



HAL
open science

Contrôle du ferromagnétisme dans des puits quantiques de CdMnTe réalisés en Epitaxie par Jets Moléculaires.

Mikael Bertolini

► **To cite this version:**

Mikael Bertolini. Contrôle du ferromagnétisme dans des puits quantiques de CdMnTe réalisés en Epitaxie par Jets Moléculaires.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00008370

HAL Id: tel-00008370

<https://theses.hal.science/tel-00008370>

Submitted on 7 Feb 2005

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

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

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

Mikaël BERTOLINI

le 7 janvier 2004

**Contrôle du ferromagnétisme dans des puits
quantiques de CdMnTe réalisés en Epitaxie
par Jets Moléculaires.**

Composition du jury

Roland HERINO	Président
Victor H. ETGENS	Rapporteur
Jean MASSIES	Rapporteur
Guy JEZEQUEL	Examinateur
Michael GRUEN	Examinateur
Serge TATARENKO	Directeur de thèse
Bruno GILLES	Directeur de thèse

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

Mikaël BERTOLINI

le 7 janvier 2004

**Contrôle du ferromagnétisme dans des puits
quantiques de CdMnTe réalisés en Epitaxie
par Jets Moléculaires.**

Composition du jury

Roland HERINO	Président
Victor H. ETGENS	Rapporteur
Jean MASSIES	Rapporteur
Guy JEZEQUEL	Examineur
Michael GRUEN	Examineur
Serge TATARENKO	Directeur de thèse
Bruno GILLES	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Physique, groupe Optique du Solide, dans le cadre de l'équipe mixte CEA-CNRS "Nanophysique et Semiconducteurs". Je tiens donc à remercier Le Si Dang et les responsables successifs du groupe NPSC au CEA Grenoble, Engin Molva, Ronald Cox et Jean-Michel Gérard, de m'avoir accueilli au sein de cette équipe.

J'exprime toute ma reconnaissance à Roland Hérino, qui m'a fait l'honneur de présider le jury, à Jean Massies et Victor H. Etgens qui ont été les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Guy Jezequel et Michael Gruen qui ont bien voulu juger ce travail.

J'aimerais remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Serge Tatarenko et Bruno Gilles, qui m'ont guidé tout au long de ce travail. Serge m'a formé à l'Épitaxie par Jets Moléculaires, et m'a fait profiter de ses connaissances en physique de la croissance des tellurures. Bruno m'a initié aux techniques de caractérisations de surface et a conduit les expériences correspondantes. Toujours disponibles, ils ont su démêler le possible du farfelu et déjouer les nombreuses difficultés que nous avons rencontrées.

Un grand merci à tous les permanents qui m'ont donné de leur temps et fait partager leur enthousiasme. Merci à Joël Cibert pour ses idées et ses solutions (toujours lumineuses) aux problèmes rencontrés. Merci à Régis André, qui fut mon collègue de bureau et le sauveur de l'épitaxie à de très nombreuses reprises.

Le plaisir que j'ai pris à travailler dans l'équipe durant ces trois ans est au moins autant lié à la bonne ambiance qui y règne qu'à la qualité de la science qui y est pratiquée. Merci à tous ceux que j'ai croisés.

De nombreux chercheurs permanents, thésards et stagiaires ont participé avec moi à cette étude. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma gratitude. Wiktor Maslana, Hervé Boukari, Piotr Kossacki et David Ferrand ont mené les caractérisations spectroscopiques et leurs interprétations (à Grenoble et Varsovie). Patrick Warin, Matthieu Jamet et Pierre de Person ont mené les études sur les dépôts métalliques sur les puits proches de la surface (au Laboratoire de Nanostructures Magnétiques, CEA Grenoble). Merci également à Yann Genuist, technicien de choc, pour avoir ressuscité le bâti d'épitaxie à tellement d'occasions que j'en ai perdu le compte.

Dans le cadre de cette thèse, j'ai été amené à travailler en collaboration avec le laboratoire PALMS de l'université de Rennes 1, pour procéder à des caractérisations de surface. Merci à Guy Jezequel de m'y avoir accueilli, et à Philippe Schieffer pour les manip. Je me suis également rendu à la Polish Academy of Science de Varsovie, dans le but de déposer des plots de métaux ferromagnétiques sur des puits proches de la surface, où j'ai été reçu

par Jacek Kossut.

J'ai une pensée pour toutes celles et tous ceux que j'ai côtoyé au cours de ces trois années, que cela soit pour résoudre un problème technique, partager un café, collaborer, faire jaillir une idée, ... Merci donc (dans le désordre) à Marlène Terrier, Joël Bleuse, Alain Marty, Joël Eymery, Fabien Leroy, Ronald Cox, Marc Verdier. La liste ne peut être exhaustive. Je souhaite bonne continuation à tous les nouveaux, que leurs pas soient portés par des couches d'atomes sans défauts (ou si peu).

Je remercie ma famille, pour le soutien apporté. Ces années ont également été riches d'expériences personnelles. Je n'oublierais pas toutes les bobines rencontrées à Grenoble ou ailleurs. Impossible des les citer toutes et tous, alors faisons une sélection plus ou moins arbitraire : Driss, Mike, Luca (responsable moquette), Audrey, Medhi, Kik, Albert H, OlivM, OlivP, Lucie, Pars, Jack, Emilie, Julie De (noblesse savoyarde), E. Rattrack, Trey Parker (pour son oeuvre), Claire(tte), Tris, Raf, Céline, Jérôme, Matq (dunkerquois de son état), Pam, ainsi que les hors-pistes des 7 Laux (ça passe là, non ?) et Dynastar, les randos VTT (ça passe là ? Non), les gnous, les éclipses en Zambie, ... Les soirées par ci, et par là aussi. L'équipe Hadra dans sa totalité bariolée, pour ce qui a été fait et ce qui reste à faire.

Table des matières

1	Matériaux	13
1.1	Semiconducteurs Magnétiques Dilués	13
1.1.1	Semi-conducteurs IV-VI	13
1.1.2	Superéchange ferromagnétique	13
1.1.3	DMS III-V et II-VI à base de Mn	13
1.2	Avantages des DMS III-V et II-VI	14
1.2.1	Généralités	15
1.2.2	CdMnTe	15
1.3	Les tellurures	15
1.3.1	Structure chimique	15
1.3.2	Structure cristalline	16
1.3.3	Structure de bande	17
1.3.4	Propriétés physiques	17
1.4	Caractérisations structurales	20
1.4.1	Compositions	20
1.4.2	Densité de porteurs	21
2	Puits quantiques et ferromagnétisme	23
2.1	Structure de basse dimensionnalité : le puits quantique	23
2.2	Mécanismes d'apparition du ferromagnétisme	24
2.2.1	Le manganèse : magnétisme	24
2.2.2	Interactions antiferromagnétiques	24
2.2.3	Couplage ferromagnétique	26
2.2.4	Modèles	27
2.3	Domaines magnétiques dans un puits	28
2.3.1	Intérêt des puits	28
2.3.2	Mise en évidence de la phase ordonnée	28
2.3.3	Evolution avec la température	28
2.3.4	Evolution avec le champ magnétique	30
3	Contrôle du ferromagnétisme	33
3.1	Contrôle par un champ électrique	33
3.1.1	Introduction	33
3.1.2	Zones non dopées	34
3.1.3	Zone dopée n	35
3.1.4	Zone dopée p	37

3.1.5	Contacts	39
3.1.6	Structure retenue	40
3.1.7	Caractéristiques I(V)	41
3.1.8	Photoluminescence en fonction de la température	41
3.1.9	Photoluminescence en fonction du champ électrique	41
3.1.10	Photoluminescence en fonction du champ magnétique	44
3.1.11	Conclusion	44
3.2	Contrôle par illumination : diode <i>pip</i>	45
3.2.1	Mécanisme	45
3.2.2	Transition à densité de porteurs constante	46
3.2.3	Transition à température constante	47
3.2.4	Conclusion	47
3.3	Contrôle du ferromagnétisme par les contraintes et le confinement	47
3.3.1	Introduction	47
3.3.2	Phase ordonnée	49
3.3.3	Aimantation	50
3.3.4	Conclusion	52
3.4	Conclusion générale	52
4	Dopage par la surface	53
4.1	Rappel : dopage à l'azote	53
4.1.1	Dopage	53
4.1.2	Restrictions	54
4.2	Dopage sans couche intentionnellement dopée	55
4.2.1	Résultats expérimentaux	55
4.2.2	Utilité de la couche d'écrantage	56
4.3	Les porteurs	56
4.3.1	Nature	56
4.3.2	Origine du phénomène	57
4.3.3	Influence de l'épaisseur de la barrière de surface	57
4.4	Avantages du dopage par la surface	59
4.4.1	Température de croissance	59
4.4.2	Pourcentage de manganèse	59
5	Etude de l'oxydation	63
5.1	Introduction	63
5.2	Processus expérimentaux	64
5.2.1	Description	64
5.2.2	Exposition	64
5.2.3	Méthodes d'analyse	64
5.3	Résultats bibliographiques	66
5.3.1	Nature des oxydes	66
5.3.2	Thermodynamique et cinétique	66
5.3.3	Oxydes formés dans CdTe, CdZnTe et Mg	67
5.3.4	Vitesse d'oxydation de CdTe	68
5.3.5	Oxydation de nos échantillons	69

5.4	Oxydation sous pression d'oxygène	70
5.4.1	Etat de surface avant oxydation	70
5.4.2	Expositions à l'oxygène	71
5.4.3	Premières constatations	72
5.4.4	Le tellure	72
5.4.5	Quantité d'oxyde de tellure formée	75
5.4.6	Le cadmium	78
5.4.7	Rapport cadmium/tellure	80
5.4.8	Spectroscopie Auger	81
5.4.9	Oxydation du magnésium	82
5.4.10	Oxydation du zinc	82
5.4.11	Pic XPS d'oxygène	83
5.5	Discussion : mécanisme d'oxydation	83
5.5.1	Mécanisme proposé	83
5.5.2	Conclusion	85
6	Oxydation à l'air libre	87
6.1	Introduction	87
6.1.1	Préambule	87
6.1.2	Échantillons	87
6.2	Le tellure	88
6.2.1	Rapport R_{Te}	88
6.2.2	Quantité d'oxyde de tellure formée	89
6.2.3	Écart entre les pics XPS	91
6.2.4	Conclusion	92
6.3	Le cadmium	93
6.3.1	Spectres XPS du cadmium	93
6.3.2	Spectres UPS du cadmium 4d	94
6.3.3	Conclusion	97
6.4	Spectroscopie Auger	97
6.5	Le magnésium	97
6.6	Sondage aux basses énergies de liaison : UPS	99
6.6.1	Identification des pics	99
6.6.2	Etude des pics UPS liés à l'oxygène	100
6.6.3	Analyse de l'état B	103
6.6.4	Conclusion	104
6.7	Morphologie de surface	105
6.8	Mécanisme d'oxydation	106
6.8.1	Barrière de surface de 25 nm	106
6.8.2	Barrière de surface de 15 nm	107
6.8.3	Conclusion	107
6.9	Influence des contraintes sur le gaz de trous	108
6.9.1	Échantillons	108
6.9.2	Densité de trous	109
6.9.3	Température critique	110
6.10	États de surface induits par adsorption d'oxygène	110

6.10.1	Différents états	110
6.10.2	Oxygène accepteur dans les II-VI	111
6.10.3	Densité de trous en fonction de l'oxydation	113
6.11	Conclusion	113
7	Hétérostructures métal ferromagnétique/semi-conducteur semi-magnétique	115
7.1	Introduction	115
7.1.1	Généralités	115
7.1.2	Application possible : injection de spins	116
7.1.3	Structure des échantillons	116
7.2	Magnétisme des multicouches Co/Pt	117
7.2.1	Cycles d'aimantation	117
7.2.2	Domaines magnétiques	119
7.3	Spectroscopie magnéto-optique	120
7.3.1	Influence du tampon de platine	120
7.3.2	Phénomènes attendus	121
7.3.3	Dépôts métalliques à 300 K	122
7.3.4	Dépôts métalliques à 90 K	124
7.4	Conclusion	126
8	Conclusion	129
8.1	Travail réalisé	129
8.2	Perspectives	130
A	Épitaxie par Jets Moléculaires	133
A.1	Principe	133
A.2	Le bâti d'épitaxie	133
A.3	Les cellules d'effusion	134
A.4	Le RHEED	135
A.4.1	Fonctionnement	135
A.4.2	Oscillations du RHEED	136
A.4.3	Étalonnages	137
A.4.4	Croissance des couches	138
B	Spectroscopie d'électrons : XPS, AES, UPS	140
B.1	Principes de l'XPS et de l'AES	140
B.2	Analyse de l'XPS	141
B.2.1	Soustraction du fond continu	141
B.2.2	Fonction de fit	142
B.2.3	Composition chimique	142
B.3	Spectroscopie d'électrons UV : UPS	142
C	Spectroscopie optique	144
C.1	Photoluminescence (PL)	144
C.2	Excitation de la Photoluminescence (PLE)	145
C.3	Transmission	145

C.4 Réflectivité	145
C.5 Densité de porteurs	145

Introduction

Électronique de spin

L'acte fondateur de l'électronique est l'invention du transistor, qui remonte à 1948. Une électronique "classique" est depuis lors centrée sur la manipulation des porteurs de charges, grâce à des champs électriques, dans des hétérostructures semi-conductrices.

La découverte de l'effet de magnéto-résistance géante [1] a initié une électronique utilisant les propriétés liées au spin des porteurs. L'exploration de ces propriétés et le développement de structures à base de métaux magnétiques a déjà permis, par exemple, d'augmenter drastiquement la densité de stockage de l'information et les performances des têtes de lectures magnétiques.

Cependant cette technologie est difficile à intégrer dans l'électronique classique. Un premier obstacle est la réalisation d'hétérostructures hybrides semi-conducteur/métal ferromagnétique : ces deux familles de matériaux ont des cristallinités et des conditions d'élaboration a priori très différentes. Une autre difficulté réside dans la manipulation de courants polarisés en spin, et notamment dans leur injection dans des structures semi-conductrices, préalable indispensable à l'utilisation du spin dans un composant.

Problématique

Injection de spins

Un préliminaire à l'utilisation du spin dans un composant est donc la capacité à y injecter massivement des porteurs polarisés. Il faut pour cela que ceux-ci puissent y rester polarisés suffisamment longtemps pour être utilisés (nécessité d'un long temps de vie, d'une grande cohérence).

En premier lieu, précisons que lever la dégénérescence des sous-bandes de spin (et donc "trier" les spins) est théoriquement possible dans les semi-conducteurs canoniques de l'électronique moderne (Si, GaAs, ...). Cependant cela nécessite des champs magnétiques extrêmement élevés et proscrit toute utilisation à grande échelle.

Une solution naturelle serait d'injecter des spins polarisés grâce à des contacts ohmiques en métal ferromagnétique. Cependant l'efficacité de l'injection sélective de spins par un tel dispositif reste faible si le métal n'est pas entièrement polarisé en spin. Ceci

est attribué aux grandes différences de conductivité et de longueur de relaxation de spin entre les deux matériaux [2]. Récemment, des travaux utilisant une jonction tunnel ont réussi à atteindre des taux d'injection plus élevés, à température ambiante. Par exemple, Hanbicki *et al* obtiennent 30% à 300K en usant de l'interface Fe/AlGaAs [3] pour l'injection tunnel, et Van Dorpe *et al* obtiennent 24% à 80K grâce à une jonction *CoFe/AlO_x* [4].

Il faut de plus penser à l'intégration de ces dispositifs dans l'électronique existante, notamment en s'assurant de la compatibilité des croissances cristallines. Ceci interdit par exemple l'utilisation d'oxydes magnétiques comme les spinelles.

Ces problèmes pourraient être résolus en utilisant des matériaux magnétiques aux propriétés proches de celles des semi-conducteurs : il s'agirait d'amener des porteurs non polarisés dans une couche de semi-conducteur magnétique, qui servirait alors d'aligneur de spin. Il serait ensuite possible d'injecter ces spins polarisés dans un composant semi-conducteur actif, par exemple une diode électroluminescente, qui servira à mesurer la polarisation (par des méthodes optiques). Ajoutons que cette piste simplifierait l'intégration de ces futurs dispositifs dans l'électronique actuelle.

Ces arguments plaident en faveur des semi-conducteurs semi-magnétiques (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductors), qui sont des alliages semi-conducteurs obtenus par substitution d'un élément métallique par un élément de transition, et présentant un comportement ferromagnétique à basse température. Ces DMS permettraient en effet d'avoir des composants "tout semi-conducteur" et donc de bénéficier de leurs avantages intrinsèques.

Récemment, quelques dispositifs ont démontré la possibilité d'injecter des porteurs polarisés grâce à des couches d'aligneur à base de DMS : Fiederling *et al* [5] obtiennent 90% d'injection et Ohno *et al* [6] plusieurs pourcents (une brève description de leurs dispositifs est donnée en 1.1.3).

Phase ferromagnétique dans les DMS

Dans l'électronique actuelle, les matériaux magnétiques sont couramment utilisés, par exemple dans le stockage de l'information, où un bit est représenté par une direction d'aimantation manipulée par des champs magnétiques externes. Les propriétés magnétiques de ces dispositifs ne peuvent être modifiées.

L'élaboration de structures semi-conductrices proches des semi-conducteurs usuels, mais présentant également des propriétés magnétiques couplées aux propriétés électroniques, permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. L'observation récente de phases ferromagnétiques dans les DMS, liées au couplage entre les porteurs et les ions magnétiques, ouvre de nouvelles voies à l'électronique de spin [7]. Quelques familles de DMS sont décrites en 1.1.

La phase ferromagnétique induite par un gaz de porteurs est connue pour des couches épaisses de *ZnMnTe* [8], de *InMnAs* [9], *GaMnAs* [10], ... Elle a été observée au laboratoire dans des puits quantiques de *CdMnTe* par Haury *et al* [11]. D'une manière générale, les températures critiques mises en évidence sur les DMS II-VI sont, jusqu'ici,

bien plus faibles que pour les semi-conducteurs III-V : il s'agit par exemple de 1 à 3K pour $ZnMnTe$ contre des températures allant jusqu'à 110K pour des composés à base de GaAs [10] et même supérieures à la température ambiante pour $GaMnN$ [12]. Nous verrons que l'intérêt principal des matériaux II-VI réside dans le fait que les deux paramètres fondamentaux que sont la densité de trous et celle de manganèse y sont découplés, au contraire des DMS III-V.

But du travail

Ce mémoire est consacré à l'étude du contrôle de la phase ferromagnétique dans des puits quantiques de $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Expérimentalement, cette dernière est mise en évidence à basse température et en présence d'un gaz de trous de densité suffisante, par des mesures de spectroscopie magnéto-optique. Nous aborderons successivement trois méthodes que nous avons développé dans le but de pouvoir traverser la transition ferromagnétique/paramagnétique, et dont le point commun est d'agir sur la population de trous présente dans le puits. Nous consacrerons également une étude à l'établissement d'une densité de trous suffisante pour induire une phase ordonnée, à travers un dopage par la surface. Puis nous nous intéresserons plus brièvement à un système hybride semi-conducteur semi-magnétique/métal ferromagnétique.

Plan du mémoire

Après avoir présenté quelques DMS et les matériaux utilisés dans notre étude (chapitre 1), nous aborderons une description phénoménologique du ferromagnétisme dans les puits quantiques (chapitre 2).

* Modulation de la densité de porteurs

Le chapitre 3 du manuscrit porte sur le contrôle de la phase ferromagnétique à travers la densité de porteurs. Nous aborderons successivement trois méthodes que nous avons développé dans ce but

Nous pourrions par exemple, grâce à l'application d'une polarisation électrique, arriver à dépléter le puits de ses porteurs et ainsi traverser réversiblement la transition ferromagnétique/paramagnétique. Cette étude a été menée sur des diodes *pin*. Les caractérisations sont de type spectroscopie magnéto-optique et ont été faites par Hervé Boukari dans le cadre de sa thèse et David Ferrand (Laboratoire de Spectrométrie Physique, CNRS Grenoble).

Nous pourrions également, en utilisant une structure *pip*, moduler la densité de trous par éclairage de la structure à une énergie supérieure au gap des barrières. Nous verrons qu'il sera alors possible de traverser la transition magnétique en changeant la densité de trous à température fixe, ou inversement de modifier la température de transition en

agissant sur la population de porteurs.

Enfin, en réglant le confinement et les contraintes exercées sur le puits, nous pourrions changer la répartition des niveaux de trous peuplés (niveaux trous lourds hh et trous légers lh) et ainsi modifier les propriétés de la phase ferromagnétique. En particulier, nous montrerons qu'il est possible de faire passer la direction de facile aimantation de perpendiculaire au puits à parallèle à celui-ci. Les caractérisations en spectroscopie magnéto-optique et les calculs ont été menés pour ces deux parties par Wiktor Maslana (Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble, et Institute of Experimental Physics, Varsovie) dans le cadre de son travail de thèse, et par Piotr Kossacki (Institute of Experimental Physics).

* Dopage par la surface

Il faut, pour induire une phase ferromagnétique dans un puits, parvenir à y localiser un gaz de trous, grâce à un dopage de type p. On atteint des densités suffisantes (soit quelques 10^{11}cm^{-2}) en introduisant par exemple dans les barrières des zones dopées par une cellule de plasma d'azote ; il s'agit de modulation de dopage.

Or nous nous sommes aperçus que lorsque l'on place un puits quantique à une vingtaine de nanomètres de la surface, il se crée des états accepteurs en surface et un gaz de trous dans le puits. Cette épaisseur de la barrière de surface est un paramètre important puisque lorsqu'elle est trop faible, aucun gaz de trous n'est détectable. Ceci est l'objet du chapitre 4.

Les chapitres 5 et 6 sont consacrés à l'étude et la compréhension du mécanisme d'apparition de ces états accepteurs, dont nous verrons qu'ils se créent par oxydation.

Cette étude s'inscrit dans l'espoir de pouvoir s'affranchir des restrictions technologiques imposées par le dopage à l'azote. En particulier nous montrerons que le dopage par la surface permet d'obtenir des structures de meilleure qualité et d'inclure plus de manganèse dans les puits, ce qui aidera à la compréhension des mécanismes à l'origine du ferromagnétisme. Nous décrirons également les mécanismes d'oxydation ainsi que les différences qui existent selon que l'épaisseur de la barrière de surface autorise ou non l'apparition du gaz de trous dans le puits.

La spectroscopie optique de cette partie a été faite par Wiktor Maslana (Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble, et Institute of Experimental Physics, Varsovie). Les caractérisations structurales ont été menées grâce à la collaboration de Bruno Gilles (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* et *Auger Electron Spectroscopy*) et Marc Verdier (*Atomic Force Microscopy*) du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, CNRS Grenoble, et les moyens techniques du Laboratoire de Nanostructures Magnétiques (CEA Grenoble/DRFMC) ; ainsi qu'en collaboration avec Philippe Schieffer et Guy Jezequel (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* et *Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy*), du Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molécules et Surfaces (Université de Rennes 1).

*** Dépôt de métal ferromagnétique**

Enfin, le chapitre 7 est consacré à l'étude de systèmes hybrides semi-conducteur semi-magnétique/métal ferromagnétique. Il s'est agit ici de déposer des multicouches Co/Pt à aimantation perpendiculaire sur des structures comportant un puits dopé par la surface. Le but était d'atteindre un champ magnétique suffisant dans le puits pour pouvoir influencer son comportement ferromagnétique. Cette étude a été l'objet du stage de DEA de Pierre de Person, encadré par Patrick Warin et Matthieu Jamet du Laboratoire de Nanostructures Magnétiques (CEA Grenoble/DRFMC).

Chapitre 1

Matériaux

1.1 Semiconducteurs Magnétiques Dilués

Ce paragraphe regroupe quelques résultats concernant le magnétisme dans diverses familles de semi-conducteurs.

1.1.1 Semi-conducteurs IV-VI

Les alliages de semi-conducteurs IV-VI et de Mn ont des propriétés magnétiques. A cause de l'écart à la stoechiométrie qu'ils présentent, ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques véhiculées par ces porteurs soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ depuis 1986 [13]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

1.1.2 Superéchange ferromagnétique

Pour certains ions magnétiques, comme le chrome dans des semi-conducteurs II-VI, il a été prédit théoriquement que le superéchange est de type ferromagnétique [14]; une phase ferromagnétique devrait alors s'établir systématiquement, ce qui a été récemment mise en évidence à température ambiante dans ZnCrTe [15]. Paradoxalement cela pourrait être un désavantage car il n'est alors plus possible de jouer sur la compétition interactions antiferromagnétiques/ interactions ferromagnétiques pour contrôler la nature de la phase magnétique.

1.1.3 DMS III-V et II-VI à base de Mn

Dans les DMS III-V composés de manganèse et d'arséniures, comme GaMnAs, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique, véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont alors totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes. Certains DMS III-V laissent entrevoir des températures critiques largement supérieures

à la température ambiante (GaMnN), condition sine qua non de l'utilisation des DMS à l'échelle industrielle, même si dans ce cas le mécanisme n'est pas encore parfaitement compris. Par exemple, Thaler *et al* annoncent l'existence d'une aimantation dans une couche épaisse de $Ga_{0.97}Mn_{0.03}N$ au-dessus de la température ambiante [12].

Dans les DMS II-VI (CdTe, ZnSe, ...), le manganèse est isoélectronique. Les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés. Ainsi, bien qu'ayant des températures critiques faibles, ces systèmes se prêtent particulièrement à l'étude de la phase ferromagnétique.

Les DMS, dans leur ensemble, sont des matériaux prometteurs et de nombreux travaux de recherche leur sont consacrés. La pertinence de ce choix a d'ailleurs été récemment démontrée. En matière d'injection de porteurs polarisés, Ohno *et al* obtiennent une polarisation dans le plan de plusieurs pourcents grâce à une couche d'aligneur en GaMnAs :p (DMS III-V) [6]. Fiederling *et al* obtiennent eux une injection électrique de spins polarisés perpendiculairement à la surface au sein de diodes électroluminescentes à base de GaAs avec des efficacités de 90 %, pour une couche d'aligneur de spin en BeZnMgSe :n (DMS II-VI, voir la figure 1.1) [5]. Dans leur structure, la partie AlGaAs :n/ GaAs/AlGaAs :p est une diode électroluminescente dans laquelle les électrons polarisés par la couche de DMS et les trous non polarisés sont injectés et se recombinent pour émettre des photons. La lumière émise est alors polarisée circulairement. Le champ magnétique appliqué est de 3 T.

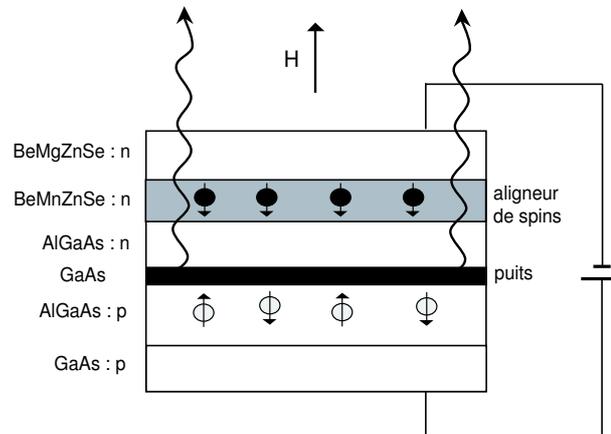


FIG. 1.1 – Dispositif d'injection utilisant un DMS comme aligneur de spin, d'après [5] [16].

1.2 Avantages des DMS III-V et II-VI

Ce travail est basé sur une famille de DMS (Diluted Magnetic Semiconductor) II-VI : les tellurures. Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions de superéchange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs (cf. page 26).

Ce paragraphe regroupe quelques avantages majeurs des DMS III-V et II-VI. Cela permet de comprendre pourquoi ces matériaux sont autant présents dans les recherches sur l'électronique de spin.

1.2.1 Généralités

Tout d'abord, certains sont compatibles cristallographiquement avec les dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif pré-existant en GaAs.

Ensuite ils disposent de quelques avantages intrinsèques : grand temps de vie (jusqu'à 100 ns [17] [18]) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins; localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille, des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes. Bien évidemment, l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Landé g , qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation Faraday géante sont ainsi "amplifiées", et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi (quelque milliers de Gauss seront suffisant dans le cas d'un puits quantique de *CdMnTe*).

1.2.2 CdMnTe

Dans cette étude nous nous intéresserons à CdMnTe. Ce matériau bénéficie d'avantages particuliers à la famille des semi-conducteurs II-VI.

En particulier, sa qualité cristalline est souvent excellente et sa bonne luminescence autorise les mesures de spectroscopie magnéto-optique, ensemble de méthodes très sensibles. Ensuite, les spins localisés (Mn) et les porteurs (trous) sont d'origines différentes. En effet, contrairement à d'autres éléments de transition, les niveaux d du manganèse ne forment pas d'états donneurs ou accepteurs placés dans la bande interdite [19] : les 5 électrons d du manganèse forment une bande profonde située à environ 3 eV en dessous du maximum de la bande de valence de CdTe.

Ceci permet de découpler les paramètres de densité de trous et de densité de spins, donc ouvre la voie aux études fondamentales.

1.3 Les tellurures

1.3.1 Structure chimique

Les éléments qui composent les échantillons sont : le cadmium, le zinc, le magnésium (éléments II) et le tellure (élément VI). Le manganèse est placé en substitution du cad-

mium pour les propriétés magnétiques qu'il induit. Quant aux éléments dopants, il s'agit d'aluminium (dopage n) ou d'azote (dopage p).

Tous les éléments II ont 2 électrons de valence sur une orbitale s, alors que l'élément VI a 6 électrons de valence ($5s^25p^4$). Les matériaux II-VI formés comportent donc des liaisons hybrides sp^3 où chaque anion est dans un environnement tétraédrique de cations, et inversement. Ces liaisons sont polaires, de caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente.

1.3.2 Structure cristalline

Le CdTe, le ZnTe, et leur alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ cristallisent dans la structure blende de zinc, aussi appelée sphalérite. Elle est composée de deux sous-réseaux cubiques à face centrée (cfc), occupés l'un par les anions (VI) et l'autre par les cations (II), et décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale [111] du cube (voir la figure 1.2). Un semi-conducteur blende de zinc de direction [100] (ce qui sera toujours notre cas) est donc un empilement de bi-couches d'éléments II et VI. La distance entre deux plans successifs est égale à la moitié du paramètre de maille, soit 3.24 Å pour CdTe.

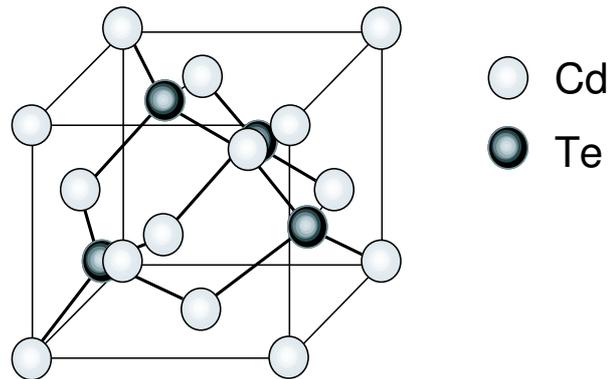


FIG. 1.2 – Maille blende de zinc du CdTe, de symétrie $F\bar{4}3m$. Le réseau II (clair) est occupé par les cations (Cd, Zn, Mg, Mn) et le réseau VI (foncé) par les anions (Te).

Le $Cd_{1-x}Mn_xTe$ cristallise naturellement dans cette structure pour $x < 0.75$, et garde cette configuration jusqu'à $x=1$ s'il est épitaxié sur un substrat blende de zinc. Le manganèse est peu soluble dans les tellures, mais on arrive à obtenir un alliage car l'épitaxie par jets moléculaires est une méthode de croissance hors équilibre et à faible vitesse (inférieure à 1 monocouche par seconde).

Le $Cd_{1-x}Mg_xTe$ cristallise naturellement dans cette structure jusqu'à $x=0.3$ et dans la structure wurtzite pour $x > 0.65$. Là encore l'alliage gardera sa forme sphalérite s'il est épitaxié sur un tel substrat, et ce jusqu'à $x=1$. Cependant les couches de CdMgTe sont instables à partir de $x=0.75$: elles se dégradent très rapidement lorsqu'elles sont exposées à l'air (probablement par oxydation) ou même sous atmosphère d'azote (par oxydation ou nitruration). Cette dégradation survient même si les couches sont encapsulées. En-dessous de $x=0.6$, il n'y a aucune dégradation notable.

1.3.3 Structure de bande

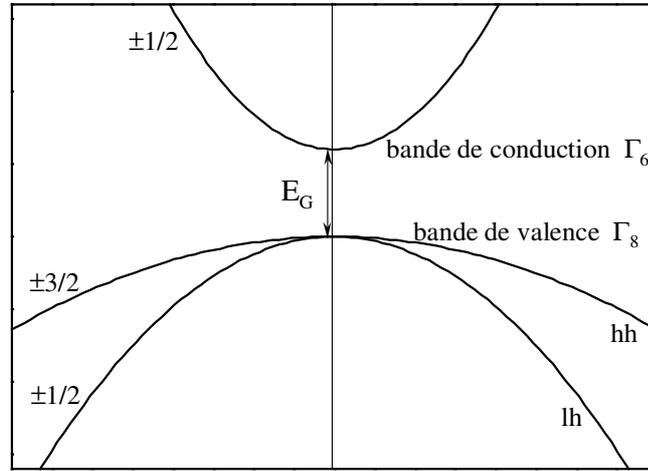


FIG. 1.3 – Structure de bande en centre de zone de Brillouin. E_G est la bande interdite.

Ces éléments possèdent un gap direct, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin. Le schéma simplifié de leur structure de bande dans cette zone est représenté figure 1.3. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes a alors lieu plus efficacement (c'est-à-dire sans changement de vecteur d'onde) que dans un semi-conducteur à gap indirect comme le silicium.

Bande de valence

Le quadruplet Γ_8 (voir figure 1.3) est composé de deux bandes de courbures différentes, qui sont différenciées grâce à la masse effective qui leur est associée dans l'approximation parabolique : la bande de plus grande courbure est appelée bande de trous légers (lh pour light hole, $s_z = \frac{1}{2}$) et l'autre bande, bande de trous lourds (hh pour heavy hole, $s_z = \frac{3}{2}$). La présence d'une contrainte de cisaillement permet de lever la dégénérescence de ces bandes à $k=0$.

Bande de conduction

La bande Γ_6 située au-dessus est appelée bande de conduction. L'écart en énergie entre les bandes de valence et de conduction, à $k=0$, est la bande interdite E_g du matériau, qui peut être affectée via une contrainte hydrostatique.

1.3.4 Propriétés physiques

Paramètre de maille

Le paramètre de maille d'un alliage $A_{1-x-y}B_xC_yTe$ se calcule grâce à la loi de Végard, qui est une variation linéaire du paramètre de maille entre ses deux valeurs extrêmes :

$$a_{A_{1-x-y}B_xC_yTe} = (1 - x - y)a_{ATe} + xa_{BTe} + ya_{CTe}$$

Les paramètres de maille a dans la structure blende de zinc et les bandes interdites optiques E_g à 2K sont donnés dans le tableau 1.1 :

composé	E_g (eV)	a (Å)
CdTe	1.606 [20]	6.4810 [20]
ZnTe	2.391 [20]	6.1037 [20]
MgTe	3.6 [21]	6.420 [21]
MnTe	3.198 [22]	6.337 [23]

TAB. 1.1 – Bandes interdites et paramètres de maille des tellurures, à 2 K.

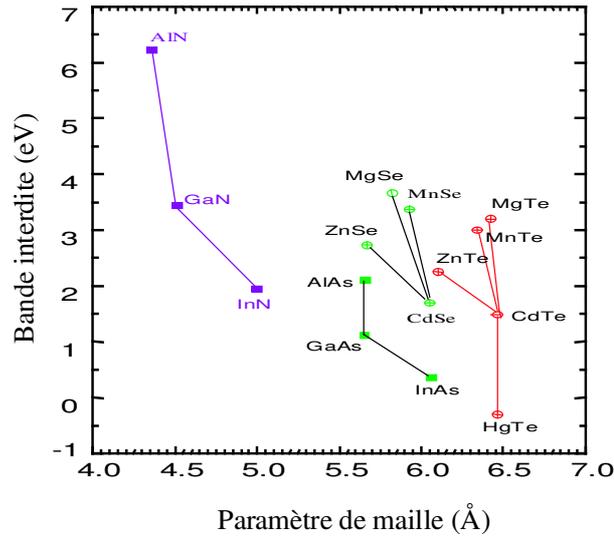


FIG. 1.4 – Largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs. Les points correspondants aux matériaux de la même famille sont reliés à titre indicatif.

On constate sur la figure 1.4, qui donne la valeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour divers semi-conducteurs, que MgTe et ZnTe sont deux matériaux complémentaires. MgTe a un paramètre de maille proche de celui de CdTe et une bande interdite beaucoup plus grande, on se servira donc de la composition en magnésium pour ajuster la bande interdite de l'alliage à la valeur désirée. Au contraire, on se servira de la composition en zinc pour ajuster le paramètre de maille. C'est pour cette raison que les barrières de beaucoup de nos échantillons sont en alliage quaternaire $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe$: on peut y changer le paramètre de maille et la valeur de la bande interdite quasi indépendamment.

Largeur de bande interdite

Les formules suivantes donnent une approximation des largeurs de bande interdite à 2K (en eV) :

$$E_g(Cd_{1-x}Zn_xTe) = 1.606(1-x) + 2.391x - 0.26x(1-x) \quad [24]$$

$$E_g(Cd_{1-x}Mg_xTe) = 1.606(1-x) + 3.6x - 0.3x(1-x) \quad [21]$$

$$E_g(Cd_{1-x}Mn_xTe) = 1.606(1-x) + 3.198x \quad [22]$$

Pour l'alliage $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe$, la formule est déduite des variations de bande interdite de CdZnTe et CdMgTe (en eV) :

$$E_g(Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe) = 1.606 + 0.525x + 1.75y \quad [25]$$

Décalage de bande interdite

Le décalage de bande interdite entre CdTe et CdMgTe vaut environ un tiers de la différence de bande interdite entre les deux matériaux pour la bande de valence et deux tiers pour la bande de conduction [26]. Il en est de même pour CdTe et CdMnTe. Dans le cas de CdTe et CdZnTe, le décalage de bande est de l'ordre de 10% de la différence de bandes interdites pour la bande de valence et de 90% pour la bande de conduction [26].

Contraintes et relaxation

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, il apparaît une contrainte biaxiale dans la couche épitaxiée ainsi qu'une accumulation d'énergie élastique.

Au-delà d'une épaisseur appelée épaisseur critique, l'énergie élastique devient suffisante pour permettre la création de défauts et de dislocations à l'interface, qui relaxent partiellement les contraintes. Le matériau épitaxié a alors tendance à reprendre son paramètre de maille propre. L'épaisseur critique dépend du désaccord de maille f , qui est :

$$f = \left| \frac{a_{couche} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \right|$$

L'épaisseur critique expérimentale de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ sur une autre couche $Cd_{1-y}Zn_yTe$, orientées (001), est donnée par la relation suivante (en monocouches), et tracée sur la figure 1.5 [27] [28] :

$$d_c = 0.067 * f^{-3/2}$$

où a_{couche} et $a_{substrat}$ sont les paramètres de maille sans contraintes de la couche déposée et du substrat, et d_c l'épaisseur critique. Les alliages CdMnTe et CdMgTe relaxent pour des désaccords de maille supérieurs à ceux donnés par cette loi, aussi nous considérerons d_c comme la valeur limite d'épaisseur pour laquelle les couches resteront contraintes.

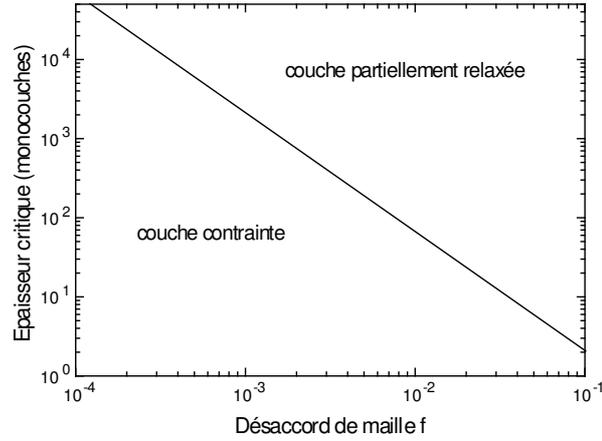


FIG. 1.5 – Épaisseur critique d'une couche de CdZnTe sur un substrat de CdZnTe en fonction du désaccord de maille.

Le paramètre de maille perpendiculaire (i.e. le long de l'axe de croissance) d'une couche contrainte sur un substrat (100) et le paramètre de maille parallèle sont donnés par :

$$a_{couche}^{\perp} = a_{couche} + 2 \frac{c_{12}}{c_{11}} (a_{couche} - a_{substrat})$$

$$a_{couche}^{\parallel} = a_{substrat}^{\parallel}$$

où c_{12} et c_{11} sont les coefficients de déformation élastiques des matériaux.

Une contrainte biaxiale provoque des changements dans la structure de bande : une contrainte hydrostatique modifie la valeur de la bande interdite, et une contrainte de cisaillement permet de lever la dégénérescence des sous-bandes de trous à $k=0$.

1.4 Caractérisations structurales

1.4.1 Compositions

Compositions en magnésium et zinc

Le taux de magnésium des alliages ternaires $Cd_{1-x}Mg_xTe$ peut être déduit de la valeur du gap de la couche mesuré en PL (PhotoLuminescence).

Pour les alliages quaternaires, comme $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe$, il faut supposer que la composition en zinc est connue ou mesurer le paramètre de maille (en rayonnement X par exemple) pour avoir une deuxième équation.

Composition en manganèse

Pour vérifier le pourcentage de manganèse présent dans les puits, nous nous basons sur les mesures de réflectivité sous champ magnétique. Il s'agit de déterminer, par un

ajustement via la fonction de Brillouin modifiée (voir en 2.2.2), la composition effective x_{eff} reflétant la séparation Zeeman des polarisations σ^+ et σ^- du pic de l'exciton avec le champ magnétique. La courbe $x_{eff}(x)$ donnée page 25 permet de déduire la composition réelle. En pratique l'ajustement se fait à travers deux paramètres libres, x_{eff} et T_{AF} , qui doivent donner tous deux la même composition x en manganèse via les courbes de la figure 2.2.

1.4.2 Densité de porteurs

Le pic de PL possède un maximum au centre de la zone de Brillouin, qui représente l'émission du puits quantique. Par contre, la PLE (*PhotoLuminescence Excitation*, voir en Annexe), la Reflectivité ou la Transmission présentent un continuum d'absorption au-dessus de l'énergie de Fermi.

La détermination de la densité de porteurs dans le puits est basée sur la mesure de l'écart entre émission et absorption; cet écart est appelé déplacement de Moss-Burstein (voir la figure 1.6). Dans le cas de transitions bande à bande, ce déplacement est égal à la somme des énergies cinétiques des porteurs (trous et électrons) impliqués dans le processus d'excitation, au vecteur de Fermi k_F . L'expression de la densité de porteurs est directement proportionnelle à ce déplacement :

$$p = \frac{1}{\Pi \hbar^2} \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \Delta MB$$

où p est la densité de trous (en m^{-2}), ΔMB le déplacement de Moss-Burstein (en Joules), m_e la masse effective des électrons dans le puits considéré et m_h celle des trous.

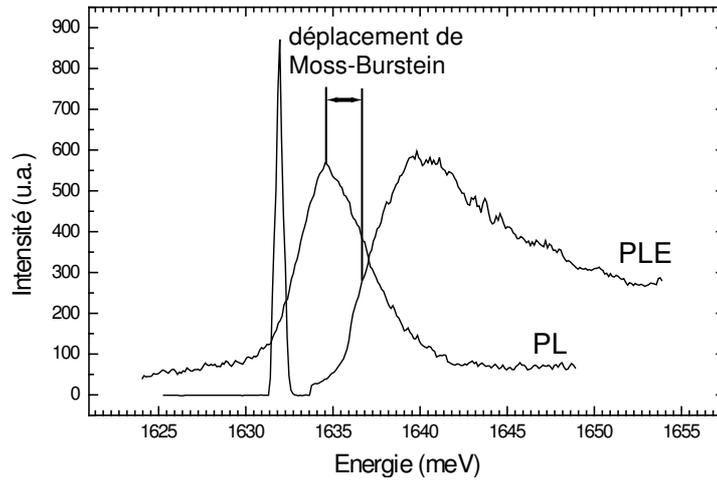


FIG. 1.6 – Déplacement de Moss-Burstein : écart entre le maximum de la PL et le point d'inflexion du flanc de la PLE

On néglige dans cette approximation l'influence d'un éventuel désordre et les interactions entre porteurs. La précision de la mesure est améliorée par l'application d'un champ magnétique qui polarise entièrement le gaz de porteurs, ainsi le déplacement, mesuré en

polarisation σ^+ , voit sa valeur doublée par rapport au cas sans champ appliqué. La concentration relative de porteurs est déterminée à quelques pourcents près. Notons que si l'on prend en compte les effets excitoniques, la précision de la valeur absolue de concentration est dégradée. Ces effets empêchent également de mesurer des concentrations trop faibles, i.e. en-deçà de quelques 10^{10}cm^{-2} [29].

Cette méthode ne permet pas de déterminer si les porteurs sont des trous ou des électrons. Cependant cette information est accessible par le signe du champ magnétique nécessaire pour polariser le gaz de porteurs.

Chapitre 2

Puits quantiques et ferromagnétisme

2.1 Structure de basse dimensionnalité : le puits quantique

Si on confine des porteurs à l'aide de barrières de potentiel dans une zone de dimensions nanométriques, les niveaux d'énergie autorisés se discrétisent et la densité d'états en fonction de l'énergie change de forme.

Le cas développé dans ce mémoire est celui du puits quantique, c'est-à-dire que les porteurs sont localisés dans une seule direction : on parle de confinement bidimensionnel. La densité d'états évolue alors par paliers en fonction de l'énergie, chacun de ces paliers constituant un niveau de confinement : voir la figure 2.1.

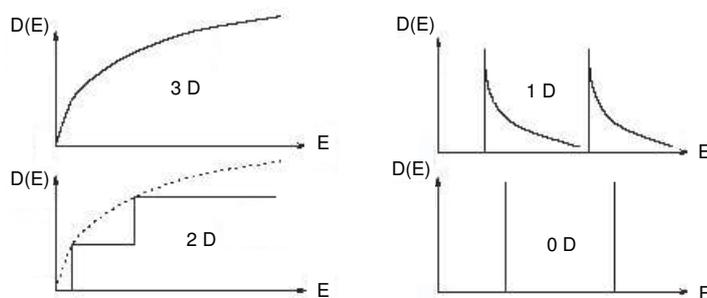


FIG. 2.1 – Densité d'états $D(E)$ dans les cas 3D à 0D.

Dans le cas (typique dans nos études) d'un puits quantique de $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$ de 8 nm, soit 25 monocouches, épitaxié sur un substrat de $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ et entouré de barrières de $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, un calcul tenant compte des effets de confinement et de contrainte aboutit à une distribution de niveaux d'énergie qui est telle que les niveaux d'énergie hh (trous lourds) et lh (trous légers) ne sont plus dégénérés : leur séparation est de l'ordre de 40 meV, le premier niveau peuplé étant hh_1 . Cette séparation sera à chaque fois suffisamment grande pour que nous n'ayons pas à considérer les autres niveaux de trous (cf. page 35).

2.2 Mécanismes d'apparition du ferromagnétisme

2.2.1 Le manganèse : magnétisme

Le Mn a une structure $3d^54s^2$. L'orbitale 3d étant à moitié pleine, ses électrons ont des spins parallèles (règle de Hund). L'incorporation du manganèse se faisant aléatoirement sur les sites II du $Cd_{1-x}Mn_xTe$, on a un ensemble de spins $S = 5/2$ répartis dans l'alliage. En l'absence d'interactions entre ces spins, il devrait apparaître une aimantation moyenne décrite par une fonction de Brillouin classique :

$$M(B, T) = \frac{5}{2} g \mu_B N_0 x B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\frac{5}{2} g \mu_B B}{k_B(T)} \right)$$

où N_0 est la densité de cations dans le cristal, μ_B le magnéton de Bohr, k_B la constant de Boltzmann, g le facteur de Landé, B le champ magnétique, $B_{\frac{5}{2}}$ la fonction de Brillouin associée au spin $5/2$, T la température, et x la quantité de manganèse.

