

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mugumaoderha Cubaka, Mac

Award date:
2011

Awarding institution:
Universite de Namur

[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.

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du
(Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique
d'un film mince de M déposé sur les
surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mac Mugumaoderha Cubaka

2011

Université de Namur



Thèse (Dissertation)

"Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)"

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac

Abstract

A detailed picture of the thermally activated processes occurring at the Co/ZnO or Mn/ZnO interfaces is obtained by a combination of a wide range of techniques. The low energy electron diffraction, the scanning tunnelling microscopy and spectroscopic techniques based on Auger electron, on high energy X-ray: X-ray photoelectron and absorption spectroscopies and on the kinematical X-ray standing wave method allow not only to investigate the interaction at the heterojunction but also to describe in detail the thermal structure transformations and diffusion process. At room temperature, the growth of a few monolayers of the transition metal M (M = Co or Mn) proceeds by the nucleation of 3D nanometer-sized clusters on the polar flat surface of a ZnO single crystal. Progressive annealing up to ~1000 K allows separating the various interfacial reactions. At the lowest annealing temperature, M clusters coalesce while keeping their metallic character. The thin film is gradually oxidized to M²⁺ and a thin M rich Zn_xM_{1-x}O layer is formed. For M = Co, it is observed that rocksalt CoO phases may [...]

Référence bibliographique

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac. *Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)*. Prom. : Sporken, Robert (2011)



Faculté des Sciences

Département de Physique

Centre de recherche en Physique
de la Matière et du Rayonnement
Laboratoire de Physique des
Matériaux Electroniques

Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Dissertation présentée par
Mac MUGUMAODERHA Cubaka
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du Jury

Prof. Bogdan Kowalski (IF PAN)
Dr. Jacques Ghijsen (LISE, FUNDP)
Dr. Yves Caudano (LLS, FUNDP)
Dr. Jacques Dumont (AGC)
Prof. Robert Sporken (Promoteur, LPME, FUNDP)
Prof. Laurent Houssiau (Président, LISE, FUNDP)

Octobre 2011

© Presses universitaires de Namur & Mac MUGUMAODERHA Cubaka
Rempart de la Vierge, 13
B - 5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre,
hors des limites restrictives prévues par la loi,
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,
est strictement interdite pour tous pays.

Imprimé en Belgique
ISBN : 978-2-87037-739-0
Dépôt légal: D / 2011 / 1881 / 44

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Département de Physique
61 Rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique

Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Par Mac MUGUMAODERHA Cubaka

Résumé

L'évolution des propriétés physico-chimiques des interfaces Co/ZnO et Mn/ZnO chauffées est élucidée par une combinaison d'un grand nombre de techniques. La diffraction d'électrons lents, la microscopie à effet tunnel et les techniques spectroscopiques basées sur les électrons Auger, sur les rayons X de haute énergie : spectroscopies de photoélectron et d'absorption et sur la méthode des ondes stationnaires permettent non seulement d'étudier les interactions à l'interface mais aussi de décrire les transformations structurales et le processus de diffusion induits thermiquement.

A température ambiante, la croissance de quelques monocouches du métal de transition M (M = Co ou Mn) se fait par formation d'îlots tridimensionnels nanométriques sur les surfaces polaires planes du monocristal de ZnO. Les recuits progressifs jusqu'à des températures proches de 1000 K permettent d'identifier différentes réactions interfaciales. Pour des recuits à basse température, les îlots de M constituant le film mince déposé coalescent tout en gardant leurs propriétés métalliques. Le film mince s'oxyde graduellement sous forme de M^{2+} et on observe la formation d'une fine couche de $Zn_xM_{1-x}O$ riche en M. Dans le cas du Co (M = Co), une phase de CoO en symétrie octaédrique peut se former lorsque l'épaisseur initiale du film dépasse 1 nm. Dans le cas du Mn (M = Mn), suite à des recuits progressifs entre 575 K à 800 K, on observe la formation de différentes phases d'oxydes de Mn. En premier lieu une couche de $Zn_xMn_{1-x}O$ est formée sur la surface. Ensuite, pendant que les atomes de Mn diffusent profondément dans le ZnO, la formation du $Zn_yMn_{3-y}O_4$ est observée à la surface. Finalement, à des plus hautes températures de recuit, le Co tout comme le Mn se diluent dans la matrice de ZnO où ils occupent des sites de Zn.

