



Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé

A. Fouchet

► To cite this version:

A. Fouchet. Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2006. Français. NNT : . tel-00199703

HAL Id: tel-00199703

<https://theses.hal.science/tel-00199703>

Submitted on 19 Dec 2007

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.



UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE
U.F.R. de Sciences
Ecole doctorale S.I.M.E.M.

Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN

THESE

Présentée par

Arnaud FOUCHET

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN

Spécialité Chimie des Matériaux

(Arrêté ministériel du 7 août 2006)

Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et
ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé

Soutenue le 27 novembre 2006

Membres du jury :

Directeur de thèse :

Wilfrid PRELLIER

Habilité à diriger des recherches

CRISMAT/CNRS-Caen

Rapporteurs :

Maryline GUILLOUX-VIRY

Professeur

LCSIM Université de Rennes 1

Thierry BROUSSE

Professeur

LGMPA-Nantes

Examineurs :

Laurence MECHIN

Habilité à diriger des recherches

GREYC-ENSICAEN

Niels KELLER

Habilité à diriger des recherches

GEMaC/Université de Versailles

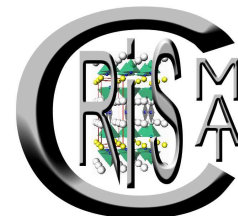
Bernard MERCEY

Professeur

CRISMAT-ENSICAEN



UNIVERSITE DE CAEN / BASSE-NORMANDIE
U.F.R. de Sciences
Ecole doctorale S.I.M.E.M.



Laboratoire CRISMA-ENSICAEN



THESE

Présentée par

Arnaud FOUCHET

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN

Spécialité Chimie des Matériaux

(Arrêté ministériel du 7 août 2006)



Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et
ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé

Soutenue le 27 novembre 2006

Membres du jury :

Directeur de thèse :

Wilfrid PRELLIER

Habilitation à diriger des recherches

CRISMA/CNRS-Caen

Rapporteurs :

Maryline GUILLOUX-VIRY

Professeur

LCSIM Université de Rennes 1

Thierry BROUSSE

Professeur

LGMPA-Nantes

Examineurs :

Laurence MECHIN

Habilitation à diriger des recherches

GREYC-ENSICAEN

Niels KELLER

Habilitation à diriger des recherches

GEMaC/Université de Versailles

Bernard MERCEY

Professeur

CRISMA-ENSICAEN

Remerciements

Je remercie le Professeur Bernard Raveau de m'avoir accueilli au sein du laboratoire CRISMAT qu'il dirigeait à l'époque. Je tiens à remercier également Dr. Antoine Maignan, qui lui a succédé.

Je suis très honoré que Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeur à l'Université de Rennes 1 et Monsieur Thierry Brousse, Professeur à l'Université de Nantes aient accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse. Ma gratitude va de même aux autres membres de mon jury de thèse, Madame Laurence Méchin, Chargée de recherche CNRS au Laboratoire GREYC du CNRS/ENSICAEN, Monsieur Niels Keller, chargé de recherche CNRS au Groupe d'étude de la matière condensée de l'Université de Versailles, Monsieur Bernard Mercey, Professeur à l'ENSICAEN et Wilfrid Prellier, chargé de recherche CNRS au Laboratoire CRISMAT.

Je tiens à renouveler tout particulièrement mes remerciements à mon directeur de thèse, Wilfrid Prellier pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de cette thèse en me faisant partager toute son expérience. Encore merci pour son soutien et la confiance qu'il a manifesté tout au long de ce travail ainsi que de m'avoir accueilli dans son bureau au cours de ces trois années. Merci aussi pour son dynamisme et son efficacité ainsi que la bonne humeur qu'il fait régner autour de lui.

Ce travail a de plus bénéficié de l'attention du professeur première classe Bernard Mercey, responsable de l'équipe film minces, que je remercie aussi sincèrement pour ses analyses en microscopies électroniques à transmission, mais surtout pour ses discussions animées et son humour.

Que ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail se voient ici remercier du temps qu'ils ont accordé et/ou des compétences qu'ils m'ont fait partager.

Je souhaite plus particulièrement remercier Monsieur Daniel Chippaux pour les analyses spectroscopiques et son investissement dans mon sujet de thèse, Madame Laurence

Méchin pour sa disponibilité à la réalisation de la photolithographie, des mesures de transport et d'AFM qu'elle a réalisées ainsi que de ses conseils, Monsieur Guillaume Clet pour s'être plongé dans l'analyse par spectroscopie Raman des films de ZnO et ZnO dopé cobalt et Monsieur Vishwas Narhar Kulkarni pour les mesures de RBS.

Je ne saurais oublier Charles Simon et Raymond Frésard pour leurs explications sur le magnétisme et l'effet Hall ainsi qu'Alain Pautrat pour son aide dans les mesures du superparamagnétisme ainsi que de l'effet Hall anormal, Stéphane et Frédéric pour leur disponibilité et les nombreuses pièces qu'ils ont réalisées pour les expériences sous irradiation, Jérôme Lecourt pour son aide à la préparation des cibles ainsi qu'à la découpe des substrats et Laurence Hervé pour les recuits en tube scellé des films.

Je tiens aussi à remercier Olivier Perez, Daniel Chateigner qui ont réalisé des mesures de diffractions des rayons X sur mes films.

J'exprime aussi tous mes remerciements aux post-doctorants de l'équipe couche mince Pattukkannu Murugavel qui m'a aussi chaleureusement accueilli lors de mon séjour en Corée du sud, Prahallad Padhan avec qui nous avons partagé le bureau pendant deux années, Hank Eng qui était toujours présent avec qui j'ai pu m'entraîner en anglais et enfin Mangala Prasad Singh qui m'a aussi énormément appris et avec qui j'ai créé une profonde amitié. Sans oublier les petits nouveaux William Christopher Sheets et Matteo Filippi à qui je souhaite d'avoir autant de plaisir que moi à travailler dans ce laboratoire et plus particulièrement dans l'équipe des films minces.

D'une façon générale, de sincères remerciements vont aux thésards du laboratoire, tout particulièrement à Damien Saurel, mon voisin pendant tant de temps et nos discussions jusqu'à pas d'heure dans la nuit, Bertrand qui m'a accueilli une semaine à Osaka puis à Paris et m'a fait découvrir sa passion pour le pays du soleil levant. Une mention spéciale va de tout mon cœur aux étudiants qui sont arrivés avec moi en DEA, Meike Schlueter qui nous a accueillie à Stuttgart, Maud Giot qui a aussi été ma voisine et avec qui j'ai passé quantité de soirées à déguster des bons petits plats (encore du dessert!), Christophe Lepoittevin mon compagnon de plongée (on remet ça en mer rouge quand tu veux), Julien Lesage pour engloutir les spécialités allemandes, Sophie Meslin (maintenant Mellaine) avec les week-ends en Angleterre et à Liège et Séverine Mouchel pour nos discussions en salle de manip.

Sans oublier les autres thésards qui m'ont permis de passer quatre années formidables sur Caen, Natalia (Olé) et ses cours d'espagnocatalan, David Grossin, Benjamin Mellaine (voir plus haut), Sylvain, Hervé, crinière d'argent (François) et ses petits plats délicieux, Sandrine Autier Laurent qui nous a beaucoup manqué après son départ en post-doc, Clara M. et son remplissage du laser, Gaétan et tous les autres : Denis qui nous a quitté pour le sud après son trop bref séjour sur Caen, Olivier qui a réveillé nos nuits avec Alès ainsi que Paolo et Viola, Arnaud et Aurélie et les rendez vous au Vertigo, Marty et Sylvana qui sont maintenant à Paris, Montse, FX, François, Olivier et Lucie (encore merci pour les 25 ans c'était énorme!), Marco et Anne, Reinier, Jennifer, Katia mon étudiante, Yannick mon colocataire (décidément) et ses vins délicieux ; et bien sûr un gros bisous à Nathalie qui nous remplissait nos soirées par sa présence et son énergie. Enfin je n'oublierai pas David et Marie, avec qui j'ai passé tant de bon temps et que j'espère retrouver sur Rennes quand l'occasion se présentera.

Mes excuses pour ceux que j'ai pu oublier, et merci à vous toutes et à vous tous.

Enfin, je remercie plus spécialement ces quelques personnes sans lesquels je ne serais, de quelque façon que ce soit : mes parents qui m'ont toujours soutenus, ma sœur, les personnes qui sur Rennes ont toujours été présentes et bien sûr mes amis d'Allemagne Michèle et Nico et tout particulièrement ma chère Géraldine.

Enfin Wilfrid : Merci encore pour tout!

Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as apporté, appris, à travers ton expérience, ton dynamisme et la joie que tu apportes dans le bureau comme à l'extérieur.

Et encore félicitation pour la petite Eugénie !

Table des matières

I	Généralités	9
I.1	La spintronique	11
I.1.1	Introduction	11
I.1.2	Les bases de la spintronique	11
I.1.3	La magnétorésistance géante	12
I.1.4	La magnétorésistance tunnel	14
I.1.5	Les semi-métaux	15
I.1.6	Commutation à partir d'un courant polarisé en spin . . .	15
I.1.7	Perspectives	16
I.2	Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor)	17
I.2.1	Introduction	17
I.2.2	Exemples de dispositifs	18
I.2.2.1	Injection de spin	18
I.2.2.2	Manipulation électrique de l'aimantation	21
I.2.3	Origine du ferromagnétisme dans les DMS	24
I.2.3.1	L'échange dans les isolants : direct et super-échange	24
I.2.3.2	Echanges régulés par les porteurs	25
I.2.3.3	Polarons magnétiques liés	26
I.2.4	Calculs élaborés à partir de ses modèles	27
I.2.4.1	Le modèle du champ moyen de Zener	27
I.2.4.2	Etudes ab-initio de l'approximation de densité locale	28
I.2.4.3	Conclusions	29
I.3	Les caractéristiques du ZnO	30
I.4	L'état de l'art sur le ZnO dopé	31
II	Les différentes techniques expérimentales et d'analyses	39
II.1	Méthodes d'élaboration des films minces	41
II.1.1	Croissance de films minces	41
II.1.1.1	L'épitaxie	41
II.1.1.2	Conséquences d'une croissance épitaxiale	42

TABLE DES MATIÈRES

II.1.1.3	Aspect cinétique	42
II.1.2	L'épitaxie par jets moléculaires	43
II.1.3	La pulvérisation cathodique	43
II.1.4	Le dépôt par ablation laser pulsé	44
II.1.4.1	Présentation de la méthode	44
II.1.4.2	Principe	45
II.1.4.3	Les cibles	49
II.1.4.4	Inconvénients de la technique	50
II.1.4.5	L'ablation laser femtoseconde	50
II.2	Techniques de caractérisation	51
II.2.1	Diffraction X	51
II.2.1.1	Diffractomètre classique	51
II.2.1.2	Balayage en ω (rocking-curve)	54
II.2.1.3	Diffractomètre 4 cercles	55
II.2.1.4	Modèle du $\sin^2\psi$	56
II.2.2	Microscopie électronique	58
II.2.2.1	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	58
II.2.2.2	L'analyse EDS	60
II.2.2.3	Microscopie Électronique en Transmission (MET)	60
II.2.2.3.1	Le Mode Image	61
II.2.2.3.2	Le Mode Diffraction	62
II.2.3	La Microscopie à Force Atomique (AFM)	62
II.2.4	Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)	63
II.2.5	La spectroscopie Raman	66
II.2.6	Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	68
II.2.7	Spectrophotométrie	69
II.2.8	Mesures de résistivité	69
II.2.9	Mesures de Hall	71
II.2.9.0.3	Effet Hall anormal	74
II.2.10	Mesures d'aimantation	74
III	Optimisation des conditions de dépôt de films minces de ZnO	81
III.1	Dépôts de films ZnO à partir d'une cible métallique	83
III.1.1	Evolution de la cristallisation des films ZnO en fonction de la température	83
III.1.1.1	Analyses par diffraction des rayons X	84
III.1.1.2	Mesures structurales et optiques	86
III.1.1.2.1	Les résultats	86
III.1.1.3	Étude des films par microscopie électronique à transmission	88
III.1.2	Étude de la cristallisation des films de ZnO en fonction de la pression d'oxygène	92
III.1.2.1	Analyses par diffraction des rayons X	92

III.1.2.2	Analyses complémentaires	93
III.1.3	Détermination des contraintes et relation d'épitaxie . . .	97
III.1.3.1	Détermination de la déformation en fonction du $\sin^2\psi$	97
III.1.3.1.1	Protocole :	97
III.1.3.1.2	Résultats :	99
III.1.3.1.3	Conclusions :	100
III.1.3.2	Relation d'épitaxie	100
III.1.4	Interprétation des résultats	103
IV	Dépôts des films de ZnO dopés au cobalt	109
IV.1	Série de Films de ZnO à partir de cibles métalliques pour différentes concentrations en cobalt	111
IV.1.1	Introduction	111
IV.1.2	Analyses des films dopés au cobalt par diffraction des rayons X	111
IV.1.2.1	Variation du paramètre de maille hors du plan .	112
IV.1.2.2	Etudes des balayages en ω	114
IV.1.2.3	Conclusions	115
IV.1.3	Analyses des films dopés par spectrophotométrie	115
IV.1.3.1	Etude de la valeur de bande interdite	116
IV.1.3.2	Etudes des pics entre 500 et 700nm	117
IV.1.3.3	Conclusions	118
IV.1.4	Spectroscopie Raman	118
IV.1.4.1	ZnO en spectroscopie Raman	119
IV.1.4.2	Caractéristiques du film de ZnO	119
IV.1.4.3	Caractéristiques des films de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$. . .	120
IV.1.4.3.1	Le pic large autour de 549 cm^{-1}	120
IV.1.4.3.2	Le pic large autour de 470 cm^{-1}	121
IV.1.4.3.3	Sur le spectre du film à 4% de cobalt .	122
IV.1.4.3.4	La position du pic E_2^{low}	123
IV.1.4.4	Conclusions	123
IV.1.5	Mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford .	124
IV.1.6	Conclusions	125
IV.1.7	Mesures d'aimantation	125
IV.1.7.1	Série de films	125
IV.1.7.2	Le film dopé avec 4% de cobalt	127
IV.1.7.3	Conclusions	129
IV.2	Série de films de ZnO dopés cobalt suivant la température et la pression d'oxygène lors de la croissance	131
IV.2.1	Les films réalisés à faible taux de dopage 1.66%	131
IV.2.2	Variation de la teneur en cobalt	134
IV.2.3	Analyses en microscopie électronique à transmission . . .	135

TABLE DES MATIÈRES

IV.2.4 Discussion	135
IV.2.5 Conclusions	139
V Comparaison entre des films élaborés à partir de cibles métalliques ou à partir de cibles céramiques.	145
V.1 Caractérisations structurales et physiques de films.	147
V.1.1 Introduction	147
V.1.2 Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques	147
V.1.2.1 Etude par diffraction des rayons X	147
V.1.2.1.1 Les films réalisés à partir des cibles céramiques	147
V.1.2.1.2 Pour différentes températures de croissance	148
V.1.2.1.3 L'influence de la pression d'oxygène	150
V.1.2.2 Mesures de la largeur de la bande interdite	150
V.1.2.3 Mesures XPS	151
V.1.2.3.1 Niveau Co 2 <i>p</i>	154
V.1.2.3.2 Niveau Zn2 <i>p</i> , et O1 <i>s</i>	159
V.1.2.3.3 En conclusion :	161
V.1.3 Etudes des propriétés physiques des films et comparaison avec les cibles métalliques.	163
V.1.3.1 Mesures magnétiques	163
V.1.3.2 Mesures de transport (résistivité et effet Hall)	164
V.1.4 Conclusions	166
VI Conclusion générale et perspectives	171

Introduction générale

La demande importante de nouveaux dispositifs de plus en plus performants et miniaturisés conduit au développement de nouvelles fonctionnalités de l'électronique. Ceci est dû aux limites technologiques que l'on rencontre actuellement dans l'électronique basée sur le transport de charge. Ainsi, des efforts sont déployés pour développer de nouveaux matériaux qui permettraient un gain de capacité et de vitesse d'exécution des nouvelles technologies.

Une des voies récemment empruntées par la recherche, est la manipulation du spin de l'électron qui ouvre la voie à une nouvelle électronique dite "de spin" ou spintronique. En fait, l'électronique classique, basée sur le transport des électrons et des trous, se trouve enrichie par un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin. De nouveaux dispositifs sont donc susceptibles de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information. De plus, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagées.

Les premiers dispositifs basés sur cette technologie ont déjà vu le jour. Ils sont basés principalement sur la magnétorésistance géante (GMR) qui est une propriété des hétérostructures réalisées à partir de métaux ferromagnétiques ou semi-métaux. Leur sensibilité est très importante et cette technologie est déjà utilisée dans les têtes de lecture des disques durs. Une autre application de la spintronique est la magnétorésistance tunnel (TMR), qui va permettre dans un futur proche, l'émergence de mémoires non volatiles (Magnetic Random Access Memory : MRAM).

La deuxième étape de cette révolution de l'électronique est l'intégration de ces propriétés dans les semiconducteurs. Pour cela, différentes approches peuvent être utilisées et seront évoquées dans ce manuscrit. L'une d'elle est l'élaboration de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors), ce qui permet par exemple d'injecter dans un semiconducteur non magnétique un courant polarisé en spin et de le contrôler. Cette approche

rencontre malheureusement une grande limitation liée à la température de Curie inférieure à la température ambiante, ce qui rend moins intéressant, pour le moment leur intégration dans des hétérostructures pour l'électronique.

Cette thèse s'inscrit donc dans l'élaboration de ces semiconducteurs magnétiques. Ces dernières années ont vu le développement de ces matériaux ainsi que les calculs théoriques pour découvrir quel semiconducteur serait susceptible d'être ferromagnétique à la température ambiante, ainsi que les mécanismes régissant les propriétés magnétiques. Des théoriciens ont ainsi prédit que le ZnO dopé avec du cobalt serait ferromagnétique au dessus de la température ambiante. Nous avons décidé d'étudier ce composé pour essayer de comprendre les mécanismes d'aimantation dans ce matériau. Pour cela, nous avons développé une technique originale de dépôt, sous forme de films minces, à partir de deux cibles métalliques par ablation laser pulsé. L'avantage de cette technique est la grande flexibilité du dopage liée à l'utilisation d'une cible de zinc et une autre pour le dopant. La réalisation des films s'est déroulée en deux étapes : la première consiste à optimiser les films de ZnO et de comprendre l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance et la seconde a été d'utiliser ces paramètres avec le dopage en cobalt. Nous avons ainsi caractérisé ces films d'un point de vue structural, morphologique et physique pour comprendre l'influence de la croissance sur les propriétés des films. La présentation de ces travaux va donc s'articuler en plusieurs chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités. Il revient sur la découverte et les bases de la spintronique, ainsi que les différentes potentialités de ce nouveau domaine de recherche. Nous verrons ensuite les premiers résultats concernant les semiconducteurs magnétiques dilués ainsi que leurs premières applications à basse température. Avec ces résultats préliminaires, seront aussi détaillés les mécanismes du magnétisme dans ces matériaux. Enfin, les caractéristiques et les propriétés du ZnO seront décrites, ainsi que l'état de l'art sur ce composé.

Le second chapitre est entièrement dédié à la technique de croissance et aux différentes techniques d'analyses structurales et physiques. Une des questions les plus importantes avec ce composé est de savoir si le ferromagnétisme est intrinsèque ou extrinsèque. Différentes techniques seront utilisées pour découvrir si la croissance de ces composés est bien homogène et si l'aimantation peut être attribuée à un semiconducteur magnétique dilué. Ainsi la technique de film mince employée pour la réalisation de ces matériaux sera décrite ainsi que tous les dispositifs utilisés lors de ce travail pour comprendre les propriétés de ces matériaux.

La troisième partie englobe toute l'étude des films minces de ZnO. En effet, l'obtention des semiconducteurs magnétiques dilués est réalisée à faible dopage en ions magnétiques. Il est donc important d'étudier et de comprendre l'influence des conditions de croissance des films minces du matériau non dopé. Pour cela, nous étudierons l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur les films de ZnO et l'influence du substrat sur la croissance. Ces conditions de dépôt seront utilisées pour la croissance des films dopés avec le cobalt.

La quatrième partie est consacrée à l'étude des films de ZnO dopés avec du cobalt. Pour cela, différentes séries de films ont été réalisées avec différentes concentrations en cobalt, ou en faisant varier les différents paramètres de dépôt. Nous verrons ainsi l'optimisation des différentes conditions de dépôt pour l'obtention d'une certaine reproductibilité des résultats concernant le ferromagnétisme. Cette étude fera l'objet d'une discussion visant à comprendre les mécanismes régissant le magnétisme dans ces composés sur les bases des différentes théories.

Enfin, le dernier chapitre est basé sur la comparaison des propriétés magnétiques mesurées sur des films préparés à partir de cibles métalliques ou à partir de cibles céramiques. En effet, les mécanismes de croissances sont différents entre les deux types de cibles. Il est donc intéressant de pouvoir comparer l'apparition du ferromagnétisme dans ces composés et de conclure si le comportement ferromagnétique est lié à une technique de dépôt particulière ou est général aux deux techniques.

Chapitre I

Généralités

L'objet de ce chapitre est de poser les bases de ce travail de thèse qui débuta en septembre 2002 et en particulier de comprendre l'intérêt du ZnO et du ZnO dopé cobalt pour l'électronique de spin.

Sommaire

I.1	La spintronique	11
I.1.1	Introduction	11
I.1.2	Les bases de la spintronique	11
I.1.3	La magnétorésistance géante	12
I.1.4	La magnétorésistance tunnel	14
I.1.5	Les semi-métaux	15
I.1.6	Commutation à partir d'un courant polarisé en spin	15
I.1.7	Perspectives	16
I.2	Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor)	17
I.2.1	Introduction	17
I.2.2	Exemples de dispositifs	18
	I.2.2.1 Injection de spin	18
	I.2.2.2 Manipulation électrique de l'aimantation	21
I.2.3	Origine du ferromagnétisme dans les DMS	24
	I.2.3.1 L'échange dans les isolants : direct et super-échange	24
	I.2.3.2 Echanges régulés par les porteurs	25
	I.2.3.3 Polarons magnétiques liés	26
I.2.4	Calculs élaborés à partir de ses modèles	27
	I.2.4.1 Le modèle du champ moyen de Zener	27
	I.2.4.2 Etudes ab-initio de l'approximation de densité locale	28
	I.2.4.3 Conclusions	29
I.3	Les caractéristiques du ZnO	30
I.4	L'état de l'art sur le ZnO dopé	31

I.1 La spintronique

I.1.1 Introduction

L'électronique de spin (ou spintronique) est une thématique de recherche récente qui se situe à l'interface entre électronique et magnétisme. En effet, l'électronique classique est basée sur le contrôle des porteurs, électrons de charge négative et trous de charge positive. La plupart des composants sont réalisés à partir des semi-conducteurs, majoritairement le silicium. Cette technologie fait intervenir des processus complexes d'injection et de recombinaison de porteurs (électrons et trous), dont on peut faire varier les caractéristiques par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Une autre famille de composants est réalisée à partir de matériaux magnétiques. Ceux-ci utilisent une caractéristique quantique des électrons : ces charges électriques en mouvement de rotation sur elles-mêmes possèdent un moment magnétique propre appelé spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+\frac{1}{2}$ (up) et $-\frac{1}{2}$ (down). Ainsi, la combinaison de la charge électrique et du spin de l'électron donne un nouveau degré de liberté qui est à la base de l'électronique de spin. Tandis que l'électronique classique guide les électrons en exerçant une force sur leur charge électronique, l'électronique de spin les guide en agissant sur leur spin.