Cependant, il a été montré qu'il existe une interaction antiferromagnétique entre les spins qui, sous champ magnétique et à basse température, bloque en position antiparallèle les spins voisins. Ceci doit être pris en compte dans la description de l'aimantation.

2.2.2 Interactions antiferromagnétiques

Une propriété majeure dans ce type de matériaux est l'existence d'interactions de superéchange antiferromagnétique due à l'hybridation des électrons d du manganèse avec les bandes de conduction et de valence. Ces interactions s'exercent à courte portée : elles ne concernent que les premiers voisins. Dans une couche épaisse elles sont décrites par l'hamiltonien suivant :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où \vec{S}_i représente un spin localisé et J_{ij} les intégrales d'échange entre les spins i et j . Notons que dans un puits quantique, le confinement impose la direction du spin des porteurs (perpendiculaire au puits, c'est-à-dire dans la direction de croissance).

Les intégrales d'échange entre premiers voisins valent $J_1 = -6K$ dans CdMnTe [22] et $J_1 = -10K$ dans ZnMnTe (d'après [30]). Ensuite elles décroissent fortement pour les voisins suivants : dans ZnMnTe massif, elles valent $J_2 = -0.2K$, $J_3 = -0.16K$, J_i étant l'intégrale d'échange entre i^{eme} voisins [31].

Il est à noter que ces interactions antiferromagnétiques peuvent conduire, pour des concentrations élevées en Mn, à des transitions de type verre de spin. Ceci limite la quantité utile de Mn incorporable dans le semi-conducteur à environ 10% [8], afin que cette transition ne survienne qu'à une température très inférieure à la température d'apparition du ferromagnétisme.

Pour de faibles concentrations, on prend en compte les interactions entre premiers voisins grâce à un modèle de clusters : l'ensemble des spins est séparé en clusters de taille

croissante (spins isolés, paires, triplets,...) et l'on tient compte de leurs propriétés magnétiques séparément.

A très basse température ($T \ll |2J_1|$) et champ magnétique faible, les clusters disposant de plus d'un spin sont bloqués antiparallèlement et seuls les spins de Mn isolés ont une contribution au magnétisme, de type paramagnétique. On prend en compte ce phénomène en décrivant l'aimantation par une fonction de Brillouin modifiée d'un décalage T_{AF} du terme de température :

$$M(B, T) = \frac{5}{2} g \mu_B N_0 x_{eff} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\frac{5}{2} g \mu_B B}{k_B (T + T_{AF})} \right)$$

où N_0 est la densité de cations dans le cristal, μ_B le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé, B le champ magnétique et $B_{\frac{5}{2}}$ la fonction de Brillouin associée au spin $5/2$ [32].

x_{eff} ("composition effective") et T_{AF} ("température antiferromagnétique") sont deux paramètres phénoménologiques représentant respectivement la quantité effective de spins isolés participant à l'aimantation et une température effective tenant compte de ces interactions résiduelles d'échange antiferromagnétique entre les spins de Mn isolés. Ces deux paramètres ont été ajustés par J.Gaj et al ([33]) dans CdMnTe massif, en fonction de la quantité x de Mn incorporée, cf. figure 2.2.

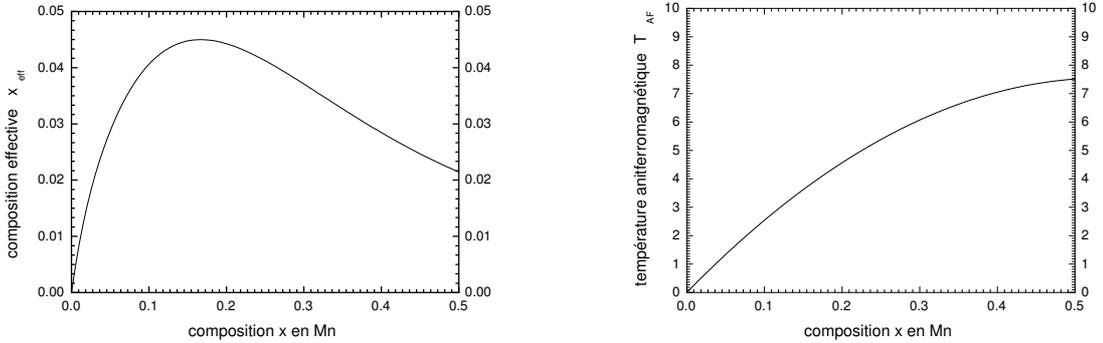


FIG. 2.2 – Ajustements proposés par J.Gaj dans $Cd_{1-x}Mn_xTe$ massif donnant la composition effective x_{eff} et la température antiferromagnétique T_{AF} en fonction de la composition en Mn x [33]

Dans ce domaine de température, la susceptibilité des spins de manganèse χ_{Mn} est donnée par une loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{Mn} = C_0 \frac{x_{eff}}{T + T_{AF}} \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{S \cdot (S + 1)}{3k_B} (g\mu_B)^2$$

où C_0 est la constante de Curie [22].

Il est à noter que l'ajustement de T_{AF} reporté dans la figure 2.2 est basé sur des mesures de couches épaisses. Dans le cas d'un puits quantique, le confinement modifie les valeurs mesurées et impose un réajustement (voir [34] page 134).

Les conditions de température et de champ magnétique dans lesquelles ces considérations restent valables sont limitées :

- * à champ magnétique élevé, les clusters de spin appariés se débloquent ($B = 12T$ pour les paires) et leurs contributions à l'aimantation s'ajoutent par paliers.
- * à haute température ($T > 150K$) les spins bloqués se débloquent également et participent au paramagnétisme.
- * à très basse température ($T=0.02K$ pour $Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te$), il y a formation d'une phase verre de spin, même pour les faibles concentrations en manganèse.

Dans toute cette thèse nous resterons dans un domaine de validité raisonnable ($x < 10\%, 1 < T < 10K, B < 4T$) nous permettant de nous baser sur les ajustements de x_{eff} et T_{AF} présentés figure 2.2.

2.2.3 Couplage ferromagnétique

En présence d'un gaz de porteurs, un couplage ferromagnétique peut avoir lieu entre les spins isolés, via les interactions RKKY (de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yosida) : il s'agit d'un couplage véhiculé par les porteurs (voir par exemple [19]).

L'hamiltonien qui décrit le système est alors la somme de l'hamiltonien du semi-conducteur non magnétique et de l'hamiltonien d'échange entre les porteurs et les spins localisés (bande d des ions Mn^{2+}). On tient compte de cet échange en décrivant l'effet moyen des spins de Mn, sous un champ magnétique suivant Oz, par l'hamiltonien suivant :

$$H = \alpha N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle s_z \quad \text{pour les électrons}$$

$$H = \beta N_0 x_{eff} \langle S_z \rangle s_z \quad \text{pour les trous}$$

où $\langle S_z \rangle$ est la valeur moyenne des spins 3d de Mn calculée sur l'ensemble des spins, s_z le spin des porteurs; et $\alpha N_0, \beta N_0$ les intégrales d'échange.

La fonction d'onde des porteurs étant suffisamment étendue pour que ceux-ci voient un grand nombre de sites atomiques (et donc d'ions Mn^{2+}), on peut moyenner l'état des spins \vec{S}_i de Mn^{2+} (approximation du champ moyen) par un terme $\langle S_z \rangle$ unique et sommer les contributions sur tous les sites du sous-réseau de cations (approximation du cristal virtuel).

Pour la bande de conduction, $s_z = \pm \frac{1}{2}$ et $\alpha N_0 = 0.22eV$ dans CdMnTe.

Pour la bande de valence, en centre de zone de Brillouin, $s_z = \pm \frac{1}{2}$ (trous $|\pm \frac{3}{2}\rangle$) et $s_z = \pm \frac{1}{6}$ (trous $|\pm \frac{1}{2}\rangle$). L'intégrale d'échange vaut $\beta N_0 = -0.88eV$ dans CdMnTe.

Les intégrales d'échange sont donc 4 fois plus élevées pour les trous que pour les électrons, ce qui est à la base des calculs montrant qu'une phase ferromagnétique pourra s'établir facilement si les médiateurs du couplage ferromagnétique sont des trous [35] (avec des électrons il faudra des concentrations de porteurs beaucoup plus importantes). Ainsi on pourra se servir de la densité de trous comme d'un paramètre de contrôle de la transition ferromagnétique.

Ces interactions d'échange provoquent, sous champ magnétique, de fortes séparations au sein de la bande de conduction et de la bande de valence. On appelle cet effet la "séparation Zeeman géante" par comparaison avec l'effet Zeeman direct qui, lui, est négligeable en présence de Mn.

Une des conséquences de la levée de dégénérescence des sous-bandes de spin est le déplacement des transitions optiques circulaires σ^+ et σ^- décrit dans la figure 2.3 a, que l'on peut mesurer par spectroscopie optique.

La séparation Zeeman, illustrée figure 2.3 b, vaut $\Delta_v = \beta \frac{M}{g\mu_B}$ pour les trous, et $\Delta_c = \alpha \frac{M}{g\mu_B}$ pour les électrons. Le splitting est donc proportionnel à l'aimantation. On utilisera cette proportionnalité pour mesurer l'aimantation.

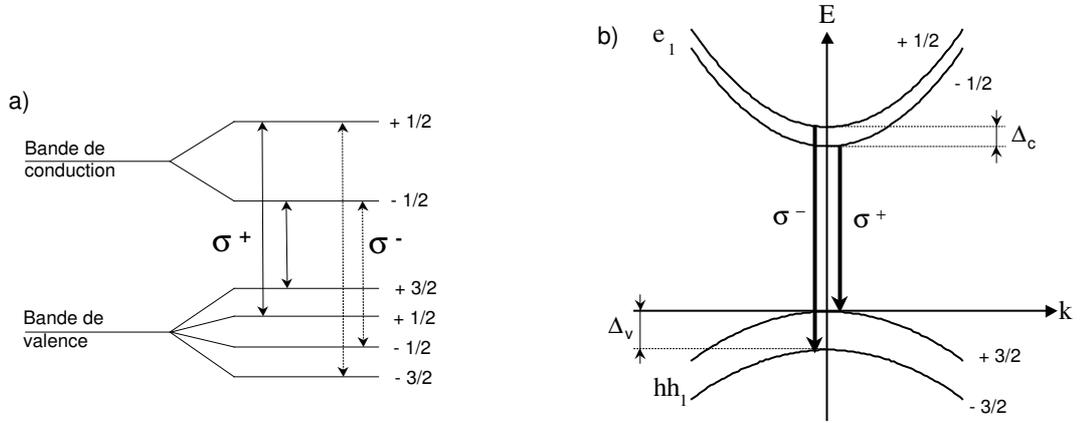


FIG. 2.3 – a) Polarisation circulaire des transitions optiques dans un puits quantique sous champ magnétique et b) Structure de bandes sous champ magnétique d'un puits contraint de $CdMnTe$.

Par exemple pour une composition effective de 1% la séparation, à saturation des spins de manganèse, vaut environ 5 meV pour la bande de conduction, et 25 meV pour les niveaux +3/2 et -3/2 de la bande de valence (8 meV pour les niveaux +1/2 et -1/2 de la bande de valence).

Cette levée de dégénérescence importante des sous-niveaux de spins assure une bonne séparation des populations de porteurs polarisés différemment.

2.2.4 Modèles

Pour renforcer les interactions ferromagnétiques, il faut placer le plus possible de spins de manganèse dans une distance déterminée par l'inverse du vecteur d'onde de Fermi k_f^{-1} , puisque ce paramètre fixe la portée des interactions RKKY.

Pour des densités de porteurs faibles, c'est-à-dire lorsque la distance moyenne entre deux spins de manganèse est faible devant k_f^{-1} , le ferromagnétisme est décrit par l'approximation des milieux continus du modèle RKKY, soit le modèle de Zener [36] [37], qui suppose une aimantation et une polarisation uniformes. Le traitement de ce modèle par le modèle

de champ moyen (MFA pour *Mean Field Approximation*) conduit à la susceptibilité :

$$\chi_{Mn} = C_0 \frac{x_{eff}}{T - T_{CW}} \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{S.(S + 1)}{3k_B} (g\mu_B)^2$$

où T_{CW} est la température de Curie-Weiss donnée par $T_{CW} = T_f - T_{AF}$, T_f représentant la contribution résultant des interactions ferromagnétiques induites par les trous [36] [8], et T_{AF} est la température antiferromagnétique définie précédemment.

2.3 Domaines magnétiques dans un puits

2.3.1 Intérêt des puits

Dans le cas d'un puits quantique, la configuration du système et le fait qu'on introduise les porteurs en dopant une zone éloignée du puits réduit le désordre et permet d'obtenir une faible densité de porteurs. Ainsi, on aura des k_f^{-1} typiques de l'ordre de 5-20 nm dans des puits de *CdMnTe* (alors que pour une composition de 4% en manganèse, la distance moyenne entre deux atomes de manganèse est d'environ 1.2 nm), contre 0.7-5 nm dans le cas de couches épaisses de *ZnMnTe*.

2.3.2 Mise en évidence de la phase ordonnée

Dans les puits quantiques de *CdMnTe*, une mesure directe de l'aimantation s'est avérée impossible jusqu'à présent : le signal éventuel est masqué par la contribution diamagnétique du substrat. Les mesures de transport étant elles aussi difficiles, il faut avoir recours à la spectroscopie magnéto-optique, l'effet Zeeman géant étant proportionnel à l'aimantation (cf. 2.2.3). Des mesures de photoluminescence, de réflectivité ou de transmission permettent donc de mesurer l'aimantation des spins de manganèse.

2.3.3 Evolution avec la température

Evolution

Un puits quantique de *CdMnTe* peuplé d'un gaz de trous donne, en phase paramagnétique, un unique pic de PL (*PhotoLuminescence*) dont la position en énergie est indépendante de la température. A mesure qu'on diminue la température, on augmente le couplage entre les spins de manganèse et les porteurs, et lorsqu'on passe en-dessous de la température critique T_c , l'ordre magnétique est suffisant pour créer des domaines magnétiques *up* et *down* perpendiculaires à la surface, qui se traduisent en PL par l'apparition d'un splitting (c'est-à-dire d'un deuxième pic), comme le montre la figure 2.4. L'apparition de ce splitting sur les spectres de PL est la signature caractéristique de la phase ferromagnétique.

On peut remarquer, comme l'axe de facile aimantation est orienté perpendiculairement à la surface, que la lumière émise est la somme de deux composantes, polarisées circulairement et d'égales intensités, correspondants aux orientations *up* et *down* des domaines. De plus, les spectres de PL étant une moyenne sur plusieurs domaines magnétiques (les

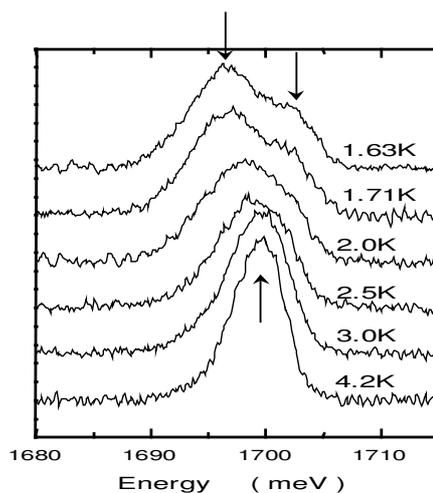


FIG. 2.4 – Spectres de photoluminescence d'un puits quantique de $CdMnTe$ à différentes températures. Les spectres sont décalés de manière arbitraire. Les flèches servent à pointer les pics.

domaines étant beaucoup plus petits que le faisceau laser de PL), le signal obtenu ne sera pas polarisé en l'absence de champ magnétique externe.

Mesure de la température critique T_c

En-dessous de T_c la phase est ferromagnétique. L'effet Zeeman fait apparaître un splitting dans les spectres de PL et gouverne le déplacement des raies (voir la figure 2.4). Si l'on trace la position du pic de plus basse énergie de PL en fonction de la température, l'apparition du splitting et le mouvement vers les basses énergies de ce pic permettent de pointer précisément la température critique. Ceci est illustré sur la figure 2.5.

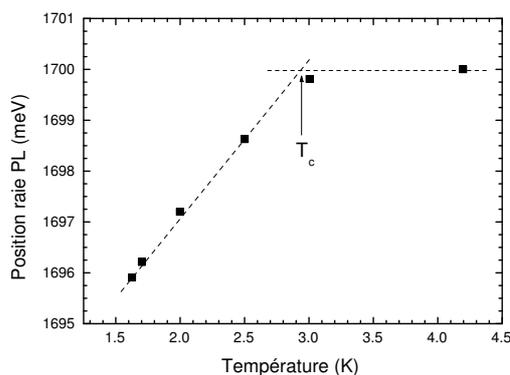


FIG. 2.5 – Position du pic de plus basse énergie en PL en fonction de la température. Les points correspondent aux spectres de la figure 2.4.

2.3.4 Evolution avec le champ magnétique

Comme nous l'avons mentionné, les deux types de domaine up et down coexistent dans la phase ferromagnétique. L'application d'un champ magnétique extérieur perpendiculaire à la surface (configuration de Faraday) favorise un type de domaines (les majoritaires) au détriment de l'autre (les minoritaires). A mesure que le champ augmente, les domaines minoritaires ont tendance à disparaître au profit des majoritaires.

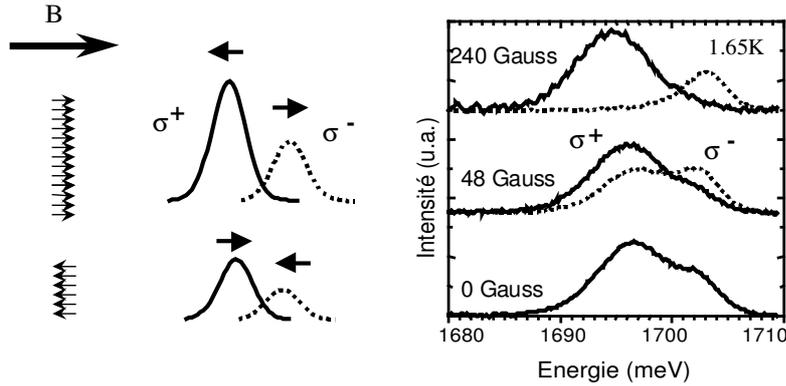


FIG. 2.6 – Domaines magnétiques d'un puits quantique de $CdMnTe$ et spectres de photoluminescence polarisée associés (σ^+ en traits pleins, σ^- en pointillés), à différents champs magnétiques et à température constante. Les spectres sont décalés de manière arbitraire.

Comme cela est illustré sur la figure 2.6, les évolutions des domaines en fonction du champ magnétique appliqué sont différentes. Dans le cas des domaines majoritaires, les raies correspondant aux polarisations σ^+ et σ^- s'écartent quand on augmente le champ magnétique, en diminuant légèrement en intensité car le splitting, et donc la relaxation, augmente. En revanche, pour les domaines minoritaires, un accroissement du champ rapproche les raies σ^+ et σ^- et fait diminuer fortement leur intensité puisque les domaines magnétiques disparaissent peu à peu. La lumière émise est donc polarisée en présence d'un champ magnétique.

La figure 2.7 montre l'évolution des positions en énergie des contributions σ^+ et σ^- des deux types de domaines. Notons que, dans la situation représentée ici et dans le cas ferromagnétique, un champ de 150 Gauss suffit à faire disparaître les domaines minoritaires : les domaines magnétiques sont alors totalement polarisés.

On donne pour comparaison les variations observées dans le cas où la phase est paramagnétique (soit au-dessus de la température critique). Dans ce cas, l'écart entre les deux polarisations est proportionnel au champ magnétique B , à travers le splitting Zeeman géant.

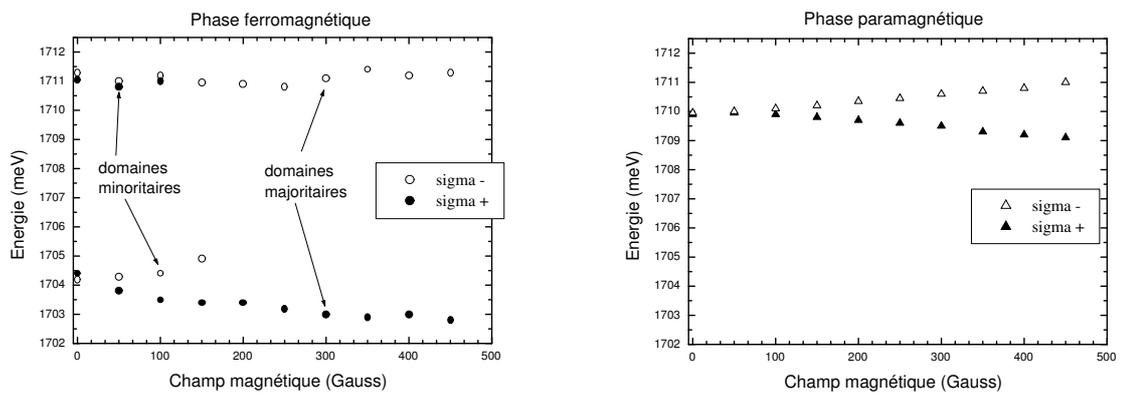


FIG. 2.7 – Evolution en énergie des positions des pics de PL polarisée en phase ferromagnétique (à gauche) et paramagnétique (à droite).

Chapitre 3

Contrôle du ferromagnétisme

3.1 Contrôle par un champ électrique

3.1.1 Introduction

Lorsqu'une phase ferromagnétique s'établit dans un semi-conducteur, comme c'est le cas dans nos puits quantiques de $Cd_{1-x}Mn_xTe$, il est intéressant de pouvoir contrôler la transition paramagnétique/ferromagnétique, c'est-à-dire de pouvoir la traverser à température constante. Pour cela, la densité de trous est un bon paramètre de contrôle. En effet il suffirait de se placer à une température inférieure à la température critique et être capable de vider le puits de ses porteurs pour passer de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique, et d'injecter des trous dans le puits pour provoquer la transition inverse. En théorie, la température critique est indépendante de la concentration de porteurs dans un puits quantique. Cependant, l'existence d'effets de désordre fait que cette température n'est pas mesurable en-dessous d'un seuil de densité de porteurs.

Un moyen d'obtenir un tel contrôle est d'utiliser une structure de diode *pin* avec un puits quantique en $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Une diode *pin* est composée d'une zone intrinsèque *i*, c'est-à-dire non dopée, entourée de deux zones dopées respectivement *n* et *p*. Sa structure de bandes d'énergie simplifiée est illustrée dans la figure 3.1 a. Dans notre cas, le puits sera localisé près de la zone *p*, puisque nous cherchons à le doper avec des trous.

Cette structure permet, en appliquant un champ électrique, de modifier la position du premier niveau de trous peuplé dans le puits par rapport au niveau de Fermi. Si, comme schématisé dans la figure 3.1, la structure est telle qu'en l'absence de polarisation au moins un niveau de trous est peuplé, il y aura apparition d'une phase ferromagnétique en-dessous de la température critique.

En revanche, si on applique une polarisation inverse, la structure de bande est modifiée comme représenté sur la figure 3.1 b. Alors le niveau de trous le plus profond passe en-dessous du niveau de Fermi. Par conséquent, le puits sera vidé de ses porteurs et la phase sera paramagnétique quelle que soit la température. On peut donc théoriquement traverser la transition en appliquant un champ électrique.

Le travail exposé dans ce chapitre concerne la mise au point d'une telle diode (structure,

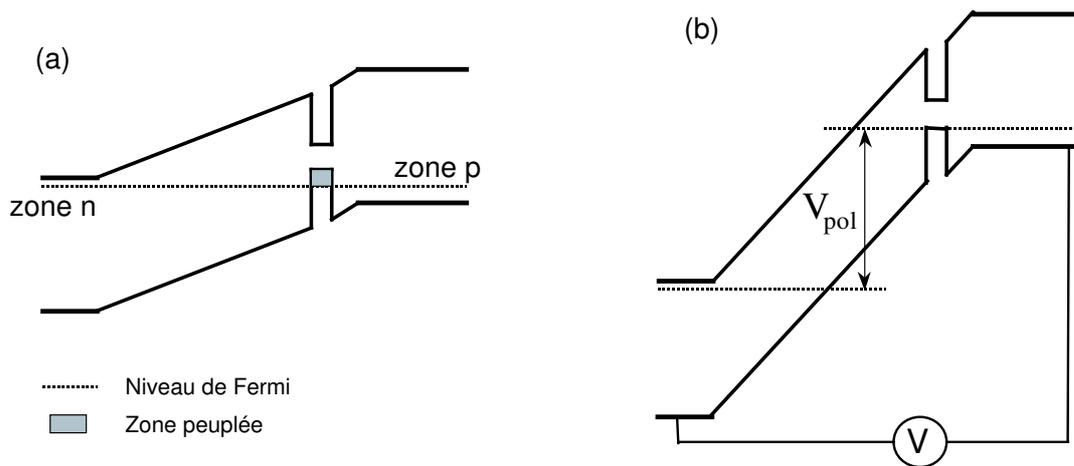


FIG. 3.1 – Diagrammes de bandes simplifiés d’une diode *pin* a/ sans et b/ avec une tension de polarisation inverse.

dopage, ...). Les caractérisations spectroscopiques et leurs interprétations, présentées ici brièvement, sont l’objet du travail de thèse d’Hervé Boukari.

3.1.2 Zones non dopées

Le substrat

La structure des diodes est élaborée à partir du semi-conducteur $CdZnMgTe$, en prenant en compte les impératifs liés à la caractérisation du dispositif. Puisque la totalité des mesures sur le puits magnétique sera faite par spectroscopie magnéto-optique, il est préférable que l’ensemble soit transparent à la longueur d’onde d’émission du puits, afin de permettre notamment les mesures en transmission.

Compte tenu de la composition en manganèse souhaitée des puits, i.e. jusqu’à 5%, les diodes seront épitaxiées sur des substrats $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$. Afin d’éviter la relaxation, et parce qu’elles auront plusieurs centaines de nanomètres d’épaisseur, toutes les couches (sauf le puits) devront avoir un paramètre de maille très proche ou égal à celui du substrat.

L’état de contrainte du puits est un paramètre ayant une grande influence sur la répartition des niveaux d’énergie, nous y reviendrons.

Zone intrinsèque

Le matériau constituant les barrières intrinsèques doit avoir un paramètre de maille très proche de celui du substrat, de façon à ce que l’épaisseur critique soit la plus grande possible, et une différence de bande interdite avec le puits suffisamment importante pour qu’un ou plusieurs niveaux de trous soient placés au-dessus de l’énergie d’activation, afin que le transfert des porteurs dans le puits puisse avoir lieu. Pour ces raisons, nous avons choisi le $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, qui présente un très faible désaccord de paramètre de maille ($f=-0.03\%$) avec le substrat, et une différence de bande interdite suffisante avec le puits pour qu’il existe au moins un niveau de trous.

Puits quantique

• Composition en manganèse

Nous avons fait varier le pourcentage de manganèse de 1 à 5%. Dans le choix de cette composition, deux phénomènes contradictoires entrent en jeu. D'une part la largeur à mi-hauteur de la raie de photoluminescence (PL) du puits augmente avec la composition en manganèse, à cause de fluctuations locales de la quantité de manganèse, rendant l'observation (par exemple de décalages en fonction du champ magnétique appliqué) plus difficile. D'autre part la température critique augmente elle aussi avec le pourcentage de manganèse, et pour observer la phase ferromagnétique il convient de viser des températures critiques supérieures à celles que l'on peut atteindre dans nos installations de spectroscopie, c'est-à-dire au minimum 1.5K.

• Paramètre de maille

Le paramètre de maille du puits quantique varie peu avec le pourcentage de manganèse (cf page 18). Par contre le désaccord de paramètre de maille entre le puits et le reste de la structure est grand : +0.6% pour un puits avec 4% de Mn : le puits est donc épitaxié en compression sur la structure. La contrainte entraîne dans ce cas (barrières en $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$ sur substrat $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ et puits quantique $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$) une séparation des bandes de trous lourds et de trous légers de 40 meV environ. Cet effet, additionné au confinement et au fait que l'énergie cinétique typique des porteurs au niveau de Fermi est de l'ordre de 4 meV pour la densité de porteurs attendue (soit $2.10^{11} cm^{-2}$), fait que les trous ne transfèrent que sur le niveau fondamental hh_1 . De même, dans toutes les structures décrites dans cette thèse, nous n'aurons à considérer que le niveau hh_1 (sauf mention contraire).

• Position du puits

Le puits doit être suffisamment proche de la zone p pour permettre le transfert de trous en l'absence de polarisation. Toutefois si le puits est trop proche la zone dopée, l'efficacité du transfert n'est pas garantie car on risque d'être, par exemple, gêné par la diffusion de l'azote .

3.1.3 Zone dopée n

Impuretés donneuses

Différents dopants ont été utilisés dans le passé pour le dopage de type n de CdTe. Parmi eux il y a l'indium, le chlore et le brome, mais leur efficacité chute fortement lorsque la composition en magnésium de la couche augmente. Or le magnésium est indispensable dans nos structures puisque c'est la composition en magnésium qui permet d'ajuster la valeur de la bande interdite.

Une des impuretés les plus efficaces est l'iode : on peut atteindre des dopages de $7.10^{18} cm^{-3}$ dans CdTe et $5.10^{17} cm^{-3}$ dans $Cd_{0.75}Mg_{0.25}Te$ [38]; cependant la mise en oeuvre d'une cellule d'iode dans un bâti d'épitaxie est délicate, à cause de la très faible température d'évaporation.

Le dopage à l'aluminium a été développé au laboratoire au cours de la thèse d'A. Arnoult [25] [39]. Il permet d'atteindre un taux de dopage de $1.10^{19}cm^{-3}$ dans CdTe, et d'obtenir un dopage suffisant pour avoir des couches de CdMgTe dégénérées. De plus, il y a un très bon accord entre la concentration en aluminium (déterminée par SIMS, *Secondary Ions Mass Spectroscopy*) et la concentration de porteurs : les couches dégénérées sont peu ou pas compensées.

Mesure

Le taux de dopage n d'une couche épaisse varie exponentiellement avec la température à laquelle est portée la charge solide d'aluminium. Il convient d'étalonner cette variation à travers la caractérisation C(V) de plusieurs couches de différentes compositions.

Le principe d'une mesure C(V), ou capacité/tension, est le suivant : le semi-conducteur dopé et son contact métallique constituent une barrière Schottky idéale. Or la région déplétée d'une barrière Schottky idéale forme, avec son contact, un condensateur à plans parallèles. La mesure de la capacité en fonction de la tension fournit directement le taux de dopage d'une couche uniforme [25].

En pratique, on dépose deux électrodes de mercure circulaires et concentriques sur l'échantillon, ce qui a l'avantage d'être non destructif. La courbe $1/C^2(V)$ obtenue est, en polarisation inverse, une droite dont la pente est proportionnelle à la densité de dopants ionisés :

$$N_D^- = \frac{2}{eS^2\varepsilon\varepsilon_0} \cdot (\partial \frac{1}{C^2} / \partial V)^{-1}$$

où N_D^- est la densité de donneurs ionisés, S la surface du condensateur, ε la permittivité relative ($\varepsilon=10$) et e la charge élémentaire.

Résultats

Les dopages mesurés sur des échantillons de compositions différentes en zinc et magnésium sont présentés dans la figure 3.2.

Les valeurs de densité de porteurs correspondent à une vitesse de croissance de 0.5 mc/s de manière à permettre une comparaison directe entre les résultats. Les échantillons ont tous été épitaxiés à 240°C sous excès de cadmium.

On constate qu'il y a peu de différences entre les couches de CdTe (symboles carrés) et celles contenant du magnésium (ronds et triangles), au moins jusqu'à un taux de dopage de $2.10^{18}cm^{-3}$. La courbe précédente a due être modifiée à la suite du déplacement de la cellule d'aluminium : tout changement dans la géométrie du système est en effet susceptible de modifier l'énergie d'activation. La courbe correspondant à la nouvelle position de la cellule est identique à celle présentée ici, décalée de +55°C.

Couche dopée type n

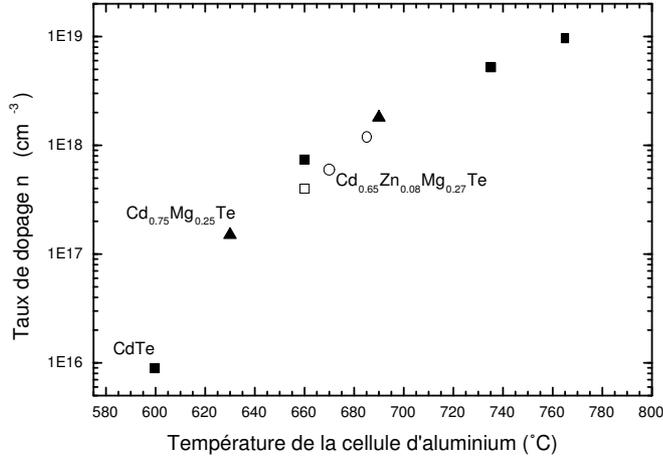


FIG. 3.2 – Densité de porteurs n en fonction de la température d'évaporation de l'aluminium. Chaque forme de symbole correspond à la composition indiquée (par exemple les ronds correspondent à $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$). Les symboles creux sont des échantillons réalisés spécifiquement pour cette étude.

Nous avons choisi pour la zone dopée n le $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, c'est-à-dire le même matériau que pour la zone intrinsèque. Ceci simplifie la croissance et présente l'avantage de conserver une très grande épaisseur critique due au faible désaccord de paramètre de maille. De plus, ce matériau pouvant se doper suffisamment, nous avons retenu les conditions de dopage permettant d'atteindre un taux de $1.10^{18}cm^{-3}$, nous sommes ainsi sûrs que la couche n est pas compensée [25] et que l'on aura un bon contact à basse température.

3.1.4 Zone dopée p

Le dopage de type p des tellurures est notoirement difficile. L'impureté azote est la plus efficace : elle permet d'obtenir plus de 10^{18} trous par cm^3 dans des couches épaisses de CdTe, et jusqu'à $10^{20}cm^{-3}$ dans des couches épaisses de ZnTe [40]. Cependant l'efficacité du dopage chute à mesure que l'on incorpore du magnésium dans les couches.

Une cellule ECR (Electron cyclotron Resonance) pour le dopage par plasma d'azote a été développée au laboratoire (voir en Annexe), et son efficacité a été étudiée par A. Arnoult lors de sa thèse [25].

Deux régimes de plasma y sont identifiables (cf. figure 3.3) : un régime à haut débit (supérieurs à $1.5 cm^3/min$) pour lequel le plasma est sombre et inefficace ; et un régime brillant pour des débits inférieurs à $1 cm^3/min$, qui est le plus efficace. Il convient de se placer très près de l'extinction du plasma car l'expérience montre que c'est là que l'on obtient les plus forts dopages.

Dopage du CdZnMgTe

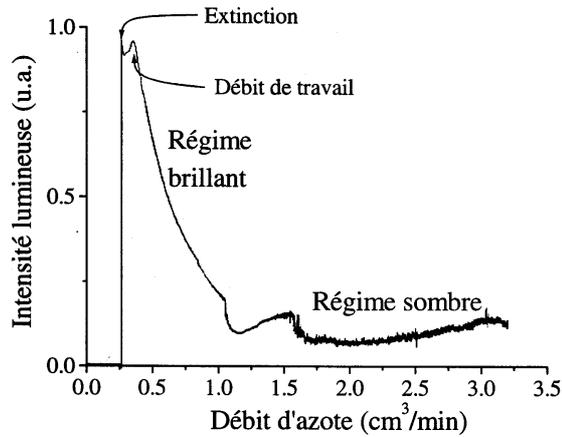


FIG. 3.3 – Intensité lumineuse du plasma en fonction du débit d'azote, à puissance d'excitation fixe, d'après [25]

Deux points sont particulièrement importants :

- 1- le taux de dopage maximum baisse lorsqu'on augmente la concentration en magnésium.
- 2- le taux de dopage est d'autant plus élevé que la température de croissance est basse. C'est la présence du magnésium dans les alliages qui rend le dopage sensible à la température de croissance : l'azote et le magnésium ont une grande affinité. De plus la diffusion de l'azote dans les tellurures est très forte et nous contraint à ne pas dépasser des températures de croissance de 220°C [41], ce qui nuit à la qualité des couches déposées puisque la température optimale de croissance de nos alliages se situe autour de $280\text{-}300^{\circ}\text{C}$.

Couche dopée type p

Pour la zone dopée p de nos diodes, nous avons choisi dans un premier temps un alliage ternaire $\text{Cd}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Te}$. En effet celui ci ne pose aucun problème de relaxation, puisqu'il s'agit du même matériau que le substrat, et le fait qu'il ne contienne pas de magnésium nous permet d'obtenir un taux de dopage plus élevé. Au terme de plusieurs essais, nous avons atteint un taux de $1,7 \cdot 10^{18}$ trous par cm^3 avec les paramètres suivants (voir en Annexe pour leur description) pour une température de croissance de 220°C :

- diamètre du diaphragme : 8mm
- puissance d'excitation : 30W
- débit d'azote : $1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Il s'agissait d'une couche épaisse, probablement relaxée : un contrôle au RHEED à la fin de la croissance a indiqué que la surface était très rugueuse. La couche dopée p des diodes étant peu épaisse, elle n'est pas relaxée et le taux de dopage pourrait donc y être sensiblement plus élevé. L'expérience montrant qu'un dopage de quelques 10^{18} cm^{-3} est suffisant pour avoir un contact ohmique acceptable, nous avons adopté ces conditions.

Cependant la trop faible différence de bande interdite entre $CdMnTe$ et $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ rendait le transfert de porteurs peu efficace. C'est pourquoi nous avons finalement opté pour un alliage $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$ (soit le même que pour le reste de la structure), dopé dans les conditions décrites ci-dessus. La présence de magnésium et la diminution de la quantité de zinc [42] font que le taux de dopage espéré est inférieur au cas de $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$, nous l'estimons à environ $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le comportement des diodes montre que la densité d'accepteurs est suffisante pour avoir un bon transfert de trous dans le puits et un contact satisfaisant.

3.1.5 Contacts

Pour pouvoir polariser la diode, c'est-à-dire appliquer un champ électrique, il faut prendre des contacts sur les couches p et n. Ces contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire avoir une caractéristique $I(V)$ linéaire : de tels contacts ne perturbent pas le fonctionnement des composants concernés. Pour cela il faut choisir les métaux en fonction de leur travail de sortie, puisque la nature du contact métal/semi-conducteur (ohmique ou Schottky) dépend du rapport entre les travaux de sortie.

Dégénérescence des semi-conducteurs dopés

Il est important pour la qualité des contacts que les couches dopées soient dégénérées. En effet, un semi-conducteur dégénéré a un comportement métallique : sa conductivité est indépendante de la température. C'est le cas lorsque la densité des impuretés est suffisamment élevée pour qu'un porteur puisse passer aisément d'un site dopant à un autre, les porteurs sont alors totalement libres.

Cependant il existe à basse température un régime dit de gel des porteurs, où leur énergie est trop faible pour qu'ils puissent se déplacer d'un atome à un autre. Plus le dopage d'une couche est fort, plus on ouvre des sous-bandes à quelques meV des bandes d'énergie (de la bande de conduction dans le cas du dopage n), ce qui participe à minimiser le gel mais ne suffit pas à l'éviter.

Comme les impuretés peuvent être quantiquement assimilées à des atomes hydrogénoïdes, "l'étalement" de leur fonction d'onde est représenté par leur rayon de Bohr a^* . On peut donc utiliser ce paramètre pour exprimer le recouvrement des fonctions d'onde des porteurs majoritaires.

C'est ce que fait le critère suivant, dit de Mott : un semi-conducteur sera dégénéré si la densité de porteurs d est supérieure à une densité critique d_C donnée par :

$$d_C = \left(\frac{0.26}{a^*}\right)^3$$

Le rayon de Bohr se déduit de la masse effective du porteur, elle-même déduite de l'énergie d'ionisation de l'impureté.

Dans le cas de l'impureté Al, de type donneur dans CdTe, l'énergie d'ionisation vaut $E_D = 14 \text{ meV}$ [43]. Un calcul simple donne alors : $a^* \approx 4.9 \text{ nm}$ et $d_C \approx 1, 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Le cas d'une impureté de type accepteur est plus complexe. En particulier de nombreuses

valeurs circulent pour leur énergie d'ionisation et la masse effective des trous. Nous prendrons, pour l'azote dans CdTe, une énergie d'ionisation $E_A = 56$ meV [42], ce qui conduit à : $a^* \approx 1.2$ nm, et $d_C \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Or s'il est aisé d'avoir un taux de dopage n de quelques 10^{17} porteurs par cm^3 dans un tellurure, il est actuellement impossible d'atteindre un taux de dopage p de 10^{19} cm^{-3} dans un tellurure à forte concentration de cadmium.

Contacts sur la zone dopée n

Ce cas ne pose pas de problèmes. Les contacts sont réalisés en indium et sont parfaitement ohmiques, nous l'avons vérifié par effet Hall sur une couche épaisse dopée.

Contacts sur la zone dopée p

Ce cas est plus délicat : la couche n'est pas dégénérée et nous ne disposons pas de métaux permettant théoriquement un contact ohmique (c'est-à-dire un métal dont le travail de sortie soit supérieur à celui du $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.08}\text{Mg}_{0.27}\text{Te}$ dopé p). Une solution peut être alors de prendre un métal dont le travail de sortie soit très proche de celui du $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.08}\text{Mg}_{0.27}\text{Te} : p$ afin d'avoir un contact le plus ohmique possible : on choisira l'or.

3.1.6 Structure retenue

La structure finalement retenue pour les diodes est celle représentée figure 3.4 a.

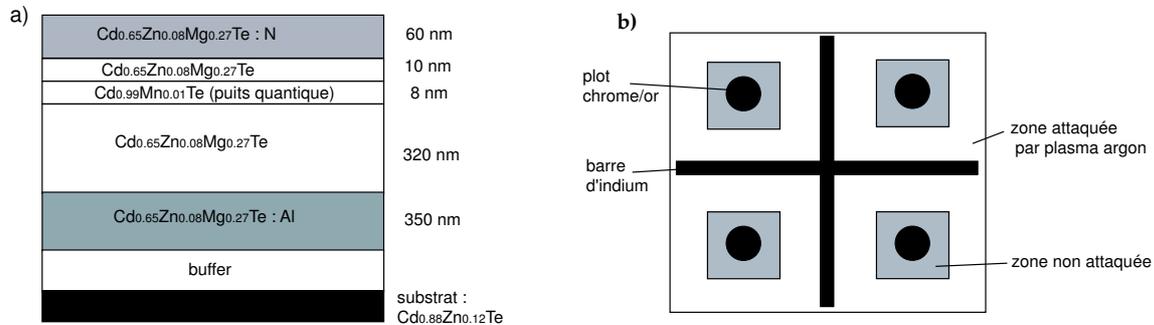


FIG. 3.4 – a) Structure typique d'un échantillon dans lequel les diodes sont gravées et b) Échantillon, vu de dessus, à la fin du processus de lithographie

Le fait de finir par la zone p (et donc de la placer en surface) permet de minimiser la diffusion de l'azote pendant la croissance.

Les dernières étapes sont celles de lithographie. En premier lieu sont déposés des plots de contact p fait de chrome puis d'or. L'or ne s'oxydant pas, il a une mauvaise tenue mécanique sur le semi-conducteur oxydé. Le chrome s'oxydant facilement, il présente une interface oxydée s'accrochant au semi-conducteur et une interface métallique s'accrochant à l'or. On obtient ainsi des contacts tenant à basse température. Ensuite une couche d'or semitransparente est déposée uniformément par pulvérisation, afin d'homogénéiser tout

champ électrique appliqué à travers la structure.

Puis l'échantillon est attaqué par un plasma d'argon jusqu'à la couche n afin d'isoler plusieurs diodes de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ sur le même substrat. Enfin les contacts n (barres d'indium) sont déposés par pulvérisation.

3.1.7 Caractéristiques I(V)

Les caractéristiques courant/tension obtenues sont bien celles de diodes, y compris à basse température, comme le montre la figure 3.5.

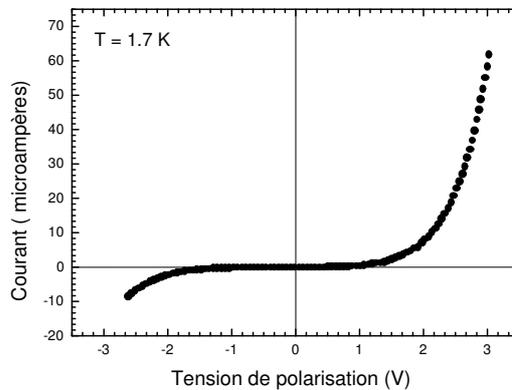


FIG. 3.5 – Caractéristique I(V) d'une diode, à 1.7 K.

La tension de claquage est très variable d'une diode à l'autre. Nous imputons ce manque de reproductibilité au processus de lithographie (en particulier l'attaque Ar), à l'ohmicité imparfaite des contacts et à des parasites électriques dans le circuit de mesure.

3.1.8 Photoluminescence en fonction de la température

La figure 3.6 représente la PL obtenue sur une diode et la position du pic de basse énergie, en fonction de la température.

À 4.2K il n'existe qu'un seul pic, la phase est donc paramagnétique. Lorsque la température décroît, un splitting apparaît, ce qui traduit l'existence d'une aimantation spontanée (cf. page 28). Pour trouver précisément la température critique, on trace la position du pic de plus basse énergie en fonction de la température, comme expliqué dans la chapitre "Puits quantiques et ferromagnétisme". Ici, on trouve $T_C \approx 2.9 \text{ K}$.

3.1.9 Photoluminescence en fonction du champ électrique

Tension de déplétion

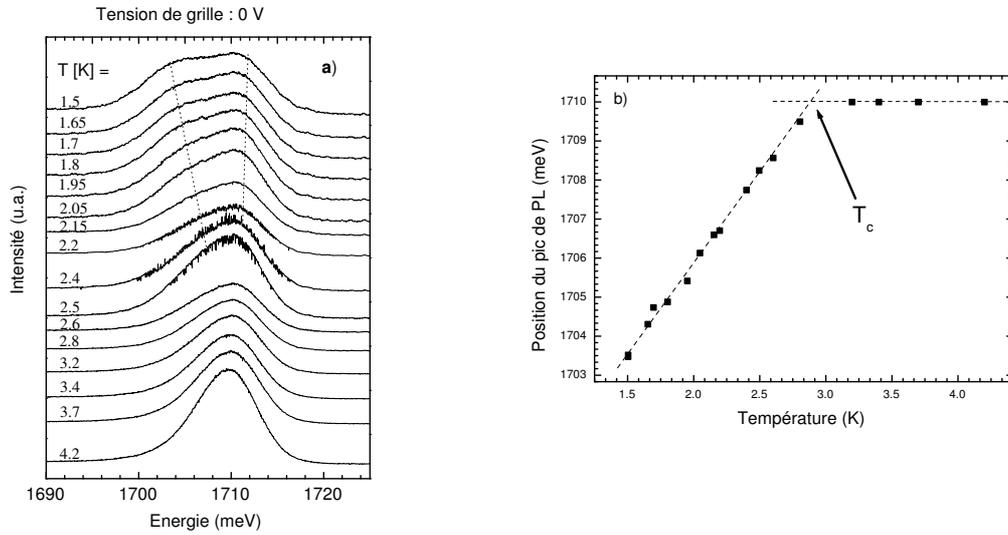


FIG. 3.6 – a/ PL du puits d'une diode *pin* à différentes températures, sans champ magnétique appliqué. Les spectres sont arbitrairement décalés. b/ Position du pic de plus basse énergie de la PL en fonction de la température.