Au cours de ce processus de diffusion de M dans le ZnO, la structure cristalline de la surface évolue et une surface atomiquement plane est obtenue à des températures de recuits élevées.

Structural and electronic properties of (Zn,M)O fabricated by thermal diffusion of a M thin film grown on polar surfaces of ZnO (M = Co or Mn)

by Mac MUGUMAODERHA Cubaka

Abstract

A detailed picture of the thermally activated processes occurring at the Co/ZnO or Mn/ZnO interfaces is obtained by a combination of a wide range of techniques. The low energy electron diffraction, the scanning tunnelling microscopy and spectroscopic techniques based on Auger electron, on high energy X-ray: X-ray photoelectron and absorption spectroscopies and on the kinematical X-ray standing wave method allow not only to investigate the interaction at the heterojunction but also to describe in detail the thermal structure transformations and diffusion process.

At room temperature, the growth of a few monolayers of the transition metal M (M = Co or Mn) proceeds by the nucleation of 3D nanometer-sized clusters on the polar flat surface of a ZnO single crystal. Progressive annealing up to ~1000 K allows separating the various interfacial reactions. At the lowest annealing temperature, M clusters coalesce while keeping their metallic character. The thin film is gradually oxidized to M^{2+} and a thin M rich $Zn_xM_{1-x}O$ layer is formed. For M = Co, it is observed that rocksalt CoO phases may form at the surface when the initial Co thickness exceeds 1 nm. For M = Mn, upon annealing to progressively higher temperature ranging from 575 K to 800 K, various Mn oxides phases form successively. At first, the $Zn_xMn_{1-x}O$ layer forms on top of the surface. Then, while Mn atoms diffuse deeper into the bulk of ZnO, $Zn_yMn_{3-y}O_4$ starts to form at the surface. Finally, at the highest annealing temperature, Mn and Co appears to be substitutionally diluted at Zn sites within the ZnO lattice.

The surface structure of such a system evolves all along the dilution of M into ZnO and an atomically smooth surface is restored at more elevated temperature.

Dissertation doctorale en Sciences Physiques (Ph. D. thesis in Physics)

Le 13 octobre 2011

Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement

Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques

Promoteur (Advisor) : Prof. Robert Sporken

Dédicace

A mon Divin Créateur

A ma beauté d'épouse Lune

A ma descendance :

Lisa Ansima

Alika Linda

Aminja Lucie

Marc Robin

A mon Papa, Raphaël Matabishi Mwanawabene

A ma Maman, Colette Igega

A ma belle mère, Clotilde Mulangala

A toute la famille Matabishi

Remerciements

*Les mots me manquent pour exprimer ma profonde gratitude au Professeur **Robert Sporken** pour m'avoir accueilli et offert la possibilité de réaliser ce travail au Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques (LPME) du centre de recherche en Physique de la matière et du rayonnement des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur, Grand Merci.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement le Docteur **Jacques Dumont** pour le temps considérable qu'il a passé à mes cotés pour guider mes premiers pas aux commandes du complexe expérimental du LPME et dans la rédaction scientifique. Il s'est efforcé patiemment de me transmettre son expérience et doit se sentir fier d'avoir formé un vaillant combattant.*

Je tiens aussi à souligner l'atmosphère de travail positive à laquelle tous les membres du LPME, anciens et nouveau, ont participé. Je citerai entre autres Fernande Frising, Etienne Gennart, Tijani Tabarrant, Thomas Seldrum, Louise Samain, Frédéric Joucken, Jacques Darville, Dodji Amouzou, Yun Qi...qui étaient toujours disponibles et m'ont apporté un grand soutien moral et scientifique. Au-delà des résultats scientifiques, ces quelques années passées au sein de cette équipe sympathique et dynamique m'ont apporté un plus.

Ma gratitude va au Centre de Recherche Universitaire de Namur (CERUNA) pour l'appui financier sans quoi cette formation ne saurait aboutir,

A toutes les collaborations et contacts eus au cours cette thèse : Wolfgang Drube, Sebastien Thiess, Bogdan Kowalski, Bronek Orlowiski, etc.