Ainsi, les premières études sur la conduction dans les métaux ferromagnétiques réalisées par Mott [1] au cours des années 60, lui ont permis de démontrer et de décrire théoriquement l'existence de courants polarisés en spin dans ce type de matériau. Par exemple, dans des métaux comme le fer ou cobalt, le nombre d'électrons à spin majoritaires et à spin minoritaires peut varier de plus d'un facteur dix. Cette conduction dépendante du spin vient de la séparation des bandes d'énergie des spins majoritaires et minoritaires ainsi que de l'influence des défauts et impuretés sur la valeur du spin.

I.1.2 Les bases de la spintronique

Cette introduction nous amène à l'énoncé des quatre piliers sur lesquels repose la spintronique :

- l'asymétrie de spin
- l'approximation de Mott
- la diffusion dépendante du spin
- l'accumulation de spin

L'asymétrie de spin est due au fait que le nombre d'électrons de spin "up" n'est pas égal au nombre d'électrons de spin "down". En effet un matériau non magnétique possède le même nombre d'électrons de spin "up" et

de spin "down". Si une différence apparaît, cela donnera lieu à un moment magnétique macroscopique non nul. Pour les métaux magnétiques usuels, les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que les électrons mis en jeu dans le transport électrique.

L'approximation de Mott est liée au fait que les deux espèces électroniques (électrons de spin "up" et de spin "down") conduisent le courant en parallèle. En première approximation, lors du passage du courant, les électrons subissant des collisions et autres diffusions, ont une probabilité de diffusion avec retournement de spin négligeable. Ainsi, le spin des électrons est conservé.

De plus, dans un matériau magnétique, la densité d'états vides pour les électrons de spin "up" et de spin "down" est différente. Cela va donc influencer la probabilité de diffusion selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle ou antiparallèle à l'aimantation macroscopique locale. Ceci est la troisième propriété, appelée **diffusion dépendant du spin**.

Enfin, **l'accumulation de spin** est le dernier pilier de la spintronique. Dans une hétérojonction, le passage du courant d'un matériau magnétique à un matériau non magnétique et donc d'un système en état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, présente une différence de spin à l'interface. Ceci induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. Enfin, la faible probabilité des diffusions avec renversement de spin, conduit à une longueur de transition appelée longueur de diffusion de spin.

Ces quatre propriétés originales de la spintronique ont été observées dans des hétérostructures alternant métaux magnétiques, non magnétiques, isolants et semi-conducteurs. Une description de certains effets caractéristiques comme la magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance GMR) ou la magnétorésistance tunnel (Tunnel Magnetoresistance TMR) va nous permettre d'appréhender toutes ces notions.

I.1.3 La magnétorésistance géante

Le premier effet caractéristique du degré de liberté du spin a été observé en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [2] à travers la GMR. La magnétorésistance (MR) indique la variation de résistance d'un conducteur induite par un champ magnétique externe. Dans des multicouches de métaux magnétiques et non magnétiques, a été observé un changement de résistance bien plus important que les conducteurs classiques. On a alors parlé de magnétorésistance géante (figure (I.1)).

Cela s'explique par le basculement d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné des couches magnétiques successives. Ainsi, la résistance de multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. La condition requise pour l'obtention de la GMR est une meilleure conduction à travers les couche fer-

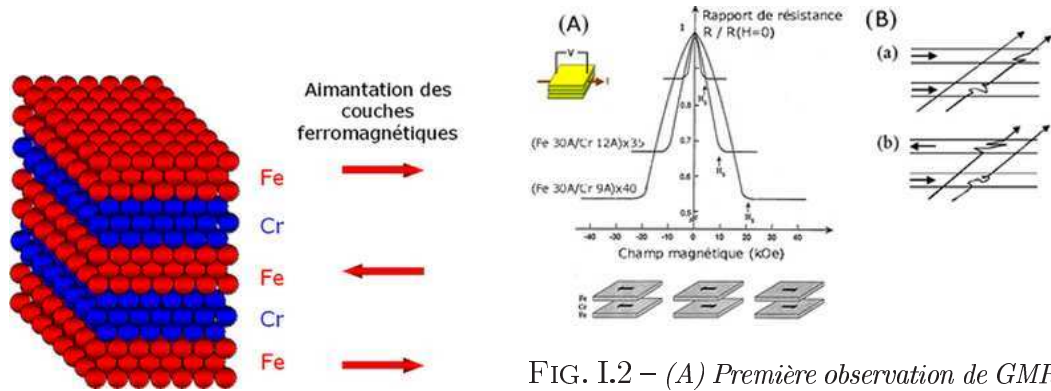


FIG. I.1 – Cette multicouche est semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante en 1988. Les flèches indiquent l'orientation de l'aimantation des couches de fer avant application d'un champ magnétique.

FIG. I.2 – (A) Première observation de GMR avec une magnétorésistance qui s'élève à 80%. (B) Illustration du mécanisme de la GMR. Les lignes obliques représentent des trajectoires d'électrons. Lorsque le spin de l'électron est de même orientation que l'aimantation de la couche, il peut diffuser tandis qu'une orientation contraire le ralentit.

romagnétique par les électrons d'une direction de spin, dite la direction de spin majoritaire, comme sur la figure (I.2). Lorsque le moment magnétique de toutes les couches est aligné, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. A l'inverse, dans la configuration (b) dite antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante. Une multicouche spéciale, connu sous le nom de vanne de spin, est composée d'une couche de faible coercitivité (qui suit toujours le champ magnétique extérieur) et d'une couche de forte coercitivité (qui ne se retourne que dans un champ magnétique fort) séparée par une barrière non magnétique. Le changement de la configuration magnétique entre parallèle et antiparallèle peut être réalisé par un champ magnétique de seulement quelques Oersteds. Ainsi, un large changement de résistance peut être induit par un très faible champ magnétique.

La barrière idéale est une couche très fine qui ne dépolarise pas les électrons et qui supprime tout couplage entre couches magnétiques. C'est pour cela que la fabrication s'oriente vers des vannes de spin ayant une barrière intermédiaire isolante au lieu de barrières intermédiaires métalliques comme lors des premiers essais. Les électrons peuvent tout de même passer par effet tunnel mais cette barrière isolante détruit efficacement les couplages entre couches magnétiques.

I.1.4 La magnétorésistance tunnel

Cet autre effet de magnétorésistance similaire est la magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci a été observée dans des jonctions tunnels [3, 4, 5] puis développée par IBM-Almaden [6, 7, 8] pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs. Sa forme la plus simple est constituée de deux couches ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes, séparées par une fine couche isolante. Des électrons, injectés perpendiculairement au plan de la jonction tunnel magnétique (MTJ), se polarisent au passage des électrodes magnétiques et peuvent traverser la barrière isolante par effet tunnel. Cette transmission tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations des deux électrodes aux interfaces avec la barrière tunnel et de la nature de la barrière. La résistance d'une telle jonction peut ainsi prendre deux valeurs extrêmes, l'une pour une configuration parallèle des aimantations, l'autre pour une configuration antiparallèle.

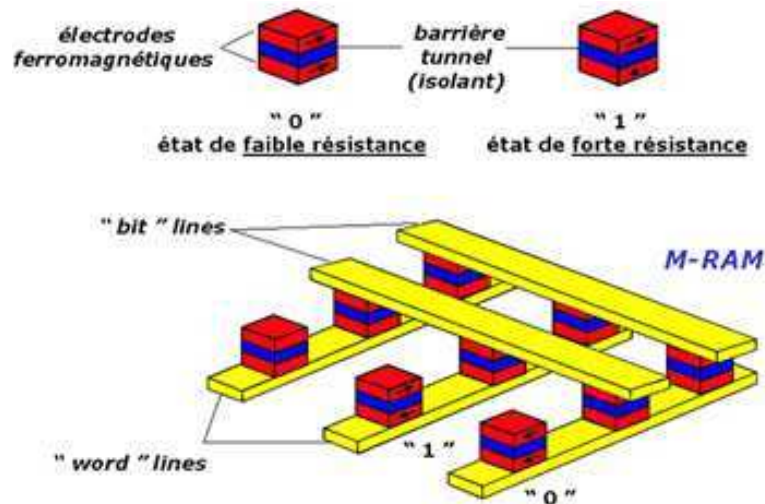


FIG. I.3 — En haut : Cellules mémoires de MRAM constituées d'une jonction tunnel magnétique (MTJ). En bas : Schéma d'une MRAM construite avec des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées "bit" line et "word" line. Ces lignes servent soit à commuter l'état d'une cellule (écriture), soit à lire son état en utilisant l'effet TMR.

Ces composés présentent une magnétorésistance à température ambiante trois fois supérieure à la GMR de l'ordre de 70% pour les ferromagnétiques conventionnels et une impédance élevée, proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels. Ainsi ils pourraient être utilisés comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire : les MRAM (Magnetic Random Access Memories). Comme illustré sur la partie supérieure de la figure (I.3), chaque jonction est une cellule mémoire dont les états "0" et "1" correspondent respectivement aux configurations parallèles et

antiparallèles des moments magnétiques des électrodes de la MTJ (états de résistance faible et forte). L'information serait ainsi stockée sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Une autre application est un capteur de champ magnétique. Les MTJ pourraient ainsi être utilisées comme support d'analyse de la structure des domaines magnétiques des couches minces. Ceci est dû à la grande sensibilité du transport tunnel polarisé en spin par rapport au magnétisme local des électrodes.

I.1.5 Les semi-métaux

Malgré l'apparition imminente sur le marché de produits commerciaux basés sur les MTJ, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. En effet, les MTJ présentent le même comportement "macroscopique" que la magnétorésistance géante, mais le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Lors de recherches préliminaires sur les MTJ, la première explication était que la polarisation en spin des électrons tunnels et la TMR reflétait simplement la polarisation en spin de la densité d'état électronique au niveau de Fermi dans les électrodes ferromagnétiques. Il apparaît maintenant que le phénomène ne soit pas si simple et que la TMR dépende également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface électrode/isolant. Les théories actuelles ne sont pas réellement quantitatives et de plus amples développements théoriques doivent être élaborés pour obtenir des prédictions plus fiables. Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques avec une importante polarisation en spin comparés aux métaux conventionnels comme le cobalt ou le fer. Certains ferromagnétiques sont semi-métalliques, c'est-à-dire, l'asymétrie de spin est de 100% à leur niveau de Fermi. Parmi ces matériaux, les manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [9] ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel de 1800% correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant, la température maximale utile de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est trop basse (250K) pour des applications dans l'électronique grand public. De meilleurs candidats pour des applications à température ambiante pourraient être la magnétite (Fe_3O_4) et d'autres oxydes à structure double pérovskite tels que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [10].

I.1.6 Commutation à partir d'un courant polarisé en spin

Un autre challenge concerne la commutation de la cellule de mémoire magnétique, effectuée aujourd'hui en quelques nanosecondes par application d'un champ magnétique créé par des lignes de courant. La réduction du temps de commutation et de la puissance consommée lors du processus d'écriture est aujourd'hui le principal écueil au développement des MRAM. Une des approches envisagées est la commutation directe à partir d'un courant électrique polarisé

en spin (e.g. à forte asymétrie de spin). En effet, dans les dispositifs GMR et TMR, l'ajustement des configurations magnétiques influe sur le passage du courant électrique. À l'inverse, un courant polarisé en spin peut réguler l'aimantation par le transfert de spin. Ce concept a été introduit par Slonczewski [11] en 1995 et a récemment été démontré [12]. Ce phénomène, d'un grand intérêt, évite l'utilisation d'un champ magnétique externe. Toutefois, la densité de courant requise est relativement importante et une meilleure compréhension du mécanisme de transfert de spin semble nécessaire pour obtenir une réduction importante de cette densité de courant. Un effet dérivé du précédent serait le déplacement de domaines magnétiques par transfert de spin qui requiert une densité de courant plus faible.

I.1.7 Perspectives

Une possibilité pour polariser le courant est d'adjoindre des propriétés ferromagnétiques à des hétérostructures semiconductrices. Ceci permettrait de manipuler non seulement les porteurs de charges (électrons- trous) comme dans l'électronique classique, mais aussi leur spin. Ces nouvelles structures peuvent être obtenues de deux différentes manières :

- D'une part, en réalisant des structures hybrides où des métaux ferromagnétiques classiques sont déposés sur des semiconducteurs.

- D'autre part, en synthétisant un semiconducteur magnétique dilué. Ceci a pu être réalisé en incorporant en faible concentration des impuretés magnétiques, qui sous certaines conditions peuvent avoir un couplage ferromagnétique.

Néanmoins, dans le premier cas, la complexité de mise en œuvre de ces matériaux hybrides résulte dans la difficulté à injecter efficacement des spins du métal vers un semi-conducteur. Ceci est dû à la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux et du temps de relaxation de spin entre le métal et le semiconducteur.

Ce problème peut être contourné par l'élaboration des semiconducteurs ferromagnétiques dilués qui pourraient ainsi être hétéroépitaxiés sur le semiconducteur actif.

Les propriétés de ces nouveaux matériaux, qui ont largement été étudiées ces dernières années et qui font l'objet de cette thèse, seront détaillées dans la partie suivante. Pour cela, nous ferons un bref historique sur les DMS suivi de quelques exemples de dispositifs réalisés avec ces nouveaux matériaux. Ensuite les premières interprétations de l'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux seront résumées. Enfin, nous aborderons le ZnO comme matrice semiconductrice et nous détaillerons les premiers résultats expérimentaux réalisés sur ce matériau.

I.2 Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor)

I.2.1 Introduction

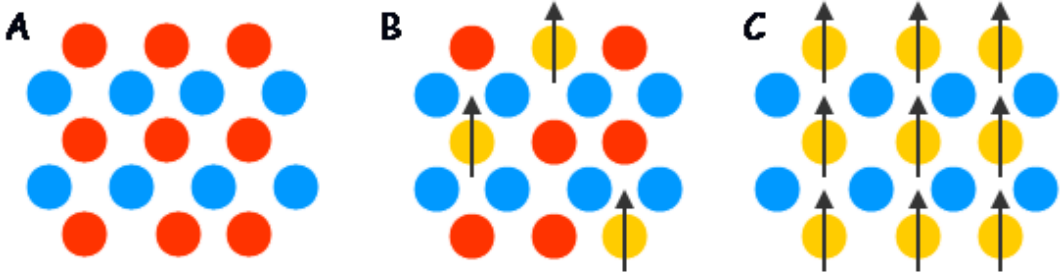


FIG. I.4 – *Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno, Science 281 (1998) 951.*

En fait, il existe plusieurs types de semi-conducteurs. D'un côté nous avons les semi-conducteurs non magnétiques (A), qui ne contiennent aucun élément magnétique ; et de l'autre les semi-conducteurs magnétiques présentant un réseau périodique d'éléments magnétiques (C), dans lesquels les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices coexistent. Cependant ces matériaux sont difficiles à synthétiser et leur structure cristalline est assez différente des semi-conducteurs classiques comme le Si ou GaAs.

Les propriétés des semi-conducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage d'éléments magnétiques, nous obtenons les DMS : les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (B), qui sont un mélange entre les matériaux (A) et (C).

Dans un premier temps, les DMS les plus étudiés furent à base de semi-conducteurs II-VI tel que $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{Te}$ [13] dopés avec des métaux de transition substituant leur cation original. Malheureusement, la faible température de Curie de ces matériaux et la difficulté de les doper de type p et n ont rendu ces matériaux moins attractifs pour les applications. Par contre les semi-conducteurs III-V avaient déjà été étudiés largement pour l'optoélectronique ainsi que pour des dispositifs électroniques à grande vitesse. Les procédés de fabrication étaient ainsi déjà établis. La découverte du ferromagnétisme dans InAs [14] dopé avec Mn (type n) et le ferromagnétisme régulé par les porteurs trous du $(\text{Ga}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{As}$ [15] ont donné des espoirs pour l'intégration des phénomènes magnétiques basés sur le spin. Cependant, la faible solubilité du manganèse dans la matrice, empêchant la réalisation d'une aimantation importante dans les DMS et leur faible température de Curie (T_c)=110K restant inférieure à la température ambiante, limitaient leur utilisation.

Les oxydes semi-conducteurs magnétiques dilués obtenus, présentent plusieurs propriétés intéressantes. Le couplage semi-conducteur/ferromagnétisme nous laisse envisager un fort potentiel en électronique de spin. Les applications seraient donc assez variées. Elles s'orienteraient vers les transistors à spin, les interrupteurs à spin ou encore un filtre à spin, la logique et mémoire ultra dense non volatile, ainsi que l'encodage optique avec des émetteurs de lumière à spin polarisé.

I.2.2 Exemples de dispositifs

I.2.2.1 Injection de spin

Ici, vont être décrits plusieurs exemples d'injection de spin à partir de DMS. Le premier a été réalisé à l'université de Würzburg, le second par Ohno *et al.* et enfin le troisième par A. Fert *et al.*

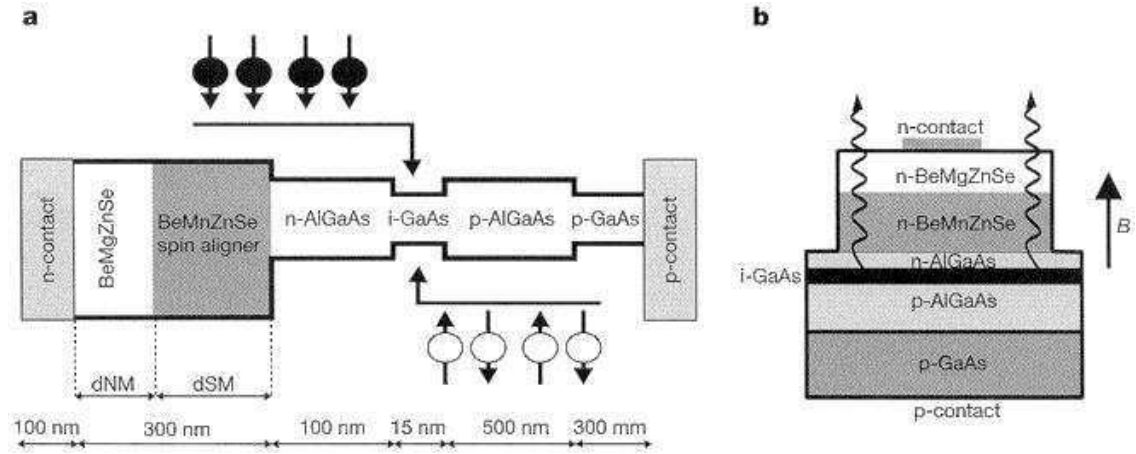


FIG. I.5 – *Spin -LED*

Dans cette hétérostructure (fig. I.5), un courant d'électron polarisé en spin est injecté par le DMS paramagnétique ($\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$) dans la diode émettrice de lumière (GaAs/AlGaAs). La polarisation en spin est obtenue uniquement sous un champ magnétique et à basse température. Cela mène à l'émission de lumière polarisée circulaire, provenant de la recombinaison des électrons polarisés en spin avec les trous non polarisés. De plus, dans cette structure une efficacité d'injection de 90% en courant de spin polarisé a été démontrée [16].

Dans le même esprit, Y. Ohno *et al.* [17] ont observé l'injection de spin mais cette fois à partir d'un DMS ferromagnétique.

Dans ce dispositif, l'injection en spin a été mesurée à travers la polarisation électroluminescente. La diminution de la polarisation en fonction de la tem-

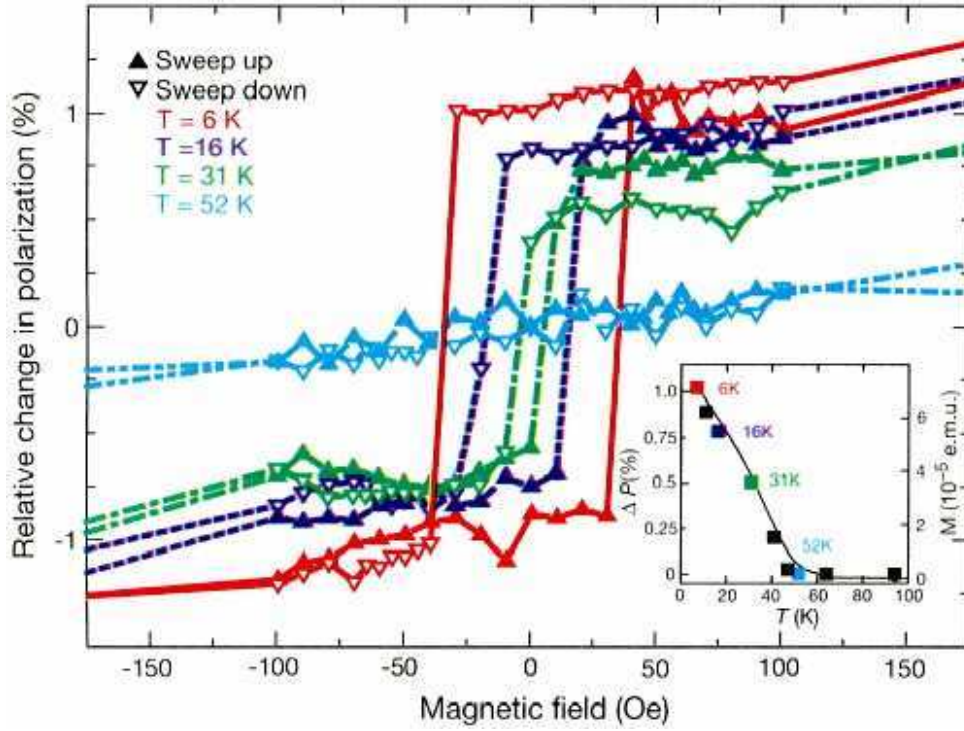


FIG. I.6 — *Polarisation électroluminescente de l'injection en spin à partir de GaAs:Mn en fonction du champ magnétique pour différentes températures. En insert : la polarisation rémanente relative et le moment magnétique en fonction de la température*

pérature a été observée (voir fig. (I.6)), et il a ainsi pu être démontré que la polarisation est proportionnelle au moment magnétique. Enfin l'utilisation de diverses épaisseurs entre le DMS et le puits quantique ont permis de montrer que les trous polarisés peuvent être transportés sur une distance de plus de 200 nm.