On peut, par des considérations géométriques, estimer la tension de polarisation V_{pol} nécessaire pour dépléter le puits de ses trous, c'est-à-dire la tension nécessaire pour amener le niveau de trous le plus profond au niveau de Fermi (comme illustré sur la figure 3.7)

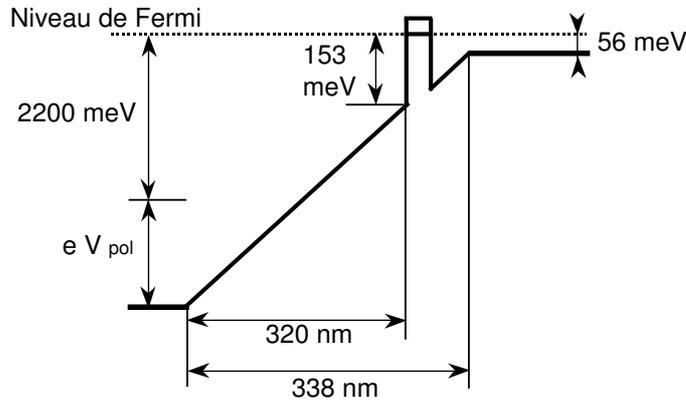


FIG. 3.7 – Structure de bandes schématique d'une diode *pin* sur laquelle est appliquée la tension de polarisation V_{pol} qui permet de dépléter le puits.

Comme le puits quantique est vide, il y a égalité des pentes dans la zone *i* à gauche et à droite du puits. Ceci donne une équation qui, compte tenu des épaisseurs et des énergies indiquées sur la figure 3.7, permet de calculer V_{pol} . On trouve : $V_{pol} = -0.4V$.

Ce calcul n'est qu'une estimation car les incertitudes y sont nombreuses. En particulier, il ne tient pas compte des zones de déplétion, entre les zones dopées et intrinsèque, qui permettent aux bandes d'énergie de passer continûment d'une pente constante (zone *i*) à

une pente nulle (zones p et n). La prise en compte de ces incertitudes amène à une valeur approchée théorique d'environ -1 V pour faire disparaître la phase ferromagnétique, indépendamment de la température.

Une application du théorème de Gauss sur la distance L entre la zone dopée n et le puits permet de calculer la tension à appliquer pour faire passer la densité de porteurs de $p = 2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (cas où le puits est rempli de trous) à 0. Cette tension est :

$$V_{pol} = \frac{epL}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

où e est la charge élémentaire et ε la permittivité relative du matériau ($\varepsilon = 10$). On trouve approximativement $V_{pol} \approx -1V$, ce qui est en accord avec la valeur obtenue précédemment.

Résultats

La faisabilité d'un contrôle par champ électrique de la phase magnétique est confirmée par les spectres de PL présentés figure 3.8.

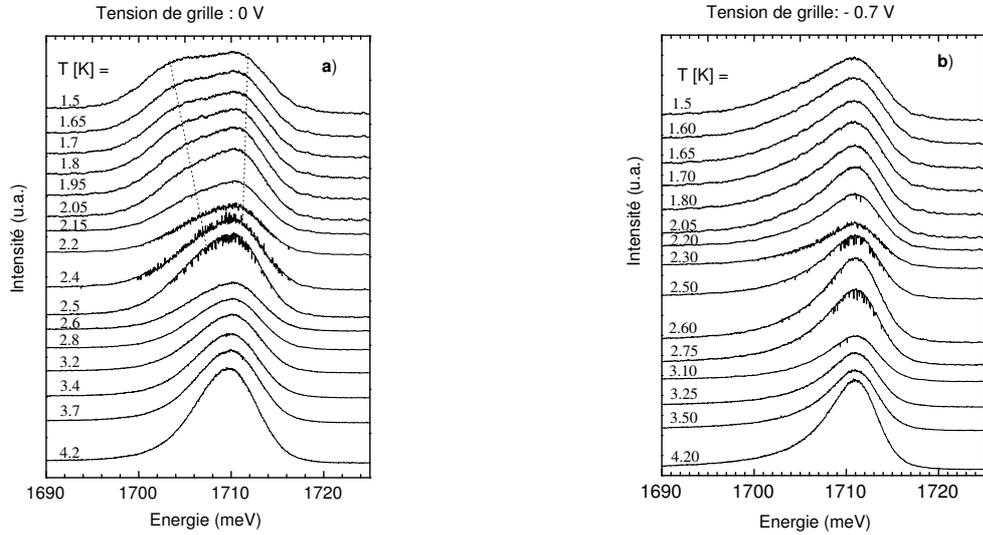


FIG. 3.8 – Spectres de PL sans champ magnétique du puits d'une diode pin , à différentes températures et pour des polarisations de a) 0 et b) -0.7 V. Les spectres sont arbitrairement décalés.

La figure 3.8 correspond aux spectres sans polarisation décrits précédemment. La température critique est de 2.9 K (cf. figure 3.6). En revanche, sur les spectres correspondant à la diode polarisée à $V_{pol} = -0.7V$, l'existence d'un seul pic quelle que soit la température est le signe que la transition n'existe plus : la phase est paramagnétique à toute température. Ce résultat est conforme aux prévisions faites sur la déplétion du puits.

3.1.10 Photoluminescence en fonction du champ magnétique

Les spectres des figures 3.9 et 3.10 montrent la PL polarisée, en fonction du champ magnétique.

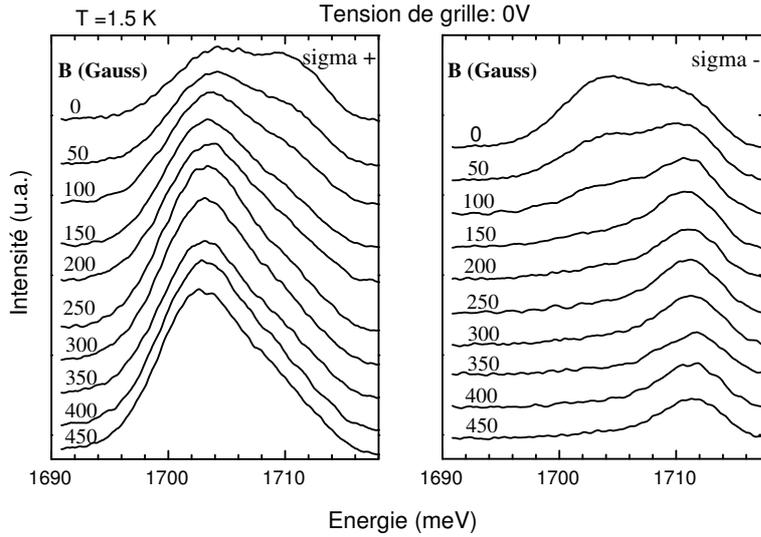


FIG. 3.9 – Spectres de PL sous champ magnétique du puits d’une diode *pin*, à $T = 1.5$ K, sans polarisation électrique.

Lorsqu’il n’y a pas de tension appliquée, la PL évolue comme décrit dans la figure 2.7. Lorsqu’on applique une polarisation de -1 V (figure 3.10), seule la phase paramagnétique existe, et les pics associés à chaque polarisation se déplacent de manière symétrique, l’écart entre les deux polarisations suivant le splitting Zeeman.

3.1.11 Conclusion

Nous avons démontré la possibilité de traverser de manière réversible la transition ferromagnétique/paramagnétique par l’application d’un champ électrique. Une tension de polarisation de -0.7 V suffit pour dépléter le puits de ses trous, ce qui est extrêmement faible. Notons à titre de comparaison que, pour changer la phase magnétique d’une couche de *InMnAs* insérée dans un transistor à effet de champ (FET), Ohno *et al* doivent y appliquer une différence de polarisation de 250 V [7].

Cette structure constitue une étape préliminaire pour l’élaboration d’un dispositif dans lequel l’aimantation d’une couche est modifiée par une tension appliquée par une électrode de grille.

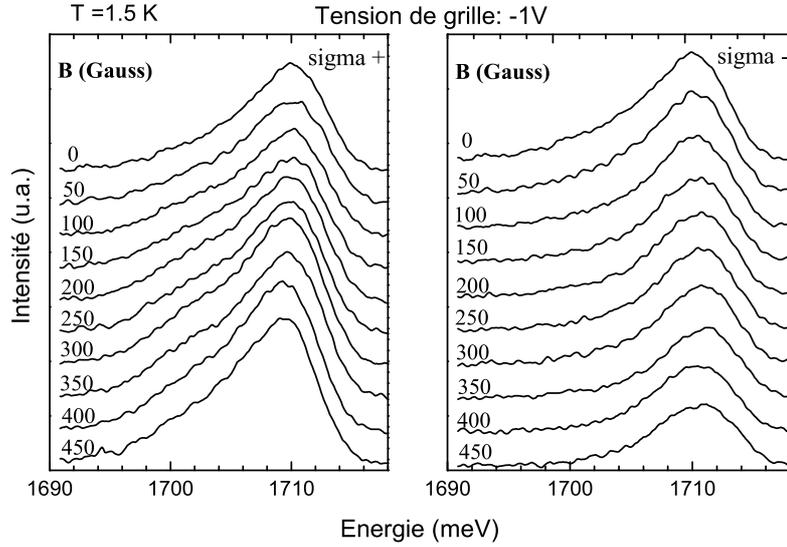


FIG. 3.10 – Spectres de PL sous champ magnétique du puits d’une diode *pin*, à $T = 1.5$ K, avec polarisation électrique de -1 V.

3.2 Contrôle par illumination : diode *pip*

3.2.1 Mécanisme

Lorsque la densité de trous est insuffisante, il n’y a pas de transition ferromagnétique. Une diminution de la densité de trous devrait donc permettre, à température constante, de passer de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique.

Ceci peut être obtenu grâce à des structures *pip* dont la structure de bande, schématisée figure 3.11, offre la possibilité de faire varier la densité de trous dans un puits quantique inséré dans la zone *i*, simplement en éclairant la surface de l’échantillon et à température constante. L’expérience consiste à éclairer la surface de l’échantillon avec une lumière dont la longueur d’onde est légèrement supérieure au gap des barrières. Cet éclairage est fourni par une lampe halogène devant laquelle sont placés un filtre bleu et un nombre variable de filtres gris.

Alors les photons incidents créent des photo-électrons qui se recombinent partiellement avec les trous confinés dans le puits quantique, tandis que les photo-trous sont piégés sur les accepteurs localisés dans les barrières puis transférés vers le puits par effet tunnel. On atteint ainsi un équilibre et une densité de trous constante.

Une augmentation de l’éclairage se traduira donc par une baisse de la densité de trous dans le puits. Il est à noter que, dans toute la plage d’éclairage utilisée dans cette expérience, aucune augmentation de la température de spin n’a été détectée.

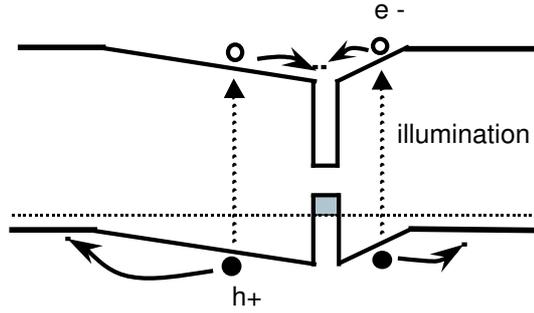


FIG. 3.11 – Diagramme de bande simplifié de la structure *pnp*.

3.2.2 Transition à densité de porteurs constante

Si, dans un premier temps, on baisse la température en gardant la densité de trous constante grâce à un éclairage constant, on doit voir apparaître une phase ferromagnétique. C'est ce que confirment les spectres de PL sans champ magnétique de la figure 3.12 a). Dans l'exemple présenté, la température critique est de 2.4 K.

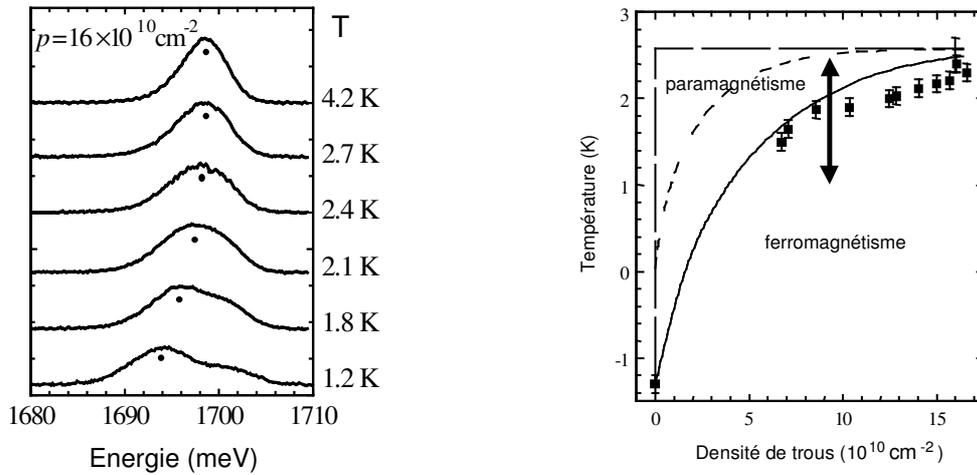


FIG. 3.12 – a) Spectres de PL sans champ magnétique, à densités de trous constante, pour différentes température (les spectres sont arbitrairement décalés) et b) Températures critiques en fonction de la densité de trous (les lignes continues et pointillées représentent des calculs décrits dans le texte) pour des puits $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$ dans une structure *pnp*.

La figure 3.12 b) résume les résultats obtenus en fonction de la température sur la structure *pnp*, pour différents éclairages. Elle présente donc les températures critiques obtenues à densité de trous fixée. La marche en pointillé est le comportement d'un gaz de trous bidimensionnel sans désordre. La ligne continue (resp. en pointillé) est un calcul résultant du modèle du champ moyen avec (resp. sans) les effets dus au désordre [44]. On constate que ce modèle permet de bien décrire le comportement de la transition ferromagnétique.

3.2.3 Transition à température constante

De même, si l'on se place à température fixe et que l'on change l'éclairement, on pourra modifier la densité de porteurs. On voit sur la figure 3.13 a) qu'à une température de 1.34 K la phase ferromagnétique est présente pour une densité de trous de $p = 16 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Si, à la même température, on baisse la densité de trous, la phase ferromagnétique disparaît : il n'y a plus aucun splitting visible à $p = 2,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Ceci est dû aux effets de désordre, qui font que la température critique n'est pas mesurable en-dessous d'un seuil de porteurs. Il est donc possible de contrôler la transition magnétique grâce à un éclairement de l'échantillon, à travers une modification de la densité de trous [45], [44]. C'est ce que montre la figure 3.13 b), pendant de la figure 3.12.

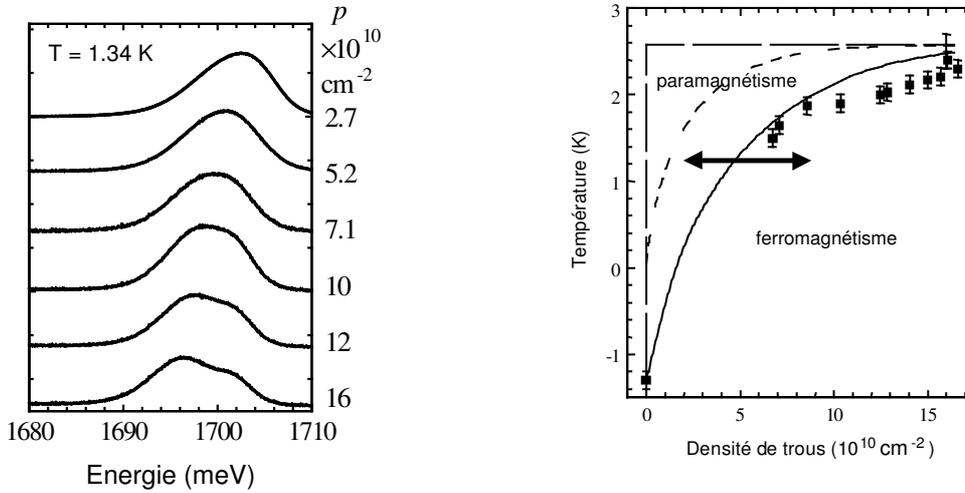


FIG. 3.13 – a) Spectres de PL sans champ magnétique, à température constante, pour différentes densités de trous (les spectres sont arbitrairement décalés) et b) Températures critiques en fonction de la densité de trous (les lignes continues et pointillées représentent des calculs décrits dans le texte) pour des puits $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$ dans une structure *pip*.

3.2.4 Conclusion

Cette partie démontre la possibilité de traverser la transition ferromagnétique/paramagnétique grâce à une illumination adéquate, à température fixe par modification de l'éclairement et à densité de porteurs fixe par modification de la température, sur une même structure. Ce genre de dispositif s'inscrit dans la recherche en magnéto-opto-électronique.

3.3 Contrôle du ferromagnétisme par les contraintes et le confinement

3.3.1 Introduction

La répartition des niveaux d'énergie dans un puits est gouvernée par les contraintes épitaxiales et le confinement. Dans le cas général des échantillons présentés jusqu'à pré-

sent, le niveau le plus profond est celui des trous lourds.

En changeant les contraintes de cisaillement, il est possible de changer les positions relatives des niveaux de trous lourds et de trous légers, et de modifier significativement le magnétisme. Si le puits est contraint en compression, le *splitting* entre les trous lourds et les trous légers est augmenté. Dans le cas d'une contrainte en extension, c'est-à-dire si le puits a un paramètre de maille plus petit que la structure, on peut même aller jusqu'à inverser le *splitting*.

Nous avons épitaxié une série d'échantillons ayant une structure commune, décrite dans la figure 3.14. L'épaisseur des couches (à l'exception du puits) et leurs compositions sont calculées de telle façon que leur paramètre de maille soit imposé par le substrat $Cd_{1-z}Zn_zTe$. Ils possèdent tous une couche d'écrantage du substrat et du buffer, une couche de dopage à l'azote et des barrières ayant rigoureusement la même épaisseur. Ceci leur confère un diagramme de bande identique à celui schématisé sur la figure 3.11 : il s'agit de structures *pip* dont la densité de trous est contrôlable par illumination, de la même façon qu'indiqué précédemment.

Les différences entre ces échantillons sont résumées dans le tableau 3.1. Elles résident dans le paramètre de maille du substrat, à travers sa composition en zinc, et l'épaisseur du puits. Les caractérisations spectroscopiques et les calculs ont été effectués par P.Kossacki, W.Pacuski, W.Maslana (Institute of Experimental Physics, Université de Varsovie) [46].

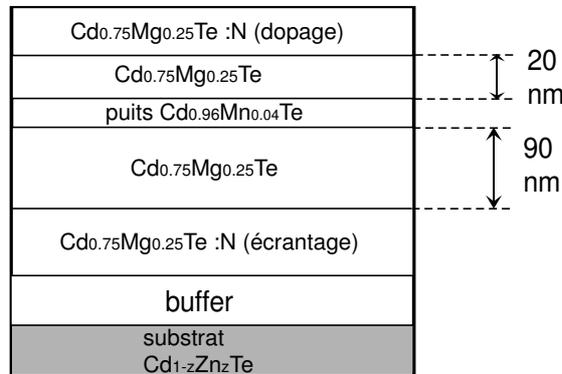


FIG. 3.14 – Structure commune à tous les échantillons de ce paragraphe. Les éléments non indiqués ici (épaisseur du puits et substrat) sont propres à chaque échantillon et décrits dans le tableau 3.1.

Les contraintes exercées sur le puits sont directement reliées à la différence de paramètre de maille entre celui-ci et le reste de la structure.

Le paramètre-clef est la position relative des niveaux de trous lourds et de trous légers dans le puits. Dans le cas classique, c'est-à-dire où le seul niveau peuplé est celui des trous lourds, les trous ont des spins orientés selon l'axe de croissance (soit perpendiculairement au plan du puits). Le cas où les trous lourds et les trous légers se mélangent est plus complexe.

	M1363	M1364	M1365
épaisseur du puits (nm)	10	10	15
% de Zn z (substrat)	0	4	0
a_{sub} (nm)	0.6481	0.6466	0.6481
$f = \frac{a_{qw} - a_{sub}}{a_{sub}}$	-9.10^{-4}	$+1, 4.10^{-3}$	-9.10^{-4}

TAB. 3.1 – Paramètres de structures propres à chaque échantillon. Le paramètre de maille du substrat est noté a_{sub} , celui du puits a_{qw} . f est le désaccord de maille entre le puits et le substrat.

Ici, M1364 est l'échantillon de référence, semblable aux échantillons *pip* décrits dans la section précédente. Le splitting trous lourds/trous légers (soit hh/lh pour *heavy holes/light holes*) est grand et le niveau le plus profond est hh ; lui seul est peuplé. Les trous ont des spins orientés perpendiculairement au plan du puits.

Dans M1363, le puits est contraint en extension, ce qui rapproche hh et lh. Ils ne sont plus séparés que de quelques meV, et les deux niveaux sont peuplés.

M1365 ne diffère de M1363 que par le confinement dans le puits. Celui-ci s'ajoute à l'effet des contraintes et fait que les niveaux hh et lh sont inversés : le plus profond est lh et c'est lui qui contribue principalement au magnétisme.

3.3.2 Phase ordonnée

L'existence d'une phase magnétiquement ordonnée a été recherchée par PL. Les résultats sont présentés dans les figures 3.15 (M1363), 3.16 (M1364), 3.17 (M1365). La température critique est déduite de l'évolution du pic de basse énergie de PL.

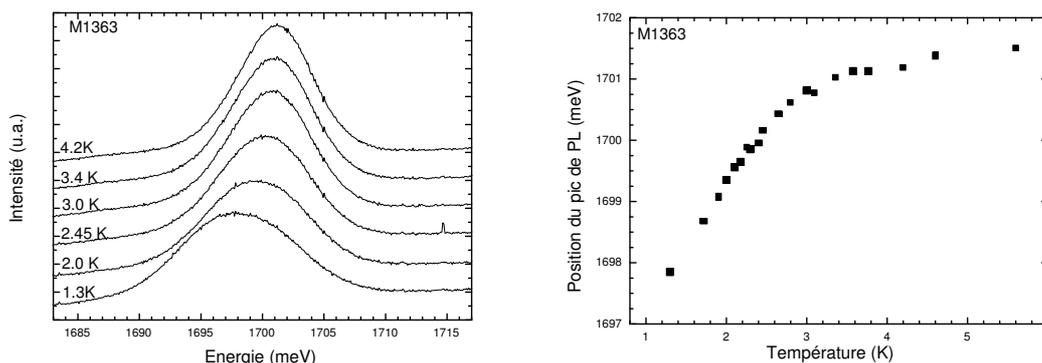


FIG. 3.15 – a) Spectres de PL à différentes températures et b) Position du pic de PL de plus basse énergie du puits en fonction de la température, échantillon M1363.

L'échantillon M1364 possède indéniablement une phase ferromagnétique dont la température critique est $T_c=3.1$ K. En revanche, les échantillons M1363 et M1365 ont des comportements moins nets. S'il existe bien une phase magnétique ordonnée à basse température, comme l'atteste l'élargissement des pics de PL, on ne peut mesurer la température

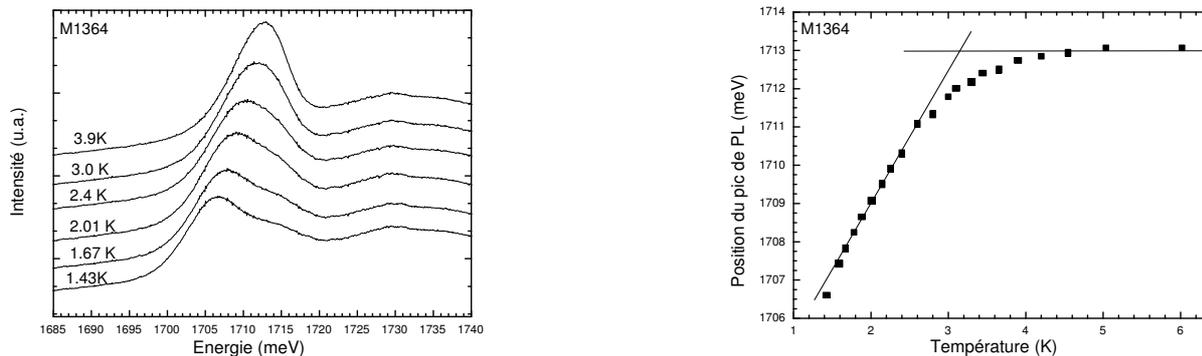


FIG. 3.16 – a) Spectres de PL à différentes températures et b) Position du pic de PL de plus basse énergie du puits en fonction de la température, échantillon M1364. Le pic de PL présent à 1729.8 meV correspond au substrat.

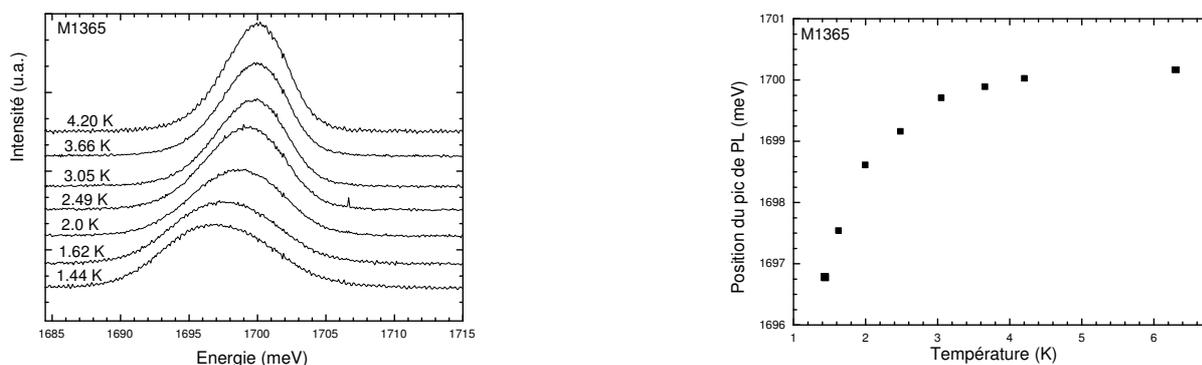


FIG. 3.17 – a) Spectres de PL à différentes températures et b) Position du pic de PL de plus basse énergie du puits en fonction de la température, échantillon M1365.

critique avec précision, du fait de l'absence de splitting clair. Les températures critiques y sont approximativement de 2,5 à 3 K pour M1363, et 2,5 K pour M1365. C'est une indication que le ferromagnétisme est modifié à travers le changement du splitting hh/lh par les contraintes et le confinement.

3.3.3 Aimantation

Dans le cas d'un échantillon classique, seul le niveau hh est peuplé et les spins des trous sont orientés perpendiculairement au plan du puits : l'axe de facile polarisation est l'axe de croissance. En revanche, si le niveau fondamental est lh (cas de M1365), on s'attend à ce que l'axe de facile aimantation soit dans le plan du puits.

Des mesures de spectroscopie magnéto-optique ont été effectuées en configuration Faraday (avec un champ magnétique perpendiculaire au puits) et Voigt (champ magnétique dans le plan du puits). Les résultats sont présentés sur la figure 3.18 : il s'agit de l'inverse

du facteur de Landé, exprimé en unités arbitraires, et défini ici par $\Delta E = g\mu_B B$, où μ_B est le magnéton de Bohr et ΔE le splitting Zeeman géant sous champ magnétique B . Ainsi, l'intersection avec l'axe des températures, dans la figure 3.18, donne la température de transition dite de Curie-Weiss T_{CW} . Cette température est celle prédite par le modèle du champ moyen. Elle s'identifie, d'après le modèle et des mesures que nous avons effectuées, à la température critique T_c pour les concentrations en manganèse de nos échantillons, soit 4%, et lorsque le niveau peuplé est hh. Les détails des mesures sont donné dans [46].

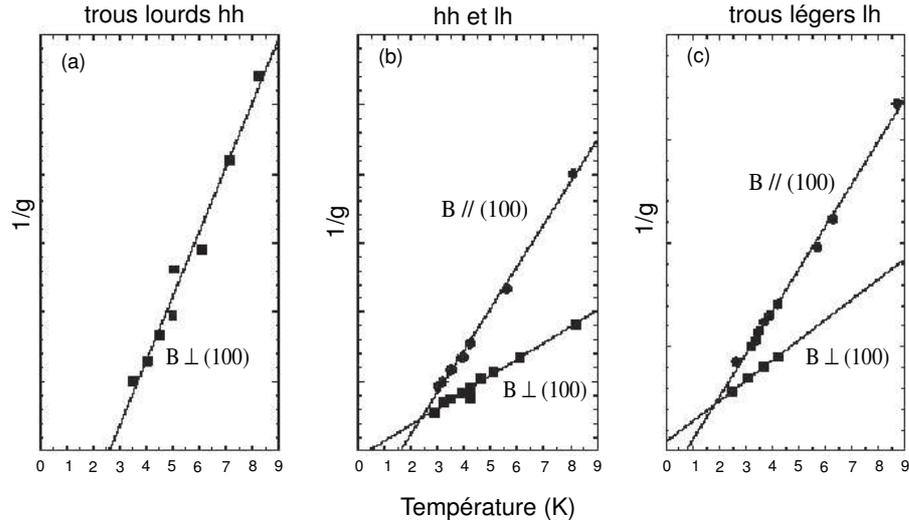


FIG. 3.18 – Inverse du facteur de Landé, exprimé en unités arbitraires, en configuration de Faraday ($B \perp (100)$) et de Voigt ($B \parallel (100)$), où (100) est le plan de la surface. Le champ magnétique appliqué est de 0.2 T. Le facteur de Landé est proportionnel à l'aimantation. L'intersection avec l'axe des températures donne la température de Curie-Weiss T_{CW} . (a) est un puits de 8 nm sur un substrat $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ (b) correspond à M1363 et (c) à M1365. Les niveaux peuplés sont rappelés au-dessus de chaque figure.

L'échantillon (a) (figure 3.18) est un puits de 8 nm sur un substrat $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$. Le seul niveau peuplé est hh, l'aimantation est perpendiculaire au puits, et $T_{CW}=2.5$ K. L'échantillon (b) correspond à M1363 : les niveaux hh et lh sont peuplés. Le comportement de l'aimantation est plus complexe : on mesure des températures de Curie-Weiss à la fois en configuration Voigt ($T_{CW}^{\parallel} \approx 1.5K$) et Faraday ($T_{CW}^{\perp} \approx 0.4K$). L'échantillon (c) correspond à M1365 : le niveau peuplé est lh. La température de Curie-Weiss obtenue sous un champ magnétique perpendiculaire au puits est négative, alors qu'elle vaut environ 1K lorsque le champ est appliqué suivant l'axe (110) du cristal, soit parallèlement au plan du puits. Ceci signifie que l'aimantation est alors dans le plan : l'interversion des niveaux hh et lh provoque un changement dans la direction de facile aimantation.

Enfin, notons que les températures de transition mesurées sur M1363 et M1365 (voir les figures 3.15 et 3.17), diffèrent des températures de Curie-Weiss mesurées ici (2.5 K contre 1 K sur M1365) : l'aimantation a un comportement plus complexe que lorsque le seul niveau peuplé est hh.

3.3.4 Conclusion

Cette étude démontre la possibilité de modifier les propriétés magnétiques d'un DMS en présence d'un gaz de porteurs, à travers un contrôle du splitting entre niveaux de trous lourds et de trous légers par les contraintes et le confinement. En particulier, l'axe de facile aimantation peut être dans le plan ou perpendiculaire à celui-ci suivant la façon dont est réglé ce splitting.

3.4 Conclusion générale

Au cours de ce chapitre, il a été traité de deux façons indépendantes de contrôler réversiblement la transition ferromagnétique/paramagnétique sur des structures *pin* ou *pip* à base de tellurures :

- à température fixe par application d'une tension de polarisation faible (-0.7 V).
- à température fixe par éclairage d'une structure *pip*.

De plus, il a été montré la possibilité de régler la température de transition et de la direction de facile aimantation grâce à une modulation des contraintes et du confinement.

Une éventuelle combinaison de plusieurs de ces techniques ouvre la voie à de très nombreuses possibilités pour l'établissement et le contrôle du ferromagnétisme dans les DMS.

Par exemple, dans une diode *pin*, une illumination à une longueur d'onde supérieure au gap des barrières augmente la quantité de trous dans le puits et renforce l'aimantation. Nous avons pu ainsi contrôler la transition en même temps par illumination et application d'une tension inverse [45].

Chapitre 4

Dopage par la surface

4.1 Rappel : dopage à l'azote

4.1.1 Dopage

Comme nous l'avons vu précédemment, pour créer un gaz de trous dans un puits quantique, la technique classique consiste à inclure dans l'hétérostructure une couche dopée de type p proche du puits. Dans le cas de tellurures, l'incorporation d'azote par une cellule ECR permet d'atteindre des taux de dopage suffisants. Pour que cette méthode soit efficace, il ne faut pas doper le puits mais les barrières qui entourent le puits, sinon les accepteurs ne seraient pas ionisés à basse température et on augmenterait le désordre. En revanche, lorsqu'on inclut une zone dopée dans les barrières, les accepteurs s'ionisent et il y a transfert de trous vers le puits. On parle alors de modulation de dopage.

Il est d'usage d'incorporer, en plus de la zone de dopage, deux autres zones dopées dont le but est d'écranter les charges de surface ou d'interface, comme illustré sur la figure 4.1.

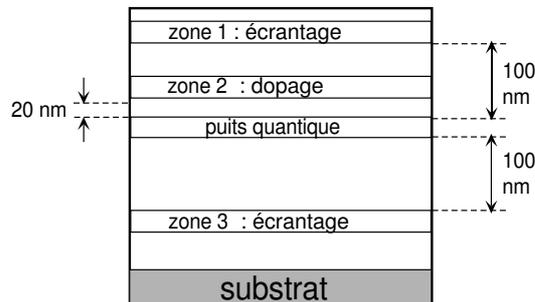


FIG. 4.1 – Schéma d'un échantillon classique dopé azote, avec une zone de dopage et deux zones d'écrantage.

Les couches d'écrantage 1 et 3 servent à épingler le niveau de Fermi en masquant

d'éventuelles charges, respectivement de surface et d'interface. Elles sont situées loin du puits (100 nm) et ne jouent aucun rôle dans le dopage. La zone 2 est proche du puits (20 nm) et fournit le gaz de trous : c'est la couche de dopage.

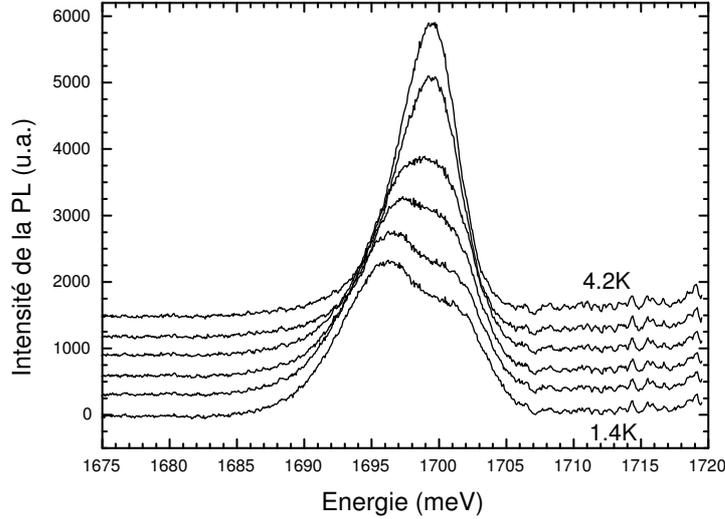


FIG. 4.2 – Spectres de PL à différentes températures, pour un échantillon de structure schématisée en figure 4.1 et dont les caractéristiques sont décrites dans le texte.

La figure 4.2 présente des spectres de PL à différentes températures, sur un échantillon de ce type (barrières $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, puits quantique $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ de 8 nm, substrat $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$). L'existence d'une phase ferromagnétique à basse température est attestée par l'apparition d'un splitting en-dessous d'une certaine température.

4.1.2 Restrictions

La technique du dopage à l'azote, bien qu'assurant un dopage suffisant pour avoir une phase ferromagnétique de manière routinière, comporte de nombreux inconvénients. D'une part la présence de magnésium diminue fortement le dopage maximal que l'on peut atteindre avec l'incorporation d'azote [42]. On ne peut ainsi atteindre des dopages suffisants que pour des couches comportant moins de 30% de magnésium. D'autre part, la très forte diffusivité de l'azote oblige à diminuer la température de croissance jusqu'à 220°C, alors que la température optimale est de 280-300°C. Ainsi, la présence de dopants azote affecte la qualité des échantillons (augmentation des rugosités d'interface) et interdit les procédures de recuit. Enfin, l'impossibilité de chauffer les échantillons rend difficile toute reprise de croissance, en particulier l'hétéroépitaxie de certaines couches métalliques ferromagnétiques [47].

4.2 Dopage sans couche intentionnellement dopée

4.2.1 Résultats expérimentaux

Ce chapitre traite d'une méthode empirique de dopage que nous avons découvert par hasard et qui ne pose pas les inconvénients précités, puisqu'elle ne fait appel à aucun dopage intentionnel.

Lors de l'hétéroépitaxie de couches métalliques ferromagnétiques sur les hétérostructures II-VI [47], nous avons cherché à diminuer la distance entre le puits et la couche ferromagnétique, afin d'augmenter le champ magnétique rayonné dans le puits et induire une levée de dégénérescence des sous-bandes, indépendamment de toute présence de porteurs dans le puits. Comme les zones de dopage et d'écrantage de la surface ne se justifiaient plus (seule subsistait la couche d'écrantage du substrat, de manière à ne pas avoir à traiter le problème d'éventuelles charges d'interface), nous avons pu rapprocher le puits jusqu'à quelques dizaines de nanomètres de la surface. Nous nous sommes alors aperçus qu'un gaz de porteurs 2D existait dans le puits, dans des échantillons témoins non recouverts de métal. Comme le montre les spectres de PL de la figure 4.3, ce gaz avait une densité suffisante pour qu'une phase ferromagnétique s'établisse à basse température, et ce en dépit de l'absence de dopage intentionnel. L'apparition du splitting permet, dans le cas de cet échantillon, de situer la température critique T_c vers 3K.

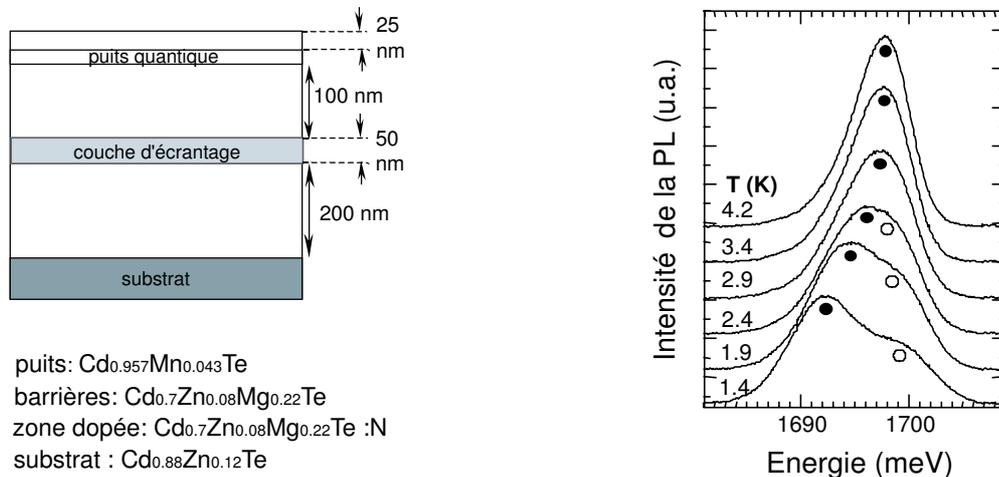


FIG. 4.3 – Schéma d'un échantillon sans couche de dopage et avec une seule couche d'écrantage, et spectres de PL sans champ magnétique appliqué sur cet échantillon, à différentes températures.

Comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants, ce gaz de trous est dû à des états de surface qui apparaissent avec l'oxydation de la surface. Nous avons alors entamé une étude pour comprendre l'évolution de la surface de nos échantillons afin de solutionner les problèmes de reprise d'épitaxie (pour le dépôt de métaux ferromagnétiques par exemple) et d'élucider l'apparition des porteurs dans le puits.

4.2.2 Utilité de la couche d'écrantage

Nous avons tout d'abord cherché à quantifier l'importance de la couche dopée restante, à savoir la couche d'écrantage du substrat. Deux échantillons similaires au précédent (figure 4.3), dont les barrières ont rigoureusement les mêmes épaisseurs, ont été épitaxiés, avec pour seule différence la présence ou non d'une couche d'écrantage du substrat. Les caractérisations spectroscopiques de la densité de porteurs n'ont montré aucune différence notable entre les deux types d'échantillons. Vu les restrictions qu'impose la présence d'azote (en particulier l'impossibilité de chauffer les échantillons), nous avons décidé de supprimer cette dernière couche dopée.

4.3 Les porteurs

4.3.1 Nature

Afin de vérifier que les porteurs présents dans les puits quantiques de nos échantillons sont bien des trous, nous avons utilisé un échantillon avec un puits quantique de CdTe proche de la surface et sans aucune couche dopée. Dans un tel puits, le signe de la charge des porteurs peut être déterminé par le signe de l'exciton chargé : X^+ (resp. X^-) apparaît en présence d'un gaz de trous (resp. électrons) dans les spectres de transmission optique polarisée circulairement.

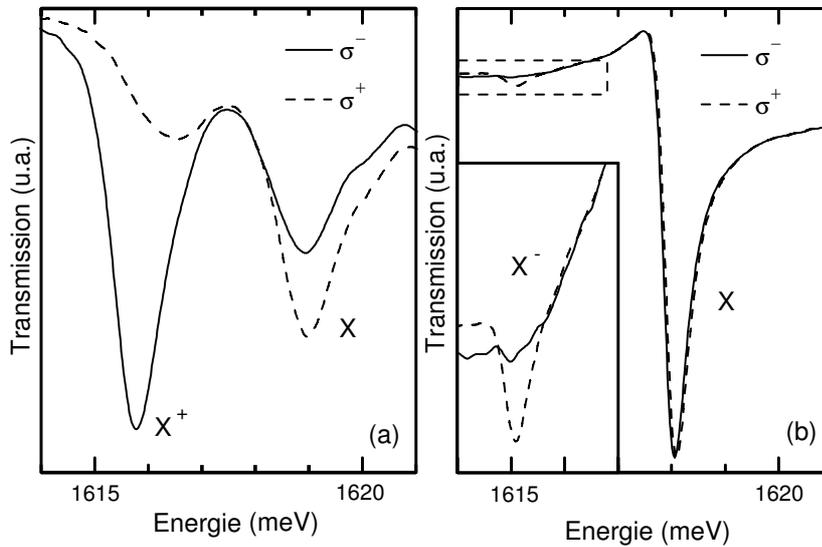


FIG. 4.4 – Spectres de transmission polarisée circulairement (3T, 1.7K) pour un puits de CdTe à *a)* 25 nm et *b)* 100 nm sous la surface. L'insert dans *b)* représente un agrandissement du pic de l'exciton négatif. D'après [48].

Des règles de sélection précises (non détaillées ici) permettent d'identifier les trions et les excitons dans les spectres de transmission polarisée : voir [49] pour X^+ et [50] pour X^- dans un puits de CdTe.

Les figures 4.4 (a) et (b) montrent les spectres obtenus respectivement lorsque le puits est proche de la surface (25 nm) et lorsqu'il est enterré à 100 nm sous la surface. Dans

le premier cas, la présence du trion X^+ signifie que les porteurs sont bien des trous alors que dans le second, la présence du trion X^- et la faible intensité de son pic montre qu'il existe un faible dopage résiduel de type n.

4.3.2 Origine du phénomène

Nous avons épitaxié en même temps, sur le même molyblock, deux échantillons semblables dont le puits quantique est supposé être ferromagnétique à basse température. Leur structure est présentée dans la figure 4.3.2.

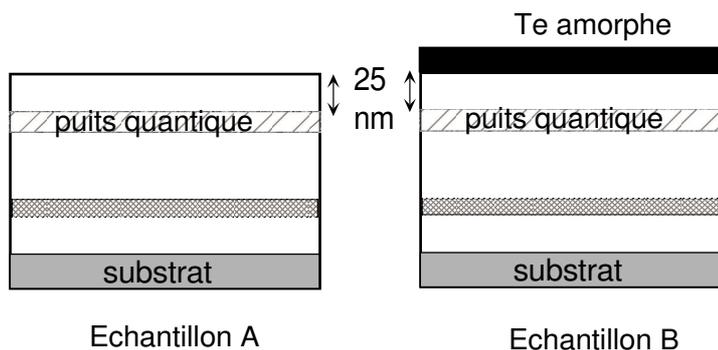


FIG. 4.5 – Échantillons dopés par la surface et comportant une couche d'écrantage du substrat. Le tellure amorphe a été désorbé sur A.

Les deux échantillons ont été recouverts de tellure amorphe déposé à -13°C , qui constitue une bonne protection contre l'oxydation. L'échantillon A a été chauffé pour que le tellure amorphe se désorbe, alors que l'échantillon B a été laissé tel quel. Enfin A et B ont été exposés à l'air en même temps. Les caractérisations n'ont révélé aucune densité de porteurs sur l'échantillon protégé B, alors que l'échantillon A présente un gaz de trous d'environ 2.10^{11}cm^{-2} .

Nous en concluons que l'oxydation de la surface de nos échantillons est responsable, directement ou indirectement, de l'apparition du gaz de porteurs.

4.3.3 Influence de l'épaisseur de la barrière de surface

La profondeur à laquelle est placé le puits quantique est un paramètre important. Nous avons étudié son influence en mesurant la densité de porteurs dans une série d'échantillons similaires (conditions de croissance, compositions, ...). Cette étude a débuté avant que nous ne sachions que la couche d'écrantage du substrat était inutile du point de vue de la densité de porteurs. Aussi avons nous décidé de l'inclure dans tous les échantillons présentés ici de manière à pouvoir assurer une comparaison directe entre eux.

La courbe de densité de porteurs en fonction de l'épaisseur de la barrière de surface (figure 4.6) a été obtenue par des mesures de shift de Moss-Burstein. Chaque point est une mesure faite sur un ou plusieurs échantillons (dont la croissance a été faite séparément) au moins une semaine après leur mise à l'air. Le triangle représente un échantillon pour lequel aucune densité de porteurs n'a pu être mesurée : il symbolise la limite de détectabilité.

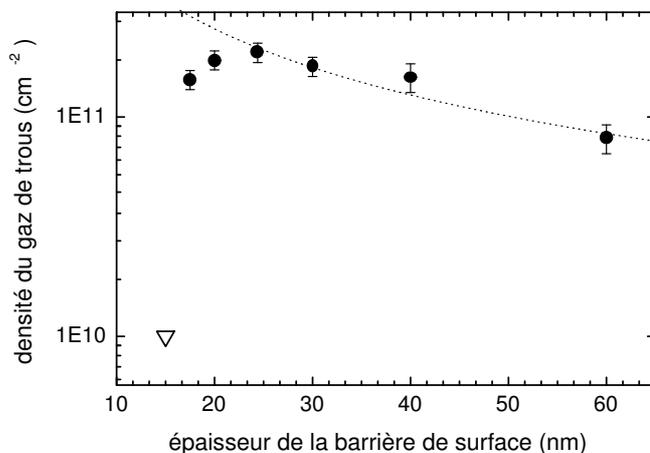


FIG. 4.6 – Densité du gaz de trous dans des puits quantiques de $Cd_{0.99}Mn_{0.01}Te$ de 10 nm, déterminée grâce au shift de Moss-Burstein. Les ronds représentent des valeurs mesurées et le triangle un échantillon sur lequel aucune densité de trous n'a été détectée : sa position est estimée par des résultats optiques. La ligne en pointillé est un ajustement décrit dans le texte.

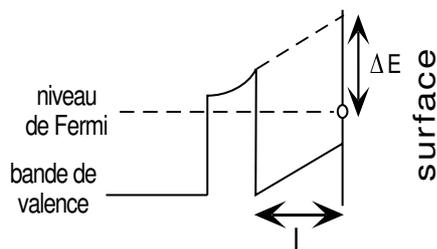


FIG. 4.7 – Schéma simplifié de la structure de bande en surface.

Épaisseurs supérieures à 25 nm

A partir de 25 nm et pour les épaisseurs supérieures, la densité de trous décroît à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci est cohérent avec l'idée d'un dopage dû à des états de surface, c'est-à-dire à des états situés dans une épaisseur de quelques nanomètres sous la surface.

On peut modéliser grossièrement cette décroissance en considérant que les états accepteurs sont situés sur le plan atomique de surface de l'échantillon et à une énergie notée ΔE du niveau de trous peuplé (cf. figure 4.7). La densité de trous dans le puits est alors déterminée par les effets électrostatiques entre le puits et la surface. Elle s'écrit :

$$p = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\Delta E}{eL}$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε la constante diélectrique du semiconducteur ($\varepsilon = 10$), e la charge élémentaire, L l'épaisseur de la barrière de surface.