Mes pensées vont également à ma famille qui m'a toujours soutenu et qui a su supporter mon absence pendant ce moment de dur labeur, à toutes et tous les Matabishi : Arnold Bahati et sa famille, Serge Batumike et sa famille, Elvis Bazisule et sa famille, Sifa Bulonza et sa famille, Percheron Biringanine, Rodrigue Bashagaluke, Fariji Aganze, Bintu, Pacifique Koshikwinja, Nathalie Bulangalire, à ma belle famille via Clotilde Mulangala Maruba, à mes cousines et cousins : Bienvenu Oyimangirwe, Giselle Igega, Picouna, Gelas Zahinda, Bacirhukenge... et leurs familles respectives, à la grande famille Ntagengwa.

Que l'Institut Supérieur Pédagogique de l'ISP- Bukavu, mes anciens étudiants, mes amis et leurs familles : Elie Zihindula, Adolphe Bagishire, Kulimushi Vuninga, Jules Kikanda, Olivier Somwa, Olivier Likeng, Jean Hamuli, Bébelier Mitima, Jean-Marie Mushagalusa, René Civava, Pascal Masilya, Ernest Kakudji, Pardaillan Kongolo,

Bonaventure Mirindi K., Ademar Byamungu, le groupe d'amis de Don Beppe, etc. se sentent flattés par l'aboutissement de la formation doctorale qui offre le cadre de présentation de cette thèse. Vous avez un ambassadeur valable sur qui compter.

Mon cœur vibre de gratitude envers les amis du mini foot et toutes ces personnes chères avec qui nous avons passé des agréables temps de midi à jouer ou à dîner; je pense à Claudine Copette, Chantal Grégoire, Fabienne De Carli, Nicolas Mine, Adrien Latli, etc.

Enfin, je remercie les membres du jury pour la lecture et l'évaluation de cette thèse.

Mac Mugumaoderha Cubaka.

Epigraphe

« *Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?* » (Richard P. Feynman).

« *There are two possible outcomes: If the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery* » (Enrico Fermi).

Table des matières

Table des matières	1
Abréviations	5
Introduction générale	7
Chapitre 1 Techniques expérimentales	15
1.1 Les techniques de caractérisation du LPME	17
1.1.1 Le dispositif expérimental	17
1.1.2 La spectroscopie Auger	18
1.1.3 La microscopie à effet tunnel	21
1.1.4 La diffraction d'électrons de basse énergie	29
1.2 Les spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron	33
1.2.1 Généralités sur le rayonnement synchrotron	33
1.2.2 La photoémission par RX durs (HAXPES)	37
1.2.3 L'absorption des RX durs (XANES)	42
1.2.4 La spectroscopie basée sur les ondes stationnaires (KXSW)	44
Chapitre 2 Préparation des échantillons	49
2.1 Propriétés physiques et structurales du ZnO	51
2.2 Préparation du substrat de ZnO ex-situ	52
2.3 Préparation du substrat de ZnO in-situ	53
2.3.1 Le décapage	53
2.3.2 Evaporation de Co et Mn	54
2.3.3 Le recuit	57
2.4 Qualité des surfaces de ZnO propres	60
Chapitre 3 Concepts théoriques : Diffusion, Multiplets de photoémission	63
3.1 La diffusion thermique dans les solides	65
3.1.1 Introduction	65

3.1.2	Description analytique	65
3.2	La multiplicité d'états électroniques en photoémission	68
3.2.1	Introduction	68
3.2.2	Couplage spin-orbite et notation des multiplets atomiques	69
3.2.3	Le transfert de charge	71
3.2.4	Paramètres du programme CTM4XAS.	71
Chapitre 4	Résultats, Interprétation et Discussion	75
4.1.	Synthèse des résultats	77
4.1.1.	Introduction	77
4.1.2.	Métal de transition sur oxyde de zinc	78
4.1.3.	Oxydes du métal de transition sur oxyde de zinc	79
4.1.4.	Dilution du métal de transition dans la matrice du ZnO	81
4.2.	Thermally activated process at the Co/ZnO interface elucidated using high energy X-rays	83
4.2.1.	Introduction	85
4.2.2.	Experiment	86
4.2.3.	Results	88
4.2.4.	Conclusion	101
	Acknowledgment	102
	References	103
4.3.	Physical Chemistry of the Mn/ZnO (000 $\bar{1}$) Interface Probed by Hard X-rays Photoelectron Spectroscopy	105
4.3.1.	Introduction	107
4.3.2.	Experimental methods	108
4.3.3.	Results	109
4.3.3.1.	Spectral features	109
4.3.3.2.	Stoichiometry and Mn diffusion	111
4.3.3.3.	Band bending	117
4.3.4.	Conclusions	120