La figure (I.7) (a) et (b) illustre la physique des deux dispositifs (c) et (d) où l'injection de spin, dans le semiconducteur, et la détection de l'information du spin sont électriques.

L'injection de spin se fait à partir d'un émetteur de spin magnétique (métal ou semiconducteur) dans un semiconducteur (puits quantique, gaz d'électron 2D channel, etc.) et la détection de spin par un collecteur magnétique (analyseur de spin). L'injection et la détection sont réalisées à travers des barrières tunnels. Pour une configuration parallèle (P) des moments magnétiques à l'émetteur et au collecteur (a), un courant polarisé en spin (spin "up" sur le dessin) est injecté et transmis au collecteur. Pour une configuration antiparallèle (AP) (b) les électrons de spin "up" sont injectés et s'accumulent dans le semiconducteur (accumulation due à la faible transmission au collecteur) et une partie est rejetée dans l'émetteur, due à l'accumulation de spin up. La condition

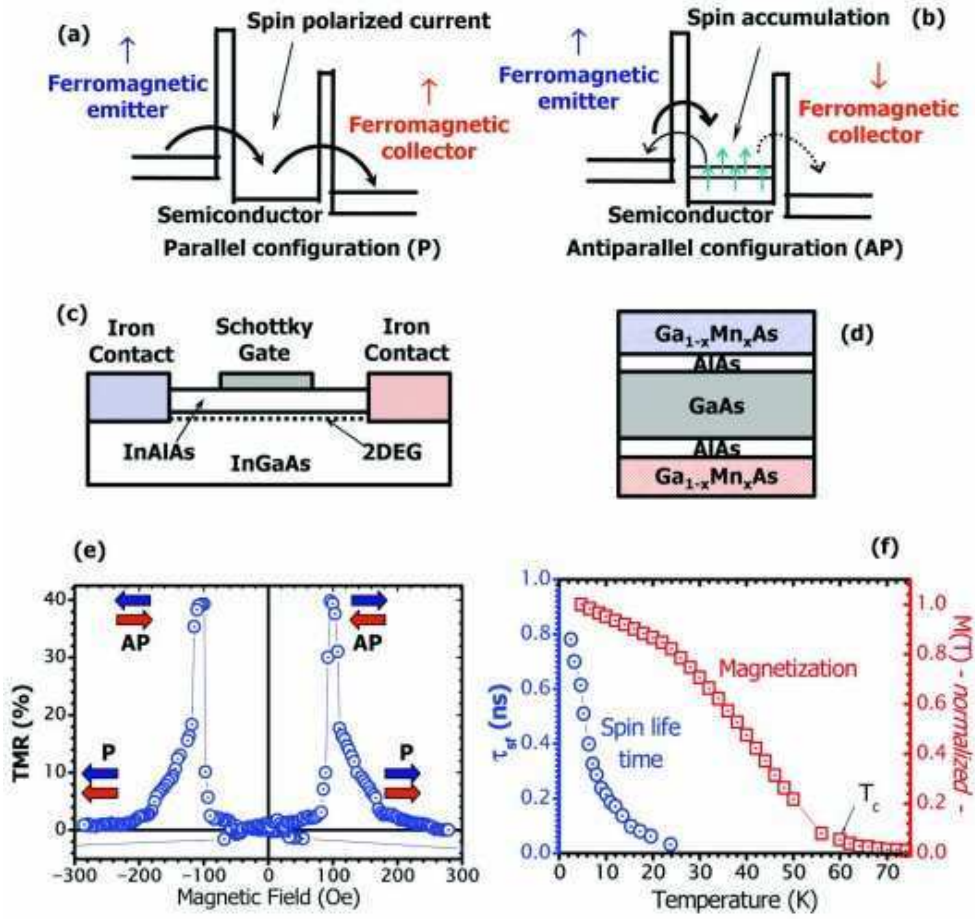


FIG. I.7 – Injection de spins dans deux dispositifs et leur caractérisation

pour que l'accumulation en spin soit importante et que l'on ait une large différence entre les résistances des configurations P et AP, est que le temps de vie du spin dans le semiconducteur soit plus long que le temps passé par la particule dans le semiconducteur. Deux exemples de dispositifs sont représentés en (c) et (d). Le premier est une hétérostructure latérale avec un émetteur et collecteur de spin en métal pour une injection de spin dans un gaz d'électron 2D (DEG). Avec une grille Schottky pour retourner la polarisation du spin, ce dispositif est un spin transistor à effet de champ proposé par Datta et Das [18]. La figure (d) représente une hétérostructure verticale pour l'injection de trous polarisés dans le puits quantique GaAs. L'émetteur et l'analyseur sont des couches de semiconducteurs ferromagnétiques $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. La figure (e) représente la magnétorésistance résultante de la transmission cohérente de l'information du spin dans l'hétérostructure (d). La figure (f), représente quant à elle, le temps de vie du spin en fonction de la température dans un puits quantique de GaAs

[19] déduit des mesures de magnétorésistance de l'hétérostructure de type (d).

Ces trois exemples montrent la possibilité d'injecter des spins électriquement dans un semiconducteur et la transformation de l'information du spin en signaux optiques ou électriques. Ce sont les premiers pas vers une révolution technologique qui a commencé avec l'augmentation de la capacité des disques durs et qui se poursuit avec l'introduction des RAMs dans les ordinateurs. Enfin à long terme, l'exploitation de la nature complète de la mécanique quantique du spin et le long temps de cohérence du spin dans une géométrie confinée, pourront être utilisés dans les ordinateurs quantiques et dans d'autres applications révolutionnaires.

I.2.2.2 Manipulation électrique de l'aimantation

Une autre utilisation de la spintronique peut être le stockage d'information magnétique. Un dispositif a été récemment réalisé par M. Yamanouchi [20] où des parois de domaines magnétiques ont pu être déplacées à travers un courant électrique polarisé en spin dans un DMS. L'intérêt est la réduction de densité de courant de deux à trois ordres de grandeur jusqu'à 10^5 A.cm^{-2} comparé aux métaux pour le renversement de l'aimantation dans une aire définie par photolithographie.

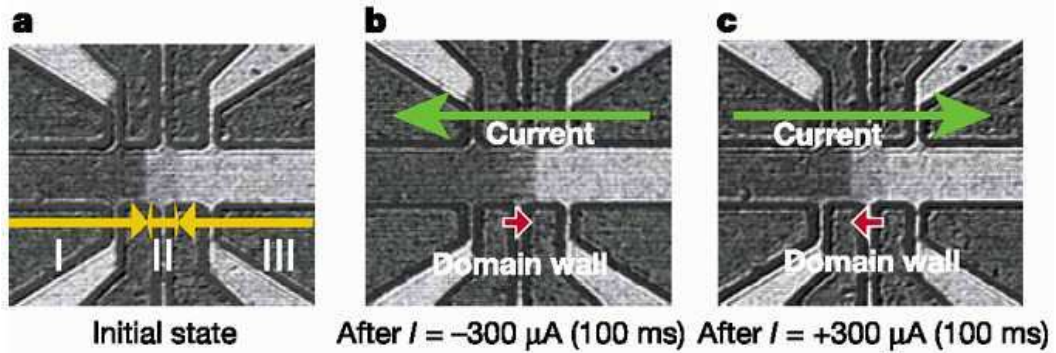


FIG. I.8 – Images de spectroscopie MOKE ($\lambda=546 \text{ nm}$) à 80 K .

Sur la fig. (I.8), les régions en noir et blanc dans le pont correspondent respectivement aux valeurs positives et négatives d'aimantation. L'application d'un courant pulsé $I = -300 \mu\text{A}$ (100 ms), sur un état initial d'aimantation (a) déplace les domaines magnétiques vers la droite (b) tandis qu'un courant positif pulsé de $I = +300 \mu\text{A}$ (100 ms) replace le domaine à sa position initiale. Ceci implique que les domaines peuvent ainsi être retourné sous l'influence d'un courant et non d'un champ magnétique et l'utilisation de semiconducteur contribue à une bonne intégration des dispositifs dans la micro électronique. Cependant la faible température de Curie limite pour l'instant l'utilisation de

tels dispositifs à température ambiante.

Un autre exemple est le contrôle du ferromagnétisme par un champ électrique en utilisant un transistor à effet de champ. Ainsi Ohno et al. [21] ont montré la possibilité de faire varier de manière isotherme et réversible la T_c et le ferromagnétisme induit par trou en appliquant un champ électrique.

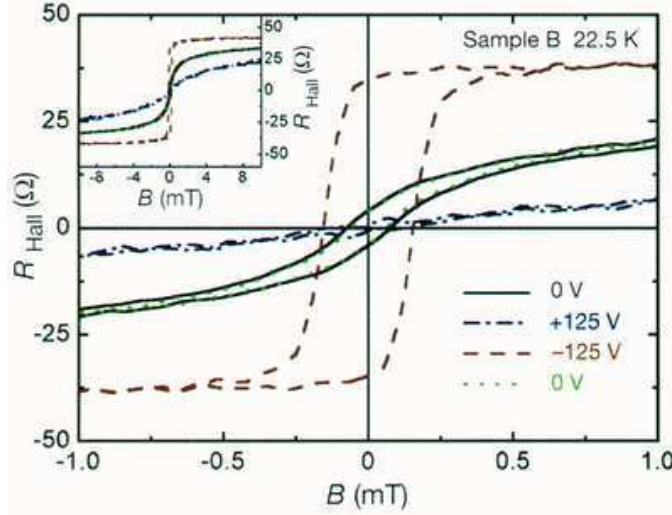


FIG. I.9 — Résistance de Hall (R_{Hall}) en fonction du champ magnétique sous trois différentes tensions de grille à 22.5K. En insert : les même courbes montrées à des champs magnétiques plus importants.

Sur la figure (I.9), lorsque la tension de grille est nulle ($V_g=0$) une hystérésis est observée confirmant que l'échantillon est ferromagnétique. L'application de $V_g > 0$ dans la direction de déplétion des trous transforme l'hystérésis en une réponse paramagnétique tandis que l'application de $V_g < 0$ indique une hystérésis carrée. Ainsi l'aimantation dans le pont est modifiée par une tension de grille influençant la susceptibilité de la couche. Enfin, la T_c peut aussi être ajustée grâce à la tension de grille. Cela montre que l'aimantation spontanée autour de la T_c peut ainsi être régulée par le V_{bias} qui augmente ou diminue l'interaction d'échange entre porteurs et impuretés magnétiques.

Enfin un dernier type de dispositif [22], inspiré des jonctions tunnel a été réalisé à partir de DMS (voir figure (I.10)). Grâce à ce dispositif, une étude de la TMR en fonction de l'épaisseur de la barrière a pu être étudiée. La tricouche de $Ga_{1-x}Mn_xAs/AlAs/Ga_{1-y}Mn_yAs$, avec $x=4\%$ et $y=3.3\%$ a permis de mettre en évidence une TMR de 72% avec une épaisseur de barrière de $d_{AlAs} = 1.6$ nm.

Ainsi, nous pouvons voir la richesse et les potentiels de ces nouveaux dispositifs basés sur la spintronique. Ceux-ci présentent différents avantages dont

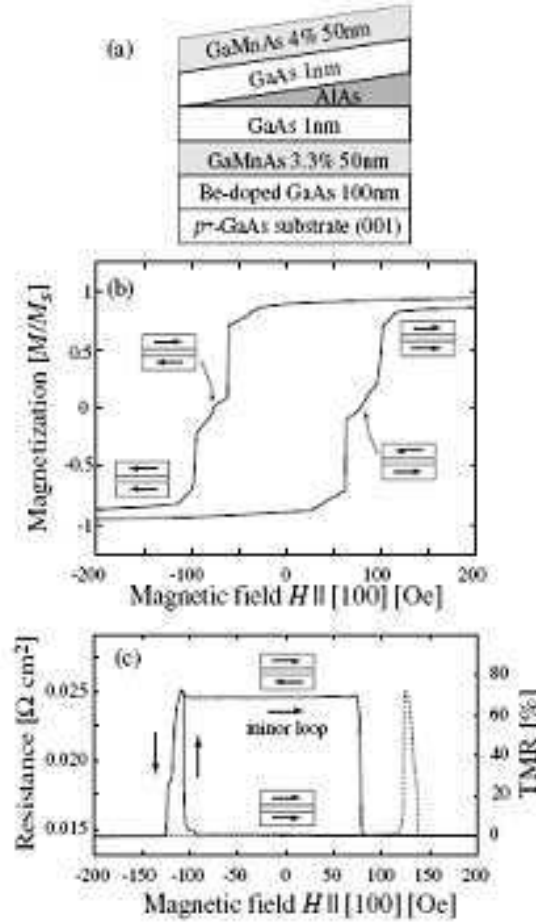


FIG. I.10 – (a) Illustration de l'hétérostructure tricouche des semi-conducteurs ferromagnétiques réalisés par Low Temperature - Molecular Beam Epitaxy (LT - MBE). En (b) Aimantation de la tri-couche mesurée par le SQUID à 8 K. Enfin en (c) TMR à 8 K d'une jonction de 200nm de diamètre. Pour (b) et (c), le champ magnétique a été appliqué le long de l'axe $[100]$ dans le plan.

une meilleure intégration entre ces dispositifs et l'électronique basée sur le silicium. De plus, comparée à la manipulation de la charge dans l'électronique conventionnelle, la manipulation de spin augmente la rapidité et diminue la puissance requise. Ainsi, les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin sont combinées avec la capacité des semi-conducteurs à traiter des signaux électriques ou optiques. Enfin, une propriété intéressante de l'utilisation des semi-conducteurs pour la spintronique est le long temps de vie du spin de l'électron. Ainsi dans des semi-conducteurs, le temps de vie du spin peut excéder 100 ns à basse température et avoir une dynamique de l'ordre de quelques nanosecondes à température ambiante dans des hétérostructures et boîtes quantiques [23]. Dans l'ère nouvelle de l'informa-

tion quantique, on souhaite isoler un spin unique, identifié et adressable. Ceci peut être dorénavant réalisé grâce aux nanotechnologies, en ajustant la densité d'impuretés à la densité de boîtes. On peut ainsi créer des boîtes quantiques individuelles ne contenant qu'une seule impureté magnétique qui peut être caractérisée par spectroscopie optique [24]. Ceci ouvre de larges perspectives, car un spin bien isolé de ses voisins a un temps de relaxation de plusieurs millisecondes. Par exemple, les spins d'un ion manganèse peuvent être manipulés par une impulsion laser de polarisation et de durée bien définie. Enfin, on peut envisager un autre contrôle des boîtes quantiques par une spectroscopie électronique par effet tunnel.

Malgré tout, la plupart des dispositifs ne présentent des propriétés exploitables qu'à basse température. Ainsi, un des challenges, est de découvrir de nouvelles matrices ferromagnétiques au dessus de la température ambiante. Différentes approches théoriques ont été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme dans les semiconducteurs de type II-VI et III-V et ont permis de réaliser des prédictions quant aux semiconducteurs susceptibles d'avoir une T_c supérieure à 300K. Pour comprendre comment sont réalisées ses prédictions, nous allons développer dans la partie suivante les différentes interactions magnétiques susceptibles d'être présentes dans les semiconducteurs magnétiques dilués. Nous verrons ensuite les différents calculs théoriques qui en découlent.

I.2.3 Origine du ferromagnétisme dans les DMS

L'origine du ferromagnétisme dans les DMS n'est pas encore tout à fait expliquée ni comprise. Toutefois les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions. On peut citer par exemple : le super-échange direct (antiferromagnétique), le super-échange indirect (possibilité d'obtenir un comportement ferromagnétique), l'échange régulé par les porteurs dont le mécanisme de double échange et les polarons magnétiques, qui sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

I.2.3.1 L'échange dans les isolants : direct et super-échange

a. *L'échange direct*

Pour résumer, les interactions d'échange direct couplent les spins d'électrons localisés dans les isolants. Ainsi, si les états électroniques dans un atome libre sont couplés avec une intégrale d'échange J_{ij} , celle-ci tendra à être positive et les spins seront alignés parallèlement. Si l'interaction prend place entre des électrons localisés sur des atomes voisins, J_{ij} tendra à être négative et ceci correspond à la situation de création de liaison. Par contre dans un solide avec des électrons non appariés, le couplage en principe peut être positif ou négatif

bien que l'alignement antiferromagnétique domine.

b. *Le super-échange*

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des MT sont régulées par un anion intermédiaire. Ainsi l'interaction d'échange de l'hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison metal-oxygène-métal ainsi que la configuration de l'électron d du MT. Ces dépendances sont résumées dans les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [25, 26, 27].

I.2.3.2 Echanges régulés par les porteurs

En Anglais "carrier-mediated exchange" décrit les interactions d'échange entre les ions magnétiques localisés et les porteurs libres dans le système. Ainsi le super-échange direct vu précédemment entre les ions magnétiques n'est pas ferromagnétique, tandis que le super-échange indirect impliquant la médiation par les porteurs le favorise. Trois cas limites vont être décrit : Interactions RKKY, échanges de Zener régulés par porteurs, et double échange de Zener. La plupart des systèmes en pratique montrent les caractéristiques de deux ou de tous ces modèles.

a. *Les interactions RKKY* (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [28] décrivent le couplage d'échange indirect par lequel le spin d'électron d localisé de la couche interne interagit avec un électron de conduction. Cet électron de conduction interagit avec un autre spin d'électron d créant une corrélation d'énergie entre les deux spins. Il doit être mentionné que les fonctions d'ondes s et d sont orthogonales et ne vont mener à aucune interaction dans un système parfait à un électron. L'électron de conduction est polarisé au voisinage de l'ion magnétique et cette polarisation s'affaiblit avec la distance de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire. Cette oscillation cause une interaction de super-échange indirecte (RKKY) entre deux ions magnétiques proches voisins. Ainsi, le signe de l'interaction d'échange J dépend de la distance des atomes en interaction localisés et de la densité d'électron dans le gaz d'électrons libre. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR). La théorie RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique-antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux matériaux magnétiques séparés par un métal non magnétique, oscillation dépendante de la distance entre les couches. Enfin, les interactions RKKY entre les spins des manganèses via les porteurs délocalisés ont aussi été utilisées pour expliquer le ferromagnétisme observé dans le composé PbSnMnTe [29].

b. *L'échange de Zener* régulé par les porteurs [30, 31] explique des systèmes où sont présents des moments magnétiques locaux et des porteurs iti-

néerants (comme dans un DMS dopé extrinsèquement). Les porteurs peuvent réguler l'interaction ferromagnétique entre les moments locaux. L'ordre ferromagnétique est donc conduit par la diminution de l'énergie des porteurs qui est due à la redistribution entre sous-bandes de spins séparées par l'interaction d'échange.

c. Le modèle du double échange de Zener [32] a été proposé la première fois pour expliquer le ferromagnétisme observé expérimentalement dans les managanites à structure pérovskite : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, avec $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{ou Ba}$. Pour des valeurs intermédiaires de $0 < x < 1$, les ions Mn^{4+} (avec trois électrons $3d$) et Mn^{3+} (avec quatre électrons $3d$) sont présents. Les ions magnétiques dans différents états de charge se couplent entre eux par le saut virtuel d'un électron de l'un à l'autre si les moments magnétiques sont alignés parallèlement. Dans les DMS, le même phénomène peut se produire : les électrons $3d$ dans les orbitals $3d$ partiellement occupées des métaux de transition peuvent sauter sur l'orbitale $3d$ du métal de transition voisin si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles. Le couplage indirect est régulé par les atomes d'oxygènes entre voisins ioniques Mn^{3+} et Mn^{4+} , mais se distingue du super-échange par l'implication de porteurs. Ce mécanisme de double échange a été utilisé avec succès pour expliquer le ferromagnétisme observé dans $(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$.

Enfin, les interactions d'échanges caractéristiques des semiconducteurs magnétiques dilués sont induites par les électrons d localisés des ions magnétiques et la bande délocalisée des porteurs (d'origine s ou p). Il est malheureusement assez difficile d'élaborer une théorie globale sur les DMS étant donné la grande diversité des matrices utilisées et des résultats expérimentaux. Malgré tout, les calculs *ab-initio* numériques ont démontré leur fiabilité quand à leur adaptation sur GaN. Un autre modèle plus récent, a été développé lors de ma thèse et sera peut être un atout pour comprendre le magnétisme dans mes films.

I.2.3.3 Polarons magnétiques liés

Le concept de polarons magnétiques liés (B.M.P. : Bound Magnetic Polarons) en rapprochement avec les semiconducteurs magnétiques a été introduit la première fois pour expliquer la transition métal-isolant à faible température dans les composés EuO déficitaires en oxygène [33]. Dans le modèle BMP, les lacunes d'oxygène sont amphotères et peuvent lier les électrons et maintenir un comportement isolant. Chaque électron piégé couple à l'intérieur d'une orbite ferromagnétique les moments locaux de la matrice hôte, menant à un polaron lié avec un large moment magnétique net. Si les polarons voisins n'interagissent pas fortement, il en résulte une phase isolante et paramagnétique. Cependant, pour certaines distances polarons-polarons et combinaison des électrons-électrons et constantes d'échanges électrons-moment local, les polarons peuvent se coupler

dans un comportement ferromagnétique. Les prédictions quantitatives sont difficiles à réaliser mais la distance critique à partir de laquelle l'échange entre deux BMP devient ferromagnétique est typiquement de l'ordre de quelques rayons de Bohr [34]. L'amplitude d'interaction d'échange diminue donc fortement avec la distance. Au-dessus d'une densité électronique critique, le potentiel attractif de la lacune est masqué, les électrons donneurs deviennent déliés, et le système métallique. Lorsque la température diminue, la distance d'interaction augmente. Les polarons magnétiques voisins se recouvrent et interagissent via les impuretés magnétiques formant des agglomérats corrélés de polarons.

Ainsi, dans cette partie, nous avons pu poser les bases des interactions magnétiques dans les DMS. A partir de cela, nous allons pouvoir comprendre les différents calculs et prédictions élaborés jusqu'à présent et comprendre l'importance du ZnO comme matrice pour les DMS.