Un ajustement donne la valeur $\Delta E = 90\text{meV}$ (cf. courbe en pointillée dans la figure 4.6).

Notons que cet ajustement suppose de nombreuses approximations et ne donne qu'un ordre de grandeur. Par exemple, on néglige l'énergie cinétique des porteurs et l'énergie de confinement dans le puits. De plus, considérer que les états accepteurs sont situés sur plusieurs plans atomiques change substantiellement la valeur de ΔE .

Épaisseurs inférieures à 25 nm

En dessous de 20 nm d'épaisseur, il y a une chute brutale de la densité de trous. A $L=15$ nm (point marqué d'un triangle sur la figure 4.6), les spectres de transmission optique permettent d'affirmer sans ambiguïté, vues les largeurs de raies, que la densité de trous est inférieure à quelques 10^{10}cm^{-2} . Cette valeur a été mesurée sur deux échantillons épitaxiés séparément : le phénomène est reproductible.

Avant de pouvoir expliquer cette différence de comportement inattendue, il faut comprendre les mécanismes d'oxydation de nos échantillons et parvenir à identifier le phénomène à l'origine du gaz de trous. L'étude menée à ce titre est présentée dans les chapitres suivants.

4.4 Avantages du dopage par la surface

4.4.1 Température de croissance

Une des conséquences immédiates de cette méthode de dopage est que nous avons accès aux températures de croissance optimales des tellurures. A titre d'illustration, la figure 4.8 présente deux spectres de photoluminescence correspondants à un échantillon élaboré à 220°C et dopé à l'azote, l'autre à un échantillon élaboré à 280°C et dopé par la surface. Ils ont la même composition en manganèse et les mêmes densités de porteurs (mesurées par shift de Moss-Burstein dans les mêmes conditions).

L'échantillon dopé par la surface présente un pic de PL plus fin : la température de croissance étant plus haute, la structure est de meilleure qualité. Il sera ainsi plus facile d'étudier les phases magnétiques en spectroscopie.

4.4.2 Pourcentage de manganèse

La quantité de manganèse incorporable sans nuire à la qualité de la couche était, avec le dopage par l'azote, limitée à 5% environ.

Le fait d'avoir accès à des températures de croissance plus élevées permet d'obtenir des échantillons de meilleure qualité structurale mais aussi de repousser la limite de composition au-delà de laquelle la mauvaise qualité de la croissance affecte trop les propriétés magnéto-optiques.

Avec la technique du dopage par la surface, on arrive à incorporer jusqu'à 10% de manganèse dans nos puits, ce qui ouvre un plus vaste champ d'investigation pour tester les

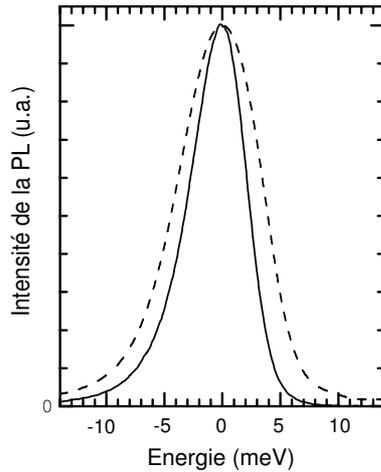


FIG. 4.8 – Spectres de PL sans champ magnétique de deux échantillons ayant la même structure comportant chacun un puits quantique avec 4.3% de Mn. L'un a été élaboré à 220°C (ligne en pointillée) et l'autre à 280°C (trait plein). Les deux spectres ont été normalisés et déplacés pour pouvoir être superposés.

modèles. De plus il est possible d'étudier l'influence du désordre sur la phase ferromagnétique.

La figure 4.9 montre l'évolution de la position du pic de PL de basse énergie en fonction de la température, pour différentes concentrations de manganèse. La rupture de pente signale, rappelons le, l'apparition du splitting correspondant à la phase ordonnée, et marque donc la température critique. On remarque que cette température passe de 2.4 K pour 4.3% de manganèse à 3.6K pour 5.8% et 5.3K pour 9.3%.

Ces valeurs sont surprenantes si on les compare aux prédictions du modèle du champ moyen. Par exemple, pour une concentration de manganèse de $x=9.3\%$ (épaisseur de la barrière de surface 25 nm), la température critique mesurée est de $T_C = 5.5K$ alors que le modèle du champ moyen prévoit $T_{CW} = 3.5K$. Ainsi, lorsqu'on augmente la quantité de manganèse, les températures critiques et de Curie-Weiss ne s'identifient plus : il faut prendre en compte les effets de désordre.

La figure 4.10 résume les températures critiques (triangles pleins) mesurées sur divers échantillons dopés par la surface, que l'on peut comparer avec les prédictions du modèle du champ moyen (*Mean Field Approximation*, ligne continue). Les symboles ronds représentent les échantillons dopés à l'azote. Cette figure montre clairement l'intérêt du dopage par la surface.

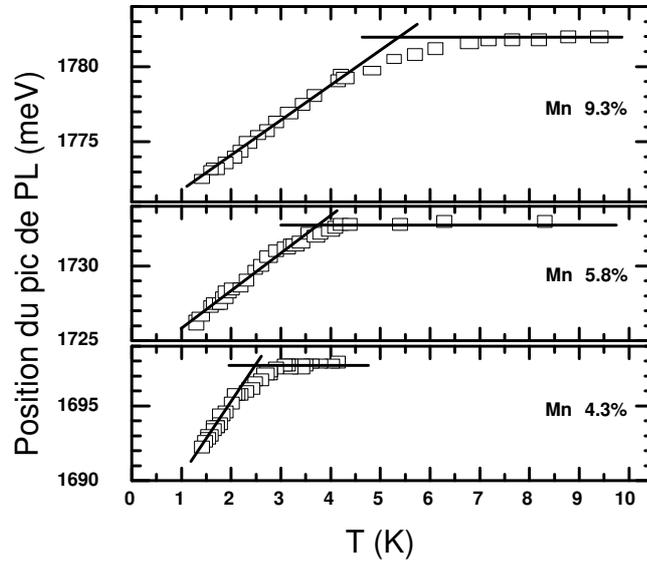


FIG. 4.9 – Position du pic de plus basse énergie de la PL de puits proches de la surface, pour différentes compositions en manganèse, en fonction de la température. La rupture de pente représente la température critique.

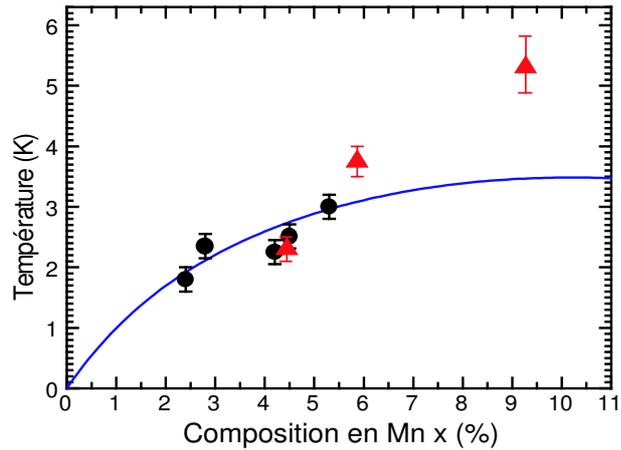


FIG. 4.10 – Températures critiques T_C en fonction de la composition en manganèse. Les symboles ronds (resp. triangulaires) représentent les résultats obtenus grâce au dopage à l'azote (resp. par la surface) et la ligne continue les prédictions du modèle du champ moyen.

Chapitre 5

Etude de l'oxydation

5.1 Introduction

Nous avons démontré dans le chapitre précédent que l'oxydation est responsable de l'apparition du gaz de trous dans nos puits quantiques proches de la surface. Nous avons de plus mis en évidence l'évolution de la densité de trous en fonction de l'épaisseur de la barrière de surface : on passe d'une valeur de $2 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ à une densité indétectable en faisant varier cette épaisseur de 25 nm à 15 nm !

Il s'agit donc à présent de comprendre quels phénomènes peuvent intervenir dans les mécanismes d'oxydation, et d'identifier les espèces responsables du dopage.

La première partie de ce chapitre décrit les processus expérimentaux. La deuxième comporte un rappel de résultats bibliographiques nous intéressant directement. Nous verrons ainsi quels oxydes sont attendus et dans quelles quantités. La troisième partie est consacrée à l'étude de l'évolution de la surface avec l'oxydation, pour des échantillons dont le puits quantique est à 25 nm sous la surface, puisque c'est pour cette épaisseur que nous avons le maximum de densité de porteurs. Nous tenterons de comprendre les mécanismes intervenant au début de l'oxydation de la surface des barrières de *CdZnMgTe* afin d'être capable de les contrôler. Pour ce faire nous avons soumis les échantillons à diverses expositions à l'oxygène pur, pour avoir accès à tous les stades d'oxydation.

Les études ont été menées grâce aux moyens de caractérisation de surface disponibles au Laboratoire de Nanostructures Magnétiques (CEA Grenoble/DRFMC) en collaboration avec Bruno Gilles (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, CNRS). Il s'agit d'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et d'AES (*Auger Electron Spectroscopy*). Une brève description de chacune de ces techniques peut être trouvée en Annexe. Nous utiliserons les spectres XPS et AES du tellure et du cadmium pour mettre en évidence les modifications survenant à la surface.

La comparaison de l'oxydation de barrières de 15 nm et de 25 nm, dans le but d'expliquer la disparition du gaz de trous aux faibles épaisseurs de barrière, sera l'objet du chapitre suivant. Il s'agira d'oxydations à l'air, dont nous montrerons qu'elles ne sont pas fondamentalement différentes de l'oxydation sous pression d'oxygène.

5.2 Processus expérimentaux

5.2.1 Description

Les dispositifs de caractérisation sont disposés sur des bâtis d'épitaxie différents de notre bâti de croissance. Pour étudier les premiers stades de l'oxydation, nous avons dû transférer les échantillons à l'abri de l'air. Nous avons utilisé pour cela une couche de tellure amorphe, déposée après croissance de la structure semi-conductrice, qui constitue une bonne protection contre l'oxydation tant qu'elle reste amorphe. Cette couche est ensuite désorbée lentement par chauffage, une fois l'échantillon transféré sous ultra-vide, jusqu'à apparition d'un diagramme de diffraction RHEED bidimensionnel comparable aux diagrammes enregistrés en fin de dépôt. Nous avons suivi cette opération en spectroscopie Auger ; les résultats correspondants seront présentés plus loin.

Les expériences ont été effectuées selon le protocole suivant : oxydation des échantillons sous pression d'oxygène puis caractérisation de la surface, puis nouvelle oxydation, ... Tout le processus (oxydation et caractérisations) se passe à température ambiante.

5.2.2 Exposition

L'exposition à l'oxygène est mesurée en Langmuirs : il s'agit du produit

$$L = t * P_{O_2} * 10^6 \quad (\text{Langmuirs})$$

où t est le temps d'exposition (en secondes) et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène (en Torr).

Ce paramètre permet de comparer entre eux les résultats d'oxydation à des pressions différentes.

5.2.3 Méthodes d'analyse

La méthode d'analyse par XPS est décrite en Annexe. Il s'agit de la mesure de pics de photo-émission dont l'énergie est caractéristique d'un élément donné dans un environnement chimique particulier (par exemple Te dans CdZnMgTe). Une modification de l'environnement chimique peut se traduire par un déplacement qui reflète la modification de la structure de bande.

Lorsque le décalage est suffisant pour résoudre les pics on peut, idéalement, suivre le processus d'oxydation à la fois qualitativement (identification de l'oxyde) et quantitativement (calcul des proportions oxyde/semi-conducteur non oxydé).

L'excitation est produite par un faisceau de photons émis par une anode de magnésium (raie $K\alpha$: 1253.6 eV), ou d'aluminium (raie $K\alpha$: 1486.7 eV), l'utilisation de cette dernière étant indispensable pour suivre l'évolution des pics situés à des énergies de liaison supérieures à 1253.6 eV, comme le pic 1s du magnésium. La profondeur d'échappement des photoélectrons dans la matière correspond au libre parcours moyen, qui est de quelques monocouches. Ainsi un spectre XPS permet d'avoir des informations sur la surface d'un échantillon et sur les toutes premières couches atomiques.

La profondeur d'échappement dépend essentiellement de l'énergie à laquelle le pic considéré se situe. Briggs et al [51] ont compilé divers résultats bibliographiques et en déduisent une courbe empirique donnant cette profondeur d'échappement, en nombre de monocouches, en fonction de l'énergie de liaison des photoélectrons. Le fait de tracer la profondeur d'échappement en monocouches de matériau permet de s'affranchir, ou de minimiser, la correction à faire pour tenir compte de la densité du matériau.

Ils obtiennent ainsi, pour le sondage du niveau 3d du tellure dans CdTe, une profondeur de 5.5 monocouches, et 5 monocouches pour le niveau 3d du cadmium [51]. Cela correspond à des épaisseurs de l'ordre de 1.7 et 1.6 nm respectivement. Ce sont ces valeurs que nous utiliserons.

La position absolue des pics est un paramètre difficile à obtenir expérimentalement en raison des difficultés à connaître le paramètre ϕ (voir Annexe) dans l'expression de l'énergie de liaison des photo-électrons émis :

$$E_L = h\nu - E_c - \phi$$

où E_L est l'énergie de liaison du photo-électron, E_c son énergie cinétique, $h\nu$ l'énergie du faisceau incident.

ϕ est le travail de sortie des photo-électrons, soit la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Outre le fait qu'il est difficile de placer avec précision le niveau de Fermi dans un semi-conducteur non dégénéré, le paramètre ϕ est également modifié par l'état de surface de l'échantillon (charges électrostatiques qui se développent sur l'échantillon, rugosité, impuretés adsorbées ...).

La technique classique pour atteindre une bonne précision dans la position absolue des pics est d'utiliser de la laque d'argent, pour ponter électriquement la surface et ne pas avoir de problèmes de charges. Dans notre cas, cela aurait trop dégradé l'ultra-vide de la chambre d'analyse, et de plus nos échantillons étaient trop petits. Certains auteurs utilisent le pic de carbone comme une référence dont ils répercutent le décalage sur l'ensemble de leurs spectres. Cela suppose de connaître parfaitement l'état du carbone adsorbé, ce qui n'est pas notre cas puisque celui-ci peut se présenter sous différentes formes, la plupart des oxydations se déroulant à l'air libre ou sous oxygène dont la pression était régulée par communication avec l'extérieur.

Il nous est en revanche possible de discuter l'écart entre le pic nominal et le pic d'oxyde, qui permet d'identifier la nature de l'oxyde.

Pour autoriser les comparaisons et le rapprochement des résultats, toutes les valeurs numériques présentées seront basées sur les mêmes pics. Pour le cadmium et le tellure, il s'agira des pics $3d_{5/2}$ car ce sont ces pics qui sont documentés dans la littérature.

Ceci nécessite de prendre quelques précautions. En particulier il faut tenir compte du fait que les sources ne sont pas parfaitement monochromatiques : leurs spectres sont composés d'un pic principal et d'un ou plusieurs autres pics. Ces pics supplémentaires induisent des contributions qu'il faut soustraire des spectres XPS. Le tableau 5.1 donne les valeurs que nous avons utilisées.

Ainsi chaque pic XPS mesuré par une anode Mg $K\alpha$ aura deux répliques décalées vers les basses énergie de liaison qu'il faudra soustraire.

	énergie	décalage	intensité relative
raie principale Mg $K\alpha$	1253.6 eV		1
pic satellite 1	1261.8 eV	8.2 eV	0.086
pic satellite 2	1263.2 eV	9.6 eV	0.062
raie principale Al $K\alpha$	1486.7 eV		1
pic satellite	1495.9 eV	9.2 eV	0.125

TAB. 5.1 – Raies présentes dans les spectres d'émission des anodes Mg $K\alpha$ et Al $K\alpha$.

L'analyse par AES (ou Spectroscopie Auger) est elle aussi décrite en Annexe. La différence notable dans nos appareillages avec la méthode XPS est la surface sondée : l'AES est une analyse locale (diamètre de la zone sondée : $10\mu m$) alors que l'XPS sonde la totalité de la surface de l'échantillon (zone sondée : plusieurs mm^2).

Chaque méthode a donc ses difficultés intrinsèques : l'AES est sensible à l'hétérogénéité des échantillons, puisque n'en sondant qu'une très faible partie, et l'XPS peut incorporer une contribution venant du molyblock si l'échantillon est plus petit que le faisceau.

5.3 Résultats bibliographiques

De nombreuses études ont été consacrées à l'oxydation de CdTe ou CdZnTe. Les résultats publiés sont très disparates, que ce soit en terme de nature des oxydes formés ou même de vitesse d'oxydation.

5.3.1 Nature des oxydes

Il existe un grand nombre d'oxydes pouvant théoriquement se former, puisque nous étudions un composé quaternaire. Parmi les plus couramment cités on trouve TeO_2 , TeO_3 , CdO , $CdTeO_3$ pour le CdTe, puis les oxydes de Zn : ZnO , $ZnTeO_3$, et les oxydes de Mg : MgO . D'autres oxydes existent mais sont peu ou pas documentés. Quelques références seront données plus loin. De plus, nous ne pouvons pas exclure a priori la formation d'hydroxydes comme $Te(OH)_6$ et $Cd(OH)_2$.

5.3.2 Thermodynamique et cinétique

A température et pression fixées, c'est la minimisation de l'énergie de Gibbs qui gouverne la formation d'une phase. Le tableau 5.2 donne les énergies libres standard de formation ΔG_f^0 pour les principaux oxydes. Une énergie négative traduit une réaction spontanée et plus cette énergie est élevée (en valeur absolue), plus la force motrice de l'oxydation est forte.

L'énergie ΔG_f^0 correspond à la formation des oxydes en l'absence de toute perturbation extérieure. Ainsi d'après les valeurs numériques indiquées, on pourrait s'attendre à ce que $CdZnMgTe$ s'oxyde facilement, en formant en priorité du $CdTeO_3$ et du MgO . En réalité, il faut prendre en compte d'autres facteurs que l'énergie libre de Gibbs pour

élément	$-\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	référence
<i>CdTe</i>	100.5	[52]
<i>CdO</i>	226.1	[52]
<i>TeO₂</i>	272.1	[52]
<i>CdTeO₃</i>	561.0	[52]
<i>MgO</i>	568.6	[53]

TAB. 5.2 – Energie libre standard de formation ΔG_f^0 à 298.15 K et sous 1 atmosphère de CdTe et des oxydes associés.

comprendre l'oxydation de nos échantillons.

- Il faut distinguer les forces thermodynamiques et cinétiques : dans les premiers temps l'oxyde qui se forme est celui dont la vitesse de formation est la plus grande, ça n'est pas forcément le plus stable (voir par exemple la compétition entre *TeO₂* et *CdTeO₃* décrite ci-après).
- Il existe des contraintes d'origine épitaxiales dans nos échantillons, qui favorisent le développement des oxydes ayant des phases proches de *Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te* : l'énergie nécessaire pour déformer la structure cristalline n'en sera que plus faible.
- L'énergie libre de formation d'un élément est affectée par sa concentration dans l'alliage considéré : moins il y a d'un élément donné, moins sa réaction avec l'oxygène est statistiquement probable. Il s'agit des corrections liées à l'activité de l'espèce.

Prendre en compte toutes ces contributions énergétiques peut aboutir à des énergies standard de formation hiérarchiquement différentes des énergies libres standard de formation du tableau 5.2 ; aussi ne peut on pas prédire la formation d'un oxyde à partir de ce seul tableau. Un calcul des contributions serait bien trop compliqué et n'entre pas dans le cadre de ce travail. Nous nous contenterons de prendre comme indications des résultats bibliographiques sur des matériaux proches du nôtre.

5.3.3 Oxydes formés dans CdTe, CdZnTe et Mg

Une très grande majorité des études portant sur l'oxydation de CdTe à température ambiante rapportent l'existence de *TeO₂*, mais pas de CdO (voir par exemple [54] sur CdTe(111)). Toutefois ceci ne permet pas de conclure à son absence, puisque l'oxyde de cadmium est très difficile à mettre en évidence (à cause du faible écart entre les différents pics XPS, cf. 5.4.6). Fritsche et al ont, eux, récemment suggéré la présence de CdO dans des films polycristallins de CdTe (110) et (111) [55], en se basant sur diverses expériences (Microscopie à force atomique, diffraction de rayons X, spectroscopie d'émission de photoélectrons, XPS).

Quelques études seulement montrent l'existence de *CdTeO₃*, ce qui est un paradoxe puisque *CdTeO₃* est l'oxyde de CdTe le plus stable thermodynamiquement : Rhiger et al [52] ont calculé le diagramme d'équilibre de Cd-Te-O et montré que la transformation de

TeO_2 en $CdTeO_3$ est favorable d'un point de vue énergétique. Le fait que l'on ne puisse mettre en évidence l'oxyde le plus stable peut être expliqué par des considérations cinétiques : il semble qu'à température ambiante TeO_2 soit un oxyde métastable susceptible de ne se transformer que très lentement en $CdTeO_3$ [56]. Ceci rejoint la distinction entre forces thermodynamiques et cinétiques faite plus haut.

Le magnésium, quant à lui, est connu pour s'oxyder très facilement : une couche épaisse de MgTe est détruite par l'oxydation quasi immédiatement après sa mise à l'air. Si aucune étude n'a été consacrée, à notre connaissance, à l'oxydation de MgTe ou CdMgTe, nous pourrions en revanche nous baser sur des études d'oxydation de magnésium pur ou de MgO.

Enfin, George et al [57] ont rapporté l'existence d'oxydes de zinc ou de ZnTe dans des couches de CdZnTe, ce qui ne semble pas être confirmé par Chen et al [58]. Nous ne nous intéresserons pas à l'oxydation du zinc, notamment à cause de la faible composition en zinc de nos barrières. Ceci sera justifié en 5.4.10.

5.3.4 Vitesse d'oxydation de CdTe

En général, dans les publications consacrées aux premiers stades d'oxydation de CdTe, les échantillons sont exposés en partie à de l'oxygène atomique produit par la dissociation de la molécule de dioxygène par les filaments de jauge présents dans le bâti. Certains auteurs, comme Kowalski et al [59] sur CdTe(110), constatent l'adsorption d'oxygène sur la surface mais pas la formation d'oxydes après une exposition de $1.5 \cdot 10^5 L$ à température ambiante. Le CdTe, et c'est aussi le cas du CdZnMgTe comme nous le verrons, est donc un matériau qui ne s'oxyde que lentement à basse température : le facteur cinétique est limitant.

Lorsque l'on chauffe les échantillons, il y a formation d'une couche épaisse d'oxyde : Chu et al. [54] ont mesuré environ 44 nm d'oxyde sur CdTe[111] pour 10 heures d'oxydation à 450°C sous atmosphère normale, alors que Wang et al. [56] mesurent environ 25 nm pour une oxydation à 400°C et dans les mêmes autres conditions. Nous ne chaufferons pas nos échantillons car nous cherchons avant tout à comprendre les mécanismes d'oxydation à température ambiante.

Les épaisseurs mesurées doivent dépendre de l'orientation du cristal, ne serait ce qu'à travers les différences de densités atomiques (il a déjà été prouvé, par exemple, que la surface de CdTe(110) est beaucoup moins facile à oxyder que la surface de CdTe(111), plus polaire [60]). Cependant les différences dues à l'orientation semblent faibles devant les conséquences d'un changement de conditions d'oxydation (température, humidité, ...) [56].

Enfin les conditions de préparations de l'échantillon (clivage, compositions de surface après attaque chimique ou par plasma, ...) jouent un rôle important dans la facilité d'oxydation [61]. Par exemple, une attaque par un bain de brome/méthanol laisse une surface riche en tellure qui peut s'oxyder plus facilement en TeO_2 . L'existence de tous ces paramètres explique les larges différences de résultats relevées dans la littérature.

Ceci étant, un oxyde de tellure, en l'occurrence TeO_2 , peut se former de manière massive et cohérente sur CdTe (110). En effet, Ponce *et al* ont montré grâce à des images

TEM (*Transmission Electron Microscopy*) prises sur une couche de CdTe oxydée à l'air qu'il n'existe aucun défaut cristallin à l'interface CdTe / oxyde de tellure [62]. Cela nous renforce dans l'objectif de chercher à comprendre les mécanismes d'oxydation par spectroscopie de photoélectrons. Toutefois, et nous verrons que cela a son importance vu la très faible quantité d'oxyde que nous observons par rapport à leurs résultats, Ponce *et al* précisent qu'ils ne connaissent pas les conditions dans lesquelles leur couche de CdTe a été oxydée, notamment à cause de la préparation nécessaire au TEM.

5.3.5 Oxydation de nos échantillons

D'après les études antérieures à la nôtre, nous nous attendons à trouver avant tout des oxydes de tellure TeO_2 et de magnésium MgO, et éventuellement des traces d'oxyde de cadmium, et ce à partir d'expositions assez élevées (supérieures à 10^6 L).

Il est clair que les conditions d'oxydation et l'état de départ de la surface jouent un grand rôle. Nous avons donc porté une attention particulière à ces paramètres, de manière à pouvoir comparer a posteriori nos résultats entre eux. En particulier, nous nous sommes efforcés de garder le même état de surface pour tous nos échantillons : la croissance a toujours été effectuée à 220°C en excès de Cd. Ainsi chaque échantillon a la même reconstruction de surface en fin de croissance, c'est-à-dire $C(2\times 2)\text{Cd}$, des compositions et des rugosités semblables. Dans toutes les séries d'oxydation de ce chapitre, les échantillons ont une structure identique à celle décrite figure 5.1. Seules les composition en manganèse du puits changeront. Les compositions en zinc et magnésium seront identiques, aux incertitudes liées à la croissance près. Quand nous avons dû coller ou décoller nos échantillons des molyblocks, nous ne les avons chauffés que lorsque cela était absolument indispensable, et à des températures très faibles pendant des temps les plus courts possibles (typiquement quelques dizaines de degrés pendant 3 à 4 minutes).

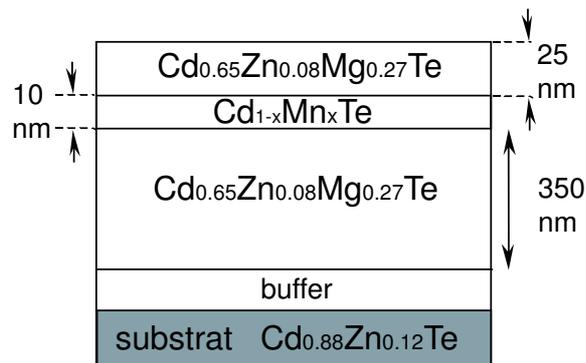


FIG. 5.1 – Schéma de la structure des échantillons étudiés. Dans tout ce chapitre, seule la composition en manganèse x changera.

5.4 Oxydation sous pression d'oxygène

Ce paragraphe présente la synthèse des résultats collectés sur les premiers suivis d'oxydation. Il s'agit d'échantillons ayant une barrière de $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$ de 25 nm dont nous avons étudié l'oxydation sous pression d'oxygène pur. Le but était de comprendre les différents stades du mécanisme d'oxydation de la surface, afin de pouvoir influencer par la suite sur la présence ou l'absence d'états de surface accepteurs.

5.4.1 Etat de surface avant oxydation

Afin d'assurer un état de surface constant, tous les échantillons présentés ici ont été transféré du bâti de croissance à la chambre d'analyse de surface en étant recouverts d'une couche de tellure amorphe, les protégeant de l'oxydation.

La surface de départ est alors différente de la surface après croissance : la désorption du tellure laisse une surface reconstruite $(2 \times 1)Te$, plus riche en tellure que la surface épitaxiée d'origine.

La désorption consiste en un chauffage progressif des échantillons jusqu'à 220-240°C, jusqu'à obtention d'un diagramme RHEED bidimensionnel de qualité comparable à celui obtenu après croissance. Il est arrivé que certaines zones de l'échantillon présentent une superposition d'un diagramme 2D et d'un fort fond diffus, caractéristique d'un début d'oxydation. Des images STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), prises sous vide et immédiatement après désorption sur de tels échantillons, montrent la présence d'îlots isolés que nous attribuons à des restes de tellure probablement oxydé. Ces îlots sont impossibles à désorber sans détruire l'hétérostructure semi-conductrice.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des surfaces initialement peu ou pas oxydées.

La désorption du tellure a été suivie par spectroscopie Auger, les spectres sont présentés sur la figure 5.2.

Avant désorption, on ne voit sur les spectres Auger qu'une contribution due au tellure (amorphe) et un faible pic du au carbone. Après désorption, le signal du cadmium apparaît et celui du carbone disparaît, et on ne peut voir aucun pic dû à l'oxygène : la surface est propre et non oxydée. A des fins de comparaison est ajouté un spectre Auger issu du même échantillon après une oxydation de $3,6 \cdot 10^{13}$ L : l'apparition de carbone (par pollution) et d'oxygène y est très claire. La présence de carbone est liée, comme nous le verrons, à la nécessité d'utiliser des pressions d'oxygène importantes pour observer une oxydation significative (cf. 5.4.2). Les spectres avant/après désorption ont été réalisé sur un spectromètre différent de celui utilisé après oxydation, mais dans le même bâti ultra-vide. La résolution y était moins bonne, ce qui explique la différence d'aspect des pics de cadmium et de tellure.

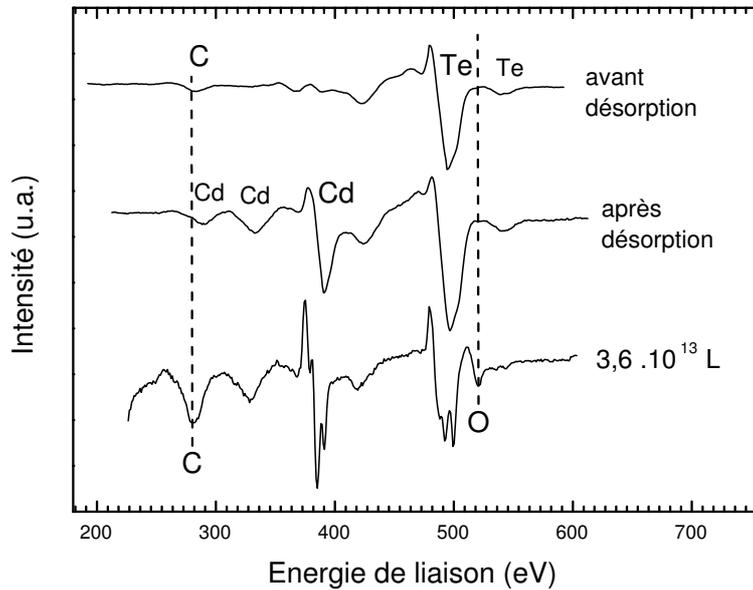


FIG. 5.2 – Spectres Auger dérivés d’une surface recouverte de tellure amorphe avant désorption, après désorption, et après oxydation de $3,6 \cdot 10^{13}$ L. Les spectres ont été normalisés. Le spectre après oxydation a été pris sur un dispositif de spectroscopie Auger différent, de meilleure résolution.

5.4.2 Expositions à l’oxygène

- **Expositions inférieures à 10^4 L :**

Elles ont été menées directement dans le module de caractérisation XPS, enceinte sous ultra-vide. La pression y était réglée par une vanne de fuite et par le système de pompage, et mesurée par une jauge à vide Bayard-Alpert. Les conditions typiques d’oxydation étaient des pressions partielles d’oxygène comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} Torr, pendant quelques minutes.

Il est connu qu’un filament de jauge peut participer à l’ionisation du gaz ambiant et modifier la nature des espèces présentes (dissociation de O_2 en O^- ou O^* très réactifs). Toutefois, dans notre cas, le filament était à plus de 20 cm de l’échantillon (et pas en regard direct), ce qui est suffisant pour que l’oxygène incident ne soit pas excité.

- **Expositions supérieures à 10^4 L :**

Pour mettre en évidence les mécanismes d’oxydation, nous devons impérativement utiliser des plages d’expositions très supérieures à la précédente, ce qui nous obligeait à augmenter drastiquement la pression partielle d’oxygène (ce qui n’était pas possible dans l’enceinte du bâti d’épitaxie) ou à avoir des durées d’oxydation beaucoup trop longues pour être raisonnables.

Nous sommes donc passés à l’oxydation dans le mini-module d’introduction du bâti d’épitaxie. Nous avons ainsi accès à des pressions de 10^{-3} à 760 Torr, mais nous ne pouvions

exposer l'échantillon moins de quelques minutes, compte tenu du temps nécessaire pour établir une pression stable puis le remettre sous un bon vide. Ces régimes de pression transitoires ont été pris en compte dans le calcul de l'exposition.

- **Au-delà de $10^{10}L$:**

Les expositions avaient lieu à une pression de 760 Torr. L'échantillon était exposé à une légère surpression d'oxygène, pour minimiser la pollution.

5.4.3 Premières constatations

Nous avons tout d'abord essayé de suivre la transformation de l'état de surface du semi-conducteur épitaxié *CdZnMgTe* lors de son exposition à de très faibles quantités d'oxygène. Nous avons donc soumis nos échantillons à des faibles pressions d'oxygène 5N, dans une enceinte sous ultra-vide, en suivant l'évolution du diagramme RHEED.

Si le diagramme RHEED était celui d'un semi-conducteur épitaxié au terme de la désorption du tellure amorphe, il se dégradait significativement dès quelques milliers de Langmuirs d'exposition. De même nous n'avons pu obtenir aucun diagramme LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) d'une surface de *CdZnMgTe* exposée à quelques milliers de Langmuirs d'oxygène.

Si la qualité de la surface semble se modifier immédiatement, au point de ne plus permettre d'avoir de diagramme de diffraction, il n'y a pas pour autant formation d'oxyde détectable par nos méthodes d'analyse. En effet, en dépit de toutes nos recherches, nous n'avons pu mettre en avant aucune modification claire des spectres XPS de tellure et de cadmium avant des expositions de quelques 10^{10} L.

Après cette première étape qui pourrait indiquer un début de chimisorption de l'oxygène, nous allons examiner successivement l'évolution des spectres XPS et AES du tellure, du cadmium et du magnésium pour des oxydations plus importantes.

5.4.4 Le tellure

Identification des oxydes

Les tableaux 5.3 et 5.4 regroupent les positions des pics XPS de *Te 3d_{5/2}* dans les éléments nous intéressant.

élément	valence de Te	position (eV)	décalage / CdTe (eV)
<i>CdTe</i>	+2	572.4	
<i>TeO₂</i>	+4	576.1	+ 3.7
<i>CdTeO₃</i>	+4	575.9	+ 3.5

TAB. 5.3 – Positions (en énergie de liaison, eV) des pics XPS *Te 3d_{5/2}* dans différents éléments, et décalages par rapport au pic de Te dans CdTe. Le signe + signifie que le déplacement se fait du côté des hautes énergies de liaison [63].

Le tableau 5.3 regroupe les données publiées par Christie et al [63] et basées sur des

moyennes entre leurs propres données et des valeurs de la littérature. L'erreur annoncée est de $\pm 0.1\text{eV}$. Les écarts sont calculés par rapport au pic $Te\ 3d_{5/2}$ dans CdTe.

élément	valence de Te	position (eV)	décalage / TeO_2 (eV)	décalage calculé / $CdTe$ (eV)
TeO_2	+4	575.9		+ 3.7
TeO_3	+6	577.1	+ 1.2	+ 4.9
$Te(OH)_6$	+6	576.5	+ 0.6	+ 4.3
Te	0	572.9	- 3.0	+ 0.7

TAB. 5.4 – Positions (en énergie de liaison, eV) des pics XPS $Te\ 3d_{5/2}$ dans différents éléments, et décalages par rapport à TeO_2 donnés dans [64]. Le signe + signifie que le déplacement se fait du côté des hautes énergies de liaison. Les décalages par rapport à CdTe sont indiqués en prenant l'écart $CdTe-TeO_2$ de + 3.7 eV donné par [63].

Le tableau 5.4 regroupe les données publiées par Wagner et al dans leur "Handbook of XPS" [64]. La position de CdTe n'étant pas indiquée dans leurs tableaux de valeurs, les écarts sont donnés par rapport au pic $Te\ 3d_{5/2}$ dans TeO_2 et calculés par rapport à CdTe en ajoutant l'écart correspondant donné dans [63].

Le paramètre dont nous nous servons est l'écart entre le pic d'oxyde et le pic associé au tellure dans $CdZnMgTe$. Les décalages donnés sont donc représentatifs de l'état oxydé à quelques dixièmes d'eV près, et toute évolution de ces décalages signifiant la transformation d'un oxyde en un autre devront correspondre à ceux donnés dans les tableaux 5.3 et 5.4.

Bien sûr, et ceci est valable pour tous les éléments, il faut garder en mémoire que les données bibliographiques ne nous permettent de nous baser que sur CdTe, et pas sur $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, même si les positions de leurs pics associés doivent être assez proches.

Spectres XPS

La figure 5.3 a concerne un échantillon ayant la structure décrite figure 5.1 (avec une composition en manganèse du puits $x=0.01$) pour une exposition de 3.10^{10} L. On voit apparaître, en plus des pics nominaux du Te dans $CdZnMgTe$, deux pics associés à un état de valence différent du tellure. Toutefois ces pics restent encore faibles et sont difficiles à repérer.

La figure 5.3 b) présente à titre illustratif un spectre XPS correspondant à une très longue oxydation, sur un autre échantillon, où l'on peut facilement pointer la position des pics.

Écarts entre les pics XPS

La figure 5.4 montre l'écart de position (en énergie de liaison) entre les pics d'oxyde et les pics liés au semi-conducteur dans l'orbitale $3d_{5/2}$ du tellure, pour deux échantillons dont la seule différence est la composition en manganèse de leur puits. Les évolutions des

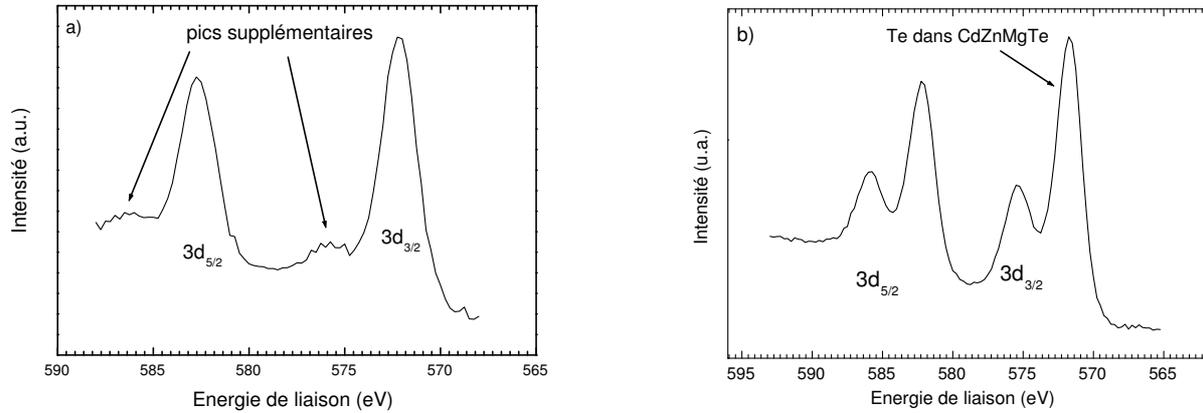


FIG. 5.3 – a/ Spectres XPS du Te 3d après $3 \cdot 10^{10}$ L d'exposition sous flux d' O_2 (même échantillon que la figure 5.1, avec une composition en manganèse du puits $x=0.01$) b/ Spectres XPS Te 3d après longue oxydation, $x=0.04$

écarts de position sont semblables.

L'écart avant $2 \cdot 10^{12}$ L est le plus faible : il vaut environ 3.5 eV. Nous reviendrons sur cette valeur.

Entre $1 \cdot 10^{13}$ et $2 \cdot 10^{13}$ L, l'écart se stabilise (à la dispersion des mesures près, soit ± 0.05 eV) autour de 3.75 eV. Nous identifions alors le pic comme s'agissant de l'état Te^{4+} qui caractérise le tellure dans TeO_2 et $CdTeO_3$, d'après le tableau 5.3. Les légères différences de position entre les pics associés à TeO_2 et ceux associés à $CdTeO_3$ nous font pencher en faveur de la formation de TeO_2 . Notons qu'Ebina *et al* constatent, pour un suivi d'oxydation à l'air de $CdTe$ (100) par EEL (*Electron Energy Loss*), que TeO_2 n'apparaît que vers $1.5 \cdot 10^{13}$ L [65].

A partir de $2 \cdot 10^{13}$ L l'écart diminue sensiblement. Cette diminution de l'écart entre les pics pourrait être une indication de la formation de $CdTeO_3$, dont le pic associé est plus proche du pic principal (cf. tableau 5.3).

Revenons à présent sur les premiers stades de l'oxydation, c'est-à-dire avant $2 \cdot 10^{12}$ L. L'écart mesuré entre les pics y est d'environ 3.5 eV ce qui est notablement plus faible que l'écart de 3.75 eV que nous attribuons à TeO_2 . Ces points peuvent traduire l'existence d'un état intermédiaire entre l'adsorption d'oxygène et la formation de TeO_2 . Toutefois, il faut noter que, à ces valeurs d'exposition, la faible quantité d'oxyde rend plus difficile le pointage de la position du pic correspondant.

Enfin, nous pouvons exclure avec certitude la formation de TeO_3 et de $Te(OH)_6$: l'écart "bibliographique" est trop important par rapport à ce que nous mesurons.

Vitesse de formation de l'oxyde

A partir du moment où l'oxydation est suffisante pour que le pic dû au tellure dans

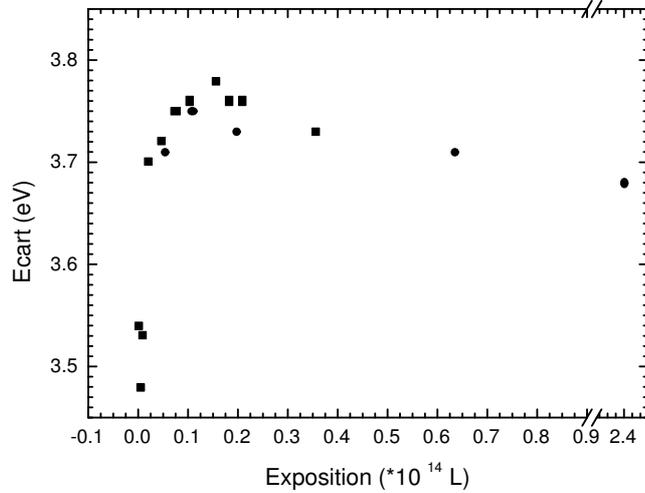


FIG. 5.4 – Ecart (en énergie de liaison, eV) entre les pics XPS du tellure $3d_{5/2}$ dans $CdZnMgTe$ et dans l'oxyde, en fonction de l'exposition ($\cdot 10^{14}$ L). Les ronds et les carrés correspondent à deux échantillons différents de structure identique à celle de la figure 5.1, avec $x=0.04$ (ronds) et $x=0.01$ (carrés).

son oxyde soit bien résolu on peut, en mesurant l'aire des différents pics, avoir accès au rapport entre la quantité d'oxyde et la quantité totale de tellure, soit :

$$R_{Te} = \frac{I_{ox}}{I_{ox} + I_{SC}}$$

où I_{ox} est l'aire du pic associé au tellure dans son oxyde, et I_{SC} celle du pic de tellure dans $CdZnMgTe$ non oxydé. Ces aires sont celles des pics auxquels sont soustraits des fonds de type Shirley (voir la description de la technique XPS en Annexe). Les résultats sont présentés sur la figure 5.5.

On constate que l'oxyde de tellure se forme principalement dans les premières heures puisque le rapport R_{Te} augmente très rapidement pour atteindre une valeur comprise entre 0.25 et 0.30 au bout de $1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition (soit 10.9 heures sous 760 Torr d'oxygène). Cette phase correspondrait à la formation de TeO_2 d'après la discussion précédente. Le rapport évolue ensuite lentement, selon un pseudo-plateau, pour atteindre 0.35 à $2,4 \cdot 10^{14}$ L.

5.4.5 Quantité d'oxyde de tellure formée

Calcul

Un modèle simple permet de relier le rapport R_{Te} au nombre de monocouches d'oxyde de tellure formées. Le calcul est légèrement différent selon que l'on suppose que l'oxyde est continu (rapport R_{Te}^{cont}) ou forme des îlots (R_{Te}^{ilots}).

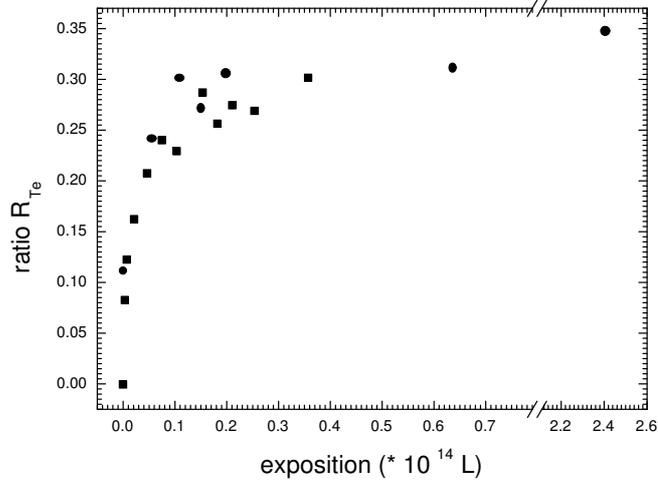


FIG. 5.5 – Ratio R_{Te} défini dans le texte, en fonction du temps d'oxydation sous 760 Torr d'oxygène. Les ronds et les carrés correspondent à deux échantillons différents mais de structure identique à celle de la figure 5.1, avec $x=0.04$ (ronds) et $x=0.01$ (carrés).

Couche d'oxyde continue

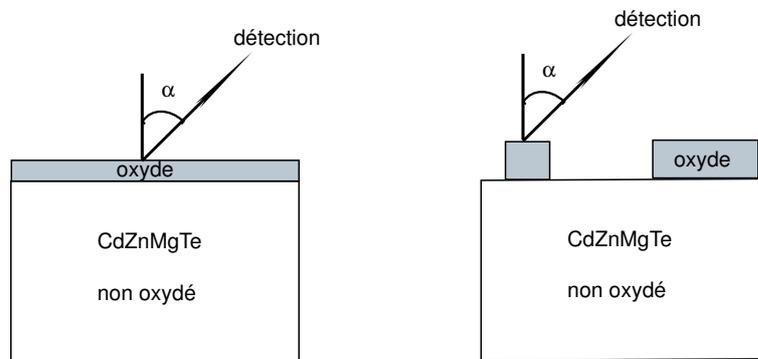


FIG. 5.6 – Configuration d'une mesure XPS

Soit n le nombre de monocouches d'oxyde formées. L'intensité émise par la couche de semi-conducteur non oxydé et reçue par le détecteur est l'intensité émise par ce semi-conducteur (I_{SC}^{∞}) atténuée par la couche d'oxyde, ce qui donne :

$$I_{SC} = I_{SC}^{\infty} \exp\left(-\frac{n}{\lambda \cos(\alpha)}\right)$$

où λ est la profondeur d'échappement (en monocouches, nous prendrons ici $\lambda=5.5$ mc) et α l'angle d'échappement (cf. figure 5.6) [51]. Le terme $\cos(\alpha)$ permet de tenir compte de

la configuration du système de détection, où le signal est recueilli avec un angle de 30° par rapport à la normale à l'échantillon.

De même, l'intensité émise par l'oxyde est :

$$I_{ox} = -\lambda \cos(\alpha) I_{ox}^\infty \int_0^n \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\alpha)}\right) dz$$

Nous considérons ici des photo-électrons provenant à chaque fois du même élément (le tellure) et de la même orbitale (3d). On peut alors faire l'hypothèse raisonnable que la modification de l'environnement chimique provoquée par l'oxydation ne change pas la probabilité d'éjection d'un électron. Cela a un sens en XPS car il n'y a pas de transitions multiples (contrairement à la spectroscopie Auger). Aussi nous pourrions identifier I_{ox}^∞ et I_{SC}^∞ , ce qui simplifie grandement l'expression de R_{Te}^{cont} .

On a finalement :

$$R_{Te}^{cont}(n) = 1 - \exp\left(-\frac{n}{\lambda \cos(\alpha)}\right)$$

Le graphique de gauche sur la figure 5.7 représente cette fonction R_{Te}^{cont} en fonction du nombre de monocouches n . Le graphique de droite montre, lui, l'évolution du nombre de monocouches formées, toujours dans l'hypothèse d'une couche continue, en fonction de l'exposition à l'oxygène, et d'après les données de la figure 5.5.