Acknowledgments	121
References	121
4.3.5. Location of Mn atoms	124
4.4. Phase Transitions at the Mn/ZnO (000 $\bar{1}$) Interface Probed by High Energy X-ray Spectroscopies	127
4.4.1. Introduction	129
4.4.2. Experimental methods	130
4.4.3. Theoretical methods	131
4.4.4. Results and discussion	132
4.4.4.1. Mn 2p photoelectron spectra	132
4.4.4.2. XANES analysis	134
4.4.5. Conclusion	141
Acknowledgment	141
4.5. Surface crystallinity of the Mn/ZnO interface investigated by LEED and STM	143
4.5.1. Introduction	145
4.5.2. Experimental process	145
4.5.3. Results and Discussion	146
4.5.4. Conclusion	153
Acknowledgements	154
References	154
4.6. Propriétés magnétiques des films de (Zn,M)O	157
4.6.1. Technique et procédure expérimentale	157
4.6.2. Paramagnétisme dans le système (Zn,Mn)O	159
4.6.3. Conclusions	161
Conclusions générales	163
Annexes	169

ABREVIATIONS

Abrévia- tions	Description complète
2D	Two-Dimensions
2-DEG	Two-Dimensions Electron Gas
3D	Three-Dimensions
ADM	Amphoteric Defect Model
AES	Auger Electron Spectroscopy
BB	Band Bending
BE	Binding Energy
CA	Chambre d'Analyse
CBM	Conduction Band Minimum
CEM	Channel electron multiplier
CMA	Cylindrical Mirror Analyser
CNL	Charge Neutrality Level
CP	Chambre de Préparation
CTM	Charge Transfert Multiplet
CTM4XAS	Charge Transfert Multiplet for X-ray Absorption Spectroscopy
DCM	Double-Crystal Monochromator
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DMO	Diluted Magnetic Oxide
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
DMSO	Dimethylsulfoxyde
EAL	Effective Attenuation Length
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FWHM	Full Width at Half Maximum
HASYLAB	Hamburg Synchrotron radiation Laboratory
HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
IBM	International Business Machines
IMFP	Inelastic Mean Free Path
KXSW	Kinematical X-ray Standing Waves
LDOS	Local Density Of State
LEED	Low Energy Electron Spectroscopy
LEEDpat	Low Energy Electron Spectroscopy Pattern
LHC	Large Hadron Collider
LPME	Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques
M or TM	Transition Metal
MBE	Molecular Beam Epitaxy

Abrévia- tions	Description complète
MCP	Mechanical and Chemical Polish
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
PEEM	PhotoEmission Electron Microscopy
PMR	Physique de la Matière et du Rayonnement
PNR	Polarized Neutrons Reflectometry
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
RIXS	Resonant Inelastic X-ray Scattering
RPES	Resonant Photoelectron Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEY	Total Electron Yield
TFY	Total Fluorescence Yield
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
TPP-2M	Tanuma Powell Penn-2M
UHV	Ultra-Haut Vide
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VIGS	Virtual Gap States
XANES	X-ray Absorption near edge structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XES	X-ray Emission Spectroscopy
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRF	X-Ray Fluorescence
XSW	X-ray Standing Waves

Introduction générale

Les oxydes de métaux de transition sont étonnamment omniprésents dans des systèmes technologiques. Une des raisons de leur utilisation est leur propriété de pouvoir rester stables dans des composés chimiques les plus variés et les structures correspondantes [1]. La découverte récente de la présence des gaz bidimensionnels d'électrons aux interfaces entre deux oxydes isolants [2], qui, par ailleurs, restent très difficiles à réaliser, accroît encore l'intérêt de comprendre les propriétés physiques et chimiques de ces interfaces. En effet, la surface nue d'un matériau très isolant et transparent peut se comporter comme un très bon conducteur ; c'est le cas du titanate de strontium (SrTiO_3). Cette découverte ouvre des perspectives prometteuses dans l'électronique basée sur les oxydes des métaux de transition. Leur éventail de propriétés (supraconductivité, magnétisme, thermoélectricité, piézo-électricité, pouvoir catalytique, etc.) devrait permettre d'intégrer plusieurs fonctionnalités différentes dans un même dispositif microélectronique.

