

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)

Chapitre 4 Résultats, Interprétation et Discussion

4.1. Synthèse des résultats

4.1.1. Introduction

Les propriétés physico-chimiques des interfaces métal de transition-oxyde de zinc (M/ZnO où M = Co ou Mn) chauffées sont élucidées par une combinaison d'un grand nombre de techniques. La diffraction d'électrons de basse énergie (LEED), la microscopie à effet tunnel (STM) et les techniques spectroscopiques basées sur les électrons Auger (AES), sur les rayons X de haute énergie : spectroscopies de photoélectron (HAXPES) et d'absorption (XANES) et sur la méthode des ondes stationnaires (KXSW) permettent non seulement d'étudier les interactions à l'interface mais aussi de décrire les transformations structurales (cristallinité et structure électronique) et le processus de diffusion induits par des recuits successifs.

Les composés ternaires du type (Zn,M)O sont obtenus par recuit du film mince du métal de transition M déposé par évaporation sur le ZnO. Au terme du processus les surfaces obtenues sont atomiquement planes.

Ces résultats ont conduit à la rédaction de quatre articles publiés ou soumis pour publication.

Le premier article concerne l'interface Co/ZnO étudiée par HAXPES, XANES et KXSW. Les trois autres traitent du système Mn/ZnO. Nous y expliquons le mode de diffusion à partir des résultats obtenus en HAXPES et KXSW en nous appuyant sur un modèle théorique permettant de déterminer le coefficient de diffusion du Mn dans le ZnO à partir de l'atténuation des intensités XPS. Ensuite, grâce aux méthodes HAXPES et XANES nous étudions les différents oxydes qui se forment à l'interface avant le processus de diffusion. Finalement, les mesures STM, LEED et AES permettent de mettre en évidence la qualité cristalline des nos échantillons.

A la fin des ces articles, nous présentons brièvement les résultats des mesures magnétiques.

La reproduction à l'identique de ces articles rend inévitable une certaine redondance avec certains éléments introduits plus haut. Il s'avère nécessaire qu'avant que le

lecteur ne puisse découvrir de manière spécifique le contenu de chaque article, une synthèse détaillée lui soit proposée. Ce que nous faisons en trois sections dans cette première partie du chapitre : selon que le métal interagit avec le substrat, selon que l'oxyde de ce métal se forme sur le substrat et enfin selon que le métal déposé est incorporé dans le substrat.

4.1.2. Métal de transition sur oxyde de zinc

Les surfaces propres du ZnO sur lesquelles nous avons évaporé des films minces (0,25 nm à ~3 nm) de cobalt ou de manganèse sont obtenues par des cycles d'érosion-recuit. Il est facile de distinguer les surfaces de départ par STM et LEED. Les surfaces terminées par un plan atomique constitué d'atomes de Zn, présentent des terrasses monoatomiques alternant des bords de marche droits et en dents de scie. Suite aux défauts en Zn^{2+} , ces terrasses présentent des îlots et des trous triangulaires d'orientation différente d'une terrasse à l'autre provenant du mécanisme de stabilisation de ces surfaces. Dans le cas des surfaces terminées par un plan d'atomes d'oxygène, les terrasses sont la plupart hexagonales avec des doubles marches et occasionnellement des marches monoatomiques. Les minuscules trous observés sur les faces zinc n'y sont pas présents. Sur les deux surfaces les images LEED révèlent une symétrie hexagonale propre à la structure wurtzite du ZnO. Expérimentalement, on observe que les spots de diffraction d'une surface terminée par le zinc sont plus fins que ceux d'une surface terminée par l'oxygène. Fort de cette expérience de préparation, la croissance des films minces de cobalt et de manganèse se fait ainsi sur des surfaces atomiquement planes et propres de ZnO où elle procède par la formation d'îlots 3D nanométriques, et cela, indépendamment de la surface polaire initiale. L'épaisseur du film métallique déposé est suffisante pour influencer le signal de diffraction provenant de la surface du substrat. Cette influence est traduite par l'atténuation de l'intensité des spots de diffraction en LEED. Cependant, le LEED ne permet pas de mettre en évidence la structure cristalline de l'adsorbat métallique. Ceci peut signifier que soit le film métallique est polycristallin ou la distribution des atomes dans les îlots est aléatoire telle qu'aucune symétrie à grande échelle n'est possible. Dans l'étude de la structure électronique de ces îlots, on remarque que les réactions à