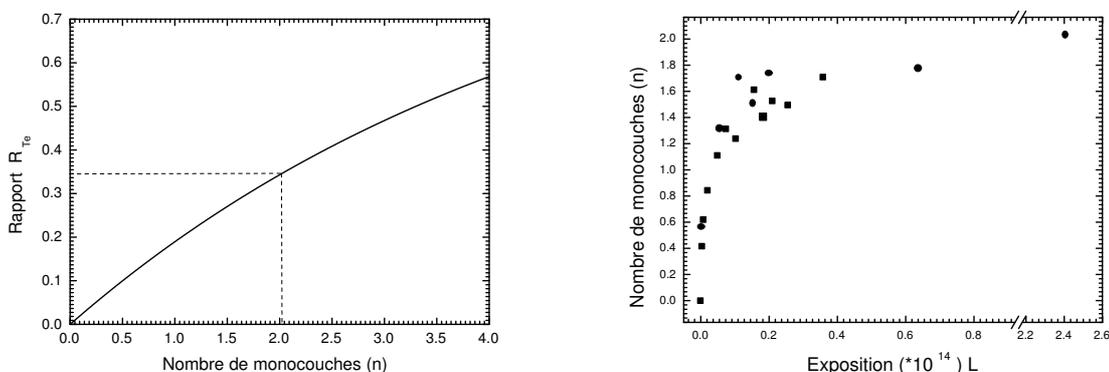


FIG. 5.7 – Rapport R_{Te}^{cont} en fonction du nombre de monocouches d'oxyde de tellure formées, dans l'hypothèse où la couche d'oxyde est continue (à gauche) et (à droite) nombre de monocouches d'oxyde formées en fonction du temps d'exposition, d'après les données tracées sur la figure 5.5.

Un rapport R_{Te}^{cont} de 0.28, correspondant à une oxydation de 1.10^{13} L (soit la fin du premier stade et le début du pseudo-plateau), donne une épaisseur d'oxyde d'environ 1.5 monocouches. Pour l'oxydation maximale de $2,4 \cdot 10^{14}$ L, on a $R_{Te}^{cont}=0.35$, ce qui donne 2.0 monocouches.

Les expériences présentées au chapitre suivant, sur l'oxydation à l'air, donneront un éclairage plus précis sur les valeurs obtenues ici.

Couche d'oxyde non continue

L'étude de l'oxydation à l'air d'une surface de CdTe a été menée notamment par Marsal et al [66], [67]. Ils ont montré que des îlots croissent et se regroupent selon une dynamique de mûrissement d'Ostwald. Grâce à une analyse XPS, ils constatent la présence d'oxyde de tellure en surface (le tellure ayant une valence +4).

Cependant, les images AFM prises sur des échantillons oxydés à l'air, et présentées dans le chapitre suivant, montrent l'existence d'une rugosité mais ne permettent pas de mettre en évidence de formation d'îlots. Aussi nous contenterons nous de l'estimation de la quantité d'oxyde de tellure formé dans l'hypothèse où la couche est continue.

5.4.6 Le cadmium

Le tableau 5.5 regroupe les écarts entre le pic de $Cd\ 3d_{5/2}$ dans CdTe et $Cd\ 3d_{5/2}$ dans différents oxydes.

élément	valence de Cd	position (eV)	décalage / CdTe (eV)
<i>CdTe</i>	+2	404.8 [64]	
<i>CdO</i>	+2	404.0	- 0.8
<i>Cd(OH)₂</i>	+2	404.9	+ 0.1
<i>CdTe</i>	+2	405.0 [63]	
<i>CdTeO₃</i>	+2	405.0	0.0

TAB. 5.5 – Ecarts de position (en énergie de liaison, eV) entre les pics $Cd\ 3d_{5/2}$ dans CdTe et $Cd\ 3d_{5/2}$ dans différents oxydes. Le signe + (resp. -) signifie que le déplacement se fait du côté des hautes (resp. basses) énergies de liaison. La première partie du tableau est basée sur [64] et la deuxième sur [63].

La figure 5.8 montre deux spectres XPS du cadmium superposés, pris sur le même échantillon, correspondants à 0 et $2,4 \cdot 10^{14}$ L (soit 87.75 heures à 760 Torr) d'exposition.

Aucun pic supplémentaire n'apparaît, ce qui n'est pas surprenant étant donné que les écarts entre les pics nominaux du cadmium et les pics dus aux oxydes sont comparables à la résolution expérimentale (c'est-à-dire dans le cas présent légèrement moins de 1 eV) : il est impossible de les résoudre avec nos moyens.

De plus, et comme dans le cas du tellure, il est délicat d'identifier le pic de CdTe avec celui de *CdZnMgTe*. Ne connaissant pas la position exacte de ce dernier, et vue la faiblesse des décalages donnés, toute identification directe d'un oxyde de cadmium grâce aux pics XPS serait hasardeuse.

Nous chercherons donc à mettre en évidence un changement dans l'environnement du cadmium à travers un changement de forme et de largeur à mi-hauteur des pics XPS.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic $Cd\ 3d_{5/2}$ en fonction de l'exposition à l'oxygène, en échelle logarithmique pour une meilleure lisibilité des résultats, est reportée sur la figure 5.9.

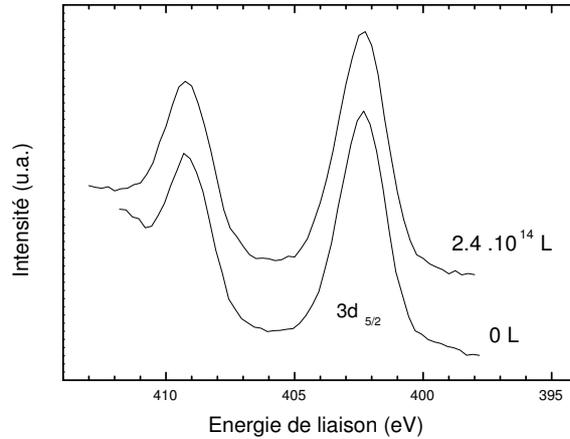


FIG. 5.8 – Spectres XPS du Cd 3d à 0 et $2,4 \cdot 10^{14}$ L d'exposition à l'oxygène, normalisés et décalés arbitrairement (même échantillon que la figure 5.1).

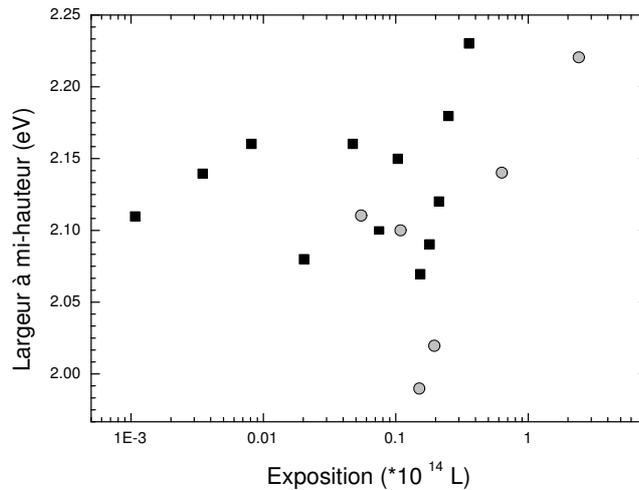


FIG. 5.9 – Largeur à mi-hauteur du pic XPS $3d_{5/2}$ du cadmium en fonction de l'exposition à l'oxygène. Les ronds et les carrés correspondent à deux échantillons différents de structure identique à celle de la figure 5.1, avec $x=0.04$ (ronds) et $x=0.01$ (carrés), où x est la composition en manganèse du puits. L'erreur estimée est de ± 0.05 eV.

Durant les premières heures d'oxydation, c'est-à-dire jusqu'à environ $1 \cdot 10^{13}$ L, la largeur à mi-hauteur est stable. La dispersion des valeurs s'explique par la difficulté à ajuster les pics successifs par des fonctions ayant une proportion gaussienne/lorentzienne constante. A partir de $1 \cdot 10^{13}$ L (soit 3.6 heures d'oxydation à 760 Torr), après une baisse sur laquelle nous reviendrons, il y a une nette augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic

dont la persistance, à mesure qu'on continue l'exposition, indique qu'il s'agit bien d'un phénomène physique. Notons que cet élargissement intervient pendant la deuxième phase d'oxydation (pseudo-plateau) déduite des mesures sur le tellure. Il est difficile à ce stade de déterminer si l'élargissement du pic de cadmium traduit, par exemple, la formation de CdO ou de $CdTeO_3$. Nous tenterons de trancher en utilisant l'évolution de la proportion relative de cadmium et de tellure.

La baisse de la largeur à mi-hauteur du pic de cadmium peut s'expliquer par un effet mathématique. En effet si le pic XPS est la résultante de plusieurs contributions, la conséquence d'une variation des proportions relatives de ces contributions peut être un élargissement comme un affinement du pic.

Enfin, seul un argument bibliographique nous permet d'exclure la formation d'hydroxydes : en effet, à notre connaissance, aucune publication n'en rapporte l'existence.

5.4.7 Rapport cadmium/tellure

La figure 5.10 est le rapport entre les aires des pics XPS (soit les intensités) de cadmium et de tellure (oxydé ou pas). Pour calculer un tel rapport il faut prendre en compte les facteurs de sensibilité atomique représentant les différences de section efficace de photoémission des éléments, corrigées de la dépendance en énergie de la détection du spectromètre. Nous utiliserons les facteurs donnés pour les pics $3d_{5/2}$ et une anode de magnésium ($Mg K\alpha$) dans [64], soit 4.0 pour Te (que ce soit Te dans $CdZnMgTe$ ou dans TeO_2 : cette valeur varie peu avec l'état chimique des éléments que nous considérons) et 2.55 pour Cd.

S'il faut rester prudent à propos de l'évolution de ce rapport, vu la dispersion des valeurs, on peut en revanche utiliser le fait qu'il semble stable autour de 0.65 (± 0.05). S'il y avait une importante oxydation du tellure en TeO_2 , on devrait voir une nette diminution de ce rapport, puisque le volume sondé par XPS (ayant pour profondeur la profondeur d'échappement, soit 1.6 nm) s'enrichirait en TeO_2 au détriment du cadmium issu du semi-conducteur. Nous interprétons donc cette relative stabilité autour de la valeur de départ (qui correspond à la proportion de cadmium dans $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$) comme un élément allant dans le sens de la formation de $CdTeO_3$, oxyde qui compte autant de cadmium que de tellure, au détriment de TeO_2 . Notons que le $CdTeO_3$ peut également être le produit d'une transformation de TeO_2 , l'élargissement du pic de cadmium observé précédemment pouvant être lié à la formation d'un tel oxyde. Toutefois, on ne peut pas exclure définitivement la coexistence de plusieurs phases telles que TeO_2 , $CdTeO_3$, et d'une forme oxydée du cadmium telle que CdO .

5.4.8 Spectroscopie Auger

Ce paragraphe présente les résultats tirés de la spectroscopie Auger. Les spectres, après normalisation par rapport au nombre d'acquisitions, ont été dilatés pour que le pic de tellure coïncide en hauteur avec celui d'un spectre référence. Puis nous avons calculé le rapport des hauteurs des pics d'oxygène et de cadmium pour avoir accès à leur quantité relative. C'est ce rapport qui est tracé sur la figure 5.11 a. Le rapport R_{Te} de la figure

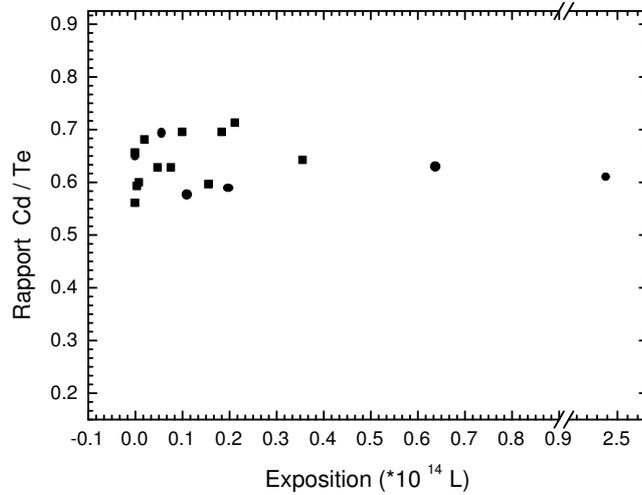


FIG. 5.10 – Rapport des intensités des pics Cd et Te (somme des 2 pics) $3d_{5/2}$ corrigées des facteurs de sensibilité atomique (Te : 4.0, Cd : 2.55). Les ronds et les carrés correspondent à deux échantillons différents de structure identique à celle illustrée figure 5.1, avec $x=0.04$ (ronds) et $x=0.01$ (carrés), où x est la composition en manganèse du puits.

5.5, obtenu en XPS, est présenté à titre de comparaison des évolutions ; il s’agit du même échantillon, soit celui symbolisé précédemment par des carrés ($x=0.01$).

Rappelons que la spectroscopie Auger est une analyse locale : le diamètre de la zone sondée est d’environ $10\mu m$. Les spectres obtenus sont donc sensibles à l’hétérogénéité de la surface, en particulier la présence de poussière. Les spectres ont été pris sur des zones ne présentant pas de poussière visible, ce dont nous nous sommes assurés grâce à une image de l’échantillon fournie par les électrons secondaires. Les spectres sont la plupart du temps une moyenne sur deux endroits différents. Le rapport n’a pas été corrigés des sections efficaces de chaque élément, ce qui n’aurait pour conséquence qu’une modification par un facteur de proportionnalité.

On constate tout d’abord que le rapport O / Cd croît jusqu’à environ 1.10^{13} L d’exposition. Ceci pourrait correspondre à la formation déduite de l’XPS d’une couche de TeO_2 .

Puis le rapport O / Cd se stabilise autour de 0.19, jusqu’à environ 2.10^{13} L. Cette exposition correspond au début du pseudo-plateau pour le rapport R_{Te} (voir la figure 5.11 b) : les cinétiques décrites par ces rapports sont identiques. La stabilisation du rapport O / Cd traduit une baisse dans la vitesse d’incorporation de l’oxygène : nous suggérons que la cinétique de formation de nouvelles molécules d’oxyde de tellure (TeO_2) est fortement ralentie et que l’incorporation d’oxygène ne peut plus passer que par la formation de $CdTeO_3$.

Enfin le rapport O / Cd connaît une augmentation à partir de $2,5 \cdot 10^{13}$ L, ce qui pourrait traduire la formation de $CdTeO_3$ évoquée ci-dessus. Cette exposition correspond

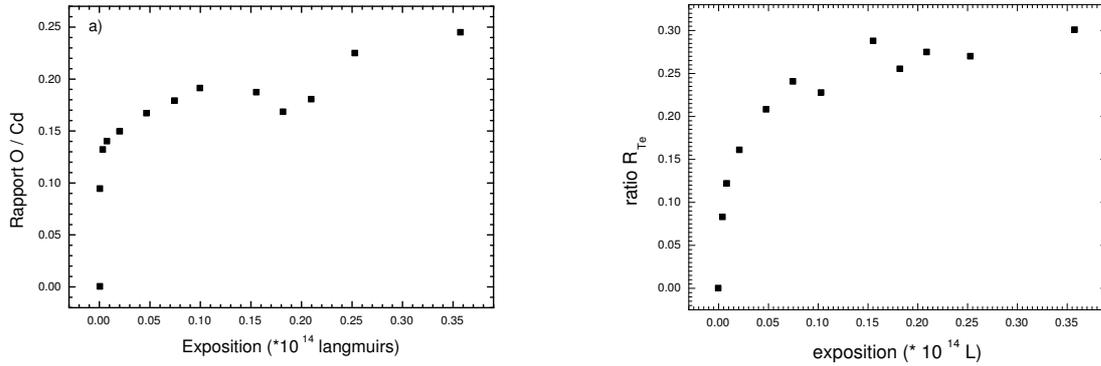


FIG. 5.11 – a) Rapport O/Cd tiré des spectres Auger selon la méthode décrite dans le texte et b) Rapport R_{Te} (tiré des résultats d’XPS) déjà présenté figure 5.5, pris sur le même échantillon ($x=0.01$, où x est la composition en manganèse du puits).

au début de l’élargissement du pic XPS de cadmium.

5.4.9 Oxydation du magnésium

La mise en évidence d’oxydes de magnésium n’est pas aisée étant donné la faible différence des spectres XPS du magnésium dans CdZnMgTe et du magnésium oxydé (Mg-O) : le magnésium a le même état de valence dans les deux cas, soit Mg^{2+} . De plus le MgTe ou le CdMgTe sont peu documentés. Il faudra donc se baser sur des considérations qualitatives liées à la forme et à la largeur des pics.

Sur les échantillons décrits dans ce chapitre, nous n’avons constaté aucun changement de forme du pic 1s du magnésium (comme cela est constaté entre Mg et MgO, voir par exemple [58] [68]).

Il est difficile d’affirmer que le magnésium ne s’oxyde pas, vu son affinité bien connue avec l’oxygène. Il est possible au contraire qu’il s’oxyde tellement rapidement que nous n’ayons pas réussi à mettre en évidence un changement de forme des pics qui, auquel cas, correspondraient à MgO . Enfin il est également possible que le fait que la surface soit terminée tellure provoque une formation préférentielle d’espèces contenant du tellure.

5.4.10 Oxydation du zinc

A cause de la faible quantité de zinc dans nos couches, nous n’avons pas réussi à suivre de manière satisfaisante l’oxydation du zinc. Même si nous n’avons constaté aucun changement de forme clair des spectres XPS, nous ne pouvons pas conclure sur l’état des atomes de zinc dans nos couches.

Cette étude n’a de toute façon pas pour but de décrire de manière extrêmement précise l’oxydation des semi-conducteurs considérés, mais de comprendre le mécanisme responsable de l’apparition et de la disparition du gaz de trous. Pour estimer le rôle du zinc, nous avons épitaxié un échantillon à base de $Cd_{0.68}Mg_{0.32}Te$ (cf. figure 5.12), dont la

structure est semblable à celle de l'échantillon de la figure 4.3, qui, lui, est à base de $Cd_{0.7}Zn_{0.08}Mg_{0.22}Te$: les épaisseurs des couches, en particulier celle de la barrière de surface, sont les mêmes.

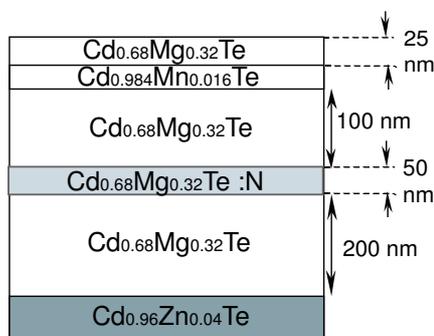


FIG. 5.12 – Structure d'un échantillon à base de $Cd_{0.68}Mg_{0.32}Te$ dans lequel existe un gaz de trous.

Après oxydation suffisante à l'air, on trouve dans cet échantillon un gaz de trous de densité comparable à celle existant dans l'échantillon à base de matériaux quaternaires, soit environ $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. De même, tous les échantillons à base de $CdMgTe$ ayant des épaisseurs de barrières supérieures à 20 nm ont des densités de trous semblables à celles d'échantillons identiques mais à base de $CdZnMgTe$.

Nous en concluons que le zinc a une contribution négligeable au problème de création d'états accepteurs.

5.4.11 Pic XPS d'oxygène

Nous avons également suivi l'évolution du pic XPS 1s de l'oxygène. Aucun ajustement n'est présenté car de trop nombreuses contributions peuvent exister : la contribution des oxydes en surface et en volume, celle éventuelle venant de l'oxygène adsorbé sur le molyblock (la surface sondée par XPS étant légèrement plus grande que les échantillons), et enfin la contribution des molécules carbonées adsorbées en surface.

5.5 Discussion : mécanisme d'oxydation

5.5.1 Mécanisme proposé

D'après les résultats présentés dans ce chapitre, nous proposons le modèle d'oxydation suivant. La figure 5.13 illustre les différentes étapes décrites ci-dessous. Ces schémas sont indicatifs, ils ne prennent pas en compte la disposition réelle des espèces.

- **Étape 1 : 0 à $2 \cdot 10^{12} \text{ L}$**

Après un début de chimisorption (disparition rapide des reconstructions en RHEED), il y a apparition d'espèces intermédiaires (voir les écarts entre les pics XPS de Te dans

l'oxyde et dans CdTe, figure 5.4). La surface étant au départ reconstruite Te, il y a 1 à 1.5 monocouches de tellure en surface. Les espèces oxydées, incomplètement formées à ce stade, doivent disposer d'une forte proportion de tellure.

- **Étape 2 : 2.10^{12} à 1.10^{13} L**

La surface étant terminée tellure, il y a formation d'oxyde de tellure. Les écarts entre les pics XPS permettent d'identifier TeO_2 , qui se forme malgré une énergie libre standard de formation moins favorable que $CdTeO_3$: c'est la cinétique qui limite la formation immédiate de ce dernier. A 1.10^{13} L d'exposition, il y a l'équivalent d'environ 1.5 monocouches continues d'oxyde de tellure (voir le rapport R_{Te} et la figure 5.7). La lenteur de la formation de l'oxyde tellure indique que la diffusion en volume de l'oxygène est faible.

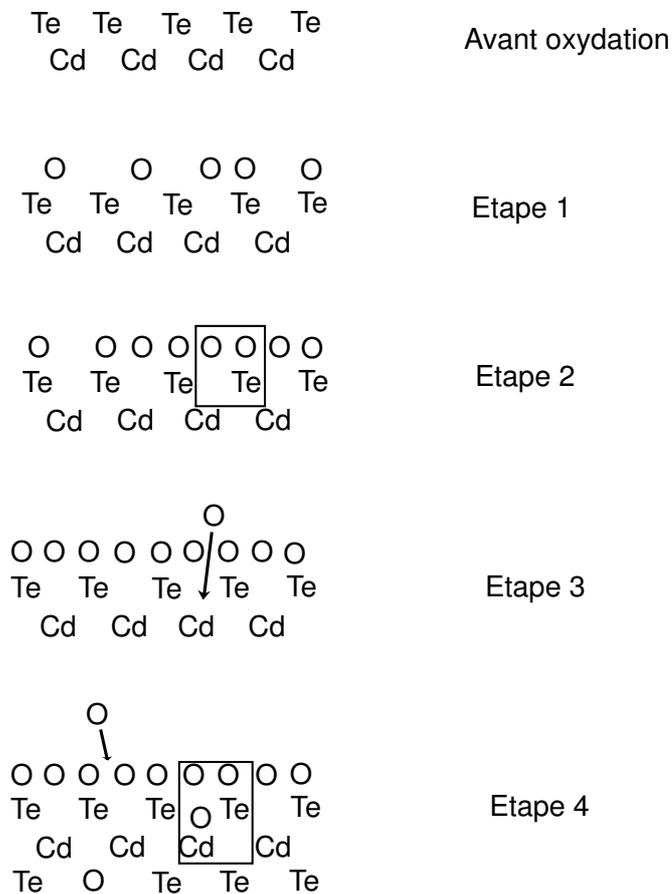


FIG. 5.13 – Synopsis schématique du mécanisme d'oxydation proposé, pour des expositions à l'oxygène et des échantillons à base de $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$ ayant une barrière de surface de 25nm.

- **Étape 3 : 1.10^{13} à 2.10^{13} L**

La quantité d'oxyde de tellure est proche la saturation, le rapport R_{Te} (figure 5.5), ainsi que le rapport O/Cd déduit des spectres Auger (voir figure 5.11), montrent un net ralentissement de la cinétique. Il ne se formera presque plus d'oxyde de tellure, puisqu'à 2.10^{13} L (soit 7.3 heures sous 760 Torr d'oxygène) il ne s'est formé que l'équivalent de 1.6

monocouches.

Pour continuer à incorporer de l'oxygène, il faut oxyder en volume : l'oxygène doit alors diffuser au-delà de la surface, c'est-à-dire sous le TeO_2 .

- **Étape 4 : Après 2.10^{13} L**

L'élargissement du pic XPS du cadmium (figure 5.9) indique que l'environnement du cadmium est modifié. Les écarts entre les pics XPS du tellure (figure 5.4) et le rapport Cd/Te (figure 5.10) indiquent que l'oxyde formé serait proche de $CdTeO_3$. Ce dernier provient probablement à la fois d'une formation directe et de la transformation de TeO_2 , puisqu'il s'agit d'une forme plus stable d'oxyde de tellure : le système peut ainsi absorber plus d'oxygène et évoluer vers son énergie libre la plus faible. Finalement, au bout de $2,4 \cdot 10^{14}$ L d'exposition, il s'est formé l'équivalent de 2.0 monocouches d'oxyde de tellure dans le volume proche de la surface.

5.5.2 Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, étudié l'évolution de la surface de nos échantillons au cours de leur oxydation sous pression d'oxygène. Nous avons tenté de proposer un modèle simple tenant compte des résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons et Auger. Le chapitre suivant va s'attacher à comparer les évolutions des surfaces suivant que le puits est placé à 15 ou 25 nm en-dessous, dans le but de découvrir le mécanisme qui bloque la formation des états accepteurs dans le premier cas. Cette étude sera effectuée par oxydation à l'air.

Chapitre 6

Oxydation à l'air libre

6.1 Introduction

6.1.1 Préambule

Les expériences reportées dans le chapitre précédent nous ont servi de base de départ. Il est apparu que l'oxydation sous pression d'oxygène donne des résultats très reproductibles, cependant sa mise en place (durée des expositions, minimisation de la pollution, ...) est assez lourde. Nous sommes donc passés à l'oxydation à l'air libre. Même si nous perdons en reproductibilité, nous nous rapprocherons des résultats magnéto-optiques obtenus après transfert des échantillons à l'air.

Le but ici est de comparer l'oxydation d'échantillons (toujours de structure identique à celle de la figure 5.1) ayant des barrières de surface de 15 et 25 nm. Rappelons que dans le cas 25 nm la densité de porteurs dans le puits est maximale ($2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et que dans le cas 15 nm aucune densité de porteurs n'a pu être détectée.

6.1.2 Échantillons

Ce chapitre est basé sur l'étude de deux séries d'échantillons semblables (les croissances de chaque série ayant été menées dans la même journée, avec des flux moléculaires dont la stabilité a été vérifiée). La première série correspond à une étude faite à Grenoble (en collaboration avec Bruno Gilles) de l'oxydation suivie par XPS, spectroscopie Auger et AFM, jusqu'à une exposition de $4,1 \cdot 10^{13}$ L. L'autre série est une étude par XPS et UPS (*Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy*, voir en Annexe) faite à Rennes (en collaboration avec Philippe Schieffer et Guy Jézéquel), pour deux expositions : 0 et $4,14 \cdot 10^{13}$ L (soit 72 heures). Il est à noter que les systèmes d'analyse étant différents, les résolutions des spectres pourront être différentes entre les deux séries.

Les symboles représentant les échantillons seront toujours les mêmes dans ce chapitre, et sont récapitulés dans le tableau 6.1. Les dénominations des échantillons seront simplifiées ainsi : nous parlerons de "série G" pour les échantillons étudiés à Grenoble (symboles carrés) et de "série R" pour ceux étudiés à Rennes (symboles ronds), et d'échantillon 15

(resp. 25) lorsque la barrière de surface est épaisse de 15 (resp. 25) nm. Les 4 échantillons seront donc : 15G, 25G, 15R, 25R.

symbole	épaisseur de la barrière h (nm)	série
carré blanc	15	"série G"
carré noir	25	
rond blanc	15	"série R"
rond noir	25	

TAB. 6.1 – Correspondance entre symboles et échantillons décrits dans ce chapitre.

La structure des échantillons est rappelée sur la figure 6.1. Il s'agit d'un puits quantique de $Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te$ entouré de barrières de $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, épitaxié sur un substrat de $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ de même paramètre de maille que les barrières.

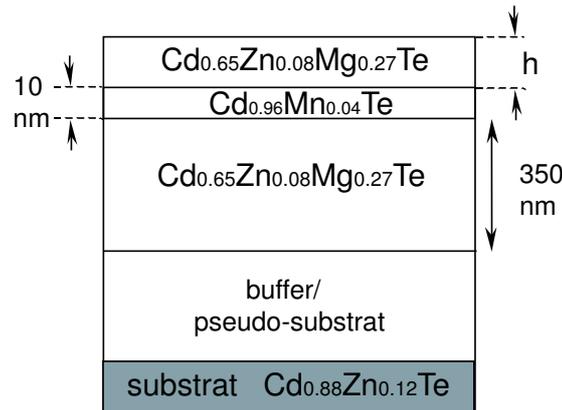


FIG. 6.1 – Structure des échantillons étudiés dans ce chapitre.

Enfin, notons qu'ici tous les échantillons ont une surface de départ telle qu'après fin de croissance, c'est-à-dire reconstruite $C(2 \times 2)Cd$.

6.2 Le tellure

6.2.1 Rapport R_{Te}

La figure 6.2 présente le rapport R_{Te} , défini au chapitre précédent, rappelons le, comme le rapport entre la quantité de tellure oxydé et la quantité totale de tellure, tiré des spectres XPS. Le temps zéro de l'oxydation correspond à la première série de spectres XPS effectuée.

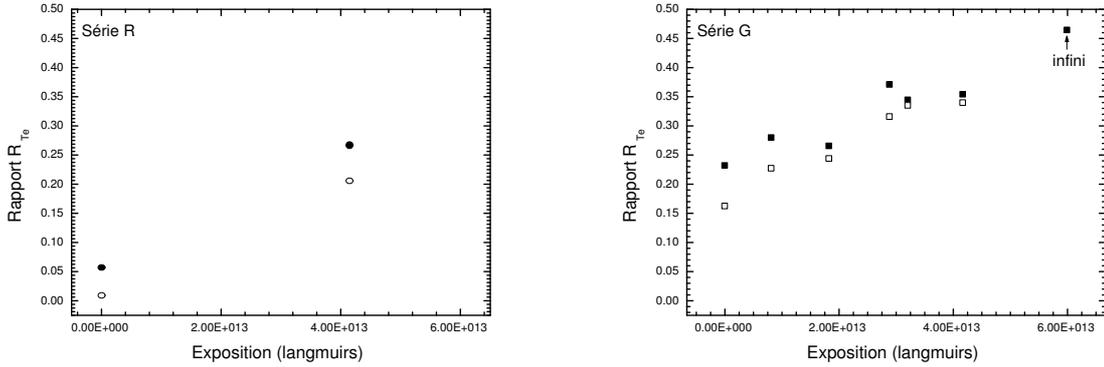


FIG. 6.2 – Ratio R_{Te} en fonction de l'exposition pour les échantillons décrits dans le tableau 6.1 : les symboles pleins (resp. vides) correspondent à des barrières de surface de 25 nm (resp. 15 nm). Le point sous-titré "infini" correspond à une oxydation de 3 mois à l'air.

On remarque que le rapport n'est pas nul au temps initial pour la série G. Ce résultat illustre le fait que les échantillons ont été ici transportés à l'air libre entre le bâti de croissance et celui d'analyse. Par contre dans la série R l'oxydation initiale est très faible : les échantillons ont été conservé sous azote pur pendant leur transfert. Si l'on déplace artificiellement les résultats de la série G pour que les valeurs de R_{Te} coïncident avec celles de la série R, on trouve que le décalage doit être d'environ 2 à $3 \cdot 10^{13}$ L. Ce décalage est sans rapport avec les différences de temps d'exposition à l'air avant les premiers spectres XPS. Cela pourrait résulter d'une surface de départ légèrement différente.

Dès le début de l'oxydation, il existe des différences entre les échantillons 15 nm et 25 nm. Puis, tout au long du processus les échantillons 25 nm gardent un rapport R_{Te} plus grand que les échantillons 15 nm : la quantité d'oxyde de tellure y est plus importante. La cinétique de formation de l'oxyde de tellure semble donc plus lente dans le cas 15 nm. Il s'agit d'une première différence entre les deux types d'échantillons.

Enfin si l'on compare l'évolution de R_{Te} pour les oxydations à l'air aux oxydations sous pression d'oxygène du chapitre précédent (figures 6.2 et 6.3), le comportement est voisin : il s'agit d'une augmentation rapide de la quantité d'oxyde de tellure (jusqu'à environ $1 \cdot 10^{13}$ L) suivie d'un pseudo-plateau à environ 0.25. Puis, ici, une nouvelle augmentation est visible, à partir d'environ $3 \cdot 10^{13}$ L sur 25G, jusqu'à un rapport de 0.35. Ce mécanisme correspond à la formation de monocouches successives d'oxyde.

6.2.2 Quantité d'oxyde de tellure formée

Bien que, comme l'atteste l'image AFM présentée plus loin, il existe une rugosité de surface lorsque la barrière fait 15nm, nous calculerons la quantité d'oxydes de tellure formée dans l'hypothèse où la couche est continue.

Le nombre de monocouches d'oxyde de tellure formées, calculé par la méthode décrite

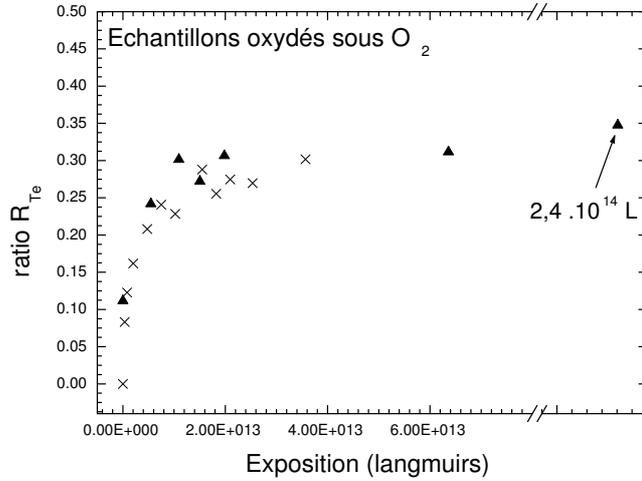


FIG. 6.3 – Ratio R_{Te} en fonction de l'exposition pour deux échantillons exposés à l'oxygène pur, ayant une barrière de 25nm (figure identique à la figure 5.5). Les échelles sont les mêmes que dans la figure 6.2.

en 5.4.5 est présenté sur la figure 6.4. Il s'agit des données de la figure 6.2 a, pour la série G. En figure 6.4 b sont rappelés les résultats de la figure 5.5, soit pour un échantillon ayant une barrière de surface de 25 nm exposé à de l'oxygène pur.

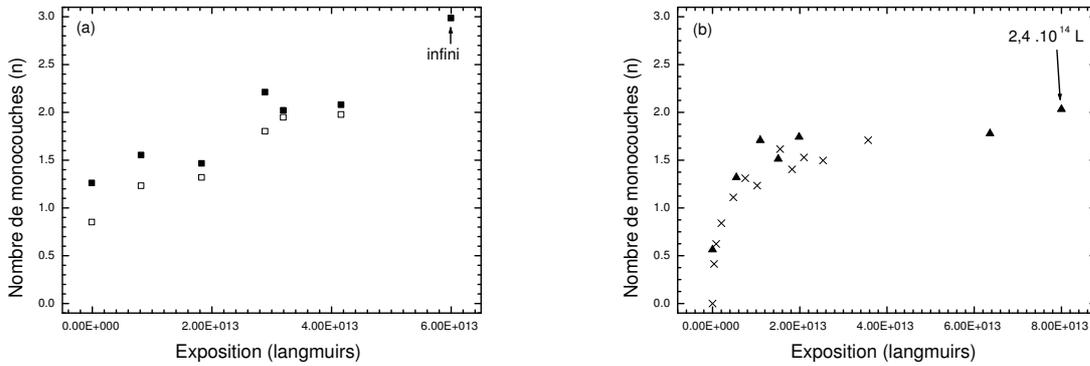


FIG. 6.4 – a) Nombre de monocouches d'oxyde de tellure formées en fonction de l'exposition, d'après les données tracées sur la figure 6.2 pour la série G. Les symboles pleins (resp. vides) correspondent à des barrières de surface de 25 nm (resp. 15 nm). Le point marqué "infini" correspond à trois mois d'oxydation et b) Idem, pour l'échantillon exposé à l'oxygène pur, ayant une barrière de 25nm (figure identique à la figure 5.7).

Il apparaît par analogie avec le mécanisme décrit au chapitre précédent, que le premier pseudo-plateau correspond à la formation de 1.5 monocouches et le second de 2 mc. Enfin, sur l'échantillon 25G, au terme de trois mois d'oxydation à l'air, il ne s'est formé que l'équivalent de 3.0 monocouches d'oxyde de tellure dans le volume sondé par XPS,

soit dans les 5 premières monocouches de semi-conducteur. Cette faible quantité illustre une fois de plus la lenteur de la cinétique d'oxydation. La juxtaposition des résultats d'exposition à l'air et à l'oxygène montre qu'après 2.10^{13} L, il s'est formé la même quantité d'oxyde de tellure, soit environ 1.5 monocouches pour les deux échantillons. Cette quantité est légèrement inférieure pour 15G.

6.2.3 Écart entre les pics XPS

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les écarts entre les pics principaux du Te $3d_{5/2}$ et du pic associé à l'oxyde nous ont permis d'identifier l'oxyde formé pour des expositions à l'oxygène pur. Nous avons tracé sur la figure 6.5 ces écarts dans le cas de l'oxydation à l'air. L'erreur commise est estimée à $\pm 0.05\text{eV}$.

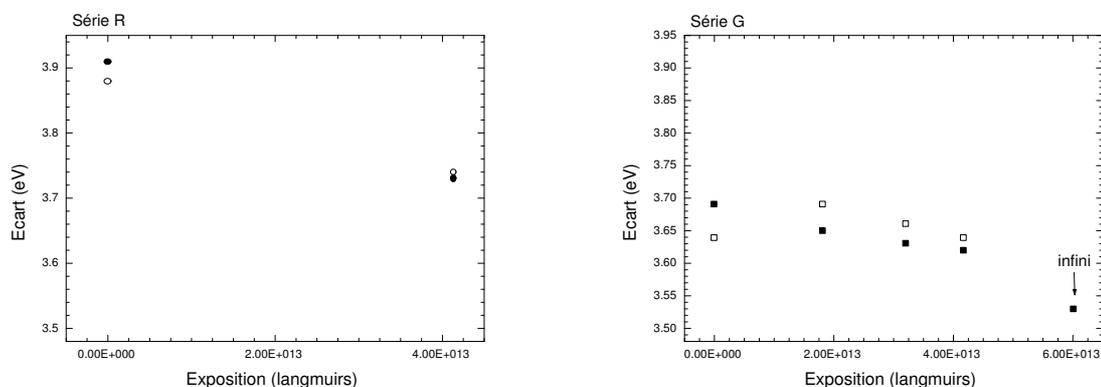


FIG. 6.5 – Écart (en énergie de liaison, eV) entre les pics XPS du tellure $3d_{5/2}$ dans $CdZnMgTe$ et dans l'oxyde, en fonction de l'exposition, pour les séries R et G. Les symboles pleins (resp. vides) correspondent à des barrières de surface de 25 nm (resp. 15 nm). Le point marqué "infini" correspond à une oxydation à l'air de trois mois.

En dépit de cette erreur, on voit une diminution de l'écart en fonction du temps d'exposition à l'air, en particulier sur 25G. Son comportement est une fois de plus qualitativement très voisin des échantillons exposés à l'oxygène (figure 6.6), même si les évolutions de l'écart entre les pics XPS de tellure et de R_{Te} sont plus rapide à l'air. Le tableau 6.2 reflète bien cette similitude.

	25G (0 L)	Exposition à O_2 (2.10^{13} L)
R_{Te}	0.23	0.23
Écart	3.69 eV	3.68 eV

TAB. 6.2 – Rapport R_{Te} et écart entre les pics XPS du tellure pour deux échantillons.

Ces valeurs sont extrêmement proches. Le fait qu'elles ne soient pas obtenues aux mêmes expositions reflète des différences dans les cinétiques, dues en particulier au fait que les surfaces de départ ne sont pas identiques. En effet, les échantillons exposés à

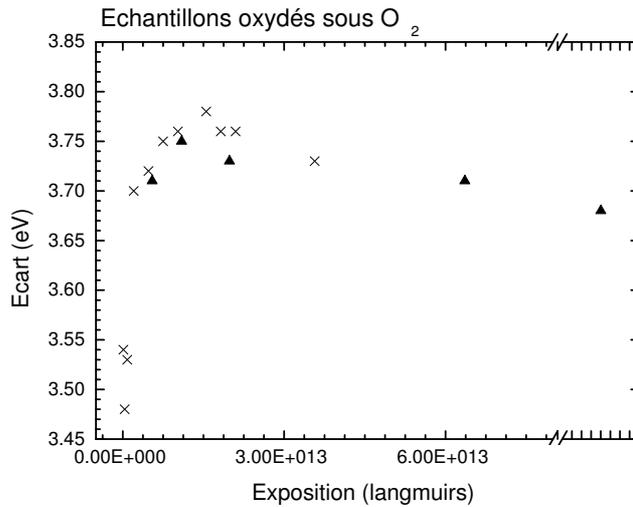


FIG. 6.6 – Écart (en énergie de liaison, eV) entre les pics XPS du tellure $3d_{5/2}$ dans $CdZnMgTe$ et dans l'oxyde, en fonction de l'exposition, pour deux échantillons exposés à l'oxygène et ayant une barrière de surface de 25 nm.

l'oxygène pur ont initialement une surface reconstruite tellure, et disposent à ce titre de 1 à 1.5 monocouches de tellure en surface. Les échantillons oxydés à l'air ont une surface reconstruite cadmium (telle qu'après croissance) et possèdent 0.5 monocouches d'éléments II en surface. Les espèces formées dans les tous premiers stades d'oxydation ne sont donc probablement pas les mêmes.

Une illustration de ces états préliminaires différents se trouve dans la figure 6.5 pour la série R. L'échantillon est faiblement oxydé lors de la première caractérisation (voir le rapport R_{Te} en figure 6.2) et l'écart entre les pics XPS du tellure y est nettement plus important (3.91 eV à 0 L) que dans le cas d'une exposition à l'oxygène, où les premiers écarts mesurables se situent vers 3.5 eV (figure 6.6). En outre, si l'on considère que le premier stade d'oxydation correspond à la formation d'une couche de TeO_2 , on peut aisément imaginer que cette couche sera plus uniforme lorsque la surface de départ est terminée Te et que la cinétique des étapes suivantes en soit ralentie.

L'écart entre les pics XPS pour 25G après trois mois d'oxydation est de 3.53 eV. C'est une confirmation de la formation de $CdTeO_3$ lorsque la cinétique est avancée (voir les tableaux de valeurs 5.3 et 5.4). Malheureusement nous n'avons pas pu faire de mesures sur l'échantillon 15G oxydé trois mois. On constate cependant sur les valeurs données en figure 6.5 que l'écart varie moins vite que pour 25G : il semble plus difficile de former du $CdTeO_3$.

6.2.4 Conclusion

Ces résultats montrent que l'oxyde de tellure se forme selon une cinétique classique de Langmuir, et plus rapidement pour 25 nm que pour 15 nm. De plus les oxydations à l'air

et sous oxygène sont comparables, à l'exception des premiers états dont les différences s'expliquent par les différences dans les surfaces de départ. Enfin, le $CdTeO_3$ est mis clairement en évidence, par les écarts entre les pics XPS du tellure, au bout de trois mois d'oxydation et sur l'échantillon 25G.

6.3 Le cadmium

6.3.1 Spectres XPS du cadmium

Comme dans le cas de l'oxydation sous oxygène, il faut chercher une modification de l'environnement du cadmium à travers un changement de forme ou de largeur de son pic $3d_{5/2}$. La figure 6.7 trace les largeurs à mi-hauteur de ce pic, pour la série R, avant exposition volontaire à l'air et après $4, 1.10^{13}$ L.

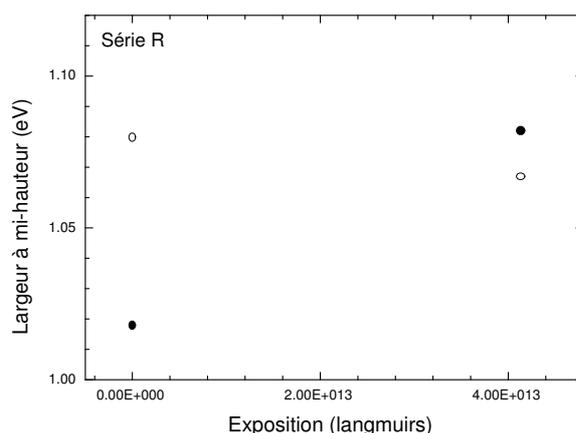


FIG. 6.7 – Largeur à mi-hauteur du pic XPS $3d_{5/2}$ du cadmium, pour la série R, en fonction de l'exposition. Les symboles pleins (resp. vides) correspondent à des barrières de surface de 25 nm (resp. 15 nm).

Sur 15R, la largeur à mi-hauteur à 0 L est plus grande que sur 25R. L'échantillon 15R n'étant pratiquement pas oxydé, cette différence pourrait provenir de la contribution des atomes de cadmium de surface.

Il est intéressant de noter les évolutions relatives des largeurs de pics pour 15R et 25R : si la largeur à mi-hauteur diminue faiblement pour 15R, elle augmente sensiblement pour 25R. Dans ce dernier cas, la quantité d'oxyde de tellure augmente elle aussi ; il s'agit bien ici d'un élargissement dû à un changement d'environnement du cadmium. Nous interprétons cet élargissement, dans le cas d'une oxydation sous pression d'oxygène, comme le signe de la formation d'un oxyde contenant du cadmium. Ce doit être encore le cas ici.

Le fait que le pic soit légèrement moins large après oxydation, pour l'échantillon 15 nm, pourrait signifier que l'oxydation n'a pas la même cinétique. Cette interprétation sera confirmée par l'étude UPS des niveaux Cd 4d.

6.3.2 Spectres UPS du cadmium 4d

L'UPS (*UltraViolet Photoelectron Spectroscopy*) est une technique fonctionnant comme l'XPS, mais avec un rayonnement ultra-violet, donc d'énergie beaucoup plus faible (40.8 eV dans le cas He II). On en trouvera une description en Annexe. Tous les spectres ont été acquis dans les mêmes conditions et sont normalisés par rapport à leur durée d'acquisition. Le signal brut est donné en énergie cinétique, que nous avons converti en énergie de liaison en prenant un niveau de Fermi fixe à 36.3 eV pour l'excitation à 40.8 eV (He II). Cette valeur étant donnée pour les métaux (où le niveau de Fermi est fixe), son utilisation introduit une erreur sur la position réelle des pics.

La figure 6.8 représente les spectres UPS du cadmium 4d à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition pour les échantillons 15R et 25R.

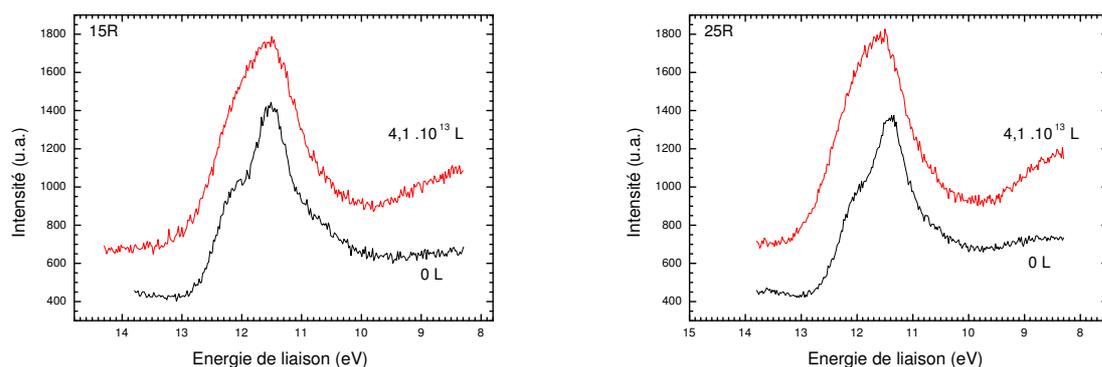


FIG. 6.8 – Spectres UPS He II du niveau Cd 4d sur les échantillons 15R et 25R, à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L.