Notre activité sera centrée sur l'interface entre un métal de transition et l'oxyde de zinc et sur les composés qui s'y forment.

L'oxyde de zinc (ZnO) est abondamment utilisé dans plusieurs applications industrielles : applications décoratives comme blanchissant, additif dans le caoutchouc et les plastiques, senseurs chimiques, photo-catalyseurs, applications pharmaceutiques (peroxyde de zinc) et cosmétiques dans la crème solaire. Dans l'industrie de l'électronique, le ZnO est utilisé dans les ferrites nickel-zinc ou cobalt-zinc ou manganèse-zinc, comme ingrédient des produits phosphoriques, dans les filtres d'ondes acoustiques, et comme électrode transparente. Dans le domaine de l'optoélectronique, des études prospectives montrent que c'est un matériau approprié pour fabriquer des composants pouvant émettre de la lumière bleue ou ultraviolette. [3,4]

Comme plusieurs autres semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a été étudié dans les années 1970 avant d'être délaissé en électronique. L'étude et la croissance de ce matériau sont revenues en force ces dernières années en raison de ses propriétés fondamentales intéressantes, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces (disponibilité de substrats de haute qualité cristalline) et des

premiers résultats indiquant la possibilité d'en convertir la conductivité du type n vers le type p [5,6].

On prédit que le ZnO pourra intervenir dans des applications en spintronique à température ambiante sous la forme $(\text{Zn},\text{M})\text{O}$ où M est un métal de transition. Les perspectives d'application du ZnO en électronique, en optoélectronique et en spintronique ont motivé une étude fondamentale de son interaction avec des métaux de transition dans le cadre de cette thèse.

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 semi-conductrices permettent le transfert très rapide 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 des 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 semi-conducteurs et des métaux. Il est apparu qu'une injection efficace est possible à partir de semi-conducteurs semi-magnétiques (DMS pour *Diluted Magnetic Semiconductors*) tels que $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$, $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ [7] où un des éléments (In ou Ga) est remplacé à concurrence de quelques pour cent par un élément magnétique (Mn). Ces matériaux bien qu'en progression présentent encore une température de Curie inférieure à la température ambiante [7-9]), limitant ainsi leur usage à des applications ponctuelles.

Selon le modèle original de Zener [10], l'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs résiderait dans l'interaction entre les moments des ions magnétiques via les porteurs libres. La théorie du champ moyen développée par Dietl *et al.* [8] à partir

de ce modèle a permis de prédire quantitativement les propriétés magnétiques des DMS. La plus intéressante des prévisions issues de ces études est une température de Curie supérieure à 25°C dans le cas des semi-conducteurs 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 semi-conducteurs 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 [11-14], même si une controverse existe toujours sur la reproductibilité des expériences et l'optimisation des conditions de préparation des échantillons [15-17].

A l'heure actuelle la compréhension de ces matériaux (préparation et ferromagnétisme) reste donc incomplète et des nombreuses questions restent ouvertes sur les plans théorique et expérimental, telles que 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.

Dans le but de comprendre les mécanismes d'interaction entre ions de transition pouvant donner lieu au ferromagnétisme dans ces matériaux, ce travail se propose :

1° d'obtenir des systèmes (Zn,M)O de haute qualité cristalline par recuit d'un film mince de M (Co ou Mn) déposé par évaporation sur les surfaces polaires de ZnO pur. Les surfaces atomiquement planes de (Zn,M)O permettent d'atteindre les propriétés électroniques et structurales et de les corréler aux propriétés magnétiques locales.

2° d'élucider à chaque étape de la préparation les propriétés physico-chimiques de ces interfaces. Il s'agit de déterminer les effets des films sur le substrat après le dépôt, l'étape d'oxydation des ions des métaux de transition après leur incorporation dans la matrice de ZnO et l'influence des ions de métal de transition sur la structure

électronique du cristal hôte en fonction de leur position substitutionnelle ou interstitielle.

3° de décrire par des profils de diffusion la répartition des atomes incorporés dans le ZnO.

4° de déterminer les propriétés magnétiques des systèmes fabriqués.

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 de rayures et mesure de l'épaisseur de différentes couches superficielles. En ce qui concerne la composition de la surface, une information peut être obtenue sur la détection d'un élément à un endroit déterminé de la surface ; de plus, 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 auxquelles participent les éléments présents peut également être déterminée. Sur le plan cristallographique, la structure de la surface peut être caractérisée en termes de caractère amorphe/cristallin, d'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 bon conducteur électrique ? [18]

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} hPa.