I.2.4 Calculs élaborés à partir de ses modèles

Comme nous avons vu précédemment, les interactions directes (super-échange) mènent à une configuration antiferromagnétique. D'un autre côté, le couplage indirect des spins à travers les électrons de conduction tend à l'alignement des spins des niveaux d incomplets d'une manière ferromagnétique. Lorsque seulement le couplage indirect domine sur le super-échange direct, le ferromagnétisme est possible. Or, en considérant l'effet sur les porteurs de toutes les impuretés magnétiques par exemple de manganèse (Mn) réparties aléatoirement sur le réseau cristallin, une approximation simple peut être utilisée dite l'approximation de "champ moyen". Elle consiste à remplacer la somme de tous les opérateurs de spin S_{Mn} par la somme de leur valeur moyenne, c'est-à-dire, à un facteur près, l'aimantation M_{Mn} . Les interactions directes Mn-Mn sont antiferromagnétiques et donc la température de Curie pour un matériau donné avec une concentration spécifique Mn et une densité de trous (dérivée d'accepteurs Mn et/ou de dopage intentionnel d'accepteurs au niveau superficiel) est déterminée par une compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Très tôt, la description des comportements magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués est basée sur des modèles dans lesquels les moments magnétiques localisés sont supposés interagir avec les autres via les interactions RKKY.

I.2.4.1 Le modèle du champ moyen de Zener

Dietl *et al.* ont appliqué le modèle de Zener avec une description de la structure de bande de valence, ce qui a permis d'expliquer avec succès les températures de Curie observées pour $p-(Ga_{1-x}Mn_x)As$ et $(Zn_{1-x}Mn_x)Te$ [13]. Le

modèle de Zener du champ moyen, prend en compte l'anisotropie des interactions d'échanges par l'entremise des porteurs, liée au couplage spin-orbite du matériau hôte. Cela révèle les effets importants du couplage spin-orbite dans la bande de valence en déterminant l'amplitude de la T_c et la direction d'axe facile dans des semi-conducteurs ferromagnétiques de type p. La température de Curie est proportionnelle à la densité d'ions manganèse et la densité de trous. Basés sur ce modèle, Dietl et al. [13] ont prédit l'évolution de la température de Curie (T_c) dans différents semi-conducteurs de type p (10^{20}cm^{-3}) dopés avec 5% de Manganèse (Mn). Ainsi d'après la théorie (voir figure (I.11)), des semi-conducteurs à large bande interdite tels que GaN (3.39 eV) et ZnO (3.35 eV) pourraient atteindre une T_c supérieure à la température ambiante.

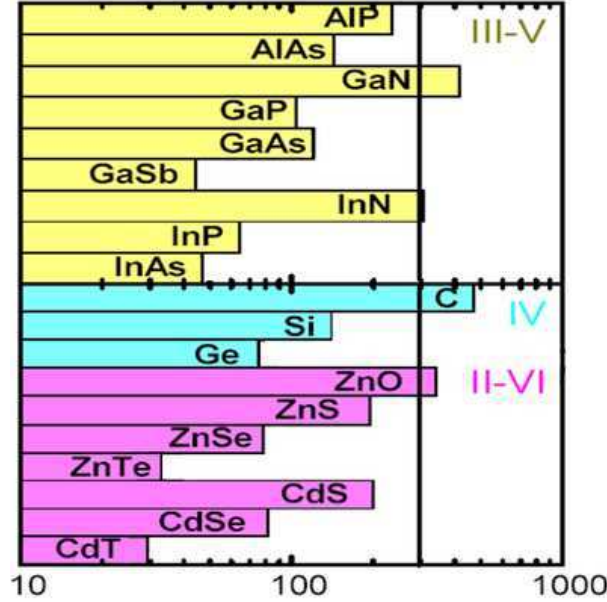


FIG. I.11 — Température de Curie théorique pour différents semi-conducteurs D'après T. Dietl et al. *Science* 289 (2000) 1019.

Ceci est dû en partie à la forte hybridation $p-d$, qui implique la bande de valence de la matrice en raison de la faible distance entre proches voisins et le faible déphasage en spin de l'interaction spin-orbite. Néanmoins, il semblerait que la forte concentration en trous pour le GaN et ZnO soit difficile à atteindre.

I.2.4.2 Etudes ab-initio de l'approximation de densité locale

D'autres études, basées sur des *calculs ab-initio de l'approximation de densité locale* [35], permettent d'évaluer les structures électroniques du ZnO dopé avec les métaux de transition et proposent le mécanisme de double échange pour le ferromagnétisme induit par porteurs. Elles suggèrent que l'ordre ferro-

magnétique est favorisé pour le dopage avec Mn par des porteurs de type p. Pour d'autres métaux de transition $3d$: V, Cr, Fe, Co et Ni, la T_c pourrait être atteinte sans l'ajout de porteur de charges. Une autre étude de Sato [36] prédit que le ferromagnétisme dans le ZnO dopé par Co, Fe ou Ni est stabilisé par l'hybridation $s-d$ montrant la possibilité d'obtenir du ferromagnétisme à haute température dans du ZnO de type n.

I.2.4.3 Conclusions

Ces premiers résultats théoriques ont encouragé l'étude du dopage par des ions magnétiques de semi-conducteurs à large bande interdite. Rapidement un ordre ferromagnétique à température ambiante a été reporté pour le Co : TiO_2 [37]. Le film de $\text{Ti}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ déposé sur LaAlO_3 présente une T_c supérieure à 400K. Les efforts se sont donc poursuivis dans la synthèse d'oxydes sous forme de couches minces. En effet, des films hors équilibre peuvent être obtenus. On a un excellent contrôle de la concentration du dopant tout en gardant la possibilité de faire croître notre film en une seule phase. De plus, d'après les études théoriques réalisées, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante. C'est pour cela que mon travail s'est focalisé sur ce matériau.

La partie suivante regroupe une présentation du ZnO ainsi que le récapitulatif des premiers résultats expérimentaux réalisés sur le ZnO dopé cobalt.

I.3 Les caractéristiques du ZnO

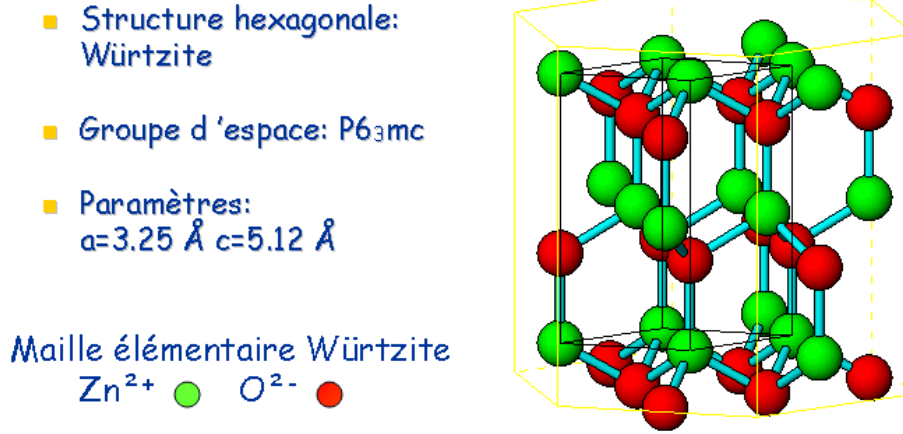


FIG. I.12 – Structure schématique de la würtzite.

La würtzite présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de zinc et d'oxygène (voir Figure (I.12)). Le zinc se situe au centre d'un site tétraédrique dont les extrémités sont les oxygènes : il se trouve donc en coordinance 4. Le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO. La mobilité de Hall à température ambiante dans un cristal de ZnO est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [38].

D'un point de vue des applications, le ZnO est particulièrement intéressant car il est transparent à la lumière visible. La combinaison des propriétés optiques du ZnO et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués, confère à ces matériaux des propriétés magnéto-optiques.

Enfin, les éléments de transition sont solubles dans la matrice de ZnO. Ces éléments étant de la même série de transition que le zinc, il est donc intéressant d'essayer le dopage du ZnO par du cobalt. Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, une partie des atomes est substitué au hasard par les métaux de transition, conduisant à une augmentation des moments magnétiques localisés dans la matrice semiconductrice. La présence d'ions magnétiques affecte le comportement des charges libres à travers l'interaction d'échange $sp-d$ entre les moments magnétiques localisés et les spins des porteurs itinérants.

Les éléments de transition ont des électrons de valence correspondant à l'orbitale $4s$ et ont des orbitales $3d$ partiellement remplies. ZnO possède une structure würtzite qui est formée par des liaisons tétraédrique (sp^3). Généralement, les ions des métaux de transition $3d$ substituent les cations du semiconducteur hôte. Par exemple, le manganèse amène ses électrons $4s^2$ à la liaison sp^3 et peut

remplacer le Zn dans la liaison tétraédrique pour former l'état de charge TM^{2+} . La bande $3d$ de l'ion Mn^{2+} est exactement à moitié pleine avec un gap d'énergie entre le spin "up" des états occupés et le spin "down" des états vides. Pour d'autres métaux de transition, tels que Fe, Co, Ni, une des bandes est partiellement remplie (up or down), les bandes $TM-d$ du métal de transition s'hybrident avec la bande de valence hôte ($O-p$) dans le ZnO pour former la liaison tétraédrique. L'hybridation, donne l'augmentation de l'interaction d'échange entre les spins $3d$ localisés et les porteurs dans la bande de valence hôte. Dans cette simple image, la bande s de la bande de conduction ne se mélange avec la bande $TM-d$ mais est encore influencée par les ions magnétiques.

I.4 L'état de l'art sur le ZnO dopé

Afin de vérifier la pertinence de ces approches théoriques, plusieurs groupes ont préparé des films de ZnO dopés au cobalt. Différentes techniques ont été utilisées pour réaliser des films minces ainsi que des matériaux massifs. Les résultats sont reportés dans le tableau I.1. La première remarque est le manque d'homogénéité des résultats sur le magnétisme. Les films élaborés par ablation laser pulsé présentent autant de cas ferromagnétiques que de cas paramagnétiques.

Jin *et al.* [43] ont réalisé plusieurs séries de films avec différents éléments de transition pour de larges gammes de concentration mais aucun ferromagnétisme n'a été décelé pour $Zn_{1-x}TM_xO$ ($TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) au dessus de 3K. Ceci a été confirmé par Kim *et al.* [41, 42] qui a pu montrer l'influence des conditions de dépôts pour réaliser des films homogènes ou contenant des précipités de Co ou CoO à haute température et faible pression d'oxygène. Ainsi les films homogènes présentent des caractéristiques paramagnétiques tandis que les secondes phases induisent du ferromagnétisme dans les films. Rode *et al.* [40] ont utilisé une température de croissance assez basse voisine de 300 °C avec une faible pression d'oxygène $PO_2 = 5.10^{-7}$ Torr et ont obtenu du ferromagnétisme avec une aimantation à saturation de $1.3\mu B$ à 10K. Malgré tout, des clusters ont été observés mais leur taille ne semble pas dépasser 10 nm. Enfin Ueda *et al.* [39] ont réalisé une étude pour différents métaux de transitions ($TM = Co, Mn, Cr, Ni$) et seulement les films contenant du cobalt ont présenté du ferromagnétisme. De plus la T_c évolue en fonction de la concentration de cobalt et le magnétisme serait dépendant du nombre de porteurs dans les films. Aucune autre phase n'a pu être détectée. Malgré tout la reproductibilité était faible, de l'ordre de 10% et les autres films présentaient les caractéristiques d'un verre de spin.

Pour les autres techniques de dépôts, Lim *et al.* [45] par magnétron radiofréquence co-sputtering, ont montré une augmentation de l'aimantation pour les films de 15 à 35% avec une $T_c > 300K$ sans observer de ségrégation de phases.

Lee *et al.* [46] ont utilisé la méthode sol-gel sur des substrats de saphir. L'aimantation augmente avec le taux de dopage et une ségrégation de phase n'apparaît qu'à 25% en cobalt. Cho *et al.* [47] ont pour leur part utilisé un double dopage avec du cobalt-fer sur des substrats de Si/SiO₂. L'aimantation a aussi augmenté suivant le taux de dopage et un recuit à 700 ° C a conduit à une augmentation de l'aimantation due à l'élévation du nombre de porteurs. Enfin Pakhomov *et al.* [48] ont réalisé des superréseaux de ZnO :Al et Co en faisant varier l'épaisseur de chaque couche. Lorsque la concentration de cobalt est trop importante un comportement superparamagnétique est observé tandis que lorsque nous avons (ZnO :Al)_{2nm} et Co_{0.2nm}, le film est ferromagnétique au dessus de la température ambiante.

Différentes expériences ont aussi été réalisées sur le ZnO massif. Norton *et al.* [49] et Theodoropoulou *et al.* [50] ont réalisé l'implantation de cobalt sur des cristaux de ZnO déjà dopé Sn (pour augmenter le nombre de porteurs). Malgré la faible teneur en cobalt (3-5%) des précipités de cobalt métalliques ont été détectés et doivent participer au signal ferromagnétique. Enfin, des cristaux colloïdaux ont aussi été fabriqués par Schwartz *et al.* [52] des analyses par MCD et SQUID ont permis de mettre en évidence que des cristaux colloïdaux isolés de l'ordre de 5nm montrent un caractère paramagnétique tandis que l'agrégation de ces cristaux colloïdaux révèle un ordre à longue distance avec une T_c >350K. La mesure à faible température montre que seulement 10% des atomes de cobalt participent au ferromagnétisme. Il serait induit par des défauts d'interface qui introduisent un mécanisme de couplage interdopant.

Ainsi, d'après toutes ces études, on peut remarquer la difficulté de synthétiser des semiconducteurs magnétiques dilués, ferromagnétiques à température ambiante. De plus, différentes phases ont pu être à l'origine du ferromagnétisme. Ainsi plusieurs questions restent en suspend :

Quid du mécanisme induisant le ferromagnétisme ?

Le ferromagnétisme est-il intrinsèque ou extrinsèque ?

Quelle est la méthode la plus sûre pour détecter les phases secondaires qui pourraient être à l'origine du ferromagnétisme ?

Comment pourrait on obtenir une certaine reproductibilité sur l'aimantation ?

Une réponse va essayer d'être apportée à toutes ses questions. Pour cela nous avons développé une méthode originale de dépôt que nous détaillerons dans le chapitre suivant, ainsi que toutes les techniques d'analyses utilisées pour détecter et comprendre l'origine du ferromagnétisme.

Composé	Co Conc. (%)	Substrat	Méthode de fabrication	T(°C) croissance	PO ₂ (Torr)	Phase	Recuit	T _c (K)	Transport (cm ⁻³)	Notes	Réf.
ZnO :Co	5-10-15-20-25	a-Saphir (1120)	PLD céramique	350-600	2-4.10 ⁻⁵	/	/	280-300	25% 1.2.10 ¹⁸ 15% 2.9.10 ²⁰	faible reproductibilité F _{si} > 1.10 ²⁰ cm ⁻³ 2mB/Co	[39]
ZnO :Co	25	c-Saphir (0001)	PLD céramique	300	5.10 ⁻⁷	Co cubique ou ZnCo ₂ O ₃	/	T _c >300	/	Ferro PO ₂ <1.10 ⁻⁶ 1.3+-0.2mB/Co	[40]
ZnO :Co	2-50	c-Saphir (0001)	PLD céramique	300-700	1.10 ⁻⁶ à 0.1	T>=600 et PO ₂ <1.10 ⁻³ Co (002) et CoO (111)	/	/	/	Spin glass+ AF Co25% Co clusters Ms300K=50 emu/cm ³	[41]
ZnO :Co	6-10-15-20-25	c-Saphir (0001)	PLD céramique	600	1.10 ⁻⁵	T>=600 et PO ₂ <1.10 ⁻³ Co (002) et CoO (111)	/	/	/	paramagnétisme + AF	[42]
ZnO :TM	/	c-Saphir (0001)	PLD céramique	600	1.10 ⁻⁹	CoO>15%	/	/	/	Paramagnétisme	[43]
ZnO :Co	1.2-1.6-4.9	c-Saphir (0001)	PLD céramique	600	1.10 ⁻⁹	/	/	/	/	MCD paramagnétisme	[44]
ZnO :Co	10 à 40	c-Saphir (0001)	magnétron rf	500	8.10 ⁻⁴	à 40%	/	T _c >300	isolant	1.47emu/cm ³ 25% 2.25emu/cm ³ 35%	[45]
ZnO :Co	0-10-15-20-26	c-Saphir (0001)	sol-gel	<350	/	/	RTA 700 °C 1 mn in O ₂	>350	>1.10 ¹⁷	0.56mB/Co	[46]
ZnO :(Co,Fe)x	<15	SiO ₂ /Si	réactive magnétron co-sputtering	600	O ₂ 0.3mTorr	: 15% CoFe(110)	600 °C 10min 1.10 ⁻⁵ Torr	/	1.10 ¹⁸	5% : 2emu/cm3, 10% : 4emu/cm ³ , 15% : 12emu/cm ³	[47]
ZnO :Al(5%),Co	superréseaux 2A Co + ZnO (2-20A)	Si, Verre	ion beam sputtering	300	1.10 ⁻⁷ et Ar 1.1.10 ⁻⁴	/	/	/	/	F>300K fort Cco : superparamagnétisme	[48]
ZnO :Sn,Co	3-5	Cristaux (110)	implantation ionique 3-5.10 ¹⁶ cm ⁻²	350	/	Hex (110) Co	700 °C 5 mn O ₂	T _c >300	1.10 ¹⁸	Précipités de Co	[49], [50]
ZnO :Co	5 à 30	/	décomposition de précurseurs	/	/	Co ₃ O ₄ 25% à	1173K 15min	/	/	Paramagnétisme +AF	[51]
ZnO :Co	3.6	/	Colloïdal	/	/	/	/	>300	/	0.3mB/Co défauts nécessaires	[52]

TAB. I.1 – Liste des différentes propriétés de DMS basés sur Le ZnO.

Bibliographie

- [1] N. Mott, Adv. Phys. **13** (1964) 325.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472.
- [3] M. Jullière, Phys. Lett. A **54** (1975) 225.
- [4] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mat. **151** (1995) 403.
- [5] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, et al., Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3273.
- [6] W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Y. Lu, et al., J. Appl. Phys. **81** (1997) 3741.
- [7] Y. Lu, R. A. Altman, A. Marley, et al., Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2610.
- [8] S. A. Rishton, R. A. Altman, Y. Lu, et al., Microelectronic Engineering **35** (1997) 249.
- [9] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 233.
- [10] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature **395(6703)** (1998) 677.
- [11] J. Slonczewski, J. Mag. Mag. Mat. **159** (1996) 1.
- [12] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3809.
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, science **287** (2000) 1019.
- [14] H. Ohno, A. Shen and F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 363.
- [15] H. Ohno, Science **281** (1998) 951.
- [16] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, Nature **402** (1999) 787.
- [17] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschotten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, Nature **402** (1999) 790.
- [18] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 665.
- [19] R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lépine, A. Guivarc'h, G. Jezequel, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 166601.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura and H. Ohno, *Nature* **428** (2004) 539.
- [21] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature* **408** (2000) 944.
- [22] M. Tanaka, and Y. Higo, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 026602.
- [23] J. M. Kikkawa, I. P. Smorchkova, N. Samarth, D. D. Awschalom, *Science* **277** (1997) 1284; J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4313.
- [24] L. Besombes, Y. Léger, L. Maingault, D. Ferrand, and H. Mariette, J. Cibert, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 207403.
- [25] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1955) 564.
- [26] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 87.
- [27] P. W. Anderson, In *Solid State Physics*; F. Seitz, D. Turnbull, Eds.; Academic Press : New York, **14**(1963) 99-214.
- [28] K. Yosida, *Theory of Magnetism* (Berlin : springer) (1996).
- [29] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 777.
- [30] C. Zener, *Phys. Rev.* **81** (1951) 440.
- [31] C. Zener, *Phys. Rev.* **83** (1951) 299.
- [32] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [33] J. Torrance, M. Schafer and T. McGuire, *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 1168.
- [34] D. Angelescu and R. Bhatt, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 075221.
- [35] K. Sato and H. Katayama- Yoshida, *Jpn J. Appl. Phys.* **39** (2000) L555.
- [36] K. Sato and H. Katayama- Yoshida, *Jpn J. Appl. Phys.* **40** (2001) L334.
- [37] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* **291** (2001) 854.
- [38] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [39] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988.
- [40] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, and J.-P. Contour, O. Durand and R. LeBourgeois, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7676.
- [41] Jae Hyun Kim, Hyojin Kim, Dojin Kim, and Young Eon Ihm, Woong Kil Choo, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6066.
- [42] J.-H. Kim and W. K. Choo, H. Kim, D. Kim and Y-E. Ihm, *J. Korean Phys. Soc.* **42** (2003) S258.
- [43] Z. Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3824.
- [44] K. Ando and H. Saito, Zhengwu Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2700.

- [45] S.-W. Lim, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung, Sol. State Com. **125** (2003) 231.
- [46] H.-J. Lee and S.-Y. Jeong, C. R. Cho, C. H. Park, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4020.
- [47] Young Mok Cho and Woong Kil Choo, Hyojin Kim, Dojin Kim, and YoungEon Ihm, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 3358.
- [48] A. B. Pakhomov, Bradley K. Roberts, and Kannan M. Krishnan, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 4357.
- [49] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, and K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, and M. F. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, and Y. D. Park, R. G. Wilson, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 5488.
- [50] N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, M. E. Overberg, S. J. Pearton and R. G. Wilson, Solid-State Electronics **47** (2003) 2231.
- [51] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, and Ram Seshadri, Phys. Rev. B **68** (2003) 205202.
- [52] D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker, D. R. Gamelin, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 13205.

Chapitre II

Les différentes techniques expérimentales et d'analyses

Ce chapitre regroupe l'ensemble des différentes techniques utilisées au cours de ce travail de thèse.

Sommaire

II.1	Méthodes d'élaboration des films minces	41
II.1.1	Croissance de films minces	41
II.1.1.1	L'épitaxie	41
II.1.1.2	Conséquences d'une croissance épitaxiale .	42
II.1.1.3	Aspect cinétique	42
II.1.2	L'épitaxie par jets moléculaires	43
II.1.3	La pulvérisation cathodique	43
II.1.4	Le dépôt par ablation laser pulsé	44
II.1.4.1	Présentation de la méthode	44
II.1.4.2	Principe	45
II.1.4.3	Les cibles	49
II.1.4.4	Inconvénients de la technique	50
II.1.4.5	L'ablation laser femtoseconde	50
II.2	Techniques de caractérisation	51
II.2.1	Diffraction X	51
II.2.1.1	Diffractomètre classique	51
II.2.1.2	Balayage en ω (rocking-curve)	54
II.2.1.3	Diffractomètre 4 cercles	55
II.2.1.4	Modèle du $\sin^2\psi$	56
II.2.2	Microscopie électronique	58
II.2.2.1	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	58
II.2.2.2	L'analyse EDS	60
II.2.2.3	Microscopie Électronique en Transmission (MET)	60
II.2.3	La Microscopie à Force Atomique (AFM)	62
II.2.4	Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)	63
II.2.5	La spectroscopie Raman	66
II.2.6	Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) . . .	68
II.2.7	Spectrophotométrie	69
II.2.8	Mesures de résistivité	69
II.2.9	Mesures de Hall	71
II.2.10	Mesures d'aimantation	74

II.1 Méthodes d'élaboration des films minces

Différentes techniques existent pour déposer les films minces. Parmi les plus connues, nous pouvons citer l'épitéxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) [1], la pulvérisation cathodique (Sputtering) [2], le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor deposition), le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par un plasma (PECVD : Plasma Enhanced CVD), ainsi que l'ablation laser pulsé.