Sur chacun des spectres, à 0 L, on voit un épaulement traduisant le splitting spin-orbite des niveaux Cd $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$, séparés de 0.7 eV d'après [69]. Celui-ci disparaît à $4,1 \cdot 10^{13}$ L, alors que le spectre s'élargit. Afin de voir si cet élargissement peut être attribué à des contributions supplémentaires dues à l'oxydation nous avons ajusté les spectres UPS du Cd 4d, en procédant comme suit.

Choix du fond

Bien que ce soit le type de fond canonique pour des spectres d'XPS ou d'UPS, il n'est pas possible ici d'utiliser un fond de type Shirley (décrit en Annexe, dans le paragraphe XPS). En effet, celui-ci considère que le fond continu est causé par la diffusion inélastique des photo-électrons, c'est-à-dire qu'il diminue dans le sens croissant des énergies cinétiques (donc augmente dans le sens croissant des énergies de liaison) puisqu'il est dû aux photo-électrons émergeant après avoir perdu de l'énergie cinétique par chocs. Or, comme on le

constate sur la figure 6.8, le fond diminue dans le sens croissant des énergies de liaison. Nous avons donc choisi de prendre un fond gaussien, comme illustré sur la figure 6.9, sur un spectre UPS plus large.

Le fond est déterminé de telle manière qu'il s'ajuste sur le pic situé à côté de Cd 4d (côté basses énergie de liaison), dont nous verrons plus tard qu'il est dû à l'oxygène. De plus, le fond doit coïncider avec l'extrémité côté hautes énergies de liaison du pic Cd 4d.

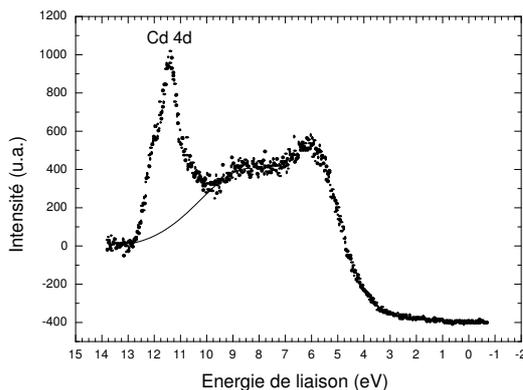


FIG. 6.9 – Spectre UPS illustrant le fond gaussien pris pour ajuster les spectres UPS de Cd 4d.

Ajustements

Les spectres à 0 L d'exposition doivent donc comporter deux pics pour le doublet Cd 4d. Leurs aires relatives et leur écartement ont été fixés après ajustement sur l'échantillon 15R à 0 L, soit pour une oxydation extrêmement faible. Ils sont repérés 1 et 2 sur les figures 6.10 et 6.11.

L'épaule visible côté basses énergie de liaison correspond au pic Zn 3d. Vu la faible teneur en zinc de nos structures et la faiblesse du splitting spin-orbite pour Zn 3d, nous nous contenterons d'un seul large pic pour rendre compte de cette contribution, à 0 L comme à $4,1 \cdot 10^{13}$ L. Les caractéristiques du pic de zinc ont été fixées dans les spectres à 0 L, et nous négligerons toute modification du pic avec l'oxydation. Nous le plaçons à 10.7 eV en énergie de liaison, ce qui est cohérent avec ce que voient Sawa *et al* sur Zn (0001) avec ou sans oxygène adsorbé [70]. Ajoutons que la contribution Te 5s est également présente vers 10 eV [71], mais de faible intensité.

Pour que les ajustements des spectres à $4,1 \cdot 10^{13}$ L soient satisfaisants, nous avons dû ajouter deux contributions auxquelles nous avons imposé d'avoir le même rapport d'intensité entre elles que les pics principaux. Les figures 6.10 et 6.11 présentent les résultats correspondants. Les données brutes sont en pointillés, les traits pleins sont les pics ajustés. La somme des pics est également tracée en trait plein : elle permet de visualiser le bon accord des ajustements.

Les caractéristiques de ces contributions supplémentaires dues à l'oxydation, repérées

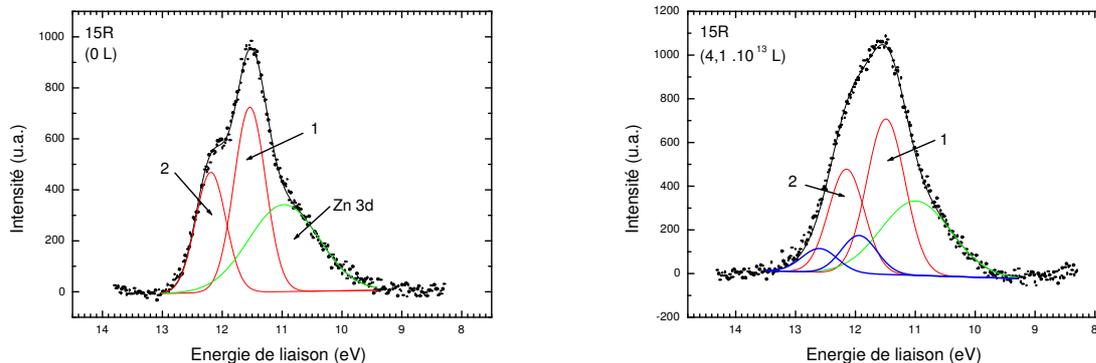


FIG. 6.10 – Spectres UPS He II du niveau $Cd\ 4d$ sur l'échantillon 15R, à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L. Les spectres bruts sont en pointillés, les courbes en traits pleins correspondent à des ajustements décrits dans le texte.

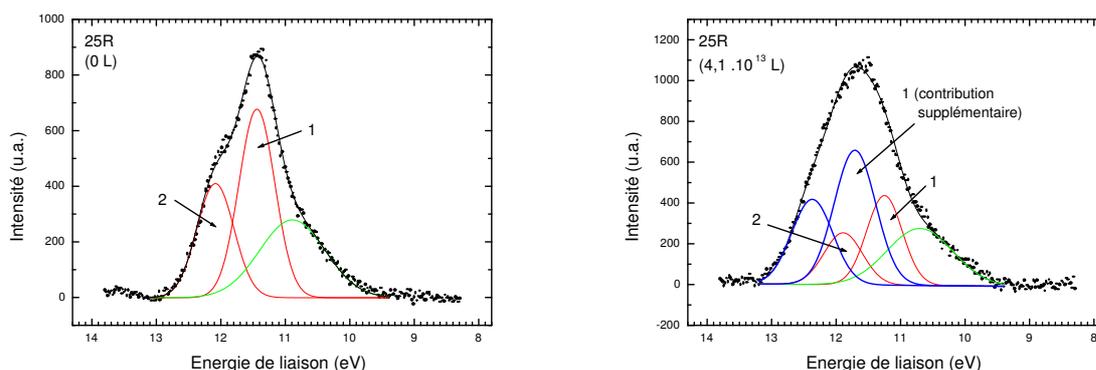


FIG. 6.11 – Spectres UPS He II du niveau $Cd\ 4d$ sur l'échantillon 25R, à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L. Les spectres bruts sont en pointillés, les courbes en traits pleins sont des ajustements décrits dans le texte.

par rapport au pic principal qui leur correspond côté basse énergie de liaison, sont en moyenne les suivantes : l'écart entre les pics principaux vaut 0.65 eV, et l'écart entre un pic principal et sa contribution supplémentaire vaut 0.46 eV. Le rapport des aires des contributions supplémentaires sur celles des contributions principales vaut 1.7 pour l'échantillon 25R et 0.23 pour 15R.

Compte tenu des hypothèses prises sur le pic de zinc et des différents ajustements réalisés, l'erreur commise peut être grande. Cependant, quels que soient les paramètres, il y a une bonne convergence des ajustements vers le résultat principal, à savoir que la contribution due à l'oxydation est beaucoup plus élevée dans le cas de l'échantillon 25R que pour 15R. Ceci prouve que l'oxydation est nettement plus importante dans le cas 25R.

6.3.3 Conclusion

Ces résultats sont une confirmation des différences vues en XPS dans les largeurs à mi-hauteur des spectres de Cd 3d. Ils prouvent qu'il se forme un oxyde qui associe le cadmium, ou du moins modifie son environnement, et que ce phénomène est beaucoup plus lent dans le cas 15 nm. De plus, ceci est en accord avec l'oxydation moins rapide observée sur le tellure dans le cas 15 nm que dans le cas 25 nm.

Notons cependant que dans le cas 25R, les contributions supplémentaires représentent une quantité trop importante pour être attribuées à $CdTeO_3$ seul, cet oxyde ne semblant dominer que pour de très longues durées d'exposition, si l'on en croit les valeurs des écarts entre les pics XPS de tellure (figure 6.5). Nous proposons donc qu'il existe un autre oxyde de cadmium, sur lequel nous reviendrons.

6.4 Spectroscopie Auger

Les résultats tirés de la spectroscopie Auger, effectuée sur les échantillons 15G et 25G, sont semblables à ceux décrits pour l'oxydation sous pression d'oxygène. Le comportement similaire des rapports O / Cd des deux échantillons, alors que nous avons déjà mis en évidence des différences dans les mécanismes d'oxydation, peut être imputé au caractère local de la spectroscopie Auger.

6.5 Le magnésium

Que ce soit sur la série R ou G, nous avons tenté de suivre l'évolution du pic 1s du magnésium. Dans un cas comme dans l'autre, il en ressort un pic très dissymétrique : il existe une contribution supplémentaire, pointée sur la figure 6.12. Cette contribution pourrait être attribuée à une oxydation du magnésium, mais il existe théoriquement dans cette zone un pic dû au molybdène venant du molyblock, sondé par l'XPS car l'échantillon était petit par rapport à la taille du faisceau, et à un autre pic dû au gallium, qui pouvait être présent sur certains molyblocks.

Par conséquent toute déconvolution devient hasardeuse, le poids de ces éventuelles contributions supplémentaires pouvant dépendre de la taille de l'échantillon, de sa position par rapport au faisceau incident, de son collage, et du molyblock.

Nous donnons tout de même sur les figures 6.13 et 6.14 quelque spectres XPS de Mg 1s réalisés sur la série G, afin d'illustrer les comportements des échantillons 15G et 25G.

Si les deux spectres de l'échantillon 15G se ressemblent fortement, il semble que le pic Mg 1s de l'échantillon 25G s'élargisse avec l'exposition à l'air et qu'un épaulement apparaisse vers 1301.5 eV. Ceci constituerait un indice de la formation d'un état d'oxydation associant le magnésium. Toutefois, vue la difficulté à procéder à des déconvolutions, nous nous contenterons de ce commentaire.

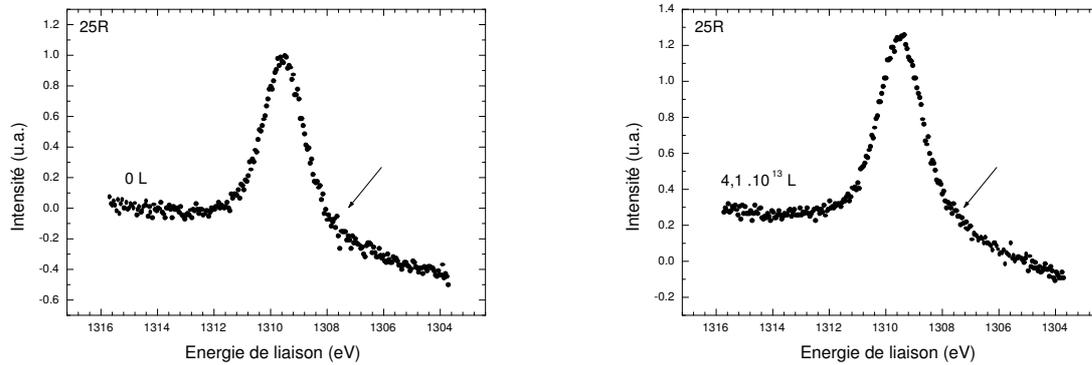


FIG. 6.12 – Pic XPS de Mg 1s pour l'échantillon 25 R, à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L. La contribution étrangère au Mg décrite dans le texte est repérée par une flèche.

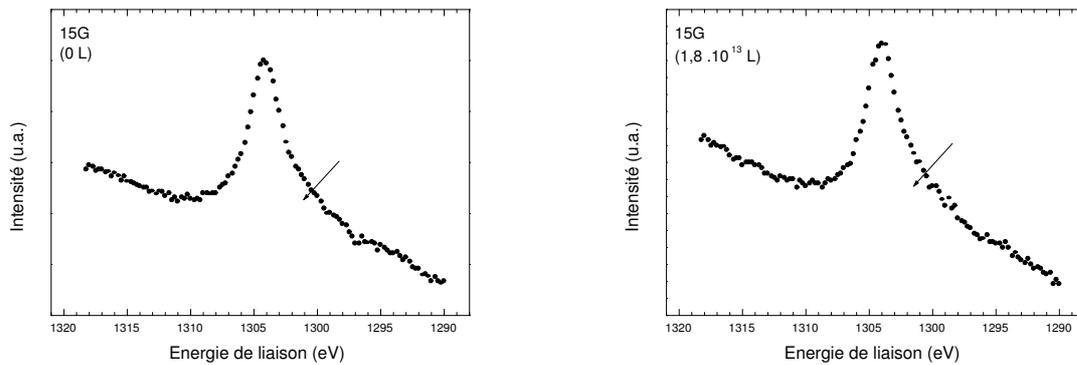


FIG. 6.13 – Pic XPS de Mg 1s pour l'échantillon 15G, à 0 et $1,8 \cdot 10^{13}$ L. La contribution étrangère au Mg décrite dans le texte est repérée par une flèche.

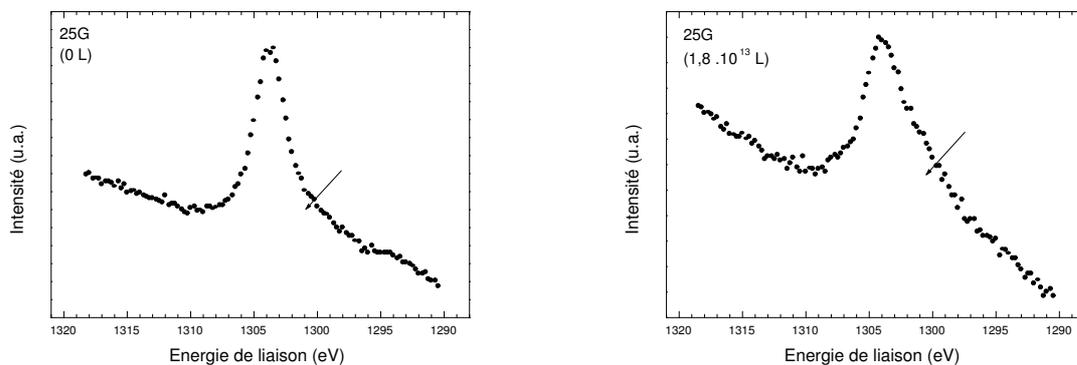


FIG. 6.14 – Pic XPS de Mg 1s pour l'échantillon 15G, à 0 et $1,8 \cdot 10^{13}$ L. La contribution étrangère au Mg décrite dans le texte est repérée par une flèche.

6.6 Sondage aux basses énergies de liaison : UPS

L'UPS est une technique appropriée à la recherche d'états de basse énergie et au sondage de la bande de valence. Nous l'avons utilisée dans l'espoir de mettre en évidence les états proches de la bande de valence et responsables de l'apparition du gaz de trous dans les puits quantiques.

Tous les spectres UPS, présentés ici, ont été pris dans les mêmes conditions et normalisés d'après les durées d'acquisition.

La profondeur d'échappement donnée par Briggs et al [51] est d'environ 3 monocouches pour les énergies que nous considérerons dans les spectres UPS suivants. Cependant, la courbe empirique qu'ils ont tracé à partir de résultats de mesures ne reflète pas bien les valeurs expérimentales dans cette plage d'énergie.

Les données UPS brutes sont en énergie cinétique. Nous les avons converti en énergie de liaison en prenant un niveau de Fermi fixe à 36.3 eV pour l'excitation He II. Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'XPS, nous ne connaissons pas avec grande précision la position du niveau de Fermi dans nos échantillons, d'autant qu'il se déplace probablement au cours de l'oxydation.

6.6.1 Identification des pics

La figure 6.15 présente des spectres UPS (He II) pris sur l'échantillon 25R à 0 et 4, 1 .10¹³ L d'exposition.

Un échantillon a été élaboré en même temps (sur le même molyblock) que 25R, et a donc la même historique jusqu'à son introduction dans le bâti ultra-vide de caractérisation UPS. Il a alors été stocké sous ultra-vide avant d'être collé sur un autre molyblock. Nous l'avons ensuite soumis à un plasma d'argon léger (1 μ A, 500 V, 26 minutes) en espérant y ôter l'oxyde et constituer une référence. Cet échantillon sera noté 25ref. Il faudra garder à l'esprit que, même si elle est douce, l'attaque au plasma modifie la surface des échantillons. Les caractérisations XPS faites sur cet échantillon ont montré l'absence d'oxydes au terme des 26 minutes d'abrasion.

Le spectre de cet échantillon présente le doublet Cd 4d entre 10 et 12 eV, ainsi que deux états à 6 et 8 eV. Un pic supplémentaire apparaît sur ce spectre, il est repéré C sur la figure 6.16 a. Ne connaissant pas exactement les conséquences de l'attaque au plasma, il est difficile de l'attribuer. La figure 6.16 b est un autre agrandissement de 25ref attaqué et montre la complexité de la structure qu'a révélé l'attaque argon. Un autre pic semble se trouver vers 1.7 eV ; il pourrait correspondre au niveau de Fermi.

Sur l'échantillon 25R, quelle que soit l'oxydation, trois pics ressortent clairement. Le premier, entre 10 et 12 eV, correspond au Cd 4d présenté précédemment. Les deux autres seront notés *A* et *B*, comme indiqué sur la figure 6.15.

Le doublet Cd 4d est présent sur les trois spectres, ce qui est attendu. Le renforcement

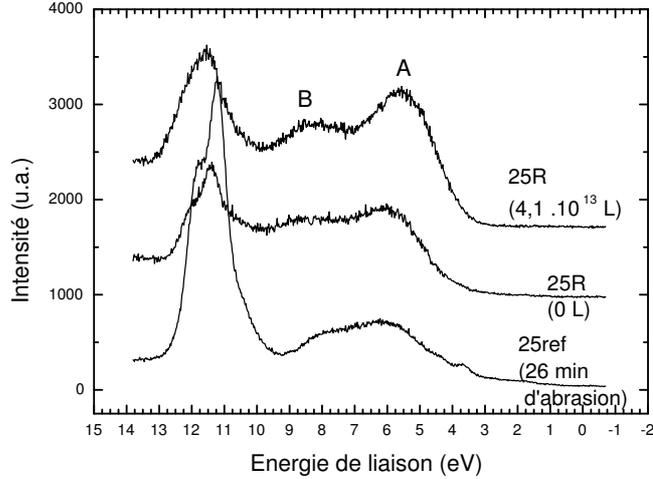


FIG. 6.15 – Spectres UPS (He II) pris sur l'échantillon 25R à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition, et spectres UPS (He II) de l'échantillon 25ref après une attaque au plasma d'argon. Ces spectres ont été normalisés par rapport à leur durées d'acquisition et décalés arbitrairement.

de son intensité sur l'échantillon de référence 25ref est lié à la disparition des pics repérés *A* et *B*. Ces pics s'accroissent avec l'oxydation et disparaissent après l'attaque argon, il est tentant de les attribuer à l'oxydation.

Cette interprétation est appuyée par l'étude de Dou *et al* [72]. Les auteurs ont étudié les spectres UPS (He II) de CdO, et obtiennent des spectres voisins des nôtres. Les identifications qu'ils ont faites sont confrontées aux données des spectres de la figure 6.15 dans le tableau 6.3. Les positions des pics y sont repérées par rapport au pic principal de Cd 4d afin de décorréliser les résultats d'éventuels décalages dus à des erreurs dans le positionnement du niveau de Fermi.

	position (spectre 25R, $4,1 \cdot 10^{13}$ L)	position dans [72]
pic A	5.9 eV ($\pm 0.2eV$)	6.6 eV ($\pm 0.1eV$)
pic B	3.2 eV ($\pm 0.2eV$)	≈ 3 eV

TAB. 6.3 – Positions comparées des pics repérés *A* et *B* dans la figure 6.15 et dans [72], exprimées par rapport au pic principal de Cd 4d.

Dou et al identifient ces deux pics comme étant des états occupés, dus à l'oxygène 2p.

6.6.2 Etude des pics UPS liés à l'oxygène

Nous avons également procédé à de légères attaques au plasma d'argon sur les échantillons 15R et 25R, après $4,13 \cdot 10^{13}$ L d'oxydation. Il s'agissait notamment, dans un

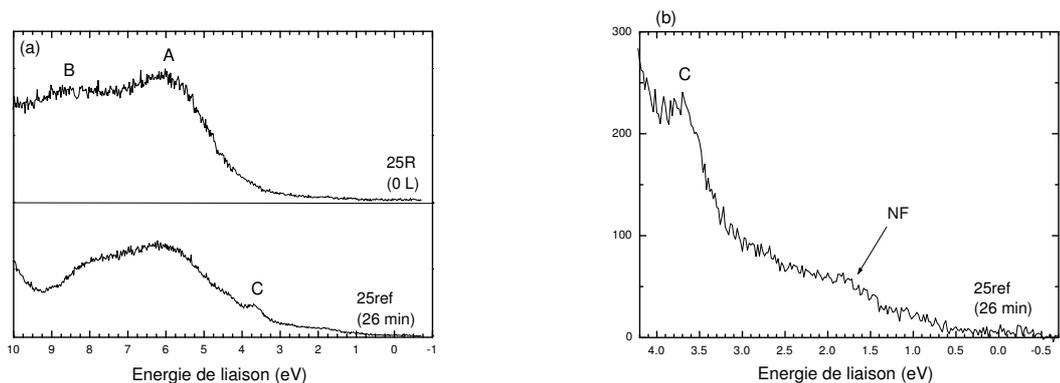


FIG. 6.16 – Agrandissements des spectres UPS (He II) pris sur l'échantillon 25R à 0 L 25ref après attaque au plasma d'argon de 26 minutes. Ces spectres ont été normalisés par rapport à leur durées d'acquisition et décalés arbitrairement.

premier temps, d'ôter la couche de pollution adsorbée puisque celle ci pouvait contenir de l'oxygène, et d'améliorer la résolution du pic *B*, pour pouvoir l'étudier dans de meilleures conditions.

Les conditions d'attaque choisies sont extrêmement douces ($1 \mu A$, 500 V) de manière à dégrader le moins possible la surface. Les temps d'attaque ont été choisis en remarquant que 26 minutes d'abrasion supprime toute présence d'oxyde sur 25ref.

Nous avons finalement effectué les attaques suivantes :

5 et 13 minutes ($1 \mu A$, 500 V, incidence normale, distance 10 cm).

Les spectres UPS après abrasion ne serviront qu'à titre de comparaison qualitative.

Le fond que nous avons soustrait aux spectres est de type Shirley, pris entre 0 et 14 eV, soit sur la totalité de la plage d'énergie de liaison.

La figure 6.17 montre les spectres obtenus sur 15R et 25R en excitation He II (40.8 eV), à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L. Les évolutions des spectres UPS avec l'oxydation ne sont pas semblables entre les deux échantillons. Si le pic *A* a toujours la même forme, le pic *B* change radicalement d'un échantillon à l'autre, et entre les deux expositions.

La superposition des spectres à exposition identique va permettre de mieux en juger, c'est l'objet de la figure 6.18.

Les spectres à 0 L d'exposition sont dissemblables, ce qui correspond à la différence dans la cinétique d'oxydation aux premiers stades déjà mentionnée : l'échantillon 25R est déjà partiellement oxydé tandis que l'échantillon 15R ne l'est pratiquement pas. Mais les états qui pourraient être à l'origine de la création du gaz de porteurs sont à chercher dans les différences entre les spectres oxydés, soit la figure 6.18 de droite.

On y constate que les pics *A* ont une forme quasi-identique entre eux et relativement indépendante de l'oxydation, alors que les pics *B* montrent une différence de symétrie entre les deux échantillons. Il semblerait que cet état soit constitué de deux contributions

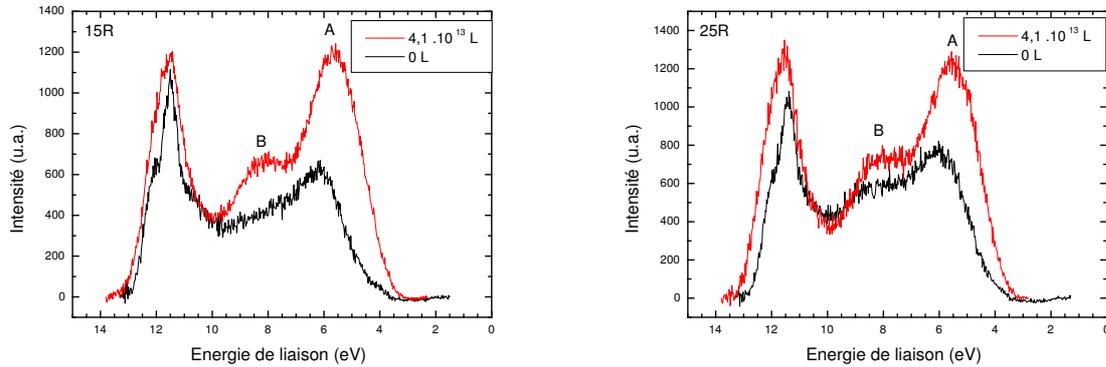


FIG. 6.17 – Spectres UPS (He II) des échantillons 15R et 25R à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition.

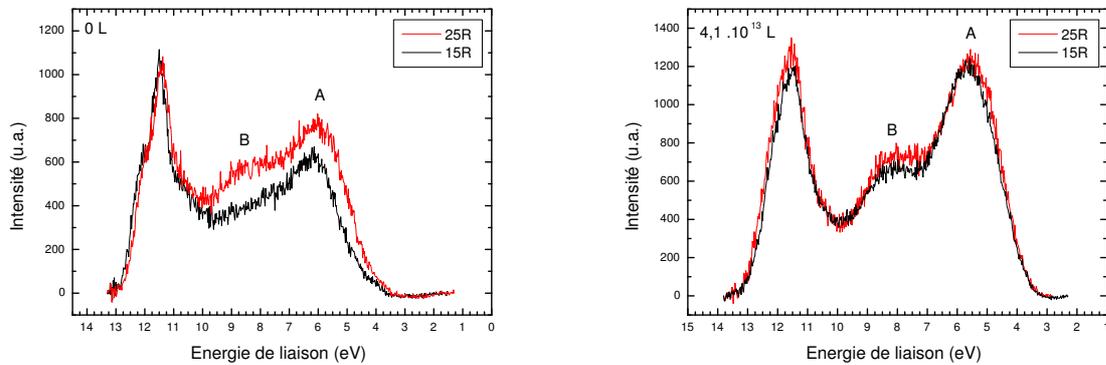


FIG. 6.18 – Spectres UPS (He II) à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition pour les échantillons 15R et 25R.

d'intensité différentes pour l'échantillon 25R. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect dans le paragraphe suivant.

La figure 6.19 permet de se rendre compte de l'évolution des pics avec l'abrasion ionique.

L'état repéré *A*, dans les deux cas, est assez peu sensible à l'attaque : il n'a que peu diminué en intensité après 13 minutes d'attaque, et ne change pas de forme. Les spectres XPS pris après chaque abrasion montrent qu'il existe encore de l'oxyde de tellure. Le comportement étant le même entre les deux échantillons, et comme 15R n'a pas de densité de porteurs mesurable, nous en déduisons que cet état *A* n'est pas représentatif des états jouant un rôle dans la création de charges. Il pourrait être attribué à l'oxygène chimisorbé en surface au sein de molécules carbonées [70].

En revanche les différences sur l'évolution de l'état *B* sont plus importantes entre les deux échantillons. Sur 15R il est très affaibli après la première attaque argon (8 minutes) et disparaît au terme de la deuxième. Sur 25R, cet état n'est affecté qu'au niveau de sa forme par la première attaque, comme si une des contributions mentionnées plus haut

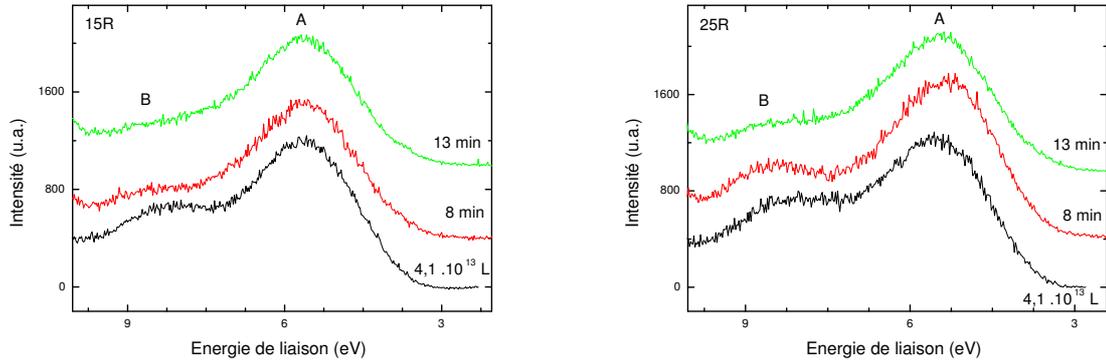


FIG. 6.19 – Spectres UPS (He II) des échantillons 15R et 25R à $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition et après 8 et 13 minutes (temps total) d'attaque au plasma d'argon. Les spectres ont été décalés arbitrairement en intensité.

disparaissait, et persiste après la deuxième.

Ceci, plus le fait que sa structure soit différente entre les deux types d'échantillons, nous fait attribuer aux états correspondants à ce pic un rôle majeur dans la création du gaz de trous. Le paragraphe suivant est consacré à son analyse.

6.6.3 Analyse de l'état *B*

La figure 6.20 est un zoom sur le pic B des spectres de la figure 6.18.

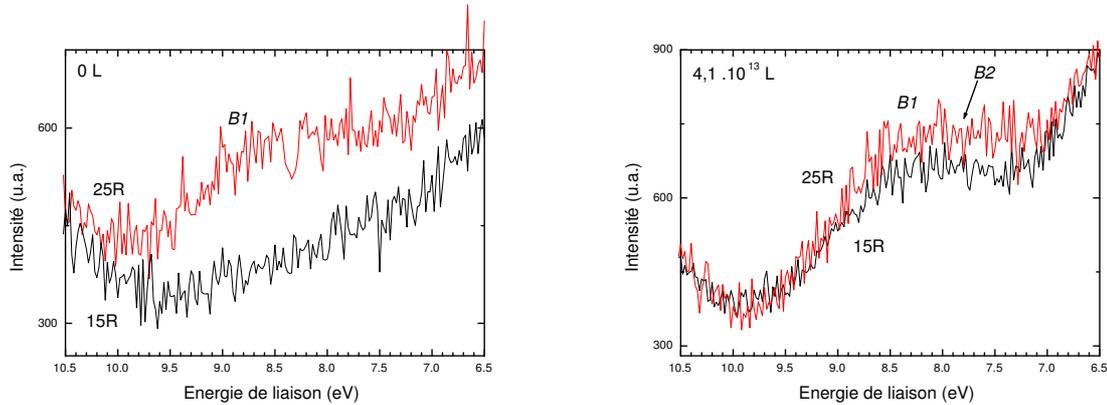


FIG. 6.20 – Spectres UPS (He II) des échantillons 15R et 25R à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition.

A une exposition de 0 L, le pic *B* est absent sur 15R et a une forme évasée sur 25R, libellée *B1*. A $4,1 \cdot 10^{13}$ L, sa forme est très différente. Il semble ici qu'une autre contribution s'ajoute, elle est repérée par une flèche sur la figure 6.18 de droite. Cette contribution, que nous appellerons *B2*, n'apparaît peu ou pas sur l'échantillon 15R.

Ces observations sont à mettre en regard avec les mécanismes d'oxydation précédemment décrits : aucun oxyde de cadmium n'était visible à 0 L, quel que soit l'échantillon,

et seul 25R avait une quantité mesurable d'oxyde de tellure à cet instant. L'état *B1* est donc probablement la trace du début de l'oxydation du tellure et de la formation de TeO_2 .

Le changement de forme de la contribution *B* apparaît à $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition, soit à un stade où l'oxyde associant du cadmium se forme. Aussi l'attribuons nous à cet oxyde. Le fait que ce pic soit insignifiant sur 15R est en accord avec la faible présence d'oxyde associant le cadmium observée sur cet échantillon (spectres UPS de Cd 4d). Ce pic disparaît très vite avec l'abrasion (voir la figure 6.19), il correspond donc à un état situé en surface.

La figure 6.21 illustre la discussion précédente. Il y est tracé le spectre de l'échantillon 25R à $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition, celui-ci servant de référence de position des pics.

La figure (a) représente la différence entre 25R à 0L et 15 R à $4,1 \cdot 10^{13}$ L : ce calcul met en évidence la similitude des deux spectres et montre bien l'oxydation beaucoup plus lente de l'échantillon 15R.

La figure (b) représente la différence entre 25R à $4,1 \cdot 10^{13}$ L et 15 R à $4,1 \cdot 10^{13}$ L. Cela confirme bien l'existence de différents d'oxydes dans 25R après $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition.

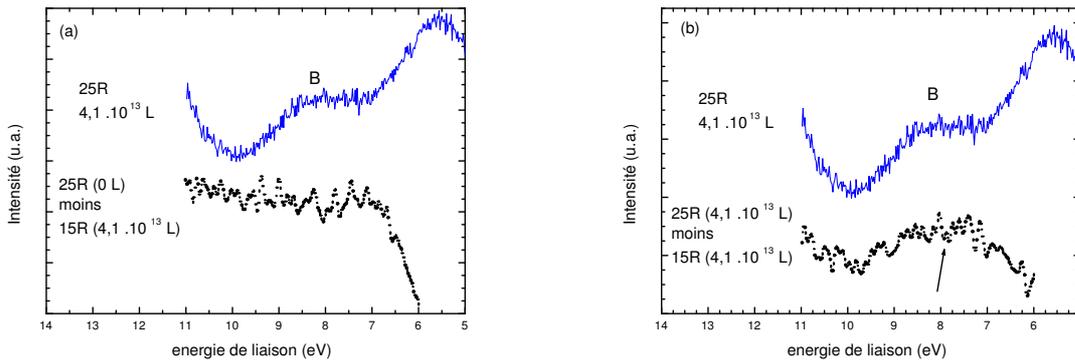


FIG. 6.21 – Différences des spectres UPS (He II) des échantillons 15R et 25R à 0 et $4,1 \cdot 10^{13}$ L d'exposition.

6.6.4 Conclusion

Les résultats UPS révèlent qu'il existe plusieurs états d'oxydation sur les échantillons 25 nm. Le premier (pic *A*) correspondrait à de l'oxygène contenu dans des molécules carbonées chimisorbées sur les échantillons [70]; il persiste après 13 minutes d'abrasion ionique. Toutefois il ne participe certainement pas à la création des états accepteurs, vu ses similitudes entre les échantillons 15 et 25 nm. Le second mis en évidence est l'oxygène dans l'oxyde de tellure (pic *B1*), il est présent à chaque fois et peu sensible à l'abrasion. Le troisième correspond à l'oxygène dans le ou les oxydes de cadmium (pic *B2*). Ce dernier disparaît dès la première abrasion, signe qu'il est localisé en surface. Il n'existe que lorsque la barrière de surface est épaisse de 25 nm et pourrait donc avoir un lien avec les états

accepteurs que nous cherchons à identifier.

Avant de proposer un mécanisme d'oxydation, puis de nous intéresser au mécanisme qui empêche la formation des états accepteurs dans le cas où la barrière de surface ne fait que 15 nm, nous allons présenter des images AFM prises sur les échantillons 15G et 25G. Nous y constaterons des différences flagrantes dans la morphologie de surface.

6.7 Morphologie de surface

Les images AFM suivantes (figures 6.22 et 6.23) ont été prises à l'air, sur les échantillons 15G et 25G, après une exposition de $1,8 \cdot 10^{13}$ L.

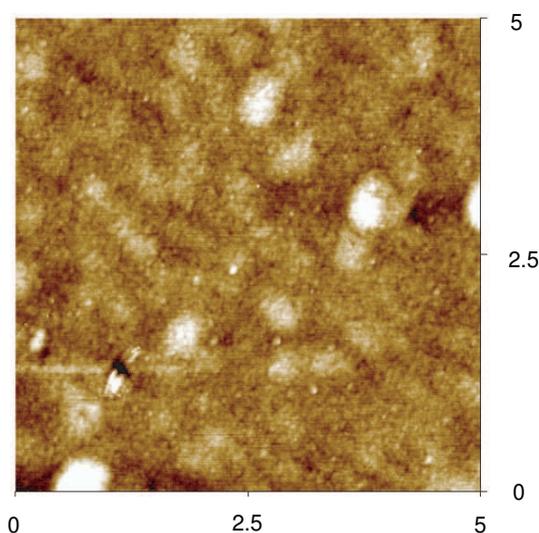


FIG. 6.22 – Image AFM prise sur l'échantillon 15G, à $1,8 \cdot 10^{13}$ L d'exposition. L'image fait $5 \mu m$ de côté, et l'échelle de couleur est la même que dans l'image 6.23.

A ce stade d'oxydation, le rapport R_{Te} estimé grâce à la figure 6.2 vaut environ 0.24 pour 15G et 0.28 pour 25G, et les quantités d'oxyde de tellure formées sont estimées à 1.3 et 1.5 monocouches respectivement.

Les échelles de couleur sont identiques sur les deux images. On constate que les rugosités des échantillons sont très différentes. Nous les avons mesurées en excluant les poussières, c'est-à-dire les taches blanches ressortant des images (il y en a trois sur la droite de l'image 6.23). Elles valent :

- échantillon 15R (image 6.22) : rugosité ≈ 0.5 rms
- échantillon 25R (image 6.23) : rugosité ≈ 0.2 rms.

L'échantillon 15R apparaît donc nettement plus rugueux que le 25R.

Nous n'avons pas pris d'image AFM après croissance, aussi est-il difficile d'attribuer la différence de valeurs à l'oxydation plutôt qu'à la rugosité post-croissance. Cependant,

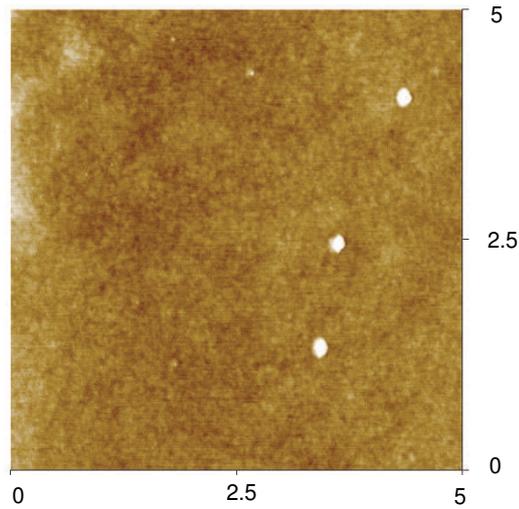


FIG. 6.23 – Image AFM prise sur l'échantillon 25G, à $1,8 \cdot 10^{13}$ L d'exposition. L'image fait $5 \mu\text{m}$ de côté, et l'échelle de couleur est la même que dans l'image 6.22.

si nous rappelons que le puits de CdMnTe est contraint dans la structure, il est possible que son interface supérieure soit plus rugueuse que son interface inférieure. Une partie de cette rugosité pourrait se conserver en surface pendant la croissance de la barrière de CdZnMgTe , tout en diminuant avec l'épaisseur épitaxiée. Encore marquée pour 15 nm, elle aurait disparu pour 25 nm. Cette rugosité pourrait certainement avoir des effets sur les mécanismes d'oxydation de la surface.

6.8 Mécanisme d'oxydation

Les résultats précédents nous permettent de proposer un modèle d'oxydation à l'air, pour les deux épaisseurs de barrière de surface.

6.8.1 Barrière de surface de 25 nm

Tout d'abord, l'oxydation à l'air est différente dans ses premiers stades de celle observée lors de l'exposition à l'oxygène pur. Comme le montre les écarts entre les pics XPS de tellure (figure 6.5), l'oxygène adsorbé n'y forme pas les mêmes états préliminaires. Ceci s'explique par les reconstructions de surface initiales différentes : 1 à 1.5 monocouches de tellure en surface pour les échantillons exposés à l'oxygène, contre 0.5 monocouches de cadmium pour ceux exposés à l'air.

Ensuite les échantillons ayant une barrière de 25 nm s'oxydent selon un schéma voisin, que ce soit à l'air ou sous oxygène : de l'oxyde de tellure TeO_2 se forme suivant le même processus. C'est particulièrement visible pour la série G : on perçoit pour R_{Te} (figure 6.2) un pseudo-plateau à partir d'environ $1 \cdot 10^{13}$ L, signe du ralentissement de l'incorporation d'oxygène. A ce point, approximativement 1.5 monocouche d'oxyde de tellure s'est formée (figure 6.4), comme pour l'oxydation sous O_2 . Il y a ensuite une nouvelle augmentation

de R_{Te} pour l'oxydation à l'air, traduisant la formation d'une seconde couche, l'épaisseur d'oxyde étant finalement d'environ trois monocouches après trois mois (soit environ 1.10^{15} L) d'oxydation. Les écarts entre le pic d'oxyde et celui de tellure non oxydé montrent qu'il se forme progressivement du $CdTeO_3$ qui, rappelons le, est l'oxyde de tellure le plus stable. Sur les échantillons oxydés à l'air, les spectres UPS de Cd 4d (figure 6.11) montrent également qu'il y a modification de l'environnement du cadmium, pour des stades d'oxydation où $CdTeO_3$ n'existe pas encore. Il semble donc qu'un autre oxyde se forme pour ces expositions modérées.

Enfin, malgré le peu de renseignements que nous avons pu tirer des spectres XPS du magnésium, il semble bien qu'un état d'oxydation du magnésium apparaisse pour les fortes oxydations (figure 6.14). Ceci serait en accord avec l'affinité bien connue du magnésium et de l'oxygène.

6.8.2 Barrière de surface de 15 nm

Une fois passés les premiers stades d'oxydation, il se forme du TeO_2 . Si l'évolution de la formation d'oxyde est comparable, elle reste plus faible tout au long de l'oxydation pour 15 nm que pour 25 nm (figure 6.2) : la cinétique de formation est plus lente. La formation d'oxydes associant le cadmium est également différente dans le cas 15 nm. Ceci est particulièrement mis en évidence par les spectres UPS de Cd 4d, qui montrent clairement que l'environnement du cadmium est moins modifié au cours de l'oxydation. Les spectres UPS des états d'oxydation (figures 6.18, 6.17) vont dans le même sens. La contribution que nous avons attribué à un oxyde de cadmium n'y est pas visible (figure 6.20).

Quant au magnésium, même s'il faut ici rester prudent, les spectres XPS correspondant montrent peu de différence entre 0 et $1,8 \cdot 10^{13}$ L (figure 6.13). Tout ces résultats vont dans le sens d'une oxydation ralentie pour l'échantillon 15 nm.

6.8.3 Conclusion

Outre une cinétique d'oxydation ralentie pour les échantillons 15 nm, la différence principale entre les échantillons 15 nm et 25 nm est la modification de l'environnement du cadmium : celui-ci ne semble s'oxyder que lorsque la barrière de surface fait 25 nm. Il est tentant dès lors d'attribuer les états accepteurs à un oxyde associant le cadmium et que les abrasions ioniques ont permis de localiser en surface.

Une autre différence réside dans la morphologie de surface, qui est bien plus rugueuse dans le cas 15 nm. Si l'on ne peut déterminer avec certitude si c'est une cause ou une conséquence de l'oxydation, cette rugosité doit jouer un rôle. Deux phénomènes peuvent intervenir :

- L'interface supérieure du puits est probablement plus rugueuse lors de la croissance, puisque le puits est épitaxié en compression sur la structure. Cette rugosité peut se retrouver en surface lorsque la barrière est trop fine.
- La morphologie de surface peut influencer la cinétique et les mécanismes d'oxydation.

Cela est connu, par exemple, sur silicium [73] [42] [74].

Nous allons à présent étudier le rôle dans la présence des états accepteurs de la contrainte à laquelle est soumis le puits.

6.9 Influence des contraintes sur le gaz de trous

6.9.1 Échantillons

Nous avons voulu vérifier si les contraintes locales, liées aux différences de paramètres de maille entre le puits, la barrière de surface et le reste de la structure, ont une influence sur l'apparition ou non du gaz de trous dans le puits. Dans ce but, nous avons épitaxié trois échantillons dont les paramètres de maille du puits et de la barrière de surface varient. L'épaisseur de cette dernière est fixée à 15nm. Leur structure est schématisée sur la figure 6.24 et leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 6.4.

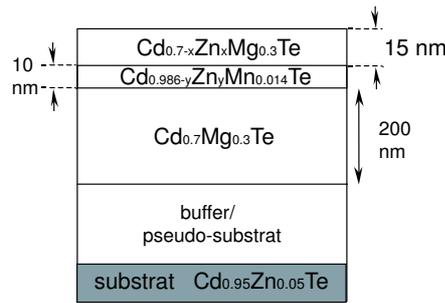


FIG. 6.24 – Structure commune à tous les échantillons de ce paragraphe. Les éléments non indiqués ici (en compositions) sont propres à chaque échantillon et décrits dans le tableau 6.4.

	M1535	M1536	M1537
% de Zn x (barrière de surface)	0	0	4
a_{bar}	6.463	6.463	6.448
% de Zn y (puits)	0	4	0
a_{qw}	6.479	6.466	6.479
Désaccord de maille f ($\cdot 10^{-3}$)	-2.48	-0.46	-4.81

TAB. 6.4 – Paramètres de structures propres à chaque échantillon. Le paramètre de maille de la barrière de surface est noté a_{bar} , celui du puits a_{qw} , il s'agit des paramètres de maille en l'absence de contraintes épitaxiales. f est le désaccord de maille : $f = (a_{bar} - a_{qw})/a_{bar}$

Les résultats concernant ces échantillons ne sont que préliminaires, mais nous pouvons d'ores et déjà remarquer plusieurs choses.

6.9.2 Densité de trous

Le tableau 6.5 donne les densités de trous dans le puits, calculées d'après le déplacement de Moss-Burstein mesuré en spectroscopie. L'échantillon M1345 est représentatif des échantillons étudiés dans le chapitre précédent : il s'agit d'une barrière de surface de 15 nm en $Cd_{0.7}Zn_{0.08}Mg_{0.22}Te$ sur un substrat $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$, avec un puits quantique de 10 nm en $Cd_{0.989}Mn_{0.011}Te$. Cet échantillon présente une densité de trous indétectable. Par contre, les échantillons M1535, M1536, M1537 présentent tous trois une densité de trous non négligeable.

	M1345	M1535	M1536	M1537
Densité de trous p ($\cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	< 0.1	1.4	0.9	1.3

TAB. 6.5 – Densité de trous déduite du shift de Moss-Burstein. La structure de l'échantillon M1345 est décrite dans le texte. Tous les échantillons ont une barrière de surface de 15 nm.

Cette différence de comportement semble liée à la contrainte exercée dans le puits. En effet, si nous pouvons affirmer que les différences de paramètres de maille entre le puits et la barrière de surface ne semblent pas être un facteur déterminant (échantillons M1535 et M1537, tableaux 6.4 et 6.5), il se pourrait en revanche que le désaccord de maille entre le puits quantique et le substrat (dont le paramètre de maille est celui de toute la structure à l'exception du puits) joue un rôle.

Le tableau 6.6 compare les désaccord de maille entre le puits et le substrat : $f = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{qw} - a_{sub}}{a_{sub}}$, où a_{bar} est le paramètre de maille du substrat et a_{qw} celui du puits quantique. Ce paramètre est directement relié à l'énergie élastique U emmagasinée sur une couche épitaxiée sur une autre couche de paramètre de maille différent, puisque $U \propto f^2$.

	M1345	M1535	M1536	M1537
Désaccord de maille f ($\cdot 10^{-3}$)	6.68	2.63	0.62	2.63
Densité de trous p ($\cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	< 0.1	1.4	0.9	1.3

TAB. 6.6 – Désaccord de maille $f = (a_{qw} - a_{sub})/a_{sub}$ avec a_{sub} paramètre de maille du substrat et a_{qw} du puits quantique et densité de trous déduite du shift de Moss-Burstein. L'échantillon M1345 est décrit dans le texte. Tous les échantillons ont une barrière de surface de 15 nm. Les contraintes sont exercées en compression.