Ainsi pour la préparation des surfaces propres, planes et cristalline du substrat nous avons pratiqué des cycles de décapage ionique à l'argon et de recuit sous vide assistés par des caractérisations par spectroscopie Auger (AES), spectroscopie des rayons X durs (photoémission : HAXPES, absorption : XANES, cinématique d'ondes stationnaires : KXSW), diffraction d'électrons lents (LEED) et microscopie à effet tunnel (STM). Les propriétés magnétiques sont analysées par EPR et PNR. Des

programmes informatiques de calcul et simulations, LEEDpat [19] et CTM4XAS [20] nous ont servi dans l'interprétation et l'explication des résultats expérimentaux.

Une définition et une brève description de ces techniques expérimentales sont données au premier chapitre de ce travail.

Au second chapitre nous expliquons la procédure de préparation des échantillons. Nous y décrivons les propriétés du ZnO, la procédure de nettoyage du ZnO comme substrat et de dépôt du métal de transition M comme adsorbat. La procédure d'incorporation de l'adsorbat dans le substrat est également décrite.

Les concepts théoriques à la base des modèles de calcul et l'utilisation des programmes de calcul et de simulations sont évoqués au chapitre trois.

La présentation des résultats expérimentaux interprétés et discutés fait l'objet du chapitre quatre. Nous montrons qu'en combinant les techniques HAXPES, XANES et KXSW, il est possible d'élucider les processus physico-chimiques résultant d'un traitement thermique des interfaces Co/ZnO et Mn/ZnO. Nous y discutons également les profils de diffusion expérimentaux et théoriques après incorporation thermique de Co ou de Mn dans ZnO et montrons que ces techniques permettent de mettre en évidence les différents oxydes qui se forment sur ces interfaces et qui précèdent la diffusion, surtout dans le cas de Mn/ZnO. La structure cristalline de ces oxydes et des échantillons de (Zn,Mn)O est en outre étudiée par LEED et STM. Nous avons remarqué que le Mn avait des propriétés différentes suivant la face polaire de ZnO. Ce qui n'était pas le cas pour le Co. Ceci explique le nombre de sections qui se rapportent à cette interface. Les propriétés magnétiques ont été étudiées par PNR et EPR et font partie de l'ossature de ce dernier chapitre.

La conclusion générale revient sur les principaux résultats et les perspectives des futures recherches.

Références.

-
- [1] D.A. Bonnell, *Prog. Surf. Sci.*, **57** (1998), 187.

- [2] A.F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X.G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy, and M.J. Rozenberg, *Nature*, **469** (2011), 189.
- [3] H. Markoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*, Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009).
- [4] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2008).
- [5] M. Joseph, H. Tabata, and T Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L1205.
- [6] M. Ding, D. Zhao, B. Yao, B. Li, Z. Zhang, and D. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011), 062102.
- [7] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D.D. Awschalom, *Nature*, **402** (1999), 790.
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [9] K. Olejnik, M.H.S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 054403.
- [10] C. Zener, *Phys. Rev. B*, **81** (1951), 440.
- [11] 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, *Mater. Today*, **9** (2006), 28.
- [12] 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, and R.G. Wilson, *Sol. State Elec.*, **47** (2003), 2231.
- [13] S.A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.*, **61** (2006), 345.
- [14] V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, T. Droubay, T.C. Kaspar, A. Punnoose, J. Hays, and S.A. Chambers, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **249** (2006), 402.
- [15] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, and F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R*, **62** (2008), 1.
- [16] T.C. Droubay, D.J. Keavney, T.C. Kaspar, S.M. Heald, C.M. Wang, C.A. Johnson, K.M. Whitaker, D.R. Gamelin, and S.A. Chambers, *Phys. Rev. B*, **79** (2009), 155203.
- [17] Y.-m. Zou, W. Tong, and Z. Qu, *Chin. J. Chem. Phys.*, **24** (2011), 340.
- [18] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, (2005).
- [19] K. Hermann and M.A. van Hove, LEEDpat programme, Version 2.1, FHI Berlin and City University of Hong Kong (2006).
- [20] <http://www.anorg.chem.uu.nl/CTM4XAS/>, disponible gratuitement.