Mais quels sont leurs avantages et inconvénients et quels sont les mécanismes entrant en jeu lors de la croissances des films minces ?

L'objet de ce paragraphe est de tenter de répondre à cette question. Pour ce faire, nous allons décrire les différents aspects de la croissance avant de détailler les différentes techniques de dépôt de film mince. L'ablation laser pulsé, que nous avons utilisé pour le dépôt de nos films, fera l'objet d'une étude plus approfondie.

II.1.1 Croissance de films minces

II.1.1.1 L'épitéxie

Étymologiquement, "épi" et "taxis" signifient respectivement "sur" et "arrangement". Ainsi, l'épitéxie est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédants un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. La technique va donc consister à utiliser le substrat comme germe cristallin de croissance et à faire croître la couche par un apport d'éléments constitutants "la nouvelle couche" ou "film".

On distingue l'homo-épitéxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique [3, 4, 5], et l'hétéro-épitéxie, dans laquelle les deux cristaux sont de nature chimique différente. Dans ce dernier cas, la croissance ne sera possible que s'il y a accord de maille, c'est-à-dire des réseaux cristallins proches et des paramètres de maille dans le plan très voisins. Cet assemblage permet entre autre la fabrication de super-réseaux [6].

La croissance épitéxiale peut être définie comme la croissance d'un film monocristallin sur un substrat monocristallin, de telle sorte que l'arrangement des mailles du film soit dans la continuité de celle du substrat. A l'inverse, pour une croissance non-épitéxiale, il n'y aura pas d'arrangement des mailles du film avec celle du substrat, ce qui entraîne en général une mauvaise cristallisation ou une désorientation du film. Si le paramètre de maille du film est trop différent du paramètre de maille du substrat, on parle alors de désaccord de maille σ , défini par l'équation suivante :

$$\sigma(\%) = \frac{(a_s - a_f)}{a_s} * 100 \quad (\text{II.1})$$

où a_s et a_f sont respectivement les paramètres de maille du substrat et du matériau sous sa forme massive. Il existe deux types de croissance. Si $\sigma = 0$, on parle de croissance idéale, il n'y a pas de modification de la maille à l'interface film-substrat et le matériau est parfaitement épitaxié. Si $\sigma \neq 0$, on parlera alors d'hétéroépitaxie. Dans ce cas, qui est le plus fréquent, les paramètres de maille s'ajustent afin de minimiser l'énergie d'interface. Cet arrangement se fait en général par une déformation de la maille au niveau de l'interface ; la cohérence à l'interface est alors conservée par une contrainte appliquée à l'ensemble du film. A partir d'une certaine épaisseur, dite critique, on peut observer une relaxation des contraintes avec parfois l'apparition de dislocations [7].

II.1.1.2 Conséquences d'une croissance épitaxiale

A l'interface film-substrat, il existe des interactions qui, pour minimiser l'énergie d'interface, tendent à ajuster les paramètres du film sur ceux du substrat. Les effets de ces interactions vont dépendre de plusieurs paramètres :

- le désaccord de maille.
- les propriétés élastiques intrinsèques au matériau déposé.

L'orientation que va adopter le film est gouvernée par trois facteurs importants : la différence de structure cristallographique, le désaccord de maille entre le substrat et le film, et la différence de nature chimique des atomes à l'interface. Actuellement il n'existe pas de théorie précise qui prévoit la relation épitaxiale entre un film donné et un substrat. Cependant, si le film et le substrat ont une structure cristallographique très proche, alors, lorsque les conditions de dépôt sont optimisées, le film se déposera de façon à avoir un désaccord de maille minimum dans le plan du substrat, et ses axes seront parallèles aux axes du substrat. Si le désaccord est trop important, il se présente deux cas :

- le film abandonne sa structure d'équilibre pour adopter celle du substrat, ceci correspond alors à la croissance d'une phase métastable différente de celle du matériau massif.
- le film s'épitaxie, selon sa structure la plus stable, mais s'oriente de telle façon que le désaccord de maille soit minimum. Ce cas est le plus couramment rencontré dans les oxydes [8, 9] et il a été étudié au laboratoire avec le composé $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ sur LaAlO_3 [10] et sur SrTiO_3 [11].

II.1.1.3 Aspect cinétique

Pour qu'un germe puisse nucléer et se développer à la surface du substrat, il faut être dans des conditions de dépôt hors équilibre, dit de sursaturation. Les conditions de température et de pression doivent donc être plus élevées que celles à l'équilibre. A cette sursaturation s'ajoute un effet cinétique qui dépend du flux de particules incidentes et de leur condition de diffusion surfacique, celle-ci étant liée à la température du substrat. L'énergie cinétique des parti-

cules est transformée en énergie de migration qui augmente avec la température de dépôt. Si cette énergie est suffisante, elle permet aux atomes d'atteindre une situation d'équilibre à la surface. Ainsi la probabilité d'obtenir une orientation unique augmente avec l'énergie de migration, mais le temps séparant l'arrivée de deux atomes consécutifs doit être supérieur au temps nécessaire à l'atome pour trouver un site adéquat. On comprend donc l'importance capitale du compromis qu'il faut trouver entre la température, la pression et l'énergie du laser au cours du dépôt (dans le cas d'utilisation de l'ablation laser pulsé).

II.1.2 L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) a été décrite vers la fin des années 50. Il aura malgré tout fallu attendre les années 60, avec le développement des techniques de l'ultravide [1] et les travaux de A. Choy [12, 13] et J. Arthur [14], pour que la technique d'épitaxie par jets moléculaires prenne son essor. Ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance de films de GaAs sur des substrats monocristallins du même matériau dans une enceinte où règne un vide très poussé (10^{-10} à 10^{-11} Torr). Son utilisation permet d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours des molécules envoyées à la surface d'un substrat. Les flux atomiques (Ga) ou moléculaires (As_4) étaient obtenus par le chauffage (effet Joule) de creusets contenant des sources pures de gallium et d'arsenic sous forme "solide". Ainsi, le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage. Tous les éléments dont la pression de vapeur est suffisante à une température de 1200°C peuvent être évaporés. De plus, les sources d'évaporation pouvant être de nature différente, pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe des cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux. Ce système ultravide (10^{-10} Torr) a l'avantage de permettre tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... La qualité cristalline des films en cours de croissance peut ainsi en permanence être vérifiée.

II.1.3 La pulvérisation cathodique

Mise en évidence par Grove en 1852 [2], cette technique consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions (généralement d'argon), d'énergie suffisante afin de lui arracher ses atomes. Les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en mode continu ou en mode radio-fréquence (RF). Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées

par les ions : pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger. Les éléments de la cible, ainsi arrachés, vont être déposés sur le substrat. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. De l'argon est ensuite injecté pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit une certaine quantité de gaz réactif avec l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, diode en tension alternative... Il est également possible d'améliorer le rendement de pulvérisation et de dépôt par l'utilisation d'un champ magnétique (procédé magnétron). Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel puisqu'ils permettent la réalisation de films minces de grandes surfaces. C'est actuellement la méthode de dépôt la plus couramment utilisée dans le milieu industriel pour le dépôt de métaux.

II.1.4 Le dépôt par ablation laser pulsé

II.1.4.1 Présentation de la méthode

L'utilisation des lasers [15, 16, 17] dans la réalisation de dépôt de films minces est assez récente. En effet, l'avènement de cette méthode n'a pu se réaliser qu'avec le rapide développement des technologies du laser. Ils ont permis de rendre l'ablation laser pulsé plus efficace, grâce à un taux de répétition plus élevé que les premiers lasers au rubis. Cette technique [18] est actuellement la plus utilisée dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces d'oxydes.

L'utilisation du laser pour l'ablation de matériaux remonte en 1962 lorsque Breech et Cross utilisèrent un laser au rubis pour vaporiser et exciter des atomes d'une surface solide. Trois années plus tard, H. Smith et A. F. Turner [19] réalisèrent le premier dépôt grâce à ce laser, mais restèrent limités sur le nombre de matériaux déposables étant donné la faible densité d'énergie des lasers à cette époque. Au cours des années 70, la technique des lasers pulsés fut développée, ce qui permit d'élargir la gamme des matériaux réalisables. Par la suite, la technologie a permis d'élaborer des impulsions intenses et très courtes de l'ordre du nanoseconde. Une évaporation efficace de la cible a donc été obtenue et des couches minces de même stoechiométrie que la cible ont été déposées.

Ainsi en 1983 Zeitzov-Zatov et al. [20] démontrèrent qu'il est possible de déposer des oxydes de stoechiométrie complexe comme des structures pérovskite de type $(\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3)$ par ablation laser pulsé. De plus, l'apparition des lasers excimer qui délivrent des radiations UV ont rendu hautement efficace l'ablation non thermique (comparé à des radiations infrarouges) du matériau de la cible. Ainsi en 1987, grâce à D. Dijkkamp et T. Venkatesan [21, 22], lors de l'élaboration de films minces d'oxydes supraconducteurs, cette technique a réellement pris son essor. Elle est depuis très largement utilisée pour le dépôt d'oxydes. Sa notoriété et son expansion sont dus, à la possibilité de synthétiser des couches minces cristallines avec une bonne qualité épitaxiale, et au bon transfert stoechiométrique entre la cible et le substrat. Depuis, d'autres types de matériaux ont été synthétisés comme des films azotés, des multicouches métalliques ainsi que des superréseaux. Enfin, vers les années 2000, des progrès sur l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts sur des surfaces plus large ont été réalisés. Ceci a ouvert de nouvelles perspectives pour l'utilisation de cette technique en industrie.



FIG. II.1 – *Système de dépôt de films minces par ablation laser pulsé de Caen (laser KrF $\lambda = 248\text{nm}$).*

II.1.4.2 Principe

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés en vis-à-vis dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($500 < T < 720^\circ\text{C}$). Le faisceau laser de haute énergie ($2\text{J}/\text{cm}^2$) est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif (voir

figure II.2). Le processus de dépôt du laser pulsé est un phénomène physique complexe. Ceci n'implique pas seulement l'interaction photonique de la radiation de haute énergie avec la cible solide, mais aussi la formation du plasma avec des espèces de haute énergie et le transfert du matériau arraché de la cible au travers du plasma (la plume) vers la surface du substrat. Le processus de dépôt par ablation laser pulsé se fait donc en plusieurs étapes :

1. Interaction de la radiation avec la cible
2. Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation
3. Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat
4. Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

Chaque étape du processus est importante pour la qualité cristalline et épitaxiale du film, ainsi que son uniformité et l'obtention d'une faible rugosité de surface.

La première étape consiste en la déstructuration du matériau de la cible sur une faible épaisseur. A une densité de flux suffisamment forte et un temps d'impulsion assez court, le laser va transmettre son énergie aux atomes de la cible en créant un champ électrique tel que les liaisons dans le solide sont rompues. Les éléments sont ainsi dissociés de la surface de la cible et une très forte différence de potentiel va être créée. Les atomes vont alors être éjectés perpendiculairement à la surface de la cible. Le taux d'ablation instantané est fortement dépendant de la *fluence du laser* (ou énergie par unité de surface déposée par le laser) focalisé sur la cible. Les mécanismes d'ablation impliquent plusieurs phénomènes physiques complexes comme collisions, excitations thermiques et électroniques, exfoliation et hydrodynamique.

Lors de la seconde étape, on a formation d'un plasma et l'expansion de celui-ci (voir image de la plume II.2). Le matériel arraché de la cible est ainsi transmis de la cible vers le substrat d'après les lois de la dynamique des gaz. Ce plasma permet le transfert des atomes ou des ions de la cible vers le substrat. Différents paramètres jouent un rôle significatif sur la dynamique des matériaux arrachés de la cible. Tandis que la taille de l'impulsion laser et de la température du plasma ont des effets sur l'uniformité du film déposé, la *distance cible-substrat* va gouverner la propagation angulaire de l'ablation. La *pression du gaz* introduite dans l'enceinte influence aussi l'expansion de la plume. En effet, plus la pression dans l'enceinte va être importante, plus la probabilité de collision entre les éléments du gaz de l'enceinte et le plasma va être grand.

La troisième étape est importante pour déterminer la qualité du film. Les atomes ou ions projetés sur le substrat vont se condenser et réagir avec l'atmosphère réactive dans le bâti, ce qui conduira à la croissance du film. Les espèces éjectées de haute énergie affectent la surface du dépôt et peuvent induire dif-

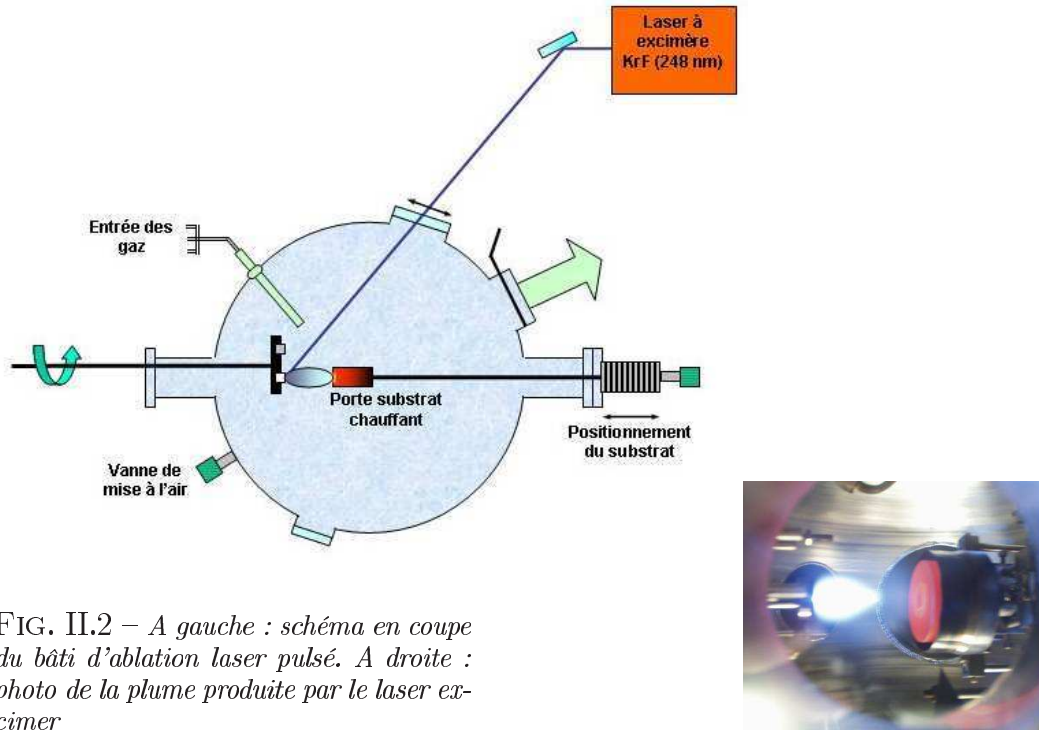


FIG. II.2 – A gauche : schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé. A droite : photo de la plume produite par le laser excimer

férents types de dommages. Ces espèces énergétiques arrachent des atomes de surface et une région de collision est formée entre le flux incident et les atomes arrachés. Le film croît après qu'une région thermalisée soit formée. La région sert comme une source pour la condensation des particules. Lorsque le taux de condensation est plus important que le taux de particules fournis par l'ablation, les conditions d'équilibre thermique peuvent être rapidement atteintes. La croissance du film sur la surface du substrat est ainsi obtenu par rapport au flux direct des particules arrachées de la cible et de l'équilibre thermique.

Enfin, la nucléation et la croissance de films cristallins dépendent de plusieurs facteurs tel que la densité, l'énergie, le degré d'ionisation et le type de matériel condensé ainsi que la température et les propriétés physico-chimiques du substrat. Les deux principaux paramètres thermodynamiques pour le mécanisme de croissance sont la température du substrat T et la sursaturation D_m . Ils peuvent être donnés par l'équation suivante :

$$D_m = k * T * \ln\left(\frac{R}{R_e}\right) \quad (\text{II.2})$$

où k est la constante de Boltzmann, R est le taux de dépôt et R_e est la valeur d'équilibre à la température T [23].

Le procédé de nucléation dépend des énergies interfaciales entre les trois phases présentes : substrat, matériel condensé et la vapeur. L'énergie minimum

à la formation du germe correspond à une valeur critique. La taille critique du germe dépend de la force motrice comme le taux de dépôt et la température du substrat. De larges germes sont caractéristiques d'une faible sursaturation. Ceci est dû à la création d'îlots isolés du film sur le substrat qui par la suite croissent et coalescent ensemble. Si la sursaturation augmente, la taille critique des germes diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne le diamètre de l'atome. Il en résulte une nucléation à deux dimensions et leur forme serait des couches épitaxiées. Pour de plus large sursaturation, la nucléation couche par couche va dériver sur des couches incomplètes de croissance 3D.

Enfin, la croissance cristalline des films dépend de la mobilité de surface des atomes arrivant (ou atomes de la vapeur). Normalement, les atomes arrivant diffuseront sur plusieurs distances atomiques avant de se stabiliser et former le film. La *température de surface* du substrat détermine ainsi la capacité des atomes à diffuser. De hautes températures vont favoriser la croissance rapide de cristaux et la formation de cristaux sans défauts, tandis que de faibles températures impliquent une sursaturation importante qui favorisent des structures désordonnées ou même amorphes.

Metev et Meteva (1989) ont suggéré qu'à travers la formule N99 [23], l'épaisseur moyenne à partir de laquelle la croissance des films minces discontinus atteignent la continuité est donnée par :

$$N99 = 0.5 * \left(\frac{A}{R}\right)^{1/3} * \exp\left(\frac{-3E_{des} + 2E_{sd}}{3kT}\right) \quad (II.3)$$

où R est le taux de déposition (relié à la sursaturation), T est la température du substrat, A est une constante relative au matériau, E_{des} et E_{sd} sont les énergies d'activation pour la désorption des atomes arrivant et de la diffusion de surface respectivement. Enfin, la dénomination N99 correspond au nombre de monocouches nécessaires pour que 99% du substrat soit recouvert.

Dépendant des conditions expérimentales telles que la densité de flux de plasma (déterminant le taux de déposition R) et la température du substrat, différentes structures peuvent être synthétisées allant de couches minces monocristallines, polycristallines ou amorphes. Ainsi, sous certaines conditions, une nucléation couche par couche est favorisée et un film plat et ultrafin peut être produit. De plus, le dépôt rapide des espèces énergétiques d'ablation aident à augmenter la température de surface du substrat. Sous ce rapport, la PLD demande une plus faible température de substrat pour la croissance de films cristallins.

Le principal avantage de cette technique est donc le mécanisme d'ablation du matériau. Contrairement à l'évaporation thermique, qui produit une vapeur dépendante de la pression de vapeur des éléments de la cible, l'expulsion de matière produite sous l'impact du laser produit une plume de stoechiométrie similaire à celle de la cible. C'est ainsi que l'on comprend l'avantage de cette technologie de dépôt lié à la relative facilité d'obtenir un film contenant plusieurs éléments dans les mêmes proportions stoechiométriques que dans la cible.

De plus, cette technique permet un très bon contrôle de croissance couche par couche, permettant d'obtenir une épaisseur choisie et par changement de cible, des multicouches peuvent aussi être synthétisées.

Par exemple, les premiers superréseaux réalisés pour les supraconducteurs ont été réalisés par Norton *et al.* [24] avec les composés $\text{BaCuO}_2/\text{SrCuO}_2$. D'autres propriétés peuvent aussi être étudiées comme le couplage d'échange entre différentes épaisseurs de couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques comme par exemple les composés $\text{SrMnO}_3/\text{SrRuO}_3$ préparés par Padhan *et al.* [25].

II.1.4.3 Les cibles

Les cibles ont une grande importance dans le dépôt. Elles peuvent être de différentes natures comme des poudres pressées, des agrégats frittés, des matériaux moulés, des cristaux simples ou des feuillets métalliques. La principale différence entre la morphologie de ces différentes cibles est dans la nature de l'érosion et la génération de particules. Une règle d'or pour des cibles céramiques frittées est qu'une forte densité et une bonne homogénéité produisent les meilleurs films. En outre, le but de notre étude étant d'étudier l'influence du dopage de cobalt sur le ZnO , nous devons obtenir une certaine flexibilité quant au dopage au cobalt des films de ZnO . Ainsi, nous avons deux possibilités : soit de synthétiser des cibles céramiques avec une concentration en cobalt donné, ou d'utiliser deux cibles (une à base de cobalt et une autre de zinc). Notre choix s'est porté sur la deuxième méthode où le dépôt consiste à arracher le matériau par alternance des 2 cibles. Dans notre configuration, elles sont fixées sur un carrousel rotatif et nous avons la possibilité de définir le nombre d'impulsions voulu sur chaque cible. Cette méthode a l'intérêt de nous permettre de synthétiser à volonté toute une série de films avec différents taux de dopage en cobalt sans avoir besoin de fabriquer des cibles pour chaque concentration. Nous avons ainsi utilisé deux cibles métalliques : zinc et cobalt, achetées à la société NEYCO, France. Leur pureté est de 99.995%. Elles peuvent être utilisées sans préparation spécifique. Ce choix a fortement été influencé par les travaux déjà réalisés au laboratoire par M. B. Korzenski et Ph. Lecoeur [26] qui ont utilisé une cible métallique dans le cas de la croissance de films Y_2O_3 . Ils ont ainsi démontré que les films réalisés à partir de la cible métallique avaient une meilleure qualité que les films réalisés à partir d'une cible céramique. Enfin, ils ont obtenu un très bon contrôle en dopage par la technique d'ablation alternative[27].

Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, nous avons aussi utilisé des cibles céramiques afin de comparer les propriétés avec les films obtenus à partir de cibles métalliques. Ces cibles ont été réalisées au laboratoire par réaction chimique en phase solide. Les précurseurs sont pesés dans les proportions

stoechiométriques et soigneusement broyés afin d'obtenir une bonne homogénéité du cobalt dans la poudre. Après une étape de chamottage, le mélange est pressé sous forme de pastille et subit un cycle de frittage pour obtenir une bonne compacité. Les cibles ont ainsi été frittées à 950 ° C pendant 12 heures.