L'échantillon M1345 est le seul à ne pas avoir de gaz de trous dans le puits, et il possède un désaccord de paramètre de maille largement supérieur aux autres échantillons. Les échantillons moins contraints (M1535 et M1537) ont la plus forte densité de trous. L'échantillon M1536, qui présente une contrainte faible, a également une densité de trous mesurable. La présence de zinc dans le puits pourrait expliquer la densité plus faible. Il apparaît donc que la contrainte du puits joue un rôle fondamental dans la présence d'états accepteurs de surface et donc dans le mécanisme d'oxydation de la surface. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'étudier l'oxydation d'échantillons ayant une faible contrainte du puits.

6.9.3 Température critique

Enfin, il est intéressant de noter que la phase ferromagnétique a été mise en évidence, avec une température critique T_c de 2.1K sur l'échantillon M1536, alors qu'elle ne devrait être que de 1.2 K compte tenu de la composition en manganèse.

Cette différence de 0.9 K par rapport à la température prévue par le modèle du champ moyen est probablement à mettre sur le compte du zinc présent dans le puits, qui y augmente le désordre et ainsi y change le comportement de la phase magnétiquement ordonnée. De plus amples études sont en cours.

6.10 États de surface induits par adsorption d'oxygène

Comme nous l'avons montré précédemment, les échantillons oxydés présentent des différences significatives, notamment dans l'environnement du cadmium, en fonction de l'épaisseur de la barrière de surface. Ceci nous a conduit à émettre l'hypothèse que les oxydes de cadmium jouent un rôle dans l'apparition des états accepteurs de surface. Ce paragraphe présente tout d'abord quelques états accepteurs ou donneurs identifiés dans la littérature et liés directement ou indirectement à l'oxygène, puis l'exposé de résultats complémentaires permettant de mieux cerner les espèces à l'origine de ces états et les mécanismes les faisant apparaître.

6.10.1 Différents états

On trouve quantité de publications traitant du rôle de l'oxygène dans les tellurures et les sélénures, notamment grâce aux recherches sur les cellules photovoltaïques. Si l'unanimité semble faite sur le rôle accepteur de l'oxygène dans CdTe, ça n'est pas le cas sur le mécanisme créant ces états accepteurs. Ce paragraphe résume quelques résultats de la littérature sur des états accepteurs mis en évidence dans des matériaux voisins du nôtre (CdTe, CdZnTe).

États créés directement

L'oxydation peut créer des états accepteurs directement, à travers la formation d'oxydes dont la présence provoque un déplacement de charges. Le tableau 6.7 en présente quelques uns.

Par exemple, Yang *et al* [75] ont montré, grâce à des expériences de spectroscopie sur des semi-conducteurs oxydés à l'air (*Surface Photovoltage Spectroscopy*), que l'oxydation de CdTe(111) et de $Cd_{0.937}Zn_{0.063}Te(111)$ crée des états accepteurs. Ils attribuent ces états à des interactions entre TeO_2 et le semi-conducteur non oxydé. Toutefois une étude détaillée de l'oxydation n'a pas été entreprise. D'autres auteurs font appel à des mécanismes complexes : Picos-Vega *et al* montrent que, dans CdTe, l'oxygène occupe les sites VI, le tellure les sites II, et que le cadmium est rejeté en position interstitielle.

Pour rajouter à cette complexité, il semble que l'oxygène n'ait pas un comportement usuel d'accepteur. Pour mettre ce fait en évidence, Hsu *et al* pointent l'absence de cohérence entre la résistivité d'une couche de CdTe et la quantité d'oxygène incorporée [77].

n/p	états	matériau	position (eV)	référence
p	interactions $TeO_2 - CdTe$	$CdTe(111)$	$E_C - 1.17$	[75]
p	interactions $TeO_2 - CdZnTe$	$Cd_{0.937}Zn_{0.063}Te(111)$	$E_C - 1.21$	[75]
p	oxygène implanté en site VI	$CdTe(100)$	$E_V + 0.046$	[76]
p	lacune de Cd + oxygène	$CdTe$	$E_V + 0.1$	[77]

TAB. 6.7 – États accepteurs créés par l'apparition d'oxydes. E_C (resp. E_V) est le bas de la bande de conduction (resp. le sommet de la bande de valence).

Somorjai [78], par des résultats de conductivité, montre la création d'états accepteurs formés irréversiblement et la création d'états donneurs susceptibles de se transformer en accepteurs.

États créés indirectement

L'oxydation peut également créer des états accepteurs indirectement, en faisant apparaître des défauts structuraux : les paramètres de maille des oxydes sont souvent très différents des paramètres de maille des semi-conducteurs initiaux.

n/p	états	matériau	position (eV)	référence
n	Cd interstitiel	CdTe	$E_C - 0.2$	[79]
n	Te interstitiel	CdTe	$E_C - 0.06$	[79]
p	lacunes de Te	CdTe	$E_V + 0.46$	[79]
n	déplacement de Cd en surface	$CdTe(111)$	$E_V + 1.11$ et $E_V + 1.33$	[75]
p	lacunes de Cd	CdTe	$E_V + 0.05$	[79]

TAB. 6.8 – États accepteurs liés aux défauts structuraux. E_C (resp. E_V) est le bas de la bande de conduction (resp. le sommet de la bande de valence).

6.10.2 Oxygène accepteur dans les II-VI

L'oxygène est une impureté iso-électronique dans $CdZnMgTe$, aussi ne devrait elle pas induire d'états accepteurs. Mais les différences dans les électronégativités de Cd, Te et O peuvent justifier un tel comportement.

En effet les II-VI sont des matériaux dans lesquels les électrons assurant les liaisons covalentes sont fortement déplacés vers le sous-réseau VI (le plus électronégatif). L'introduction d'une impureté encore plus électronégative telle que l'oxygène (voir le tableau 6.9) peut provoquer un transfert d'électrons vers elle et faire apparaître une charge positive

délocalisée. Cette charge est alors liée à l'oxygène par un potentiel coulombien à longue portée, ce qui confère à l'ensemble un comportement semblable à celui d'une impureté acceptrice.

Élément	électronégativité
Cd	1.69
Zn	1.65
Mg	1.31
O	3.44
Te	2.10

TAB. 6.9 – Électronégativité selon l'échelle de Pauling [80].

Akimoto *et al* [81] [76] ont implanté ioniquement de l'oxygène dans une couche de CdTe(100) et ont recuit brièvement l'échantillon (450°C, 3 secondes sous N_2). Grâce à la mise en évidence de pics de PL associés à des transitions donneur-accepteur, ils ont montré que l'oxygène est un accepteur. De la même façon, ils ont montré que l'oxygène dans ZnTe (100) ne crée pas d'états accepteurs mais des pièges. Ils relient le rôle joué par l'oxygène (création d'états accepteurs ou de simples pièges) à l'ionicté des semi-conducteurs II-VI considérés, c'est-à-dire à la délocalisation des électrons assurant les liaisons covalentes. Ainsi, ils parviennent à la conclusion que l'oxygène induit des états accepteurs dans les semi-conducteurs testés ayant une ionicté supérieure à celle de ZnTe (soit ZnS, ZnSe, CdS, CdTe).

MgTe a une ionicté inférieure à celle de ZnTe (0.554 contre 0.609 suivant l'échelle de Pauling). Si l'on suit cette logique, l'oxygène dans MgTe ne devrait pas induire d'états accepteurs.

Nous pouvons tenter d'estimer l'ionicté de $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$, en gardant à l'esprit qu'un tel calcul n'est a priori pas simple. D'une part, on sait que l'ionicté des semi-conducteurs ternaires II-VI suit la loi de Vegard linéaire :

$$f_i(A_{1-x}B_xC) = (1 - x) * f_i(AC) + x * f_i(BC)$$

où f_i est l'ionicté. Si on essaie de traiter le cas des semi-conducteurs quaternaires par analogie, on obtient $f_i = 0.664$ pour le $Cd_{0.65}Zn_{0.08}Mg_{0.27}Te$ en se basant sur les ionictés données par l'échelle de Phillips (soit 0.717 pour CdTe, 0.609 pour ZnTe et 0.554 pour MgTe). Cela nous place dans un domaine où l'oxygène pourrait être un accepteur.

Une telle interprétation nécessite l'incorporation de l'oxygène en sites substitutionnels du tellure. Masson et al [82] ont développé sur CdSe(0001), matériau de structure wurtzite, un mécanisme d'oxydation proche du nôtre : ils constatent dans un premier temps la formation d'oxydes de sélénium SeO_{2-3} en surface et proposent, grâce à un élargissement du pic XPS Cd 3d, l'incorporation d'oxygène dans la matrice, dans une seconde étape. Ils attribuent cet état à de l'oxygène incorporé en site VI.

Brillson [83] propose une adsorption de l'oxygène dans CdTe à travers les défauts de surface, notamment les lacunes de tellure (sites VI). Akimoto *et al* [84] montrent également, sur ZnSe, que l'oxygène s'incorpore en site VI et crée des états accepteurs.

En ce qui nous concerne, nous avons vu que les élargissements des pics de cadmium correspondent en fait à la formation d'états d'oxydation situés en surface. Nous n'avons donc pas le moindre indice que de l'oxygène pénètre dans la matrice de l'échantillon. Aussi préférons nous nous orienter vers un état créé directement ou indirectement par l'oxydation des premières couches de la surface.

6.10.3 Densité de trous en fonction de l'oxydation

Afin de pouvoir corréler l'apparition des états accepteurs avec le mécanisme d'oxydation, nous avons procédé à des mesures du shift de Moss-Burstein à différents stades d'oxydation sur un échantillon ayant une barrière de 25 nm, et pour une oxydation à l'air dans les mêmes conditions que la série G. Nous pourrions donc nous baser sur les résultats de 25G pour discuter de l'apparition du gaz de trous.

Après une exposition d'environ 1.10^{13} L, nous n'avons détecté aucune densité de trous, ce qui indique que les états accepteurs ne sont pas encore présents. A ce stade le rapport R_{Te} vaut environ 0.25 (figure 6.2), correspondant à la formation d'environ 1.5 monocouche de TeO_2 , et aucun changement dans l'environnement du cadmium n'est détectable.

En revanche, après environ 3.10^{14} L, nous avons mesuré une densité de trous de $p = 10^{11} cm^{-2}$: des états accepteurs se sont formés. Cette fois, la quantité d'oxyde de tellure est de 2 monocouches ($R_{Te} \approx 0.42$). De plus, nous savons qu'un (ou des) oxydes contenant du cadmium se sont formés et que le cadmium a vu son environnement changer.

Nous pouvons donc affirmer que la formation de TeO_2 n'est pas une condition suffisante pour que le gaz de trous apparaisse dans le puits, bien qu'il ait été avancé comme pourvoyeur d'états accepteurs par Yang *et al* [75]. Seule la formation d'un oxyde de cadmium intervient dans une échelle de temps comparable à la formation des états accepteurs. Les résultats UPS montrent, rappelons le, qu'un état d'oxydation du cadmium n'est présent que sur les couches 25 nm et pas sur les échantillons 15 nm, cet état étant associé à un pic de la bande de valence (*B2*).

6.11 Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre étudié l'oxydation à l'air de nos échantillons. Les mécanismes sont voisins de ceux de l'oxydation sous O_2 et ont pu être précisés. Le modèle proposé est le suivant : formation d'une première couche de TeO_2 suivie d'une seconde couche, puis d'une troisième au bout de trois mois. Au cours de l'oxydation, le TeO_2 se transforme progressivement en $CdTeO_3$.

Par ailleurs nous avons mis en évidence les différences dans les mécanismes d'oxydation pour les échantillons présentant (barrière de surface de 25 nm) ou ne présentant pas (barrière de surface de 15 nm) de gaz de trous. Dans le deuxième cas, la formation

d'oxyde de tellure TeO_2 puis de $CdTeO_3$ est plus lente. La formation de TeO_2 n'étant pas une condition suffisante pour l'existence d'états accepteurs, nous attribuons à un oxyde de cadmium l'origine des états accepteurs. Il ne semble pas qu'il s'agisse de $CdTeO_3$, qui paraît se former sur les deux types d'échantillons après une longue oxydation. Un autre oxyde, observé en UPS et localisé près de la surface, se forme après une oxydation modérée sur la couche de 25 nm et n'apparaît pas sur la couche de 15 nm. Il pourrait être à l'origine de l'effet accepteur observé.

Il faut cependant remarquer que la formation des oxydes évoqués, mais aussi de MgO, pourrait jouer un rôle à travers les inévitables défauts structuraux que leur formation entraîne. Ces défauts peuvent être eux-mêmes à l'origine d'une partie des états accepteurs (par exemple les lacunes de cadmium) ou encore faciliter la migration de l'oxygène sous la surface de la structure semi-conductrice. Par ailleurs, nous ne pouvons totalement exclure la diffusion d'oxygène dans la matrice créant des états accepteurs lorsque l'oxygène se substitue au tellure.

Les morphologies de surface étudiées en AFM nous ont conduit à soupçonner les contraintes en compression sur le puits quantique d'être à l'origine des différences dans les mécanismes d'oxydation et par conséquent de la présence de trous. Les échantillons épitaxiés pour valider cette hypothèse ont montré que lorsque le désaccord de maille du puits avec le substrat est réduit, il existe un gaz de trous pour des barrières de 15 nm. Il semblerait que les contraintes exercées sur le puits créent une rugosité de la surface supérieure de celui-ci, que l'on retrouve encore après un dépôt de 15 nm de barrière mais plus après un dépôt de 25 nm. Cette rugosité aurait un effet inhibiteur sur les mécanismes d'oxydation de la surface, empêchant ainsi l'apparition d'états accepteurs.

Chapitre 7

Hétérostructures métal ferromagnétique/semi-conducteur semi-magnétique

7.1 Introduction

7.1.1 Généralités

Comme nous l'avons vu, il est possible de rendre un semi-conducteur ferromagnétique par l'inclusion de manganèse et la présence d'un gaz de trous. Il devient alors intéressant de déposer des métaux ferromagnétiques sur ces semi-conducteurs, afin d'en modifier les propriétés magnétiques et optiques. En effet, une modulation locale du champ magnétique serait susceptible de moduler la polarisation des spins des porteurs dans un puits quantique en utilisant l'effet Zeeman géant, et en particulier de lever leur dégénérescence.

Les hétérostructures métal ferromagnétique / semi-conducteur ont déjà été étudiées au laboratoire, dans le cadre de la thèse de Christophe Bourgonon [47]. De nombreux systèmes ont été explorés : tellurures ou sélénures pour les semi-conducteurs, et FePd [85] [86], Cu/Ni, Co/Pt pour les métaux. Ces systèmes ont tous une aimantation perpendiculaire. D'importants élargissements de la PL du puits, probablement causés par des effet de dilatation, ont été mis en évidence sur toutes les couches ferromagnétiques sauf Co/Pt (pour lesquelles il a été déposé jusqu'à 8 bicouches). Ces élargissements rendent difficiles toute observation des effets d'un éventuel champ induit. Même s'il n'a été observé jusqu'à présent aucun champ induit sur Co/Pt, il est intéressant de continuer dans cette voie et d'essayer d'optimiser ce système.

Ce chapitre est consacré à l'étude menée dans le cadre du stage de DEA de Pierre de Person, encadré par Patrick Warin et Matthieu Jamet (CEA Grenoble/DRFMC/SP2M/NM), qui ont mené les dépôts et les caractérisations magnétiques, ainsi que les calculs. Nous avons choisi de déposer des multicouches ferromagnétiques Co/Pt sur des échantillons du type de ceux décrits précédemment, c'est-à-dire ayant un puits proche de la surface et étant dopés par la surface, afin d'observer les conséquences sur les propriétés magnéto-optiques. Les expériences présentées sont préliminaires. Les caractéristiques

structurales des échantillons ont été choisies en fonction de travaux antérieurs (thèses de C.Bourgognon [47] et S.Landis [87]) et de calculs faits par Patrick Warin et Matthieu Jamet.

7.1.2 Application possible : injection de spins

Ce genre d'hétérostructures hybrides s'inscrit parfaitement dans la thématique d'électronique de spin. Il s'agit d'étudier la faisabilité de systèmes autonomes, possédant leur propre source de champ magnétique.

Une application prometteuse est l'injection de spin. Il est connu que l'injection de spin à partir d'un métal ferromagnétique est difficile, puisque l'essentiel de la polarisation est détruite à l'interface métal/semi-conducteur. En revanche, on peut utiliser, comme aligneur de spin, une couche de DMS polarisée de manière intrinsèque au système par un métal ferromagnétique. On disposerait alors de spins polarisés que l'on pourrait manipuler à loisir dans une structure semi-conductrice, par exemple une diode électro-luminescente, comme illustré sur la figure 7.1.

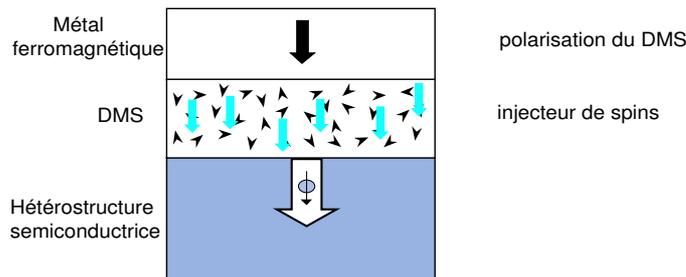


FIG. 7.1 – Injection de spins grâce à une couche de DMS polarisée.

7.1.3 Structure des échantillons

La structure semi-conductrice consiste en un puits quantique situé à 25 nm sous la surface, soit la distance pour laquelle la densité de gaz de trous est maximale (c'est-à-dire $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Les échantillons ont été oxydés au moins une semaine avant tout dépôt métallique, ce qui est suffisant pour que les états accepteurs apparaissent et que le gaz de trous s'établisse.

Les dépôts de métaux ont été réalisés par pulvérisation cathodique (ou *Sputtering*). La première couche est un tampon de 1.5 nm de platine, épaisseur qui assure un bon compromis entre qualité structurale et proximité de la couche ferromagnétique. Cette couche tampon est obligatoire pour éviter toute réaction à l'interface entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur ou la diffusion du métal (cobalt) qui entraînerait la destruction de la structure semi-conductrice [47].

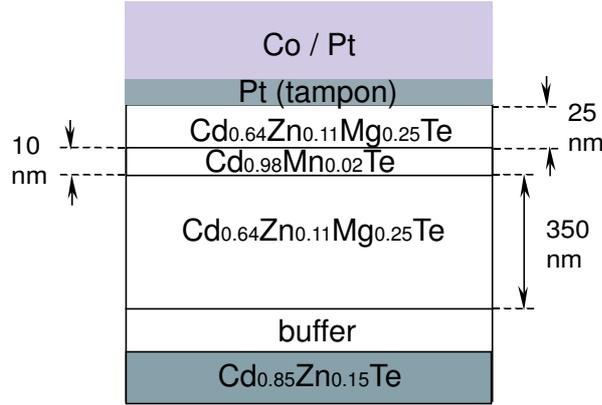


FIG. 7.2 – Structure des échantillons étudiés dans ce chapitre.

7.2 Magnétisme des multicouches Co/Pt

Ces multicouches sont un empilement de couches magnétiques (cobalt) et non magnétiques (platine) constituées de grains majoritairement orientés [111]. Leur direction de facile aimantation est perpendiculaire au plan du puits quantique, grâce au terme d'anisotropie magnétique d'interface, qui est prépondérant devant les autres contributions (énergie de champ démagnétisant, énergie magnéto-élastique, énergie Zeeman, énergie magnéto-cristalline), voir par exemple [47]. De ce fait, l'épaisseur des couches a un rôle crucial dans l'obtention d'une direction de facile aimantation perpendiculaire.

Les épaisseurs des couches ont été choisies en se basant sur des optimisations de leurs propriétés magnétiques déjà réalisée [87] [47] : elles seront de 0.6 nm pour Co et 1.3nm pour Pt. Le nombre typique de multicouches sera de 20 à 60 bicouches. Leur épaisseur a été contrôlée par diffraction X, technique qui donne accès à l'épaisseur moyenne d'une bicouche.

7.2.1 Cycles d'aimantation

La figure 7.3 est un cycle d'aimantation mesuré par effet Hall extraordinaire sur un empilement $(Co_{0.6nm}Pt_{1.3nm})_{60}$ avec un champ perpendiculaire à la surface. Ce genre de cycle est caractéristique d'une aimantation perpendiculaire.

Dans un cycle d'aimantation, les grandeurs remarquables sont les suivantes :

- le champ de nucléation H_n est le champ magnétique pour lequel il y a nucléation de domaines en sens inverse de l'aimantation initiale, par création et déplacement de parois magnétiques.
- le champ de saturation H_s est le champ pour lequel l'aimantation est saturée.
- le champ coercitif H_c est le champ à appliquer pour annuler l'aimantation du matériau.
- l'aimantation rémanente M_r est l'aimantation conservée en l'absence de champ magnétique appliqué.
- l'aimantation à saturation M_S est l'aimantation maximale atteinte par application

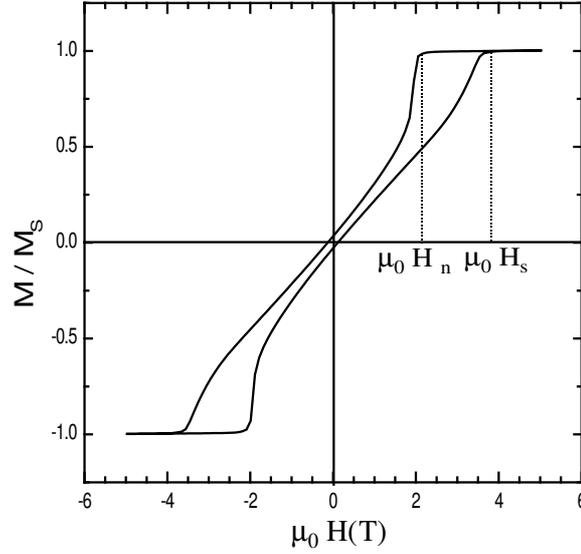


FIG. 7.3 – Cycle d'aimantation mesuré sur une structure $(Co_{0.6nm}Pt_{1.3nm})_{60}$, avec un champ magnétique perpendiculaire à la surface.

d'un fort champ magnétique.

Le champ de saturation H_s typique de nos structures est de 0.2 à 0.3 T pour un champ perpendiculaire et de 0.6 à 1.5 T pour un champ appliqué dans le plan des couches. Le champ coercitif H_c est lui relativement faible puisqu'il est de l'ordre de quelques mT. Enfin l'aimantation rémanente M_r vaut environ 3% pour les couches $(Co_{0.6nm}Pt_{1.3nm})_n$. Il est possible d'augmenter M_r en augmentant l'épaisseur des couches de platine [87]. Cependant cela diminuerait le champ de fuite au niveau du puits quantique, ce qui est contraire à l'effet recherché.

La figure 7.4 présente les cycles d'aimantation mesurés par effet Hall extraordinaire sur des multicouches comportant 20, 30, 40 et 50 bicouches déposées à 300K. Il est à noter que les mesures magnétiques ont été effectuées sur des dépôts faits sur un substrat de silicium placé à côté des échantillons dans le bâti de pulvérisation cathodique. Le tableau 7.1 résume les caractéristiques des cycles.

Nombre de bicouches	M_r (%)	H_c (10^{-4} T)	H_n (10^{-4} T)	H_s (10^{-4} T)	M_S (kA/m)
20	2.4	46	870	2120	1362
30	3.2	75	1160	2470	1453
40	3.0	80	1430	2730	1438
50	2.7	78	1680	2930	1430

TAB. 7.1 – Caractéristiques des cycles d'aimantation de la figure 7.4 en fonction du nombre de bicouches.

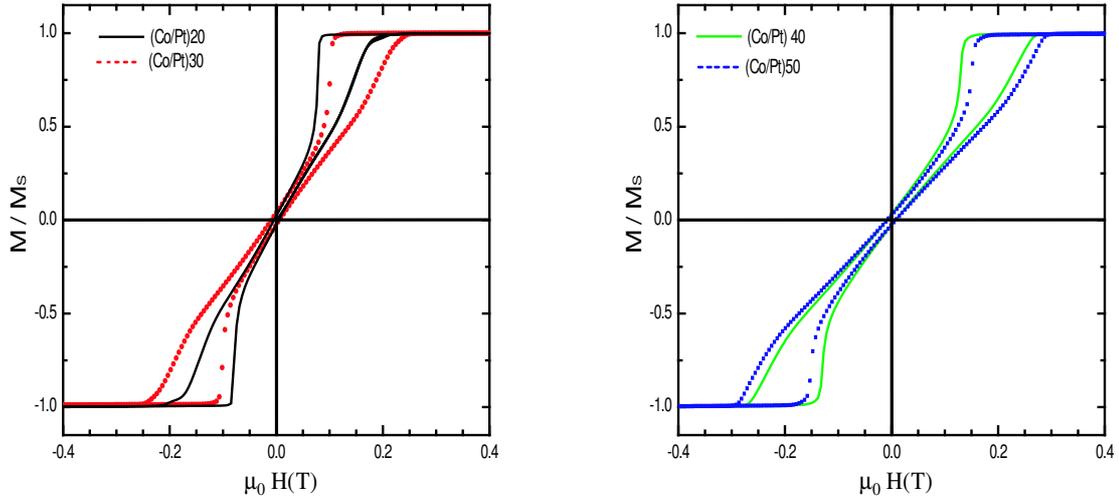


FIG. 7.4 – Cycles d'aimantation mesurés par effet Hall extraordinaire, avec un champ magnétique perpendiculaire à la surface, pour différents nombres de bicouches Co/Pt déposées à 300K.

L'aimantation à saturation M_S donnée dans le tableau 7.1 tient compte du volume de matériau magnétique. Sa mesure s'effectue par SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) ou par VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Les valeurs restent proches de l'aimantation du cobalt massif, qui est de 1420 kA/m [88].

7.2.2 Domaines magnétiques

Les systèmes à aimantation perpendiculaire sont caractérisés par l'existence de domaines magnétiques. Leur taille est déterminée par la minimisation de l'énergie du système et joue un rôle important dans la décroissance du champ magnétique induit.

Images MFM

Les domaines ont été imagés par microscopie à pointe magnétique (MFM pour *Magnetic Force Microscopy*), sur les dépôts sur substrat de silicium. Il a été vérifié sur quelques échantillons qu'il sont semblables aux domaines existants sur les hétérostructures. Toutes les images ont été prises sur des échantillons désaimantés, afin de pouvoir les comparer entre eux. La figure 7.5 montre les domaines magnétiques obtenus pour 20 et 50 bicouches : les domaines ayant une aimantation dirigées vers le haut (resp. bas) sont représentés par des zones sombres (resp. claires).

Taille des domaines en fonction du nombre de bicouches

Le tableau 7.2 résume les tailles de domaines mesurées sur des échantillons dont les dépôts ont été fait à 300 K. Ces valeurs résultent du traitement informatique des images MFM.

La taille des domaines a tendance à augmenter lorsque le nombre de bicouches augmente. Le modèle de Kittel [89] précise que la taille des domaines évolue en racine carrée

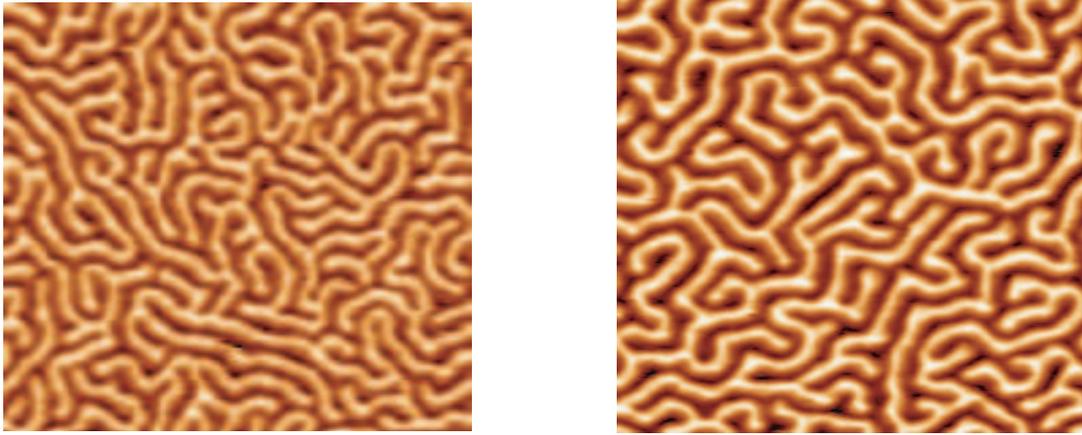


FIG. 7.5 – Image MFM des domaines magnétiques pour 20 (gauche) et 50 (droite) bicouches $Co_{0.6nm}Pt_{1.3nm}$ déposées à 300K. Les images font $4\ \mu m$ de côté.

Nombre de bicouches	Taille moyenne des domaines (nm)
20	110
30	125
40	140
50	145
60	155

TAB. 7.2 – Taille des domaines en fonction du nombre de bicouches déposées.

du nombre de bicouches déposées, ce qui est le cas ici. Cette taille est un paramètre important puisque de grands domaines donnent une forte aimantation mais seuls de petits domaines assurent un champ de fuite conséquent, et donc l'existence d'un champ au niveau du puits.

7.3 Spectroscopie magnéto-optique

Les caractéristiques magnétiques des multicouches étant données, il s'agit à présent de chercher si la modulation magnétique qu'elles créent modifie les propriétés optiques de l'hétérostructure.

Les structures semi-conductrices correspondant à chaque série d'hétérostructures ont été épitaxiées en même temps. Nous disposons de plus d'un échantillon témoin sans métal servant de référence pour la spectroscopie.

Les caractérisations spectroscopiques sont principalement des spectres de PL.

7.3.1 Influence du tampon de platine

Un échantillon a été simplement recouvert d'une couche de 1.5 nm de platine. L'invariance des propriétés optiques a montré que ce dépôt n'a aucune conséquence visible en spectroscopie, en particulier en terme de densité de trous.

La fonction principale de ce tampon est d'empêcher la diffusion du cobalt [47], qui altère le semi-conducteur (élargissement des pics de PL), et éventuellement l'oxydation du semi-conducteur lorsque cela est nécessaire. L'épaisseur choisie assure que le cobalt ne pourra pas diffuser, tout en éloignant peu les multicouches du puits. L'efficacité de ce tampon se vérifie lorsque l'on dépose les multicouches en commençant par le cobalt : le pic PL du puits est alors bien plus large.

7.3.2 Phénomènes attendus

Le comportement des pics de PL en fonction du champ magnétique est décrit en 2.3.4. La PL a été effectuée à 1.7 K ce qui, compte tenu de la composition en manganèse des puits, est au-dessus de la température critique d'apparition du ferromagnétisme : nous restons dans la phase paramagnétique. La figure 7.6 rappelle l'évolution de la position des pics dans ce cas, pour les deux polarisations (σ^+ et σ^-).

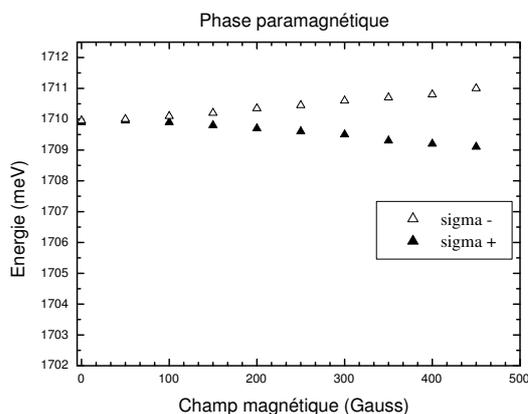


FIG. 7.6 – Position schématique des pics de PL polarisés en phase paramagnétique en fonction du champ magnétique appliqué.

En l'absence de multicouches et de champ magnétique externe, on ne détecte aucune différence entre σ^+ et σ^- : il n'y a pas de polarisation spontanée. Sous champ, l'écart entre les deux polarisations est donné par le splitting Zeeman géant, il est donc proportionnel au champ magnétique.

Les domaines magnétiques dans les multicouches sont responsables d'un champ de fuite qui rayonne en profondeur, et est susceptible de polariser les spins manganèse, comme le symbolise la figure 7.7. Si ce champ rayonné est assez fort, on devrait donc voir un splitting entre les deux polarisations, en l'absence de champ magnétique extérieur.

Les splittings théoriques, calculés par Patrick Warin et Matthieu Jamet, sont de l'ordre de 0.1 meV. Ces effets ne seront donc pas facilement observables. Notons que le splitting ne peut exister qu'avec une rémanence non nulle des échantillons.

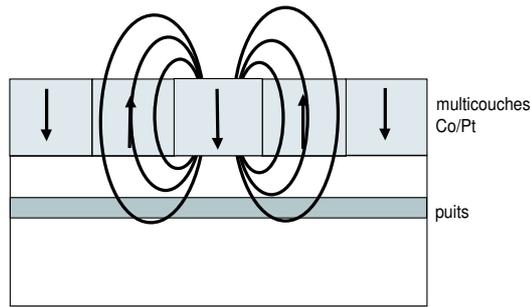


FIG. 7.7 – Représentation du champ magnétique de fuite causé par les domaines magnétiques.

7.3.3 Dépôts métalliques à 300 K

Largeur à mi-hauteur des pics de PL

Les pics de PL des puits sur les échantillons témoin ont des largeurs typiques de 6 à 7 meV, et s'élargissent lorsque l'on dépose les métaux. Comme l'illustre la figure 7.8, cet élargissement est tellement grand qu'on ne peut l'attribuer à un effet spectroscopique.

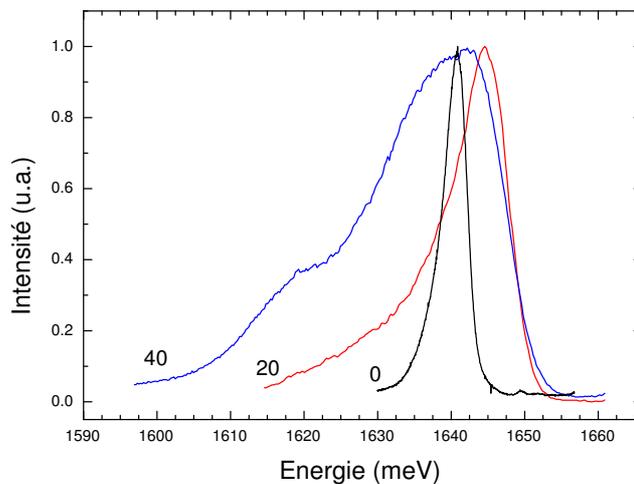


FIG. 7.8 – PL des puits quantiques d'hétérostructures comportant 0 (témoin), 20 et 40 bicouches Co/Pt.

La figure 7.9 regroupe les largeurs à mi-hauteur obtenues au sein d'une même série d'échantillons : les structures semi-conductrices y sont rigoureusement les mêmes puisqu'épitaxiées ensemble. Les dépôts métalliques ont été effectués à 300 K.

La largeur à mi-hauteur connaît une forte discontinuité entre 20 et 30 bicouches, alors qu'elle varie peu au-delà de 30 bicouches. Ceci nous fait pencher en faveur d'effets de contraintes liées aux différences entre la température de dépôt (300 K) et la température de caractérisation en spectroscopie (1.7 K).

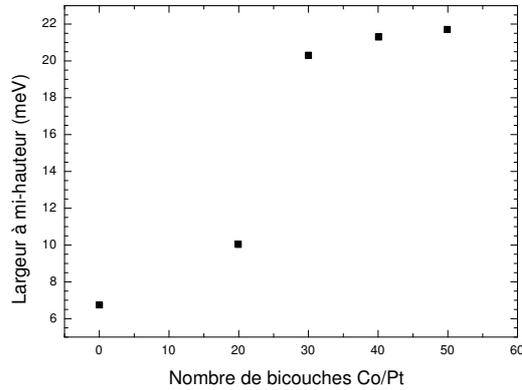


FIG. 7.9 – Largeur à mi-hauteur des pics de PL des puits en fonction du nombre de bicouches.

Schématiquement, la dilatation thermique est proportionnelle à la température sur une large plage de température en-dessous de l’ambiante. Le paramètre qui intervient ici étant la différence de dilatation des matériaux entre 300K et 1.7K, les pentes de ces parties linéaires des dilatations permettent d’estimer l’essentiel de cette différence. Ce sont ces pentes qui sont données dans le tableau 7.3.

	CdTe	Pt	Co
coefficient	5.9 [90]	9.5 [91]	13.5 [91]

TAB. 7.3 – Coefficients linéaires de dilatation thermique, en $10^{-6} K^{-1}$.

Ainsi les dilatations thermiques subies par le semi-conducteur et les multicouches, lorsque l’ensemble passe de la température ambiante à 1.7 K, sont très différentes. Les multicouches se présentant sous la forme de grains, de fortes contraintes locales peuvent apparaître et produire des défauts en surface ou modifier localement la répartition des niveaux d’énergie dans le puits. Ces effets peuvent expliquer l’élargissement des pics de PL et leurs déplacements.

Il semble qu’il y ait relaxation de ces contraintes, occasionnant des dégâts dans l’hétérostructure, au-delà de 30 bicouches déposées.

Une solution peut être de faire les dépôts métalliques à froid, ce qui est techniquement possible dans le bâti de pulvérisation (on peut y atteindre 90K) : on pourrait ainsi atténuer les effets de dilatation. Notons que la température de caractérisation en spectroscopie ne peut être augmentée significativement sans faire, a priori, disparaître toute luminescence. Les résultats correspondant à des multicouches déposées à 90 K sont présentés en 7.3.4.

Splitting

Les résultats précédents ne laissent espérer l’observation d’un effet que dans le cas

du dépôt de 20 bicouches. La figure 7.10 représente les pics de PL obtenus dans chaque polarisation ainsi que leur différence, pour un échantillon ayant 20 bicouches.

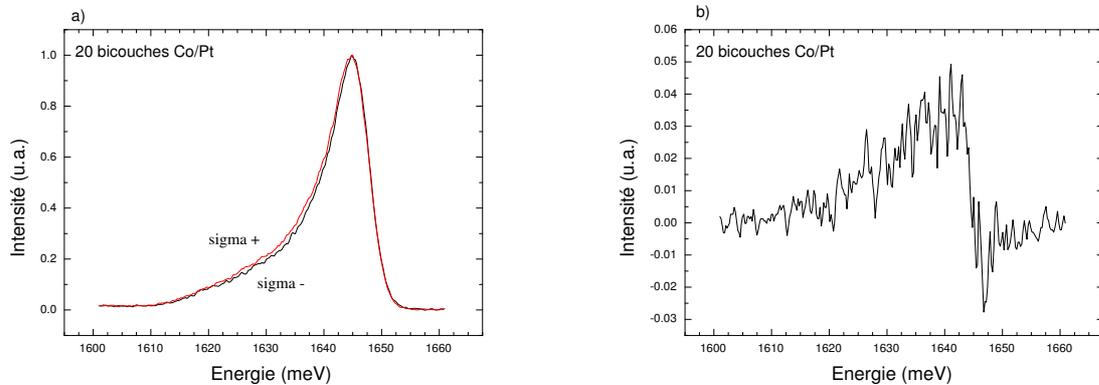


FIG. 7.10 – a) PL polarisée σ^+ et σ^- pour 20 bicouches de Co/Pt et b) Différence $\sigma^+ - \sigma^-$ des deux pics précédents.

La queue existant à basse énergie est pour l'instant inexplicée. Elle pourrait être due à des fluctuations locales de contraintes, car elle n'existe pas sur l'échantillon témoin (voir la figure 7.8).

Vues les largeurs à mi-hauteur importantes des spectres des échantillons, il est a priori difficile de mettre en avant un écart entre les polarisations en PL. Rappelons que les splittings théoriques sont de l'ordre de 0.1 meV, ce qui représente moins de 1% de la largeur des pics de PL (voir la figure 7.9). Cependant, une séparation entre les deux polarisations, visible sur leur différence tracée en figure 7.10 b, n'existe pas sur le témoin ; il s'agirait donc d'un effet lié au magnétisme des multicouches. Le splitting est bien ici de l'ordre du dixième de meV.

7.3.4 Dépôts métalliques à 90 K

Dépôts

Des problèmes d'accroche du métal se sont posés : une partie des multicouches s'est décollée du semi-conducteur à la sortie du bâti de pulvérisation.

Cycles d'aimantation

Les cycles d'aimantation obtenus pour la série déposée à froid, tracés en figure 7.11, sont semblables en forme à ceux obtenus précédemment mais leur aspect trahit une anisotropie perpendiculaire plus faible.

En particulier, le champ de nucléation est ici plus élevé : la plus faible température de dépôt donne des couches de qualité structurale moins bonne, et la rugosité plus importante facilite la nucléation des domaines.

Si l'aimantation à saturation reste approximativement de la même valeur, l'aimantation

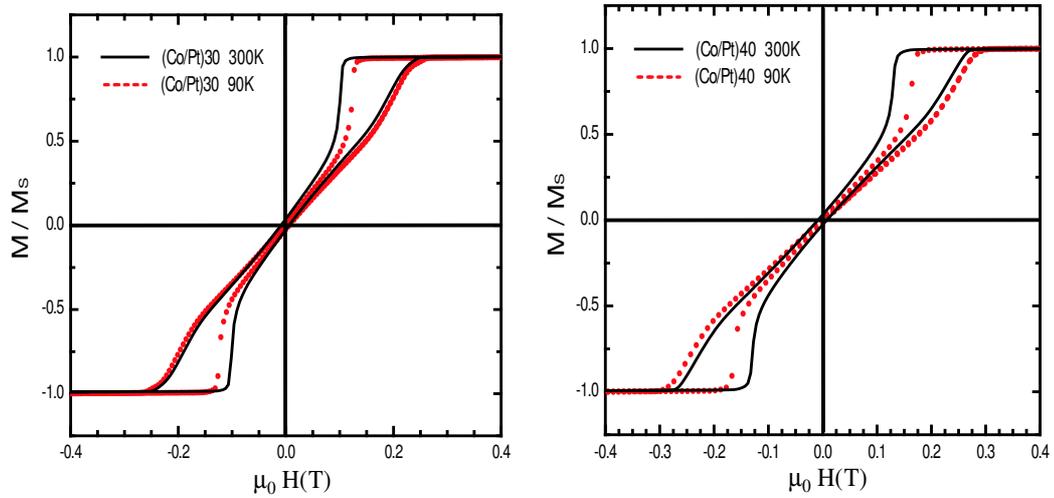


FIG. 7.11 – Cycles d’aimantation mesurés par effet Hall extraordinaire, avec un champ magnétique perpendiculaire à la surface, sur les échantillons ayant 30 et 40 bicouches déposées à 300K et 90K.

rémanente, elle, diminue fortement. Le tableau 7.4 permet de comparer quelques valeurs remarquables entre les séries déposées à 300 K et à 90 K, pour l’échantillon comportant 20 bicouches.

	Dépôt à 300K	Dépôt à 90K
M_r (%)	2.4	1.2
H_n (10^{-4} T)	870	1190
H_s (10^{-4} T)	2120	2221
M_S (kA/m)	1362	1366
Taille des domaines (nm)	110	100

TAB. 7.4 – Quelques valeurs remarquables obtenues sur des échantillons semblables (20 bicouches) mais dont les multicouches ont été déposées à des températures différentes (300 ou 90 K).

La baisse de qualité de dépôt fait que les propriétés magnétiques sont globalement moins bonnes. En particulier l’augmentation de la rugosité d’interface diminue la constante d’anisotropie uniaxiale K_u . L’énergie nécessaire pour créer des parois étant proportionnelle à la racine carrée de K_u , elle diminue également, ce qui explique que les domaines soient plus petits pour des dépôts métalliques à 90 K que pour des dépôts à 300 K.

Photoluminescence

Peu de spectres de PL ont pu être réalisés puisque les multicouches se sont décollées. On peut tout de même voir sur la figure 7.12 que les pics de PL du puits sont plus fins dans le cas des dépôts à froid qu’à température ambiante, à nombre égal de multicouches.

Le dépôt à froid minimise donc bien les contraintes thermiques dues à la dilatation différentielle. Cependant la rémanence, et donc les effets magnéto-optiques que nous cher-

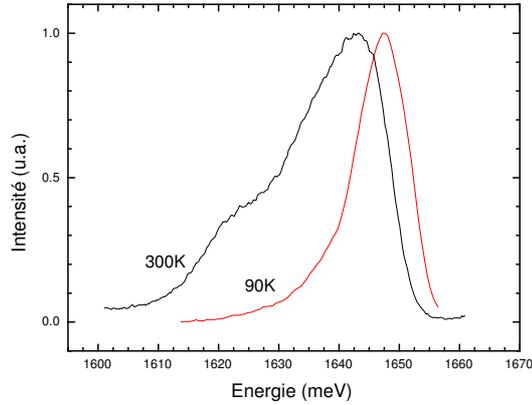


FIG. 7.12 – PL des puits d'hétérostructures comportant 30 bicouches déposées à 300K et 90K. Les spectres ont été normalisés.

chons, sont alors plus faibles. Comme l'illustre la figure 7.13, l'existence d'un splitting n'est pas évidente.

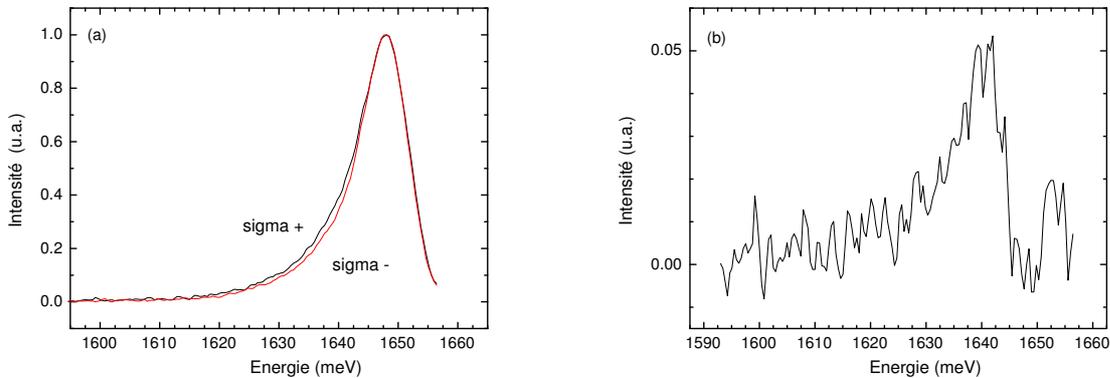


FIG. 7.13 – a) PL polarisée σ^+ et σ^- pour 30 bicouches de Co/Pt déposées à 90K et b) Différence des deux pics précédents.

Il semble cependant exister une séparation Zeeman due au champ magnétique rayonné dans le puits quantique par les multicouches ferromagnétiques.

7.4 Conclusion

Nous avons effectué des dépôts par pulvérisation de multicouches Co/Pt sur des structures semi-conductrices dopées par la surface. Ces multicouches métalliques possèdent une aimantation perpendiculaire. L'étude de la PL des puits sous jacents a révélé des problèmes liés à la dilatation thermique lorsque les échantillons sont amenés à basse tem-

pérature et a interdit le dépôt de plus de 20 bicouches. Cependant, pour cette épaisseur, l'effet de splitting dans le puits n'est pas très fort et le système nécessiterait de nombreuses optimisations. Enfin les dépôts métalliques à basse température ont montré une anisotropie plus faible, à cause de leur moindre qualité structurale, ainsi qu'une grande fragilité.

La réalisation de structure hybrides métal ferromagnétique/semi-conducteur s'avère donc pour le moins délicate. Quelques pistes peuvent être suivies pour améliorer la qualité de nos systèmes. D'une part la présence du gaz de trous dans le puits a tendance à élargir le pic de PL correspondant. Prendre, sur de futurs échantillons, une barrière de surface de 15 nm permettrait à la fois d'affiner la PL en supprimant le gaz de trous et de rapprocher les multicouches du puits. D'autre part, on peut essayer de déposer une couche tampon susceptible d'encaisser les différences de dilatation thermiques. Ceci permettrait de déposer plus de multicouches et ainsi de compenser la plus grande épaisseur du tampon. De plus, l'exploration d'autres semi-conducteurs (séléniures, GaAs) et d'autres systèmes magnétiques (comme l'alliage ordonné FePt) peut permettre de minimiser tous ces problèmes.

Enfin on pourrait faciliter la caractérisation spectroscopique en déposant sur l'hétérostructure des masques métalliques ayant des trous de taille microniques permettant d'observer un seul domaine à la fois.