l'interface adsorbat-substrat sont plus importantes dans le cas des films de faible épaisseur. A titre d'exemple lorsqu'un film 0,25 nm de Mn interagit avec une surface du substrat terminée par l'oxygène, les premiers atomes en contact avec la surface présentent des propriétés d'oxyde traduites par une composante additionnelle dans le spectre de photoémission du Mn 2*p* qui apparaît à ~2,5 eV du pic principal. Au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, le caractère métallique prédomine et les effets liés à l'interaction adsorbat-substrat sont moins observables dans le Mn 2*p*. Ceci est en accord avec les observations faites sur l'interface Co/ZnO où cette composante de faible résolution et peu intense est à ~3.5 eV du pic principal. Dans les deux cas les différentes positions énergétiques des pics ou des modifications de forme observées dans les spectres de photoémission démontrent que l'interaction adsorbat-substrat conduit à une courbure de bande à la surface du substrat. Le recuit à basse température de l'interface Co/ZnO conduit à la coalescence des îlots. Plus la température de recuit augmente, plus les structures relatives à l'oxydation d'interface s'amplifient ; progressivement les propriétés métalliques du film, toujours présentes, disparaissent en faveur de l'oxydation. Dans la bande valence le caractère métallique du film permet de mesurer la position du niveau de Fermi et donc de calibrer le zéro de l'échelle des énergies de liaison. Ainsi, à partir de la bande de valence, une nette différence est observée entre un système contenant une phase métallique et celui où l'oxydation est complète par la présence ou non des états électroniques jusqu'à cette référence.

4.1.3. Oxydes du métal de transition sur oxyde de zinc

Les températures de recuit telles qu'elles sont lues au thermocouple peuvent aller jusqu'à 1220 K. Les recuits successifs permettent de distinguer différentes réactions interfaciales. Si les premières étapes de recuit (à basse température, les valeurs précises pour chaque système sont données pour chaque expérience dans les textes des articles spécifiques) induisent d'abord la coalescence des îlots constituant le film mince, ensuite une présence mixte d'oxyde et du métal, et enfin à une certaine température supérieure à celles des étapes précédentes seule la phase d'oxyde est présente.

La combinaison des méthodes expérimentales et théorique permet de distinguer les différentes phases. Expérimentalement, les spectres obtenus sur nos échantillons sont analysés par comparaison à ceux obtenus sur des systèmes dont la stœchiométrie et la structure cristalline sont connues. Dans le cas du système Co/ZnO, les spectres ont été comparés à ceux obtenus sur le monocristal de CoO. Dans le cas du Mn/ZnO, les spectres de comparaison sont ceux obtenus sur le MnO fabriqué par évaporation de Mn sur du carbone vitreux, le film étant oxydé sous vide par recuit dans un flux d'oxygène. Les spectres sont ensuite comparés à ceux obtenus sur les poudres stœchiométriques de MnO₂, Mn₂O₃ et Mn₃O₄. Cette analyse appuyée par les spectres théoriques calculés à l'aide d'un modèle tenant compte du transfert de charge et des structures multiplets en spectroscopie de photoélectrons et d'absorption permet d'expliquer les propriétés électroniques et structurales de films d'oxyde obtenus par recuit des systèmes Co/ZnO et Mn/ZnO. On démontre que par recuit, le film mince de métal évaporé se transforme intégralement en une fine couche de Zn_xCo_{1-x}O (proche de CoO en symétrie tétraédrique) ou Zn_xMn_{1-x}O (proche du MnO en symétrie tétraédrique), qui se forme sur le substrat. Ceci signifie que le Co ou le Mn sont dans une symétrie tétraédrique après l'oxydation complète du film métallique déposé. Cependant, dans le cas du cobalt, on observe qu'une phase de CoO en symétrie octaédrique peut se former lorsque l'épaisseur initiale du film dépasse 1 nm.

