètement le dépôt épais avec des recuits longs à des conditions de température qui ne dégradent pas la surface. Essayer de comprendre davantage l'origine de motifs supplémentaires et leur stabilité au cours des recuits. Ensuite envisager l'implantation du Co dans le ZnO et comparer les résultats.

Quand au système Mn/ZnO, nous n'avons fait que des études prospectives. Un dépôt épais devrait être envisagé suivi des recuits à différentes températures afin de comprendre davantage comment évolue la couche de ZnMnO.

Nous ne pensons pas avoir été parfait dans la quête d'une modeste contribution à la compréhension des DMS à base des systèmes (ZnM)O, M= Co ou Mn. Nous restons donc ouvert à tout apport qui nous permettrait d'améliorer dans l'avenir.