Il est également envisageable de lithographier la couche magnétique ou déposer un métal ferromagnétique en plots pour bénéficier de champ de fuite plus forts et limiter l'influence des contraintes. Au cours d'une collaboration avec J.Kossut *et al* de l'Institut de Physique de Varsovie (*Institute of Physics, Polish Academy of Science, Varsovie*) nous avons déposé des plots de fer et de cobalt, typiquement de $2 * 8 \mu m^2$, sur nos structures ayant un puits proche de la surface. Ces plots se sont avérés monodomains mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de splitting Zeeman induit en spectroscopie. Cependant, des spectres de microphotoluminescence des puits réalisés à basse température sur de telles structures (*Institute of Experimental Physics et Institute of Physics, Varsovie*) ont montré l'apparition d'une contribution supplémentaire interprétée comme due aux champs de fuite sur les bords des plots [92] [93].

Chapitre 8

Conclusion

8.1 Travail réalisé

L'objectif principal de ce travail était de démontrer la possibilité de contrôler le ferromagnétisme dans un puits de $CdMnTe$ entouré de barrières de $CdZnMgTe$ ou $CdMgTe$. Ce but a été atteint par trois méthodes indépendantes :

1/ par l'application d'une polarisation inverse de -1 V sur des diodes pin . Réaliser cette transition est une étape préliminaire pour l'élaboration d'un composant dans lequel l'aimantation d'une couche est modifiée par une tension de grille.

2/ par modification de la densité de trous grâce à l'éclairement de structures pip à une énergie supérieure à la bande interdite des barrières. Ceci permet soit de traverser la transition magnétique en changeant la densité de trous à température fixe, soit de traverser cette transition en agissant sur la température à densité de trous fixée. L'éclairement modulant les propriétés magnétiques, ce genre de composant s'inscrit dans la recherche sur la magnéto-opto-électronique.

3/ par le jeu des contraintes et du confinement imposés au puits, qui modifient les positions relatives des niveaux de trous. En faisant en sorte que le niveau de trous le plus profond soit celui des trous légers (lh), nous avons mis en évidence un changement de la direction de facile aimantation, qui passe de perpendiculaire au puits (dans le cas où le niveau profond est celui des trous lourds) à parallèle à celui-ci.

Ces méthodes peuvent être utilisées séparément ou regroupées : par exemple, il est possible de régler la densité de porteurs d'une structure pin , et donc éventuellement d'y renforcer l'aimantation, en éclairant sa surface, et de contrôler la transition ferromagnétique/paramagnétique par une polarisation inverse.

Une méthode de dopage de type p par la surface a été développée : il s'agit de la création d'états accepteurs de surface par oxydation à l'air. Il se développe une densité de trous valant jusqu'à $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ au terme de quelques jours d'oxydation. Cette méthode ouvre la voie au perfectionnement de la compréhension de la phase ferromagnétique

dans les DMS puisqu'elle permet d'avoir, à teneur en manganèse élevée, des échantillons de meilleure qualité spectroscopique que le dopage classique par impuretés azote. Il sera ainsi possible de mettre en évidence des phénomènes plus fins.

Afin de comprendre et de maîtriser la présence d'accepteurs en surface, nous avons effectué une étude de l'oxydation sous oxygène pur et à l'air. Nous en avons déduit certains éléments de la cinétique d'oxydation jusqu'ici peu connus, comme par exemple la formation infime (3 monocouches en 3 mois) d'un oxyde de type $CdTeO_3$ généralement oublié dans la littérature.

Nous avons par ailleurs montré que le dopage par la surface est très sensible à l'épaisseur de la barrière de surface car en-deçà d'une épaisseur "critique", ici 15 nm, il n'y a plus de porteurs dans le puits. Nous avons observé que les mécanismes d'oxydation dépendent de cette épaisseur de barrière. En particulier, l'oxydation est fortement ralentie pour les faibles épaisseurs. Ce phénomène est probablement lié à l'existence de contraintes épitaxiales au niveau du puits, induisant une rugosité qui persiste à la surface lorsque la barrière n'est pas assez épaisse, et modifie le mécanisme d'oxydation. Quelques résultats préliminaires montrant le rôle des contraintes dans l'apparition du gaz de trous ont été présentés. L'identification de l'état accepteur de surface n'est pas définitive. Toutefois, la comparaison entre des échantillons situés de part et d'autre de l'épaisseur "critique" nous amène à proposer que l'espèce responsable de la création des états accepteurs serait un oxyde contenant du cadmium.

Enfin nous avons procédé à quelques études pour illustrer la possibilité d'induire un splitting dans le puits quantique grâce à des multicouches Co/Pt à aimantation perpendiculaire déposées sur les structures semi-conductrices. Même si le champ obtenu au niveau du puits est encore faible, ce splitting existe. De plus, nous avons soulevé des problèmes structuraux liés aux différences de coefficients de dilatation thermique entre le semi-conducteur et le métal affectant la qualité de ces structures hybrides.

8.2 Perspectives

Le contrôle du ferromagnétisme, mais aussi du dopage dans ces matériaux, ouvre la voie à des études sophistiquées sur l'injection de spin. On peut imaginer, par exemple, la réalisation de structures tunnel résonantes permettant le contrôle de la polarisation du spin injecté (voir par exemple [94]).

Le dopage par la surface ouvre de nouvelles pistes. Le fait de pouvoir incorporer plus de manganèse qu'avec un dopage à l'azote sans trop dégrader la luminescence va permettre de poursuivre l'amélioration des modèles décrivant le ferromagnétisme. Par exemple, le rôle du désordre dans les puits quantiques est en cours d'étude.

Une compréhension plus complète du dopage par la surface sur les tellurures passe par une étude du rôle des contraintes. Il faudrait pour cela réaliser plusieurs échantillons de compositions parfaitement connues, donc caractérisés par rayonnement X et par spectroscopie, et d'épaisseurs de barrière de surface variables. L'étude de l'évolution de la morphologie de surface au fur et à mesure de l'oxydation, par diffraction X en incidence

rasante ou par AFM, fournirait également des indices précieux. L'influence de nombreux autres paramètres peut être étudié : température, composition de l'atmosphère oxydante. Enfin on pourrait déposer en surface des molécule organiques acceptrices afin de provoquer l'apparition d'un gaz de trous sans oxydation.

Ce travail développé sur les tellures peut être transposé sur d'autres matériaux II-VI. Les séléniures sont à ce titre prometteurs dans la mesure où ils sont cristallographiquement proches du GaAs, qui est abondamment utilisé dans la microélectronique et pourraient donc s'insérer dans des dispositifs pré-existants. De plus la croissance de boîtes quantiques dans ce matériau est plus facile que pour les tellures.

Le dopage par la surface, si son mécanisme est identique, pourrait permettre d'avoir une phase ferromagnétique de manière simple dans un puits ou une boîte de *CdMnSe*, ce qui est difficile à l'heure actuelle compte tenu de la difficulté notoire du dopage p dans les séléniures. L'étude de la croissance de boîtes de *CdMnSe* a d'ailleurs déjà commencé au laboratoire. Cela permettrait de franchir un nouveau stade en augmentant la localisation des porteurs.

Le dépôt de couches de métaux ferromagnétiques ouvre la voie à la réalisation de systèmes permettant l'injection de spins, voire le contrôle du magnétisme dans des boîtes quantiques. Des structures de basses dimensionnalité et des études à plus haute température (possibles dans *CdSe*) pourraient aider à résoudre les problèmes de dilatation thermique.

Annexe A

Épitaxie par Jets Moléculaires

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*), apparue à la fin des années 70, est une technique de croissance cristalline qui permet d'élaborer des hétérostructures composées d'empilements de très faibles épaisseurs (jusqu'à une fraction de monocouche atomique) de matériaux différents, avec une excellente qualité cristalline. Cette technique est particulièrement adaptée au cas des semi-conducteurs, puisqu'elle rend possible la croissance de structures complexes.

A.1 Principe

La croissance s'effectue grâce à des flux atomiques ou moléculaires dirigés sur des substrats monocristallins chauffés et sous ultra-vide (quelques 10^{-10} Torr), ce qui assure une grande pureté des matériaux déposés.

Les flux proviennent de charges solides chauffées dans des creusets appelés cellules d'éf-fusion, fermés ou non par des caches pneumatiques dont la manipulation rapide permet des changements abrupts de composition (couches de natures différentes, incorporation d'impuretés pour le dopage) et un contrôle de l'épaisseur déposée à la fraction de monocouche.

La vitesse de croissance en MBE est faible : de l'ordre d'une fraction de monocouche atomique par seconde, soit typiquement $1\mu\text{m}$ par heure. Ainsi les espèces incidentes ont le temps de migrer à la surface de l'échantillon, d'où une meilleure qualité de croissance. De plus, les températures de croissance sont faibles (typiquement 280°C pour CdTe), ce qui permet de limiter la diffusion et l'interdiffusion. Enfin, on peut contrôler in situ l'état de surface de l'échantillon grâce à un système RHEED (Reflexion of High Energy Electron Diffraction).

A.2 Le bâti d'épitaxie

Le bâti sur lequel les couches ont été élaborées est un Riber 32P. Il est composé de 4 modules indépendants séparés par des vannes étanches et possédant chacun un système de pompage ionique assisté par la sublimation régulière d'un filament de titane qui piège les impuretés.

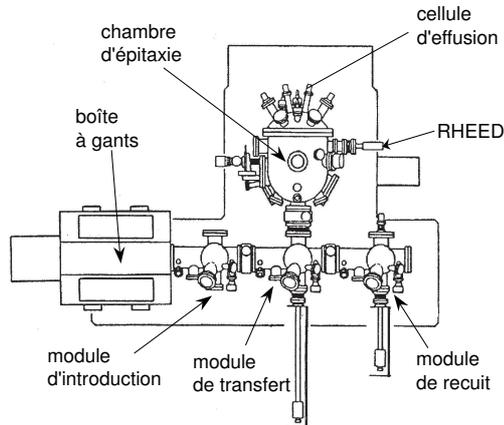


FIG. A.1 – Schéma du bâti d'épitation par jets moléculaires.

- le *module d'introduction*, connecté à la boîte à gants (sous atmosphère d'azote), sert à l'introduction des substrats dans la machine
- le *module de transfert* sert au stockage des échantillons et à leur transfert dans la chambre de croissance
- le *module de recuit* est équipé d'un four qui permet de chauffer les substrats sous ultra-vide de manière à en améliorer la surface avant croissance, ainsi que d'une cellule à plasma d'hydrogène que l'on utilise pour apprêter la surface du substrat.
- la *chambre d'épitation* est la partie dans laquelle la croissance a lieu. Elle dispose de 9 cellules d'effusion et d'une cellule plasma. En plus du pompage ionique, ce module dispose d'une pompe cryogénique qui permet de rester sous ultra-vide même en cas de flux importants. La qualité du vide est obtenue grâce à un système de panneaux froids parcourus par de l'azote liquide, qui permettent notamment d'isoler les sources de chaleur les unes des autres (cellules d'effusion, ...). Enfin ce module est équipé d'un analyseur ionique afin d'identifier les espèces polluantes et d'un canon RHEED.

A.3 Les cellules d'effusion

Les flux sont générés par le chauffage de sources solides déposées dans des creusets en nitrure de bore. Un filament chauffe le creuset et un thermocouple permet, via des paramètres PID (Proportionnelle/Intégrale/Dérivée), de réguler la température de la charge et donc son flux. Nous disposons de 8 cellules pour la croissance (CdTe, Cd, Te, Zn, ZnTe, Mn, Mg, Se), plus une cellule Al destinée au dopage type n, qui doivent toutes avoir des flux parfaitement centrés sur l'échantillon et se recouvrant au maximum.

Le dopage type p est assuré par une cellule à plasma d'hydrogène développée au laboratoire. Il s'agit d'une cellule ECR (Electron Cyclotron Resonance) dont le fonctionnement est le suivant : de l'azote ultra pur (7N), à une pression typique de 10^{-5} Torr, est excité par un signal micro-onde (2.45 GHz à 50W) via une antenne. Un champ magnétique, fourni

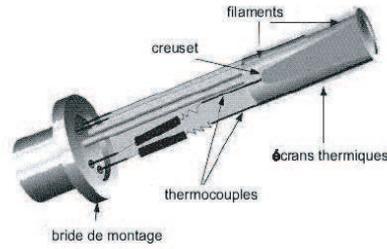


FIG. A.2 – Creuset d'effusion

par des aimants permanents, est appliqué au système de sorte que les électrons aient une fréquence de gyration (2.5GHz) qui permette un couplage optimal entre l'excitation micro-onde et la résonance cyclotron. L'ensemble est alimenté en azote et pompé par une pompe turbo continûment afin d'assurer une pression stable. On a alors formation d'un plasma rose-violet dont l'efficacité en terme de dopage a été étudiée précédemment [25]. Les paramètres de contrôle sont la puissance de l'excitation micro-onde, le débit d'azote entrant dans la cellule, et le diamètre du diaphragme séparant la cellule de la chambre d'épitaixie.

A.4 Le RHEED

Le RHEED est une méthode de diffraction d'électrons en incidence rasante qui permet de rendre compte de l'état de surface d'un échantillon à tous moments, et in situ.

A.4.1 Fonctionnement

Le principe est de faire diffracter sous faible incidence (1 à 5°) un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV, diamètre du faisceau $\approx 100\mu\text{m}$) sur la surface de l'échantillon. Les électrons ne pénètrent alors dans le matériau que de quelques nanomètres et les informations recueillies proviennent des toutes premières couches atomiques de surface. Les électrons, réfléchis ou diffractés, vont enfin heurter un écran fluorescent perpendiculaire à l'échantillon.

La figure de diffraction représente l'intersection du réseau réciproque du cristal avec la sphère d'Ewald correspondant au faisceau incident. Comme la longueur d'onde de De Broglie des électrons incidents est très faible (30 keV $\Rightarrow \lambda = 0.1\text{\AA}$) le rayon de la sphère d'Ewald est très grand devant le paramètre de maille du réseau réciproque, et celle-ci peut être assimilée à son plan tangent. La figure de diffraction est alors constituée d'un ensemble de raies distantes de $1/a$, où a est la distance inter-réticulaire des plans perpendiculaires à la surface.

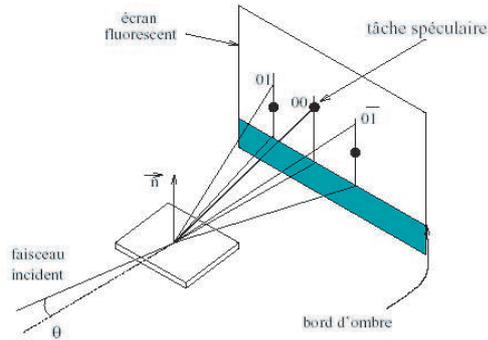


FIG. A.3 – Schéma de la géométrie du RHEED. Le faisceau incident fait un angle θ , et on visualise sur l'écran un ensemble de tiges et la tache spéculaire.

L'étude de la figure de diffraction RHEED renseigne sur l'état de surface : si cette dernière est plane le diagramme de diffraction sera composé de raies fines (on parle de RHEED à 2 dimensions). En revanche si la surface est rugueuse, les électrons sont diffractés par des îlots tridimensionnels et le diagramme est un ensemble de points. On peut noter que le RHEED permet également d'étudier les reconstructions de surface. En effet les atomes situés à la surface se réorganisent pour compenser les liaisons non satisfaites (liaisons pendantes), en fonction des flux excédentaires et de la température de croissance. Cette réorganisation fait apparaître des raies fines intercalées entre les raies principales. Enfin, soulignons que la longueur de cohérence du RHEED de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui fait que cette technique est sensible à la présence de marches, de domaines ordonnés, tant que leurs dimensions ne dépassent pas la centaine de nanomètres.

A.4.2 Oscillations du RHEED

La partie réfléchi du faisceau d'électrons forme sur l'écran une tache appelée tache spéculaire. Lors de la croissance, l'intensité de cette tache présente des oscillations périodiques car elle dépend directement de la rugosité de l'échantillon.

Le modèle le plus commun qui explique ces oscillations est le suivant (voir la figure A.4) : l'intensité est maximale pour une surface parfaitement plane car la dispersion d'électrons est minimale. Lorsque la couche suivante commence à croître, des îlots se forment et dispersent les électrons incidents : l'intensité diminue. Elle est minimale lorsque la couche est à moitié pleine, puis elle augmente pour les mêmes raisons jusqu'à ce que la couche soit pleine ; on devrait alors retrouver le même maximum. En pratique l'amplitude des oscillations décroît avec le temps car les couches ne se forment pas successivement : la deuxième peut commencer à croître avant que la première ne soit complète. Il y a donc augmentation de la rugosité moyenne au cours du temps. Ceci peut également traduire un régime dit de "step-flow", correspondant à une densité de marches atomiques constante.

Dans ce cas la rugosité n'augmente pas mais les oscillations disparaissent car la croissance se fait par avancées de marches.

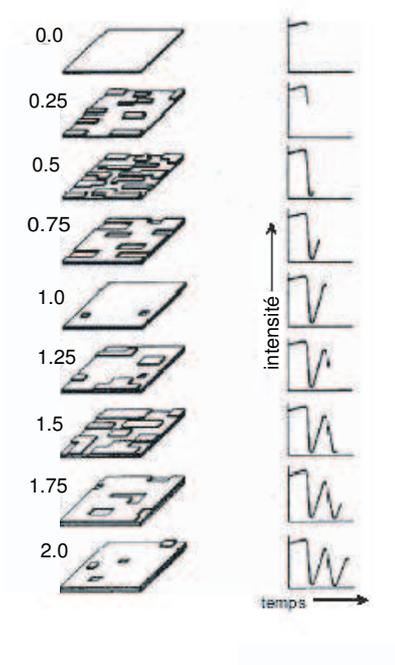


FIG. A.4 – Schéma explicatif des oscillations d'intensité de la tache spéculaire du RHEED.

A.4.3 Étalonnages

Il est capital de pouvoir contrôler la composition des alliages déposés avec la plus grande précision, afin de pouvoir réaliser des structures complexes confinant au mieux des gaz de porteurs. Pour cela il est indispensable que les structures soient en accord de maille avec le substrat, c'est-à-dire que leur épaisseur doit rester très inférieure à l'épaisseur de relaxation du système.

Les oscillations de RHEED, par le mécanisme décrit ci-dessus, permettent d'étalonner les flux des espèces à quelques centièmes de monocouches atomiques par seconde près.

A partir d'un premier étalonnage, une loi semi-empirique fournit la température de cellule qui donne le flux désiré :

$$v(T) = v(T_0) \exp\left(\frac{T - T_0}{E_a}\right)$$

où $v(T)$ est le flux à T (en monocouche par seconde), T_0 la température de mesure, E_a une constante empirique.

La recherche d'une telle précision requière une parfaite régulation des cellules d'effusion en température (au dixième de degré près).

A.4.4 Croissance des couches

Étapes de croissance

Les espèces incidentes s'adsorbent sur la surface du substrat en fonction de la température de celui-ci et de la compétition entre elles.

Les étapes de la croissance cristalline sont :

- l'adsorption des espèces incidentes
- la dissociation des molécules adsorbées et la migration en surface des adatoms
- l'incorporation des atomes sur des sites cristallins préférentiels (lacunes, bords de marche, ...) ou la nucléation d'îlots
- la désorption thermique des espèces non incorporées

Les substrats

Les substrats sur lesquels nous travaillons sont des monocristaux de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ orientés (100). Les compositions en zinc disponibles sont $x=0, 0.04, 0.05, 0.12, 0.20$.

Une faible quantité de zinc améliore la qualité cristalline du substrat puisque la largeur à mi-hauteur du pic (004) de diffraction X à haute résolution est de l'ordre de 15 arc secondes pour $x=0.05$, contre 60 arc secondes pour $x=0$ (substrat CdTe). Cette amélioration disparaît pour des teneur en zinc plus élevées.

Cependant la qualité cristalline n'est pas le seul paramètre entrant en compte dans le choix d'un substrat : il faut aussi choisir son paramètre de maille et sa largeur de bande interdite en fonction des besoins. Ceci explique que beaucoup de nos structures ont été épitaxiées sur des substrats $x=0.12$.

Avant croissance, les substrats sont dégraissés, puis la couche de surface écrouie est éliminée par une attaque chimique dans un bain brome-méthanol. Les substrats sont ensuite collés avec du gallium sur des porte-substrats en molybdène, puis attaqués une nouvelle fois au brome-méthanol afin d'enlever la couche de semi-conducteur oxydé. Dès la fin de cette attaque, les substrats sont introduits dans le bâti et stockés sous ultra-vide sans être exposés à l'air. On peut remplacer le dernier bain chimique par une attaque par un plasma d'hydrogène, effectuée dans le bâti même.

Enfin un recuit sous vide à 170°C suivi de lissages sous flux de Cd ou de Te à plus haute température aboutissent à une surface 2D de bonne qualité, prête à recevoir les dépôts.

Composition des alliages

Pour réaliser un alliage ternaire ou quaternaire, il faut prendre en compte les coefficients de collage de chaque élément ainsi que la compétition entre eux, ces deux paramètres dépendant de la température de croissance.

L'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$

On le réalise sous excès de métal à partir des flux de CdTe, Cd et ZnTe. Il y a concurrence entre le cadmium et le zinc pour occuper les sites d'éléments II. La vitesse de croissance est déterminé par le flux de tellure. La loi empirique donnant la composition x de l'alliage est :

$$x = \alpha_{Zn} \frac{v_{ZnTe}}{v_{ZnTe} + v_{CdTe} + v_{Cd}}$$

où v_i est la vitesse de croissance de l'élément i en monocouche par seconde.

Le coefficient de collage α_{Zn} vaut **1.0** pour une croissance à 340°C, avec un excès de métal de 2/1.

L'alliage $Cd_{1-x}Mg_xTe$

Il y a compétition entre le Cd et le Mg pour les sites II.

$$x = \alpha_{Mg} \frac{v_{Mg}}{v_{CdTe}}$$

Le coefficient α_{Mg} vaut environ 0.9 à 280°C.

L'alliage $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Ici les atomes de Mn collent en priorité.

$$x = \frac{v_{Mn}}{v_{CdTe}}$$

L'alliage $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_yTe$

La compétition a lieu entre Cd, Zn et Mg pour les sites II. Les lois sont les suivantes :

$$y = \beta \frac{v_{Mg}}{v_{ZnTe} + v_{CdTe}}$$
$$x = \alpha(1 - y) \frac{v_{ZnTe}}{v_{ZnTe} + v_{CdTe} + v_{Cd}}$$

Les coefficients de collage valent $\alpha=0.71$ et $\beta=0.98$ pour une croissance à 220°C et un excès de métal de 3/2.

Annexe B

Spectroscopie d'électrons : XPS, AES, UPS

B.1 Principes de l'XPS et de l'AES

La technique XPS (*X-Ray Photoemission Spectroscopy*) utilise une émission de rayonnement X pour éjecter de la matière des photoélectrons dont l'énergie cinétique est mesurée par un analyseur cylindrique MAC 2 Riber.

L'excitation est produite par un faisceau de photons émis par une anode de magnésium (raie $K\alpha$: 1253.6 eV), ou d'aluminium (raie $K\alpha$: 1486.7 eV). La profondeur d'échappement des photoélectrons dans la matière correspond au libre parcours moyen, qui est de quelques monocouches. Un spectre XPS permet donc de recueillir des informations sur la surface d'un échantillon et sur les toutes premières couches atomiques. Pour avoir l'évolution de la profondeur d'échappement en fonction de l'énergie, voir [51].

Dans le processus XPS, le niveau K est ionisé par un électron incident, d'énergie E_p . E_p doit être supérieure à E_K , énergie de liaison de l'électron au niveau K. Après la création du trou sur le niveau K, l'atome relaxe en remplissant le trou via une transition d'un niveau supérieur, par exemple L_1 . Il y a alors un excès d'énergie cinétique $E_K - E_L$ qui peut donner naissance à un photoélectron.

On a :

$$E_l = h\nu - E_c - \phi$$

où E_l est l'énergie de liaison du photo-électron, E_c son énergie cinétique, $h\nu$ l'énergie du faisceau incident.

ϕ est le travail de sortie, soit la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Cette équation suppose que le processus d'émission est élastique. Les sauts dans le fond continu sont dus à une photoémission inélastique, c'est-à-dire des pertes d'énergie dans le solide. Ce processus conduit à trois types de pics : les niveaux de coeur, de valence, et les séries Auger.

Dans le processus Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*), on utilise un canon à

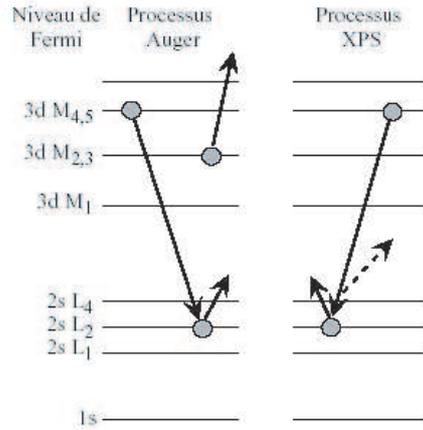


FIG. B.1 – Processus Auger et XPS.

électrons à 3keV. L'énergie en excès pour un électron peut être apportée à un autre électron qui est éjecté : c'est l'émission Auger. La notation est celle du couplage i-j, soit par exemple KL_1L_2 (K étant le premier niveau, L_1 celui d'où vient le premier électron et L_2 le niveau de l'électron émis. L'énergie de l'électron émis est alors : $E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}^*$.

La différence notable dans nos appareillages avec la méthode XPS est la surface sondée : l'AES est une analyse locale (diamètre de la zone sondée : $10 \mu m$), à cause de l'utilisation d'un canon à électrons, alors que l'XPS sonde la totalité de la surface de l'échantillon (zone sondée : plusieurs mm^2).

Chaque méthode a donc ses difficultés intrinsèques : l'AES est sensible à l'hétérogénéité des échantillons, puisque n'en sondant qu'une très faible partie, et le XPS peut incorporer une contribution venant du molyblock si l'échantillon est plus petit que le faisceau.

B.2 Analyse de l'XPS

B.2.1 Soustraction du fond continu

Nous avons utilisé pour l'analyse des résultats XPS le programme XPS Peak. La soustraction du fond continu y est effectuée par la méthode de Shirley, qui considère un fond continu dû à une diffusion inélastique des électrons diffusés. La valeur de ce fond en un point x est :

$$B(x) = \frac{(a - b)Q}{P + Q} + b$$

où a est le point de départ, b celui d'arrivée, $P+Q$ l'aire totale du pic une fois le fond soustrait.

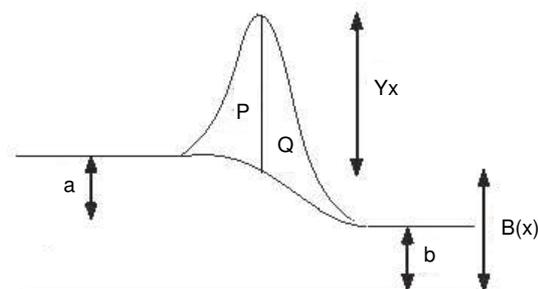


FIG. B.2 – Soustraction du fond continu par la méthode de Shirley.

B.2.2 Fonction de fit

La fonction de fit utilisée est une fonction gaussienne-lorentzienne asymétrique de la forme :

$$A(x, p, x, h, m, TL, TS) = h[(1 - m) e^{-\ln(2)Q} + \frac{m}{1 + Q} + TS(1 - e^{-\ln(2)Q}) e^{\frac{6.9Q}{TL}}]$$

où $Q = [\frac{2(x-p)}{w}]^2$

Si $m=0$ (resp. $m=1$), la fonction est une gaussienne (resp. lorentzienne). TS et TL sont des paramètres permettant de régler l'asymétrie de la fonction. Dans le cas où $TS=0$, on a une fonction symétrique où x est la position du pic en énergie, p son aire, w sa largeur à mi-hauteur.

Les paramètres ajustables sont les suivants : position des pics, largeurs à mi-hauteur, aire, pourcentage gaussien/lorentzien, asymétrie. Il convient pour rendre possible les comparaisons, par exemple au cours d'une série d'oxydation, de fixer le pourcentage gaussien/lorentzien. Ceci augmente la dispersion des résultats.

B.2.3 Composition chimique

La composition chimique des matériaux étudiés est donnée par :

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum i I_i/S_i}$$

où S_i est la facteur de sensibilité atomique représentant les différences entre les sections efficaces des éléments et I_i l'intensité du pic de l'élément i .

B.3 Spectroscopie d'électrons UV : UPS

L'UPS (*Ultraviolet photo-electron spectroscopy*) est une technique semblable à l'XPS, mais qui utilise une lampe UV à hélium comme source de radiation.

En fonction du débit de gaz, deux régimes d'émission sont obtenus, à des énergie différentes : He I (21.2 eV), He II (40.8 eV).

L'UPS et l'XPS ont chacun des domaines d'application spécifiques, qui sont liés notamment à l'énergie d'excitation. L'UPS est utilisée pour exciter les niveaux de faible énergie de liaison des atomes, étudier la structure de la bande de valence, la densité d'états autour du niveau de Fermi, ...

Un avantage de l'UPS réside dans l'excitation : la source est quasi monochromatique et le flux d'électrons est plus important que dans le cas d'une source X. En revanche la quantité de paramètres intervenants (et notamment la courbure de bande) rendent les spectres UPS plus compliqués à interpréter.

Annexe C

Spectroscopie optique

Il s'agit ici de déterminer le comportement sous champ magnétique de la lumière émise ou absorbée par un échantillon excité par un faisceau laser ou une lumière blanche. Les échantillons sont placés dans un cryostat refroidi par un bain d'hélium vers 1.7K. Les mesures sont ainsi effectuées à basse température pour que l'effet Zeeman soit observable. Toutes les analyses spectroscopiques présentées dans cette thèse ont été faites par Hervé Boukari et Wiktor Maslana dans le cadre de leurs propres travail de thèse, ainsi que par David Ferrand.

C.1 Photoluminescence (PL)

Il s'agit de suivre la désexcitation radiative d'une système soumis à une excitation laser : on détecte, à excitation fixe, l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde. La PL est sensible à la présence d'impuretés et de défauts car les transitions se font principalement entre les niveaux de plus basse énergie dans la bande de conduction et de plus haute énergie dans la bande de valence. Ces minima d'énergie peuvent correspondre, dans le cas d'un puits quantique, à des états localisés par les fluctuations de la composition en manganèse et par des rugosités d'interface. La PL inclut un processus de thermalisation qui ne permet pas de remonter directement à la densité d'état.

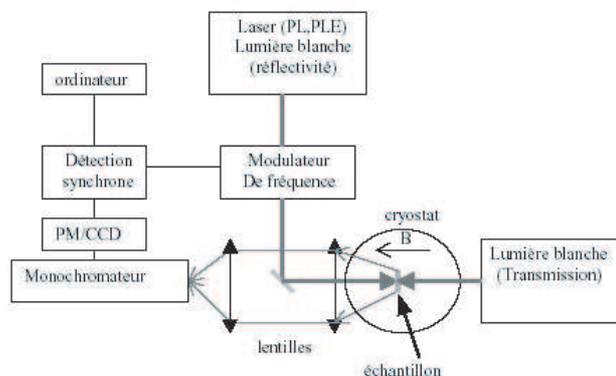


FIG. C.1 – Schéma de principe des montages optiques utilisés pour la caractérisation des échantillons.

C.2 Excitation de la Photoluminescence (PLE)

Le montage est similaire à celui de la PL mais la détection se fait à longueur d'onde fixe alors que l'excitation laser balaie un domaine de longueur d'onde prédéfini. Les mesures de PLE donnent accès à la structure fine des niveaux excités relatifs à un niveau radiatif. Tous les niveaux peuplés par l'excitation et susceptibles de se désexciter par voie non radiative vers un état radiatif correspondant à la longueur d'onde de détection vont contribuer au signal. bien qu'il existe toujours un processus de relaxation, les spectres renseignent plus précisément sur la densité d'états.

C.3 Transmission

L'échantillon est illuminé en lumière blanche et on enregistre l'intensité du signal transmis à travers la structure étudiée en fonction de la longueur d'onde de détection. Les énergies d'excitation correspondant à des absorptions du milieu sont donc absentes du signal de détection. On a alors accès à la densité d'états dans la bande de conduction via les transitions permises par la règle d'or de Fermi.

Il est important dans ce type de mesure que l'échantillon soit transparent à la longueur d'onde d'émission du puits, c'est-à-dire que toutes les couches doivent avoir une largeur de bande interdite supérieure à celle du puits afin que le signal recueilli vienne directement du puits quantique. Ceci impose des contraintes sur le choix des matériaux.

C.4 Réflectivité

Cette mesure consiste à mesurer le signal réfléchi par un échantillon excité en lumière blanche, en fonction de la longueur d'onde de détection. Les variations d'intensité du signal correspondent à des changements d'indice optique au voisinage des énergies d'absorption de l'échantillon.

C.5 Densité de porteurs

L'analyse des spectres d'excitation et d'émission conduit à des informations supplémentaires. Par exemple l'écart en énergie entre un pic d'absorption et le pic d'émission correspondant (Stokes shift) donne accès à des informations sur les fluctuations de potentiels auxquelles sont soumis les photoporteurs. La différence d'énergie entre les raies d'émission (PL) et d'absorption (PLE ou réflectivité) en présence d'un gaz de porteurs, constituant le déplacement de Moss-Burstein, permet de remonter à la densité de porteurs.

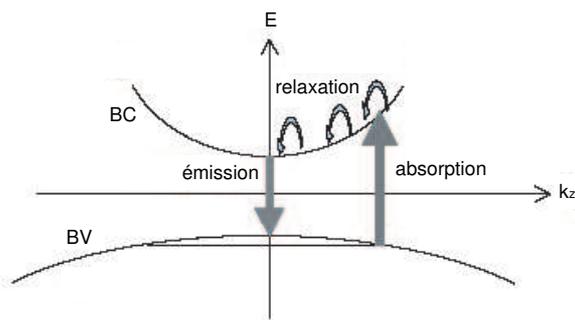


FIG. C.2 – Représentation de la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission de lumière en présence d'un gaz d'électrons : déplacement de Moss-Burstein.

Bibliographie

- [1] M.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friederich, and J.Chazelas. *Phys.Rev.Lett.*, 61 :2472, 1988.
- [2] G.Schmidt, D.Ferrand, L.W.Molenkamp, A.T.Filip, and B.J.van Wees. *Phys.Rev.B*, 62(8) :R4790, 2000.
- [3] A.T.Hanbicki, B.T.Jonjer, G.Itskos, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 80(7) :1240, 2002.
- [4] P.Van Dorpe, V.F.Motsnyi, M.Nijboer, and et al. *Jap. Journal of Appl. Phys.*, 42(5b) :L502, 2003.
- [5] R.Fiederling, M.Keim, G.Reuscher, and et al. *Nature*, 402 :787, 1999.
- [6] Y.Ohno, D.K.Young, B.Beschoten, and et al. *Nature*, 402 :790, 1999.
- [7] H.Ohno, D.Chiba, F.Matsukura, and et al. *Nature*, 408, décembre 2000.
- [8] D.Ferrand, A.Wasiela, S.Tatarenko, J.Cibert, G.Richter, P.Grabs, G.Schmidt, L.W.Molenkamp, and T.Dietl. *Solid State Comm.*, 119 :237, 2001.
- [9] H.Ohno, H.Munekata, T.Penney, and et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2664, 1992.
- [10] H.Ohno, A.Shen, F.Matsukura, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :363, 1996.
- [11] A.Haury, A.Wasiela, A.Arnoult, and et al. *Phys. Rev. Lett.*, 79(3) :511, 1997.
- [12] G.T.Thaler, M.E.Overberg, B.Gila, and et al. *Appl.Phys.Lett.*, 80(21) :3964, 2002.
- [13] T.Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, and et al. *Phys.Rev.Lett*, 56 :777, 1986.
- [14] J.Blinowski, P.Kacman, and J.A.Majewski. *Phys.Rev.B*, 53 :9524, 1996.
- [15] H.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando. *Phys.Rev.Lett.*, 90(20), 2003.
- [16] R.Fitzgerald. *Physics Today*, pages 21–22, avril 2000.
- [17] J.Kikkawa and D.Awschalom. *Phys.Rev.Lett.*, 80(19) :4313, 1998.
- [18] D.Awschalom and J.Kikkawa. *Physics Today*, page 33, juin 1999.
- [19] T.Dietl. *Handbook on semiconductors, chap 17*, volume 3b. T.S.Moss (North Holland, Amsterdam), 1994.
- [20] Landolt-Börstein. *Numerical data and fonctionnal relationships in science and technology*, volume 17 (semiconductors). Springer-Verlag Berlin, 1982.
- [21] J.M.Hartmann, J.Ciber, F.Kany, H.Mariette, M.Charleux, P.Aleysson, R.Langer, and G.Feuillet. *J.Appl.Phys.*, 80(11) :6257, 1996.
- [22] J.K.Furdyna. *J.Appl.Phys.*, 64(R29), 1988.
- [23] E. Janik, E. Dynowska, J. Bak-Misiuk, M. Lesczynski, W. Szuskkiewicz, T.Wojtowocz, G. Karczewski, A.K. Zakrzewski, and J. Kossut. *Thin Solid Films*, 267(74), 1995.

- [24] V.A. Tyagai, O.V. Snitko, V.N. Bondarenko, N.I. Vitrikhovskii, V.B. Popov, and A.N. Krasiko. *Sov. Phys. Solid State*, 16(5) :885, 1974.
- [25] A.Arnoult. *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. PhD thesis, Université J.Fourier (Grenoble 1), 1998.
- [26] Su-Wei and A.Zunger. *Appl.Phys.Lett.*, 72(16) :2011, 1998.
- [27] J.Cibert, Y.Gobil, Le Si Dang, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 56(3) :292, 1990.
- [28] J.Cibert, R.André, C.Deshayes, and et al. *Superlattices and Microstructures*, 9(2) :271, 1991.
- [29] P.Kossacki, J.Cibert, D.Ferrand, Y.Merle d'Aubigné, A.Arnoult, A.Wasiela, S.Tatarenko, and J.A.Gaj. *Phys.Rev.B*, 60(23) :16018, 1999.
- [30] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. *Phys. Rev. B*, 30 :4021, 1984.
- [31] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M. T. Liu. *J.Appl.Phys.*, 85 :5950, 1999.
- [32] J.Gaj, R.Planel, and G.Fishman. *Solid State Comm.*, 29(435), 1979.
- [33] J.Gaj, W.Grieshaber, C.Bodin-Deshayes, and et al. *Phys. Rev. B*, 50(8) :5512, 1994.
- [34] D.Ferrand. *Interactions d'échange ferromagnétiques induites par un gaz de trous dans des hétérostructures 2D et des couches 3D de semiconducteurs II-VI*. PhD thesis, Université J.Fourier (Grenoble 1), 1999.
- [35] T.Dietl, A.Haury, and Y.Merle d'Aubigné. *Phys.Rev.B*, 55(6) :R3347, 1997.
- [36] T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, and et al. *Science*, 287 :1019, 2000.
- [37] C.Zener. *Phys. Rev.*, 81 :440, 1950.
- [38] D.Brun le Curff, T.Baron, B.Daudin, and et al. *Appl.Phys.Lett.*, 67 :965, 1995.
- [39] A.Arnoult, D.Ferrand, V.Huard, and et al. *J.Cryst.Growth*, 201/202 :715, 1999.
- [40] T.Baron. *Dopage des semiconducteurs II-VI à base de tellure et réalisation de structures quantiques*. PhD thesis, Université J.Fourier (Grenoble 1), 1996.
- [41] A.Arnoult, J.Cibert, S.Tatarenko, and et al. *J.Appl.Phys.*, 87(8) :3777, 2000.
- [42] T.Baron, K.Saminadayar, and N.Magnea. *J.Appl.Phys.*, 83 (3) :1354, 1998.
- [43] J.M Francou, K. Saminadayar, and J.L.Pautrat. *Phys.Rev.B*, 41(17) :12035, 1990.
- [44] P.Kossacki, A.Kudelski, J.A.Gaj, J.Cibert, S.Tatarenko, D.Ferrand, A.Wasiela, B.Deveaud, and T.Dietl. *Physica E*, 12 :344, 2002.
- [45] H.Boukari, P.Kossacki, M.Bertolini, D.Ferrand, J.Cibert, S.Tatarenko, A.Wasiela, J.A.Gaj, and T.Dietl. *Phys.Rev.Lett.*, 88(20), 2002.
- [46] P.Kossacki, W.Pacuski, W.Maslana, and et al. *Physica E*. accepted.
- [47] C.Bourgognon. *Elaboration en EJM de structures hybrides métaux ferromagnétiques sur semi-conducteurs II-VI pour l'électronique de spin : propriétés structurales et magnétiques*. PhD thesis, Université J.Fourier (Grenoble 1), 2001.
- [48] W.Maslana, P.Kossacki, M.Bertolini, H.Boukari, D.Ferrand, S.Tatarenko, J.Cibert, and J.A.Gaj. *Appl.Phys.Lett.*, 82(12) :1875, 2003.

- [49] A.Haury, A.Arnoult, V.A.Chitta, and et al. 9th int. conf. superlattices, microstructures and microdevices, liege. 1996.
- [50] K.Kheng, R.Cox, Y.Merle d'Aubigné, and et al. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1751, 1993.
- [51] D.Briggs and M.P.Seah. *Practical surface analysis*. John Wiley and sons, première édition edition, 1983.
- [52] D.R.Rhiger and R.E.Kvaas. *J. Vac.Sci.Technol. A*, 1(3) :1712, 1983.
- [53] D.R.Lide. *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton CRC Press, 76th edition edition, 1995.
- [54] T.L.Chu, S.S.Chu, and S.T.Ang. *J.Appl.Phys.*, 58(8) :3206, 1985.
- [55] J.Fritsche, S.Gunst, E.Golusda, and et al. *Thin Solid Films*, 387 :161, 2001.
- [56] F.Wang, A.Schartzman, A.L.Fahrenbuch, R.Sinclair, R.H.Bube, and C.M.Stahle. *J.Appl.Phys.*, 62(4) :1469, 1987.
- [57] M.A.George, M.Azoulay, H.N.Jayatirtha, and et al. *Surf. Science*, 296 :231, 1993.
- [58] K.T.Chen, D.T.Shi, H.Chen, and et al. *J. Vac.Sci.Technol. A*, 15(3) :850, 1997.
- [59] B.J.Kowalski, B.A.Orlowski, and J.Ghijsen. *Surface Science*, 421/413 :544, 1998.
- [60] B.J.Kowalski, B.A.Orlowski, and J.Ghijsen. *Appl. Surface Science*, 166 :237, 2000.
- [61] B.J.Kowalski, E.Guziewicz, B.A.Orlowski, and et al. *Appl. Surface Science*, 142 :33, 1999.
- [62] F.A.Ponce, R.Sinclair, and R.H.Bube. *Appl.Phys.Lett.*, 39(12) :951, 1981.
- [63] A.Christie, I.Sutherland, and J. M. Walls. *Surf. Science*, 135 :225, 1983.
- [64] C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, and et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer corp., 1979.
- [65] A.Ebina, K.Asano, and T.Takahashi. *Phys. Rev. B*, 22(4), 1980.
- [66] L.Marsal, Y.Samson, J.L.Rouvière, and et al. *J. Crystal Growth*, 201/202 :1226, 1999.
- [67] L.Marsal, H.Mariette, Y.Samson, and et al. *J.Appl.Phys.*, 73(20) :2974, 1998.
- [68] H.Huang, X.Jiang, H.L.Siew, and et al. *Surf.Science*, 436 :167, 1999.
- [69] E.Guziewicz, B.A.Orlowski, B.J.Kowalski, and et al. *Appl. Surf. Science*, 190 :356, 2002.
- [70] K.Sawa, K.Edamoto, I.Kojima, and et al. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 42 :183, 1987.
- [71] K.C.Prince, G.Paolucci, V.Chab, and et al. *Surf. Science*, 206 :L871, 1988.
- [72] Y. Dou, R. G. Egdell, T. Walker, and et al. *Surf. Science*, 398 :241, 1998.
- [73] H.H.Yu and Z.Suo. *J. Appl. Phys.*, 87(3) :1211, 2000.
- [74] J.Dalla Torre, J.L.Bocquet, Y.Limoge, and et al. *J. Appl. Phys.*, 92(2) :1084, 2002.
- [75] J.Yang, Y.Zidon, and Y.Shapira. *J.Appl.Phys.*, 91(2) :703, 2001.
- [76] K.Akimoto, H.Okuyama, M.Ideka, and et al. *J.Crystal Growth*, 117 :420, 1992.
- [77] T.M.Hsu, R.J.Jih, P.C.Lin, and et al. *J.Appl.Phys.*, 59(10) :3607, 1986.
- [78] G.A.Somorjai. *J.Phys.Chem.Solids*, 24 :175, 1962.

- [79] F.A.Kröger. *Revue de physique appliquée*, 12(2) :13, 1977.
- [80] W.Mönch. *Semiconductor surfaces and interfaces*. Springer, 2nde édition edition, 1995.
- [81] K.Akimoto, H.Okuyama, M.Ideka, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 60(1) :90, 1991.
- [82] D.P.Masson, D.J.Lockwood, and M.J.Graham. *J.Appl.Phys.*, 82(4) :1632, 1997.
- [83] L.J.Brillson. *Surf. Science*, 69 :62, 1977.
- [84] K.Akimoto, T.Miyajima, and Y.Mori. *Phys.Rev.B*, 39(5) :3138, 1989.
- [85] C.Bourgognon, S.Tatarenko, J.Cibert, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75(18) :2818, 1999.
- [86] C.Bourgognon, S.Tatarenko, J.Cibert, and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 76(11) :1455, 2000.
- [87] S.Landis. *Réseaux de plots magnétiques sub-microniques réalisés à partir de substrats pré-gravés*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (Grenoble 1), 2001.
- [88] M.Kiesielewski, A.Mziewski, J.Ferré, and et al. *J. Magn. Mag. Mat.*, 260, 2003.
- [89] C.Kittel. *Phys. Rev.*, 70(965), 1946.
- [90] V.Kumar and B.S.R.Sastry. *Cryst. Res. Technol.*, 36, 2001.
- [91] G.V.Samsonov. *Physicochemical properties of the elements*. 1968.
- [92] G.Cywinski and M.Czeczott, J.Wrobel, and et al. *Physica E*, 13 :560, 2002.
- [93] A.Kudelski, K.Fronc, J.Wrobel, and et al. *Solide State Comm.*, 120 :35, 2001.
- [94] A.Slobodskyy, C.Gould, T.Slobodskyy, and et al. *to be published*. arXiv :cond-mat/0305124 v1.

Résumé

Il est connu que lorsque l'on met en présence un gaz de trous bidimensionnel dans un puits quantique de semi-conducteur semimagnétique, il s'établit une phase ferromagnétique. Des structures à base de semi-conducteur II-VI (tellurures) ont été réalisées par Epitaxie par Jets Moléculaires afin de démontrer la possibilité de contrôler la transition ferromagnétique. Ceci a été obtenu indépendamment sur des diodes pin par application d'une tension de polarisation, sur des structures pip par modification de la densité de trous grâce à un éclairage, et par le jeu des contraintes et du confinement imposés au puits.

De plus, une méthode de dopage p par la surface a été développée : il s'agit de la création d'états accepteurs de surface par oxydation à l'air. Nous avons effectué un suivi de l'oxydation afin d'identifier les espèces formées, et montré que le dopage est très sensible à l'épaisseur de la barrière de surface.

Mots clefs : Epitaxie par Jets Moléculaires, Electronique de spin, Semiconducteurs II-VI, Ferromagnétisme, Dopage, Oxydation.

Abstract

It has been shown that when a two-dimensional hole gas is introduced in a semimagnetic semiconductor quantum well, a ferromagnetic phase takes place. We have elaborated structures based on II-VI semiconductors (tellurides), by Molecular Beam Epitaxy, in order to prove that it is possible to control the ferromagnetic transition. This control has been reached through an electric field applied on a pin diode, through an illumination that modify the hole density in a pip structure, and through strain and confinement in the quantum well.

We have demonstrated a new way for p-type doping using surface acceptor states created by oxidation. We have identified the existing species and shown that the doping is very sensitive to the cap layer thickness.

Keywords : Molecular Beam Epitaxy, Spintronic, II-VI Semiconductors, Ferromagnetism, Doping, Oxidation.