Pour l'interface Mn/ZnO, le caractère métallique du film ne peut être conservé que pour des températures de recuits inférieures à 500 K. Suite à des recuits progressifs entre 625 K et 1220 K, on observe la formation successive de différentes phases d'oxydes du Mn. En premier lieu une couche de Zn_xMn_{1-x}O est formée sur la surface du ZnO. Ce film de Zn_xMn_{1-x}O formé sur la surface induit une courbure de bande importante à l'interface, évaluée à l'aide des déplacements relatifs en position énergétique des niveaux de cœur Zn 2*p* et O 1*s* dans les spectres XPS. Ensuite, des recuits à des températures supérieures incorporent progressivement le Mn dans le ZnO par création de défauts Mn²⁺ dans le film initialement formé. Les spectres HAXPES et XANES après un recuit au-dessus de 660 K sont similaires à ceux où le manganèse est sous forme de Mn³⁺. On en déduit la formation d'une couche de surface en

$Zn_{1-x}Mn_{2+x}O_4$. A partir de 800 K sa proportion diminue considérablement au point de n'identifier que du Mn^{2+} . A partir de cette température la majorité des atomes de Mn se trouve en symétrie tétraédrique dans le ZnO, ce que confirment les mesures par KXSW. Les épaulements présents dans la bande de valence permettent de confirmer la formation des oxydes de surface avant la formation de l'oxyde métallique dilué.

Au cours de ce processus de fabrication du (Zn,M)O, la structure cristalline de la surface évolue et suivant les images STM, une surface atomiquement plane est obtenue à des températures de recuits élevées. Le LEED a montré que la couche de $Zn_xMn_{1-x}O$ qui se stabilise sur le ZnO pour une gamme de températures comprises entre 500 et 660 K présente une reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$. Au début de la formation de la phase $Zn_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ la cristallinité de surface change également. Cette couche présentant une reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ se stabilise sur le (Zn,Mn)O formé par diffusion.

4.1.4. Dilution du métal de transition dans la matrice du ZnO

Le processus de fabrication thermique du (Zn,M)O procède de différentes manières. Dans tous les cas, le M diffuse au départ d'un film d'oxyde initialement formé en surface et les atomes correspondants occupent des sites laissés vacants par le Zn dans la matrice du ZnO. La phase diluée peut ainsi s'écrire comme suit : $Zn_{1-x}M_xO$. Dans le cas du cobalt, un modèle basé sur une diffusion substitutionnelle et sur la création de lacunes de Zn près de la surface pendant le processus a été proposé. Les atomes de Zn substitués s'évaporent de la surface et les sites laissés par les atomes de Co en surface après diffusion ont la symétrie des défauts en Zn indépendamment de la face polaire initiale. Quant au Mn, sur une face polaire terminée par l'oxygène, la diffusion substitutionnelle procède par la création des défauts en Mn^{2+} dans le film d'oxyde (stable dans une certaine gamme de température) initialement formé. Cela explique la présence d'une couche résiduelle en surface du type $Zn_{1-x}Mn_{2+x}O_4$, reconstruite $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$. Dans le cas de la face terminée par le zinc, cette reconstruction de surface après diffusion n'est pas observée. Un coefficient de diffusion Dt d'environ 1.4×10^{-19} m²/s des atomes de Mn dans le ZnO a été proposé à partir d'un modèle basé

sur l'atténuation expérimentale des intensités XPS après diffusion. Il a été démontré par AES que la diffusion du manganèse peut être limitée par les phases d'oxydes stables en surface. L'évaluation de la quantité qui diffuse s'avère difficile dans le cas d'épaisseur faible (< 0.5 nm) du film de Mn initial ; d'où la nécessité d'avoir une quantité suffisante de métal adsorbé pour saturer cette phase d'oxyde qui précède le processus de diffusion.

Des mesures magnétiques par PNR et EPR ont été réalisées ex-situ et à température ambiante sur des échantillons cristallins de (Zn,M)O. La présence du métal de transition attribue des propriétés magnétiques à nos échantillons. Cependant aucun ordre n'est observable pour en déduire des propriétés ferromagnétiques à température ambiante. Ces films sont donc paramagnétiques.

La stratification du type $Zn_{1-x}Mn_{2+x}O_4 / Zn_{1-x}Mn_xO / ZnO$ proposé pour le système Mn/ZnO est en accord avec les mesures magnétiques qui établissent une différence entre les propriétés magnétiques d'extrême surface et de volume où le Mn est diluée.