II.1.4.4 Inconvénients de la technique

Il existe cependant un problème important lié à la technique d'ablation laser pulsé. En effet la surface des films qu'il est possible de réaliser de manière homogène reste faible. Actuellement, plusieurs laboratoires étudient le problème et tentent de réaliser des films minces de grande surface. Un autre inconvénient majeur lié à cette technique de dépôt est la présence à la surface de très fines gouttelettes de matériau appelées "droplets". Ces particules ou "droplets" entraînent une augmentation de la rugosité de surface des films et rendent ainsi très délicate toute application dans le domaine de la micro-électronique. Provenant directement de la cible, elles résulteraient de l'arrachement d'agglomérats sous l'impact du faisceau laser. Ces agglomérats sont le résultat d'un chauffage local de la cible lié à la longueur de l'impulsion laser (20 ns), ces parties "fondues" étant arrachées en même temps que les atomes et les ions du plasma. Une meilleure densification de la cible permet de diminuer leur densité. Actuellement pour palier à ce problème, la recherche s'oriente vers l'utilisation d'un nouveau type de laser dit femtoseconde [28, 29, 30]. Ceux-ci sont déjà utilisés dans plusieurs domaines tels que la médecine, particulièrement en ophtalmologie [31], et la métallurgie pour la découpe plus précise des pièces.

II.1.4.5 L'ablation laser femtoseconde

Ces dix dernières années ont vu l'émergence de lasers produisant des impulsions de quelques dizaines de femtosecondes. Comparé aux lasers de type excimères (impulsions de quelques nanosecondes), la durée d'impulsion beaucoup plus courte des lasers femtosecondes permet de réaliser une ablation très précise du matériau avec peu de dommages collatéraux [28]. Avec ce type de laser, le temps d'interaction photons / cible est beaucoup plus court, il y a donc une dispersion de l'énergie beaucoup plus grande que dans le cas des lasers de type excimères. Ceci a été reporté dans la cas de l'ablation de AlN par un laser femtoseconde où une ablation non thermique comparée à un laser nanoseconde a été démontré [32]. L'utilisation de ces lasers pourrait donc limiter la production de " droplets " [33] et améliorer la qualité de la surface des films.

II.2 Techniques de caractérisation

Après le dépôt des films, différentes caractérisations structurales et physiques (magnétiques, transports...) sont nécessaires. Tandis que différentes techniques ont été systématiquement employées comme la diffraction des rayons X afin de contrôler la qualité épitaxiale des films, d'autres techniques n'ont été utilisées que sur certains films. Par exemple, la plupart des films dopés au cobalt ont été caractérisés au niveau transport et magnétisme tandis que seulement ceux présentant des propriétés intéressantes ont été caractérisés spécifiquement (microscope électronique à transmission, microscope électronique à balayage, spectroscopie Raman...). Ainsi cette partie a pour but de décrire en premier lieu les différentes analyses réalisées par la diffraction des rayons X et autres techniques de caractérisation, puis les différentes techniques de mesures physiques.

II.2.1 Diffractométrie X

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les films minces. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle peut s'utiliser de façon routinière pour la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les films minces. Deux types de diffractomètres ont été utilisés pour la caractérisation des films. Le diffractomètre classique, de configuration $\theta - 2\theta$, permet de caractériser la cristallinité des couches grâce au paramètre hors du plan. Le deuxième diffractomètre, dit 4 cercles permet quant à lui la diffraction des plans asymétriques. Ainsi ces deux techniques sont complémentaires.

II.2.1.1 Diffractomètre classique

Ce dispositif utilise un montage dans la géométrie Bragg-Brentano. Comme on peut le voir sur la figure II.3, le détecteur se déplace d'un angle 2θ tandis que le porte échantillon se déplace d'un angle θ . Par convention, le programme d'acquisition enregistre l'intensité en fonction de l'angle 2θ . D'après le diagramme de diffraction, la distance inter-réticulaire d_{hkl} est déterminée à partir de la position angulaire θ_{hkl} [34, 35], en utilisant la loi de Bragg (II.4) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \sin\theta_{hkl} \quad (\text{II.4})$$

dans laquelle d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan d'indice (hkl), n l'ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) et θ_{hkl} est l'angle de diffraction.

Le balayage ($\theta - 2\theta$) nécessite que le substrat soit parfaitement orienté par rapport au faisceau des rayons X incidents. Une légère désorientation entraîne un décalage des pics de diffraction ainsi qu'une importante diminution

de leur intensité. Une erreur peut alors être commise lors de la détermination des paramètres de maille. Pour orienter le substrat dans la configuration la plus favorable, chaque analyse commence par un balayage en 2θ autour de la réflexion la plus intense du substrat, puis une fois calé sur le maximum, une rotation de 360° autour de ce maximum est réalisé afin d'obtenir la diffraction la plus intense de cette réflexion du substrat.

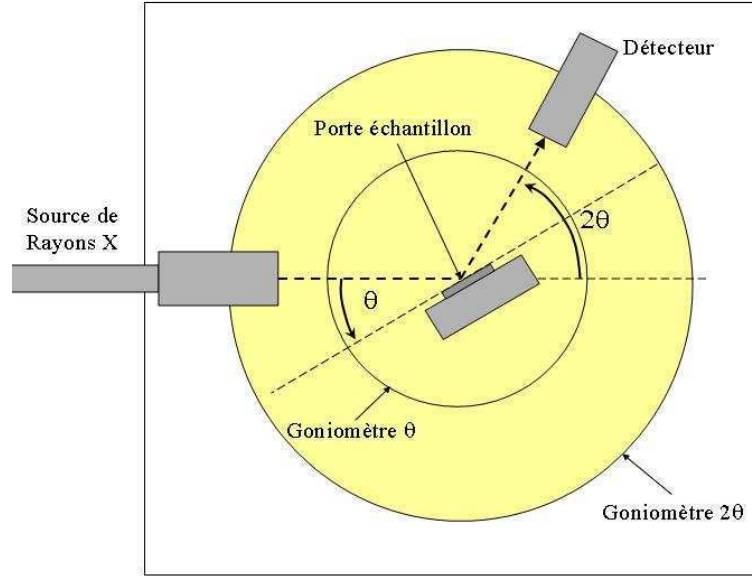


FIG. II.3 – *Diffractomètre Bragg-Brentano*

L'orientation du substrat ainsi réalisée permet de l'utiliser comme étalonnage interne des diagrammes de diffraction. Ainsi, le film sera aligné par rapport aux réflexions du substrat dont le paramètre de maille est parfaitement connu. Étant donné que seuls les plans qui répondent aux conditions de Bragg diffractent, ce sont uniquement les plans du film parallèles au plan du substrat qui donnent lieu à des réflexions. Par exemple, pour les films déposés sur le substrat Al_2O_3 orienté (001), on s'alignera sur le paramètre du saphir (Al_2O_3) de $2.1653 \text{ \AA}$ qui correspond à un angle de diffraction de 41.68° pour la réflexion (006) (voir fig. II.4)

Or, d'après la loi de Bragg (II.4), le balayage en $(\theta - 2\theta)$ nous permet de mesurer la valeur du paramètre de maille d_{hkl} dans la direction perpendiculaire au plan substrat. Prenons l'exemple du système hexagonal, qui est un système observé dans le composé ZnO que nous avons étudié. La distance d_{hkl} est donnée par l'équation II.5 :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{II.5})$$

où a et c sont les paramètres de la maille, n l'ordre de la diffraction et h, k, l sont les indices de Miller des plans.

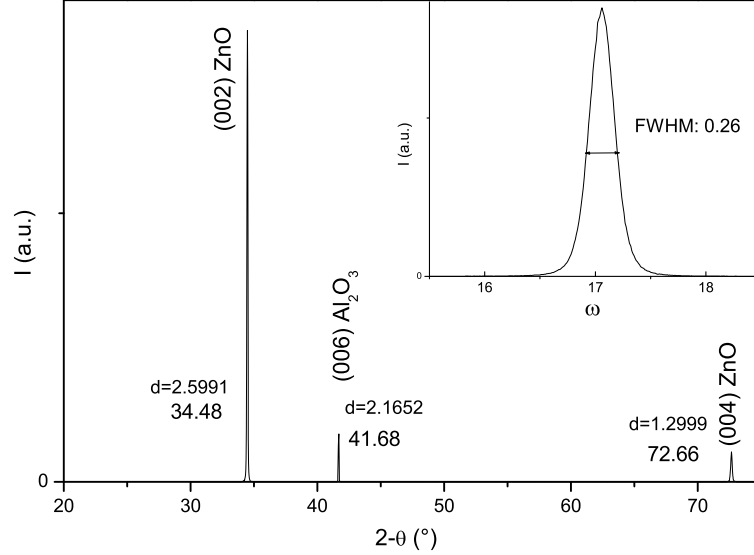


FIG. II.4 – Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de ZnO orienté $[00l]$ déposé sur un substrat de saphir $[00l]$. En insert : le "rocking curve" de la réflexion (002) du film.

Considérons un film du composé ZnO cristallisant dans une maille hexagonale de paramètre $5.2066 \text{ \AA}$. Si ce dernier est orienté selon l'axe c perpendiculaire au plan du substrat, alors seules les réflexions liées à cet axe vont apparaître sur le diagramme de diffraction. Un exemple est donné Figure II.4, où l'on remarque la présence simultanée des réflexions notées $(00l)$ du substrat et $(00l)$ du film. Si le film étudié est orienté avec l'axe c (001) perpendiculaire au plan du substrat, alors seules les réflexions $(00l)$ vont apparaître sur le diagramme de diffraction.

La diffraction des rayons X permet également d'obtenir une information concernant la qualité des films. La figure II.5 présente les différents types de croissance des films minces. Si le diagramme de diffraction ne présente que les réflexions du substrat, ceci dénote une absence de structure cristalline, le film est alors amorphe. Le film peut aussi être polycristallin (voir fig II.5(a)), on verra ainsi apparaître sur le diagramme de diffraction, les réflexions correspondant à toutes les orientations possibles.

Un film texturé présentera de multiples grains très légèrement inclinés les uns par rapport aux autres (voir fig II.5(b)), possédant une direction de croissance commune. Le diagramme de diffraction présente alors les réflexions correspondant à cette direction. Si le film est texturé et orienté (voir fig II.5(c)), les grains auront la même direction de croissance, on observe alors une diminution de la largeur à mi-hauteur des réflexions, mais il peut toujours exister

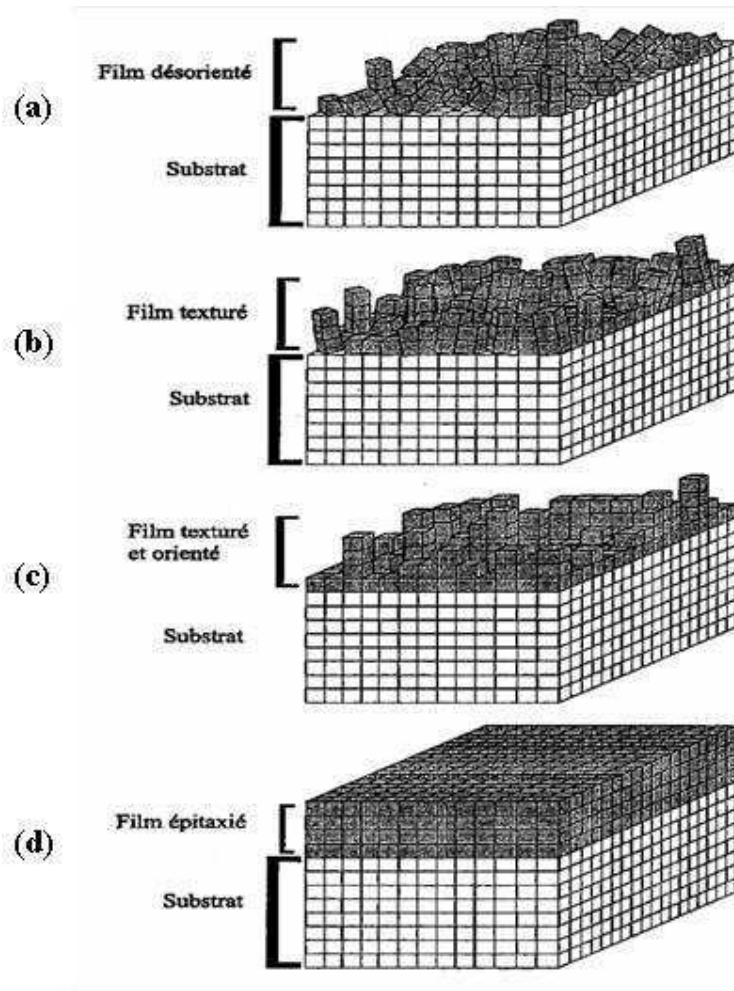


FIG. II.5 – Les divers types d'orientations des grains dans les films minces

des défauts tels que des macles ou des marches. Dans le cas idéal (voir fig. II.5(d)), un film doit être orienté suivant la direction perpendiculaire au plan du substrat ainsi que dans les directions parallèles à ce plan, on parle alors de films épitaxiés. Dans ces conditions, les réflexions observées sont intenses et présentent une très faible largeur à mi-hauteur.

II.2.1.2 Balayage en ω (rocking-curve)

Une autre façon de travailler en diffraction des rayons X est le balayage en ω (rocking curve). Cette analyse permet d'évaluer la dispersion angulaire selon l'axe de croissance du film. Pour réaliser ce balayage en ω , le détecteur sera placé à une valeur 2θ fixée. Cette valeur est choisie en fonction de l'analyse en mode $\theta - 2\theta$ décrite précédemment et correspond à l'angle de la réflexion

d'intensité maximale du film déposé. La variation d'angle se fera uniquement sur la rotation du porte échantillon appelé ω ou θ (voir fig II.3). La largeur à mi-hauteur de la réflexion enregistrée est directement reliée au degré d'orientation du film mince. Ainsi, une réflexion très étroite (de l'ordre de 0.26°) indique un film épitaxié car très bien orienté comme sur le diagramme (II.4). Ce type de mesure n'est réalisé que sur les films présentant déjà de bonnes caractéristiques cristallines (réflexions intenses et fines). Les diagrammes de diffractions nous informent donc sur la nature de l'axe de croissance et sur la valeur du paramètre perpendiculaire au substrat. De plus, l'intensité et la largeur des différentes réflexions rendent compte de l'état de cristallisation des films. Malgré tout, il existe une limite expérimentale, car la largeur à mi-hauteur de la réflexion du film ne pourra jamais être plus faible que celle du substrat sur lequel il a été déposé.

Pour ses analyses, l'appareil utilisé est un diffractomètre Seifert XRD 3000P avec (Cu, $K\alpha_1$ radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur arrière.

II.2.1.3 Diffractomètre 4 cercles

Avec un diffractomètre classique, l'analyse des films est limitée au paramètre hors du plan. Pour réaliser des analyses plus approfondies, comme par exemple l'orientation du film par rapport au substrat dans le plan d'épitaxie, d'autres directions cristallographiques doivent être étudiées. Pour cela, nous devons utiliser un diffractomètre quatre cercles disposant de quatre degrés de liberté (angles : ω , 2θ , φ et ψ) couvrant ainsi toutes les directions de l'espace. Ces différents degrés de liberté sont représentés sur la fig. II.6. L'appareil utilisé pour ce type d'analyses est un Philips X'Pert (Cu, $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)).

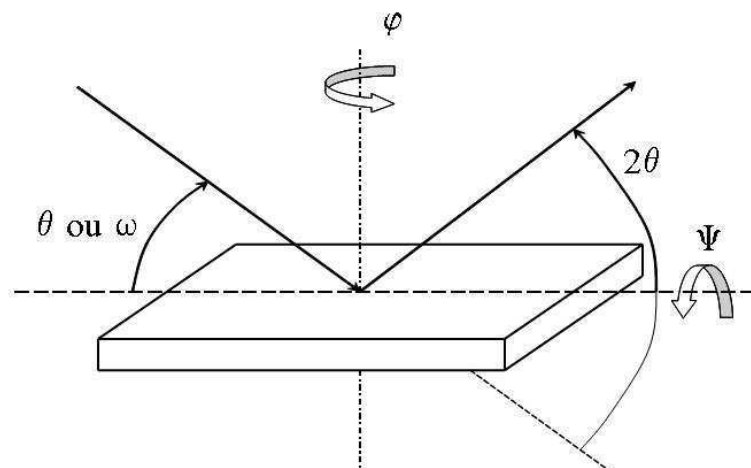


FIG. II.6 – *Diffractomètre 4 cercles*

Le balayage en φ analyse l'orientation épitaxiale dans le plan d'une couche texturée. Pour cela, une raie de diffraction asymétrique du film est sélectionnée et l'échantillon est tourné de 360° autour de l'axe φ . Le diffractogramme ainsi obtenu révèle la symétrie de l'échantillon suivant le nombre et la position de chaque pic de diffraction. Par exemple, pour un cristal hexagonal, la présence de 6 pics avec un intervalle de 60° implique une bonne texturation de notre film dans les 3 directions.

ψ représente l'angle d'un plan du film par rapport à l'axe de croissance. Grâce à ψ et à φ chaque plan du film peut ainsi être mis en position de diffraction. Le diffractogramme en ψ analyse donc des plans de diffraction par rapport à l'axe hors du plan. Il suffit pour cela de positionner notre film dans les conditions suivant ψ et φ , puis de faire basculer l'échantillon autour de la position ψ .

II.2.1.4 Modèle du $\sin^2\psi$

Comme nous avons vu précédemment, les films minces subissent la contrainte du substrat. Suivant les conditions de dépôt, (la pression d'oxygène et la température du substrat), les films vont être plus ou moins influencés par les paramètres cristallins du substrat. Ceci va pouvoir être analysé en diffraction de rayon X étant donné que nous allons pouvoir avoir accès, grâce au diffractomètre 4 cercles, aux paramètres cristallins des films suivant les directions a, b et c. Ainsi, la comparaison de la distance inter-réticulaire des films par rapport aux paramètres cristallins de référence du matériau massif [36], va nous permettre d'analyser la contrainte des films de ZnO.

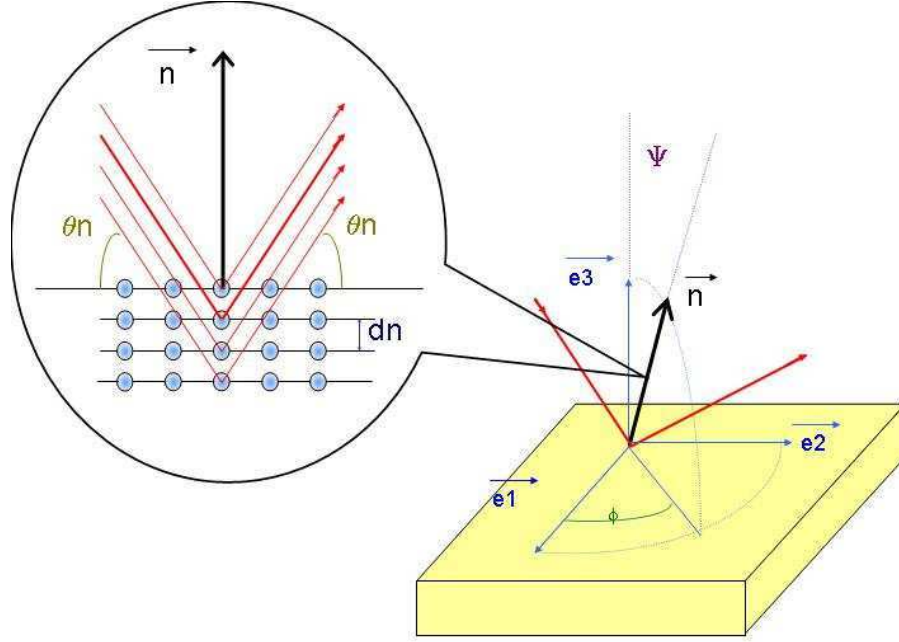
Pour chaque inclinaison de l'échantillon, définie par 2 angles ψ et φ (voir Fig. II.7), la déformation ε_n , dans la direction normale aux plans diffractés est fonction de la distance inter-réticulaire correspondante d_n :

$$\varepsilon_n = \frac{d_n - d_0}{d_0} \quad (\text{II.6})$$

où d_n : est la distance inter-réticulaire mesurée expérimentalement. Elle est obtenue directement grâce à l'angle de diffraction θ_n par la loi de Bragg (II.4). et d_0 : la distance théorique sans contrainte appliquée (la valeur du matériau massif).

Une relation entre la déformation ε_n et les composantes du tenseur de contraintes est déduite à travers une approche micromécanique du matériau. L'équation appelée loi du $\sin^2\psi$ est ainsi obtenue :

$$\varepsilon_n = \left(\frac{1 + \nu}{E}\right) * \sigma_\varphi * \sin^2\psi + \varepsilon_\perp \quad (\text{II.7})$$


 FIG. II.7 – Diffraction des rayons X dans un plan incliné de coordonnées ψ et φ

avec E : le module d'Young

ν : le coefficient de Poisson du matériau considéré

$\epsilon_{\perp}$: la déformation perpendiculaire

La courbe ϵ_n en fonction du $\sin^2\psi$ donne une droite, dont la pente permet de déterminer la contrainte dans la direction φ de la surface :

$$a = \left(\frac{1 + \nu}{E} \right) * \sigma_{\varphi} \quad (\text{II.8})$$

De plus, le signe de la pente permet de déterminer le mode de contrainte du film : une pente positive indique que le film est en extension dans le plan du substrat tandis qu'une pente négative implique une compression du film dans le plan du substrat.

Cette analyse se réalise en plusieurs étapes :

Pour commencer, nous sélectionnons 5 réflexions. Les tables nous donnent leur valeur en 2θ et leur distance inter-réticulaire. Ensuite nous devons calculer la valeur de ψ :

Le ZnO cristallise dans une maille hexagonale et l'analyse en mode $\theta - 2\theta$ nous a renseigné sur l'axe de croissance du film : c. ψ est l'angle entre les plans

définis par les indices de Miller (hkl) et (0001) équivalent à $\vec{s}^*$ et $\vec{c}^*$. Or

$$\vec{s}^* * \vec{c}^* = s^* * c^* * \cos\psi \quad (\text{II.9})$$

avec

$$\vec{s}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{II.10})$$

et

$$d_{hkl} = \frac{1}{s^*} \quad (\text{II.11})$$

La formule déduite et simplifiée pour ψ est donc :

$$\cos\psi = \frac{l * d}{c} \quad (\text{II.12})$$

avec l : indice de Miller des plans diffractés

d : distance inter-réticulaire

c : paramètre hors du plan du ZnO : 5.20661 Å

Après avoir placé un plan en position de diffraction suivant les conditions théoriques, nous réalisons un balayage en φ pour vérifier l'orientation des 6 pics avec 60 ° d'intervalle. Nous choisissons le pic ayant la meilleure intensité, puis nous réalisons un balayage en ψ et ω pour obtenir la meilleure position de diffraction de ce plan.

Une fois le film avec une orientation optimale, les valeurs de 2θ et ψ peuvent être mesurées. Les valeurs de la déformation et du $\sin^2\psi$ sont calculées et la courbe nous renseigne sur la qualité d'épitéxie du film déposé, ainsi que la contrainte à l'interface.

II.2.2 Microscopie électronique

La microscopie électronique est basée sur l'analyse des interactions électrons/matière lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. On distingue deux types de microscopie : à balayage et en transmission.

II.2.2.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage va permettre la caractérisation de la surface des films minces en détail. Elle permet de donner l'aspect général des films et de détecter la présence des très fines gouttelettes de matériau massif appelées "droplets", leur nombre et leur taille. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance du film. La microscopie à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, frappent la surface

de l'échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, voir fig II.8) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Des électrons rétro-diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. L'échantillon doit être conducteur afin de pouvoir être observé au MEB (évacuer les électrons). S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir, par exemple, d'une fine couche de carbone ou d'or.

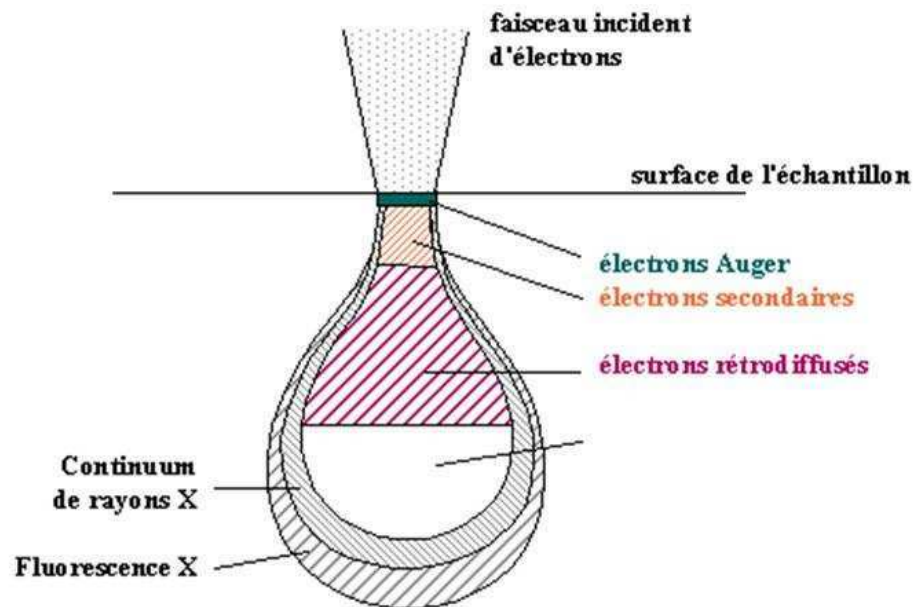


FIG. II.8 – *Poire de diffusion*

Le microscope (Philips XL-30 FEG) utilisé au laboratoire peut fonctionner dans une gamme de tensions comprises entre 0.2 et 30 kV et il est couplé avec un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse des films de façon qualitative et quantitative. Pour l'analyse qualitative et quantitative de films minces par dispersion d'énergie, il est raisonnable de ne pas dépasser une tension d'accélération de 10 kV pour analyser majoritairement le film (et non le substrat), en fonction des éléments à quantifier on pourra tout de même utiliser une tension d'accélération de 15 kV. L'analyse de la composition d'une cible se fera à une tension d'accélération de 20 kV.

II.2.2.2 L'analyse EDS

Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_K - E_L \quad (\text{II.13})$$

L'analyse de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau. De plus, l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle. L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte des interactions entre le faisceau X émis et la matrice. Cette correction tient compte du numéro atomique, des effets de matrice et d'absorption et des effets de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel d'exploitation.

II.2.2.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'étude de la microstructure des matériaux, la mise en évidence de l'ordre local des structures et elle renseigne sur l'état des interfaces, les axes de croissance des structures. On peut l'utiliser comme complément de la diffraction des rayons X dans l'étude des films minces. Elle est couplée à un détecteur EDS ce qui permet de connaître la nature et la stoechiométrie des éléments de la couche observée. Le principe de la technique est qu'un faisceau d'électrons de haute énergie, accéléré par une tension de 200 kV, vient frapper et interagir avec l'échantillon à analyser, le faisceau, transmis et diffracté à travers l'échantillon est détecté en sortie. La longueur d'onde utilisée est très faible et bien plus petite que les paramètres cristallins observés. Les angles de diffraction obtenus sont très faibles, le cône de diffraction est très petit. L'interaction électron-matière dans cette technique est très intense. Si le cristal observé est bien orienté par rapport au faisceau d'électron, les clichés obtenus sont l'image du plan réciproque correspondant à l'orientation du cristal, c'est à dire, la symétrie du plan étudié quand ils sont cristallisés. En revanche, si le cristal est désorienté, les clichés n'ont aucune symétrie et dans quelques cas ils présentent des arcs de cercles (mauvaise cristallisation, poly-cristallin).

Dans le cas de la microscopie en transmission, le faisceau est beaucoup plus énergétique que la microscopie à balayage et les électrons doivent traverser l'échantillon. Celui-ci doit donc subir une préparation particulière qui consiste à

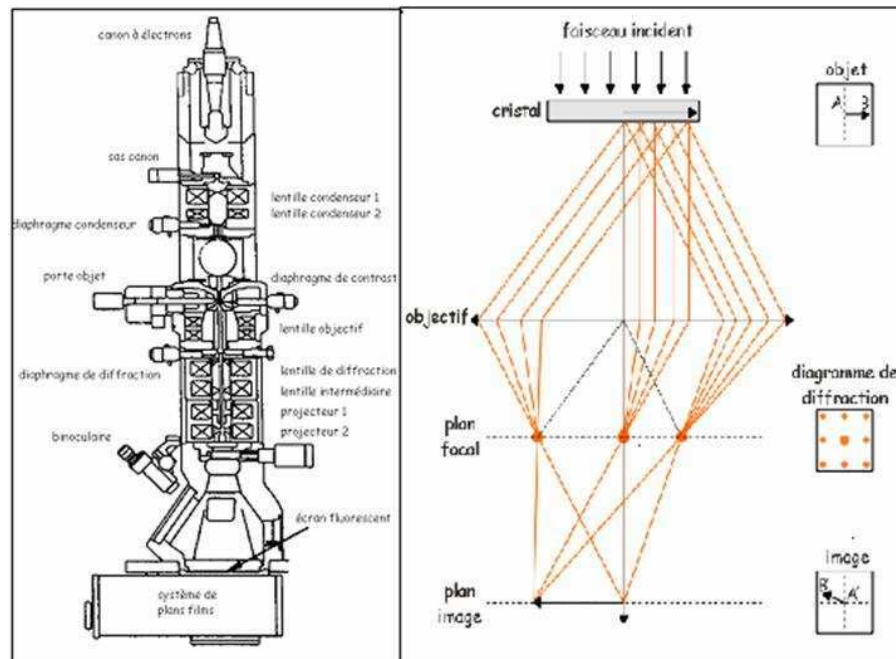


FIG. II.9 – Schéma simplifié du microscope en transmission. À droite, principe de l'observation d'un cliché de diffraction (plan focal) et d'une image (plan image).

l'amincir jusqu'à une épaisseur inférieure à quelques centaines d'Angströms. La limite de résolution dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d'accélération, mais aussi de la qualité de l'optique du microscope. Cette qualité est donnée par la valeur de C_s qui correspond au coefficient d'aberration sphérique. La limite de résolution est de l'ordre de grandeur de l'Angström.

Il existe deux modes de fonctionnement qui dépendent des tensions appliquées à la lentille objective et à la lentille de diffraction : le mode image et le mode diffraction. Ceux-ci peuvent être observés sur la Figure (II.9) qui représente le schéma simplifié d'un microscope électronique en transmission. À droite, principe de l'observation d'un cliché de diffraction (plan focal) et d'une image (plan image).

II.2.2.3.1 Le Mode Image L'observation du matériau à l'échelle atomique est possible lorsque le plan objet de la lentille de diffraction est confondu avec le plan image de la lentille objective. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on va obtenir une figure d'interférences. Cette figure d'interférences est une image du potentiel périodique créé par les atomes ; pour certaines valeurs de la défocalisation les taches

claires correspondent aux positions des atomes. On peut ainsi visualiser directement l'organisation des atomes, alors que dans le cas d'une figure de diffraction, il faut interpréter cette figure pour avoir l'organisation. On voit donc les défauts : joints de grains, dislocations [38, 39, 40]. Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'images d'atomes, mais du contraste créé par les colonnes d'atomes pour une valeur particulière de la défocalisation.

II.2.2.3.2 Le Mode Diffraction Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons ; on se place dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques), on obtient alors la figure de diffraction ; On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et caractériser le matériau (paramètres, groupe d'espace...).

Au laboratoire, trois microscopes sont à disposition. Deux d'entre eux sont principalement destinés à la diffraction électronique (JEOL 200CX et JEOL 2010), le troisième de type TOPCON 002B est utilisé pour l'imagerie en haute résolution ($C_s = 0.4$, résolution de $1.8\text{\AA}$). Le dernier est un JEOL 2011FEG (tilt $\pm 45^\circ$). Les microscopes en transmission sont, comme le microscope à balayage, équipés d'un analyseur EDS.

II.2.3 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le développement des microscopies à champ proche, comme par exemple la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à champ proche optique, permet à l'heure actuelle de déterminer localement des propriétés physicochimiques des surfaces (électriques, magnétiques, vibrationnelles, forces...). La microscopie à force atomique a été mise au point au début des années 80 par G. Binnig et al. [41, 42]. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons. La technique a, depuis lors, été adaptée à différents environnements tels que le vide, le milieu liquide, les basses températures, les champs magnétiques et aussi pour des applications en chimie ou en biologie.

Le microscope à force atomique concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'une poutre élastique (appelé aussi "cantilever") et les atomes de la surface d'un matériau. Le paramètre clé est de nature mécanique. En effet, les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante de cette poutre. La mesure de la déflexion du "cantilever" s'effectue, le plus souvent, grâce à la déviation d'un

faisceau lumineux ("diode laser") réfléchi par la face supérieure du cantilever. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis renvoyé sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique permettant un balayage en x, y de quelques nanomètres à une centaine de μm et en z d'une fraction de nanomètre à quelques μm . Ainsi deux informations sont obtenues : la mesure directe due au déplacement du piézoélectrique (sur lequel la poutre est reliée) et le signal d'amplitude déterminé à partir de la déviation du faisceau lumineux.

Plusieurs types de forces sont impliqués dans l'interaction pointe-surface, dont la plus connue est la force de Van der Waals. La dépendance de cette force de Van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique : le mode "contact", pour lequel l'interaction Van der Waals est fortement répulsive, le mode "non-contact", où elle est faiblement attractive, et enfin un mode plus complexe de "contact intermittent" ou "tapping", intermédiaire des deux précédents. Les mesures réalisées par L. Méchin du GREYC de Caen ont été effectuées en mode intermittent de manière à fournir une information sur la rugosité de surface :

Le cantilever oscille à la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant l'oscillation du levier à la valeur de consigne au moyen d'une boucle d'asservissement qui ajuste en permanence la position verticale de l'échantillon. On obtient au final une cartographie de la zone explorée, dont la résolution dépend à la fois du rayon de courbure de la pointe utilisée et de la taille du carré balayé.

Deux images peuvent ainsi être obtenues :

l'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie des surfaces. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais la résolution moléculaire peut tout de même parfois être obtenue.

II.2.4 Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)

Comme il a été signalé précédemment, le composé semiconducteur ZnO déposé en film mince présente sous certaines conditions des propriétés ferromagnétiques lors de la dilution de cobalt dans sa structure. Afin d'améliorer

la compréhension de ce phénomène et d'en pointer l'origine, il nous a semblé important de s'assurer en premier lieu de l'état d'oxydation du cobalt dans des films de composition différente présentant des propriétés magnétiques variées. Cela nous a conduit à utiliser la technique de spectrométrie de photoélectrons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) aussi connu sous le nom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). La spectroscopie XPS [43, 44, 45, 46] repose dans son principe sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis lors de l'interaction d'un rayonnement X avec la matière. Sa mise en œuvre nécessite un environnement ultra vide. L'information étant transmise par l'émission de photoélectrons, la technique XPS est fortement tributaire du libre parcours moyen de ceux-ci qui n'excède pas quelques dizaines d'Angströms dans la matière condensée. Il s'agit donc essentiellement d'une analyse de surface dans laquelle l'état de l'interface entre le film et le vide a une importance capitale. Tous les niveaux électroniques dont l'énergie est inférieure au rayonnement X incident sont susceptibles de fournir un photoélectron. (fig. II.10).

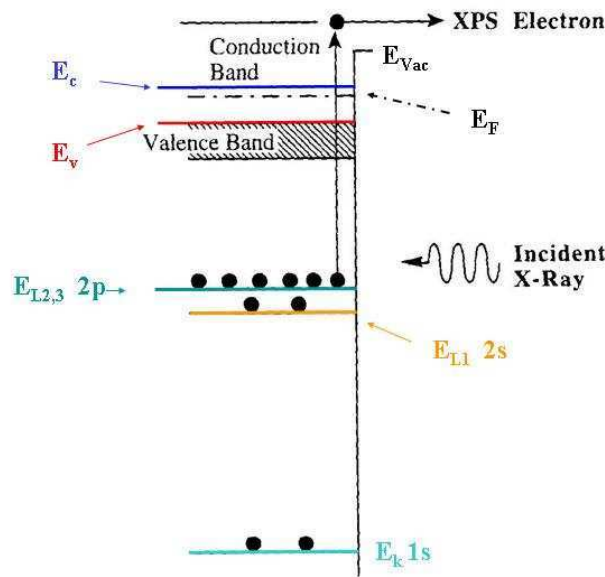


FIG. II.10 – *Processus électronique dans la Spectrométrie de Photoélectrons X*

L'information transmise par le photoélectron permet de déterminer l'énergie de la liaison dont il est issu. Cette énergie, tributaire de l'atome concerné et de son environnement immédiat, autorise dans un contexte donné l'identification de l'espèce chimique observée et de son état d'oxydation. Le spectre en énergie obtenu présente les pics caractéristiques des niveaux atomiques dont la position permet d'identifier l'élément concerné, ainsi que les modifications de son environnement immédiat liées à de petits déplacements en énergie. La

notation spectroscopique est utilisée pour dénommer les niveaux atomiques et les pics correspondants, soit pour le pic caractéristique d'un niveau N (s, p, d, f ...), de la couche principale n (1, 2, 3 ...) dont le moment angulaire total est j ($j = l + s$) : $n N j$. Les transitions Auger liées à la photoémission sont traditionnellement repérées à l'aide de la notation en vigueur en émission X (K, L, M). Ainsi parmi les pics observés dans un spectre acquis sur un intervalle énergétique $h\nu$, un pic sera lié au niveau $2p^{\frac{3}{2}}$ du zinc et un autre à la transition Auger $L_3M_{45}M_{45}$ ($L_3 \equiv 2p^{\frac{3}{2}}$, $M_{45} \equiv 3d$).

L'énergie cinétique mesurée est référencée au niveau de Fermi de l'analyseur et celui-ci est identifié sur le spectre par l'annulation du signal. Pour déterminer l'énergie de liaison correspondante dans l'élément concerné, il est nécessaire d'établir une bonne continuité électrique entre l'échantillon et l'analyseur afin de faire coïncider leurs niveaux de Fermi. Dans le cas contraire, l'équilibre est rompu et l'échantillon isolé voit sa charge électrique positive augmenter en raison du départ non compensé des photoélectrons dont les énergies cinétiques se déplacent vers de plus faibles valeurs. Il est alors nécessaire de repositionner, *a posteriori*, le niveau de Fermi de l'échantillon soit en utilisant une référence interne soit en annihilant la charge par un apport d'électrons à l'aide d'un canon de neutralisation. Cette opération est délicate et ne garantit pas toujours une grande précision dans une détermination absolue ce qui n'est pas le propos de ce travail qui réside essentiellement dans la comparaison entre différents films.

La conservation de l'énergie par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon conduit, dans un spectre calibré, à la relation suivante :

$$E_B + E_K = h\nu \quad (\text{II.14})$$

dans laquelle E_B est l'énergie de liaison, E_K l'énergie cinétique du photoélectron et $h\nu$ l'énergie du photon X incident.

Les mesures ont été effectuées sur un analyseur hémisphérique LEYBOLD LHS12-EA11/100. Il s'agit d'un prisme électrostatique associé à une combinaison de lentilles qui focalisent l'image de l'échantillon à l'entrée de l'analyseur conduisant à une distance de travail non critique et à une surface vue par l'analyseur plus petite.

La détection du signal, multicanal à 18 collecteurs, est associée à un comptage par impulsions géré par le microordinateur qui pilote l'ensemble du processus. L'analyseur fonctionne classiquement selon deux modes : soit à énergie de passage constante, favorable à la comparaison, soit à taux de retard constant, favorable au signal avec une énergie de passage proportionnelle à l'énergie cinétique des photoélectrons. Sa résolution relative est de l'ordre de 1%.

Les photons X proviennent d'une double source aluminium/magnésium dont l'énergie et la puissance maximum pour l'aluminium est de 1486.6 eV à 400 Watts et pour le magnésium de 1253.6 eV à 300 Watts. Les analyses sur les

films d'oxyde de zinc ont été réalisées majoritairement avec la source aluminium et une énergie de passage de 50 eV, qui représente un compromis acceptable entre signal et résolution.

Les spectres bruts obtenus subissent un traitement mathématique qui permet d'éliminer d'une part le bruit de fond dû aux électrons diffusés et d'autre part les raies satellites liées à la source polychromatique.

Pour éviter une pollution excessive de la surface de l'échantillon, seuls les films fraîchement déposés sont analysés après un séjour à l'air n'excédant pas une heure. Aucune abrasion ionique de la surface n'est réalisée afin de ne pas altérer l'état d'oxydation du cobalt par une érosion sélective de la surface.

L'ensemble de la procédure conduit ainsi à une observation de l'état du cobalt dans des conditions acceptables.

II.2.5 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme méthode d'analyse présente plusieurs avantages. C'est une méthode non-destructrice qui permet de caractériser l'ordre à courte, moyenne ou grande distance. Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues et de nature différente : identification de phases ou de composés chimiques, caractérisation des matériaux, détermination de la structure moléculaire, étude des systèmes amorphes et cristallins. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une bonne résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée. Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficile à réaliser). C'est pourquoi cette méthode semble être bien adaptée dans notre cas, étant donné que l'origine du magnétisme doit être intrinsèque. Il est donc important de pouvoir observer si des clusters ou des agrégats sont présents dans les films. Cette technique va donc être un complément des analyses de diffraction par rayons X qui ne peuvent détecter que des phases cristallines.

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle dont l'analyse se fait par excitation du matériau. Ceci est produit par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser qui permet de porter le matériau à un niveau énergétique virtuel. Il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Basé sur l'émission lumineuse inélastique, le rayonnement émis par les molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible, approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente.

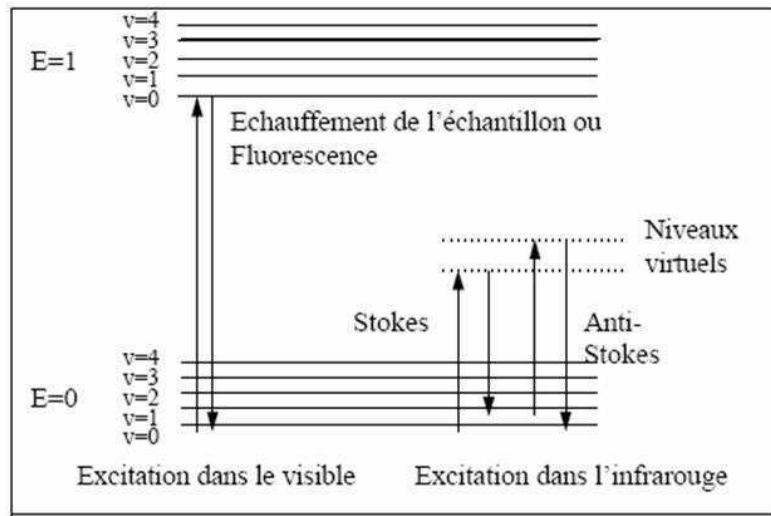


FIG. II.11 — *Diagramme de Jablonski : Évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.*

Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Les interactions avec les phonons optiques sont appelées diffusion Raman tandis que les interactions avec les phonons acoustiques sont nommées diffusion Brillouin. Les phonons optiques étant plus énergétiques que les phonons acoustiques, ils donnent un plus large décalage d'énergie des photons d'où une plus grande facilité à être détectée. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman [47]. Si une partie de l'énergie du photon incident est donnée au réseau sous forme de phonon (émission de phonon), il est réémis comme un photon de plus faible énergie. Ce décalage en fréquence est connu sous le nom de radiation Stokes. À l'inverse, lorsque le photon absorbe un phonon et est réémis avec une plus grande énergie ce sera une radiation anti-Stokes (voir fig. II.11). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Cette méthode est de plus en plus utilisée dans la caractérisation des semiconducteurs car elle est sensible à la structure cristalline. Par exemple, différentes orientations cristallines donnent de légers décalages Raman. De plus, certaines orientations d'un cristal peuvent être déterminées étant donné que les phonons optiques transverses sont interdits. Cependant, la diffusion de modes optiques transverses peut être réactivée par les dommages et les imperfections structurales. Ainsi, les dommages subis par le cristal lors de l'implantation

peuvent être contrôlés. La distinction peut aussi être faite entre un monocristal, des matériaux polycristallins ou amorphes. Ceci est dû à l'élargissement des vibrations de Stokes. Enfin, la contrainte dans le film peut être détectée par le Raman, car elle induit un décalage dans la fréquence de certaines vibrations. La contrainte peut aussi être mesurée sur des faibles surfaces, grâce à la possibilité d'utiliser un faisceau laser de faible diamètre. Enfin un dernier avantage est l'absence d'effet de charge qui peut influencer l'analyse comme d'autres techniques électroniques ou optiques (voir partie sur le MEB et XPS).

Malgré tout, cette méthode présente aussi quelques inconvénients : l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon), la fluorescence (beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde), les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...), les réactions multiphotoniques et la décomposition des échantillons par échauffement.

On comprend ainsi tout l'intérêt de ce type d'analyse dans le cadre du ZnO dopé cobalt pour déterminer si des phases à base de cobalt peuvent être présentes dans les films et observer l'influence de l'incorporation du cobalt dans la structure. Pour cela, un spectromètre Raman dispersif confocal LABRAM 300 du fabricant Jobin-Yvon a été utilisé. L'excitation a été réalisée grâce à un laser vert de 532,1 nm : Nd-YAG doublé en fréquence. Les mesures ont généralement été effectuées avec un objectif de grossissement 100x et sans filtre. Dans ces conditions, la puissance délivrée sur l'échantillon est d'environ 30mW. Afin de permettre une meilleure résolution en profondeur, la valeur utilisée pour le trou confocal était de $200\mu m$.

II.2.6 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est basée sur la rétrodiffusion d'ions ou projectiles incidents sur un échantillon. Cette technique est non-destructive et consiste à bombarder un échantillon avec des ions He^+ très énergétiques (1-3 MeV) et à examiner la répartition énergétique rétrodiffusée par l'échantillon [48, 49, 50]. Cela permet la détermination des masses des éléments de l'échantillon, leur distribution en profondeur sur une distance de 10 nm à quelques microns de la surface et leur densité surfacique. Ainsi, l'utilisation du RBS dans les semiconducteurs inclue les mesures d'épaisseur, l'uniformité de l'épaisseur, la stoechiométrie, la nature, le taux et la distribution d'impuretés dans les couches minces. De plus, elle est très utile pour obtenir des données quantitatives sur la cristallinité du matériau. En effet, la rétrodiffusion est fortement affectée par l'alignement des atomes d'un échantillon monocristallin avec le faisceau d'ions He^+ incidents. Si les atomes de la structure sont bien alignés avec le faisceau, les ions He^+ passant dans les canaux (entre les atomes) pénètrent profondément dans l'échantillon et ont une faible probabilité d'être rétrodiffusés. Quant aux ions He^+ , qui se heurtent

aux atomes de l'échantillon, ils sont diffusés. Le taux d'ions rétrodiffusés d'un échantillon monocristallin bien aligné par rapport à un échantillon amorphe peut être de 2 ordres de grandeur.

La sensibilité de l'appareil peut être augmentée par l'utilisation d'ions plus lourds que He, comme le carbone. Malheureusement, les ions lourds vont alors diminuer la résolution en profondeur. Une solution est d'incliner la cible, ce qui permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de 2-5 nm. Ainsi les analyses sur nos films ont été réalisées par "ion channeling" (ou ion canalisé) où les ions arrivant sont alignés avec la direction du cristal. Les ions sont canalisés à travers les canaux ouverts et quelques ions sont rétrodiffusés. Implantés mais non activés, ces atomes occupent typiquement les sites interstitiels dans le réseau, causant une augmentation de la rétrodiffusion. L'analyse est directement quantitative, sans qu'il soit nécessaire de passer par des étalons et la limite de détection est de l'ordre de 0,1%.

II.2.7 Spectrophotométrie

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semiconducteur. La théorie développée pour les transitions optiques dans les isolants [51, 52], dans laquelle le coefficient d'absorption (α) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite optique E_g [53] :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.15})$$

où A est une constante déterminée en fonction de l'indice de réfraction du matériau, la masse réduite et la vitesse de la lumière dans le vide ; et n est l'exposant dépendant du type de transition. Pour les transitions indirectes $n=2$, comme dans le silicium par exemple, il suffit de représenter $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, l'extrapolation interceptée sur $h\nu$ donne la valeur de la bande interdite. Pour les semiconducteurs de bande interdite directe $n=\frac{1}{2}$, il faut donc tracer α^2 en fonction de $h\nu$ et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe détermine la valeur en énergie. Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible (Cary 100 scan) en mode réflectance.

II.2.8 Mesures de résistivité

La mesure de la résistivité la plus couramment utilisée dans les semiconducteurs est la technique quatre points. Son avantage est de s'affranchir des résistances de contact. Ainsi, en comparaison d'un montage deux points où les deux contacts servent pour le courant et la tension, la résistance totale est définie comme :

$$R_T = \frac{|V_{(+I)} - V_{(-I)}|}{|2I|} = 2R_{parasite} + R_{matériau} \quad (\text{II.16})$$

Où $V_{(+I)} = V_{resistif} + V_{parasite}$ et $V_{(-I)} = -V_{resistif} + V_{parasite}$.

(Les mesures sont réalisées pour une valeur de courant $V_{(+I)}$ et $V_{(-I)}$ et la valeur de la résistance est déduite de la tension mesurée en direct et en inverse par l'équation II.16)

Pour la mesure 4 points, bien que les contacts transportant le courant aient des résistances parasites dues aux résistances de contact et de propagation, ceci n'est plus vrai pour les contacts de tension. En effet, ils sont reliés à un potentiomètre (ou un voltmètre à forte impédance) qui, soit conduit aucun courant ou un courant très faible. Dans les deux cas, les résistances parasites sont faibles. Ceci est due à la chute de tension entre les deux contacts qui sera négligeable et au très faible courant qui va circuler entre eux. On pourra ainsi lire la véritable résistance du matériau à analyser.

Afin de mesurer la résistivité, il est nécessaire de déposer des plots d'argent sur le film (voir fig II.12), ceux-ci sont réalisés par évaporation thermique au travers d'un masque. Il faut ensuite réaliser les contacts entre le film (plots d'argent) et le support de mesure du PPMS (Physical Properties Measurements System de Quantum Design). Ces contacts sont réalisés à l'aide d'une machine à ultra-sons (West Bond modèle 7674D) permettant une soudure précise des fils d'amenée de courant en alliage aluminium-silicium d'un diamètre de $20 \mu m$. Cette méthode permet d'obtenir des contacts précis d'une très grande propreté, ayant une bonne tenue mécanique lors du refroidissement sous champ magnétique jusqu'à la température de l'hélium liquide.

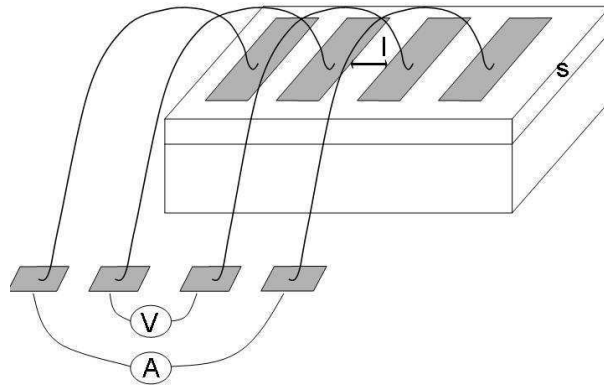


FIG. II.12 – Schéma du montage en mesure 4 pointes

Les mesures de résistance sont effectuées avec un appareil de type PPMS ;

une bobine supraconductrice permet d'appliquer un champ de -7 à +7 Teslas, la température peut varier au cours de la mesure entre 5 K et 400 K. La sensibilité de l'appareil permet de mesurer des résistances comprises entre $10^{-4}\Omega$ et $10^7\Omega$. Dans le cas où la résistance du matériau est plus importante, il faut utiliser un électromètre externe, car l'impédance d'entrée du voltmètre doit être très supérieure à la résistance de l'échantillon entre les deux points de mesures de tension. La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{R * S}{l} \quad (\text{II.17})$$

Avec ρ la résistivité, R la résistance, l la distance entre les plots d'argent et S la section délimitée par la longueur des plots d'argent et l'épaisseur du film. Dans certains cas, tels que les films dopés au cobalt, nous allons mesurer la magnétorésistance (MR). Pour cela, nous allons fixer la température et mesurer l'évolution de R avec l'application d'un champ magnétique. La magnétorésistance est donnée par :

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R_H} * 100 = \frac{R_0 - R_H}{R_H} * 100 \quad (\text{II.18})$$

Avec R_0 la résistance en champ magnétique nul et R_H la résistance sous champ magnétique H .

II.2.9 Mesures de Hall

Les mesures de Hall permettent de déterminer la densité, le type et la mobilité des porteurs. Comme nous avons vu précédemment, la détermination de la résistivité et du nombre de porteurs est un facteur important pour comprendre le mécanisme du magnétisme dans nos films et ainsi voir dans quels cas ces DMS peuvent être utilisés. Pour cela nous avons utilisé deux méthodes différentes pour caractériser nos films. La première est la gravure d'un pont de Hall et la seconde est la mesure de Van der Pauw.

Le coefficient de Hall est déterminé expérimentalement comme :

$$R_H = \frac{tV_H}{BI} \quad (\text{II.19})$$

où t est l'épaisseur, V_H est la tension de Hall, B le champ magnétique et I le courant.

La configuration de l'échantillon de Hall peut avoir différentes formes. L'une d'elle est le pont de Hall réalisé par photolithographie au laboratoire GREYC avec Laurence Méchin, comme on peut le voir sur l'image (II.13) (a).

Ainsi dans cette configuration, l'effet de Hall peut être mesuré en appliquant le courant à travers les contacts 1 et 6 tandis que la tension de Hall est

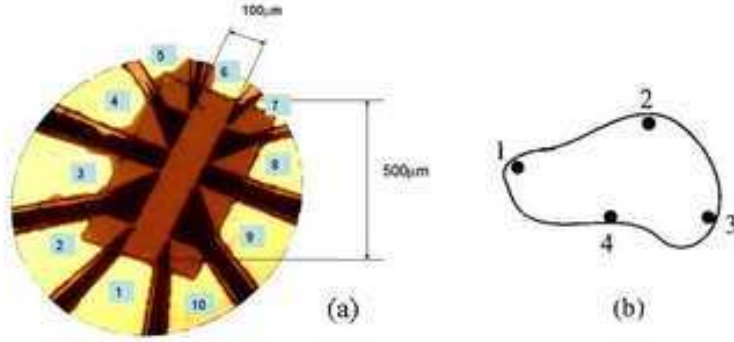


FIG. II.13 – en (a) Image au microscope optique du pont de Hall réalisé par photolithographie sur un film de ZnO. Les numéros représentent les prises de courant et de tension possible. En (b) Schéma d'un échantillon de forme irrégulière.

mesurée par les contacts opposés 3-9, 4-6 en présence du champ magnétique. De plus, grâce à ces contacts, la résistivité peut être déterminée en absence de champ magnétique en mesurant la tension entre 2 et 5 ou entre 8 et 10... L'avantage de cette méthode est la bonne précision des mesures due à une bonne connaissance des distances. Le désavantage est la gravure qui rend notre échantillon inutilisable pour d'autres analyses. Ainsi, les mesures de Hall et de résistivité dans cette configuration ne pouvait être réalisées qu'en dernier lieu. C'est pour cette raison que cette méthode n'a été utilisée que dans des cas précis, par exemple pour mesurer de l'effet Hall anormal (voir au prochain paragraphe).

Une autre méthode peut être appliquée pour des formes d'échantillon irrégulière. Les bases théoriques de l'évaluation des mesures de Hall pour des formes irrégulières est basés sur les études de Van der Pauw [54, 55]. Il a ainsi montré comment la résistivité, la densité de porteurs, et la mobilité d'un échantillon plat d'une forme arbitraire peuvent être déterminées sans connaître le passage du courant si les conditions suivantes sont suivies :

- 1- les contacts sont à la circonférence de l'échantillon
- 2- les contacts sont suffisamment petits
- 3- l'échantillon est d'épaisseur uniforme

La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} * F \quad (\text{II.20})$$

où $R_{12,34} = V_{34}/I_{12}$. Le courant I entre dans l'échantillon à travers le contact 1 et ressort par le contact 2. $V_{34} = V_4 - V_3$ est la tension entre les contacts 4 et 3. $R_{23,41}$ est défini similairement. Le courant entre à travers deux terminaux adjacents et la tension est mesurée le long des deux autres contacts

(voir fig. II.13). F est une fonction du rapport $R_r = R_{12,34} / R_{23,41}$ satisfaisant la relation :

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \frac{F}{\ln(2)} * \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp(\ln(2)/F)}{2}\right) \quad (\text{II.21})$$

qui est représentée sur la fig II.14. Pour des échantillons symétriques (cercles ou carré) $F=1$. La plupart des échantillons Van der Pauw sont symétriques.

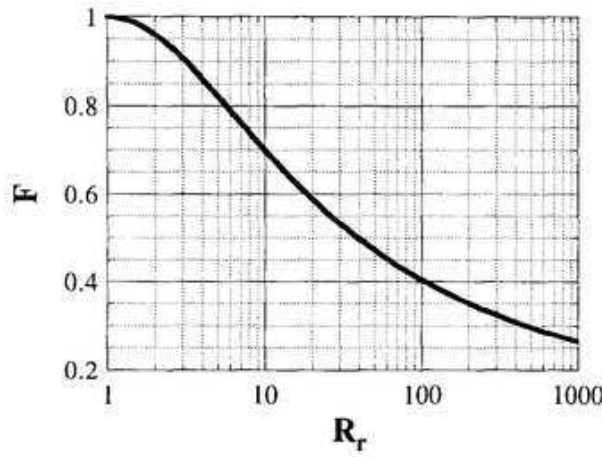


FIG. II.14 – Le facteur F de Van der Pauw en fonction de R_r

Enfin, la mobilité de Hall (Van der Pauw) est déterminée en mesurant la résistance $R_{24,13}$ avec et sans champ magnétique. $R_{24,13}$ est mesurée en forçant le courant à entrer par un contact et sortir par le contact opposé : comme par exemple terminaux 2 et 4 sur la fig. II.13 (b) avec la tension mesurée par les terminaux 1 et 3. La mobilité de Hall est donnée par :

$$\mu_H = \frac{d\Delta R_{24,13}}{B\rho} \quad (\text{II.22})$$

où $\Delta R_{24,13}$ est le changement de résistance de $R_{24,13}$ en fonction du champ magnétique.

Ces équations sont relatives à la densité de porteurs par unité de volume et pour la résistivité ρ (ohm.cm). On doit tout de même faire attention car dans notre cas, nous avons un film semi-conducteur sur un isolant. Ainsi la mobilité est fréquemment observée décroître vers le substrat. Les déplétions de surface forcent alors le courant à passer dans les portions de film à faible mobilité donnant une mobilité apparente plus faible que la mobilité réelle [56].

II.2.9.0.3 Effet Hall anormal Dans les semiconducteurs magnétiques dilués de type III-V les interactions magnétiques entre les spins localisés sont régulées par les électrons itinérants de la bande de valence. La participation des porteurs libres dans le magnétisme résulte dans un large effet Hall anormal (AHE : Anomalous Hall Effect). Cet effet a déjà été observé dans la première partie (voir fig. (I.9)). La résistance de Hall totale est définie comme :

$$\rho_{xy} = \rho^{NH} + \rho^{AH} = \frac{B_z}{pe} + R^A(\rho)M_z \quad (\text{II.23})$$

D'après cette relation, la résistivité de Hall a une contribution ordinaire ρ^{NH} proportionnelle à la force de champ magnétique externe B_z et une contribution anormale ρ^{AH} qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon M_z . A faible champ magnétique, la composante anormale est supérieure à la composante de Hall normale ce qui se traduit par une rupture de pente lorsque le champ magnétique s'annule. A l'inverse, lorsque le champ magnétique est suffisamment intense, la composante normale de Hall est la plus importante. Cet effet est d'autant plus important lorsque l'on s'approche de la température de Curie [37].

II.2.10 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec deux zones isolantes de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones isolantes (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles variations spatiales de flux magnétique (voir fig. II.15).

Un magnétomètre à SQUID en continu utilise 2 jonctions Josephson insérées dans un tore tel celui figuré (II.15). Quand le flux ϕ_a traversant le tore est un multiple de ϕ_0 , la tension entre les deux jonctions est déterminée par la courbe $n\phi_0$ (point A). Si le flux s'accroît alors le courant critique décroît et le point d'intersection se déplace vers la droite. Le courant critique atteint une valeur minimale quand le flux s'est accru de $1/2\phi_0$, alors la tension est maximale (point B), si le flux continue à croître alors le courant critique croît à nouveau et la tension décroît, etc. Ainsi la période du cycle est ϕ_0 .

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans trois bobines caprices (double gradientmètre), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines du gradientmètre sont très exactement compensées. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le gradientmètre, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit

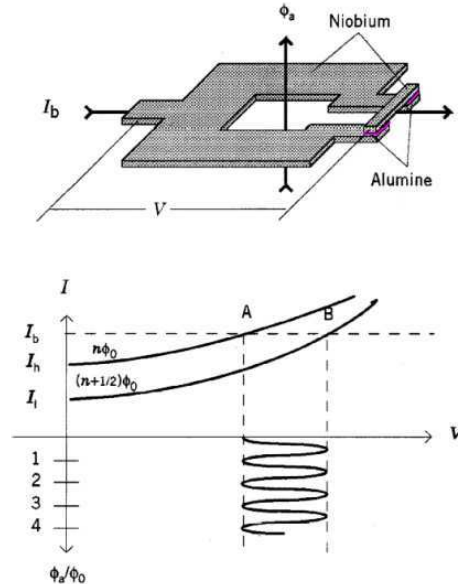


FIG. II.15 — En haut : Schéma de la jonction Josephson. En dessous : courbe I-V de la jonction en fonction du flux magnétique.

un courant dans les bobines du gradientmètre. On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradientmètre, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Pour mesurer correctement l'aimantation des films il faut s'affranchir au maximum des effets du champ démagnétisant. Celui-ci dépendant d'un facteur de forme, les mesures se font systématiquement avec le champ parallèle au plan du film. L'appareil utilisé au laboratoire est un appareil commercial de Quantum Design, modèle MPMS-5. Les bobines permettent d'appliquer un champ uniforme compris entre -7 et +7 teslas, avec une gamme de température accessible de 2-400K. En pratique, la sensibilité de la détection est de 10^{-6} emu (electromagnetic unit). On peut ainsi reconstruire les courbes d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué à une température fixée. Deux têtes de mesures sont disponibles dont l'une (RSO : Reciprocating Sample Option) est plus sensible pour mesurer les couches minces.

Enfin, pour obtenir le signal du film seul, il faut aussi mesurer le signal du substrat sans film et le retrancher des mesures du film-substrat.

Bibliographie

- [1] A. Richardt, A. M. Durand, "Le Vide : Les couches minces les couches dures" ed. IN FINE (1994) 330-346.
- [2] W. R. Grove, Phil. Tran. Roy. Soc., London, **142** (1852) 87.
- [3] A. Lewicki : Einführung in die Mikroelektronik. R. Oldenbourg Verlag, München
Ü Wein (1966).
- [4] W. V. Münch : Technologie der GaAs Bauelemente. Springer Verlag, Berlin
Goettingen Heidelberg (1969).
- [5] B. Mercey, P. A. Salvador, Ph. Lecoœur, W. Prellier, M. Hervieu, Ch. Simon, D.
Chippaux, A. M. Haghir-Gosnet, B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **94** (2003) 413.
- [6] M. Sirena, N. Haberkorn, L. B. Steren, and J. Guimpel, J. Appl. Phys. **93** (2003)
6177.
- [7] Thèse de David HALLEY, Université Joseph Fourier "Croissance, mise en ordre
chimique et relaxation des contraintes épitaxiales dans des alliages FePd et FePt"
(2001).
- [8] C. J. Lu and Z.L. Wang, C. Kwon, Q. X. Jia, J. Appl. Phys. **88** (2000) 4032.
- [9] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.-H. Choi and T. Kawai, Phys. Rev. B **64**
(2001) 184404.
- [10] A. M. Haghir-Gosnet, M. Hervieu, Ch. Simon, B. Mercey, and B. Raveau, J.
Appl. Phys. **88** (2000) 3545.
- [11] W. Prellier, A. M. Haghir-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoœur, M. Hervieu, Ch.
Simon and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1023.
- [12] A. Y. Choy, J. Appl. Phys. **41** (1970) 2780.
- [13] A. Y. Choy, J. Appl. Phys. **42** (1971) 2074.
- [14] J.R. Arthur, J. Appl. Phys. **39** (1968) 4032.
- [15] B. Cagnac, J.-P. Faroux, "LASERS Interaction lumière-atomes" CNRS Editions
(2002) EDP Sciences.
- [16] R. Farcy "Application des lasers", Ed. Masson (1993).
- [17] B. Monbelli "Processus optique dans les solides" Ed. Masson.
- [18] D. H. Lowndes, D B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, C. M. Rouleau,
Science **273** (1996) 898.
- [19] H. M. Smith and A. F. Turner, App. Opt. **4** (1965) 147.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] S. V. Zeitzov-Zatov, R. A. Martynyuk and E. A. Protasov, *Sov. Phys. Solid State* **25** (1983) 100.
- [21] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. Mc Lean and M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.
- [22] A. Inam, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. B. Ogale, C.C. Chang and D. Dijkkamp, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1112.
- [23] Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film" ed. Wiley interscience, New York (1994) 258.
- [24] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson, D. K. Christen, *Science* **265**(5181) (1994) 2074-2077.
- [25] P. Padhan, W. Prellier, and B. Mercey, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184419.
- [26] M. B. Korzenski, Ph. Lecoeur, B. Mercey, D. Chippaux and B. Raveau, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3139.
- [27] M. B. Korzenski, Ph. Lecoeur, and B. Mercey, P. Cany, and J.-L. Doualan, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1210.
- [28] M. D. Shirk and P. A. Molian, *J. Laser Appl.* **10** (1998) 18.
- [29] Académie des sciences rst n ° 9 Sciences aux temps ultracourts : De l'attoseconde aux petawatts Ed. TEC et DOC septembre (2000)
- [30] E. G. Gamaly, A.V. Rode, V. T. Tikhonchuk and B. Luther-Davies, *Phys. Rev. A* **23** (2001).
- [31] J.-M. Hopkins, W. Sibbett, *Pour la science* N ° **227** (2000).
- [32] Y. Hirayama, H. Yabe, and M. Obaraa, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 2943.
- [33] M. Okosji et al. *J. Appl. Phys.* **40** (2001) 1287.
- [34] L. S. Deut Glasser "Crystallography and its applications" Van Nostrand Reinhold (1977).
- [35] J. P. Gluster and K. N. Trueblod "Crystal Structure Analysis" 2nd Ed. Oxford University Press (1985).
- [36] I. C. Noyan, T. C. Huang, and B. R. York, *Crit. Rev. in Sol. State and Mat. Sci.* 20(2) (1995) 125.
- [37] H. Ohno, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 110.
- [38] C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Laurence, A. L. Cornelius and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 853.
- [39] R. Kajimoto and H. Yoshisawa, H. Kuwuhara, Y. Tokura, K. Ohoyama and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9506.
- [40] N. Fukumoto, S. Mori and N. Yamamoto, Y. Moritomo, T. Katsufuji, C. H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 12963.
- [41] G. Binning, H. Roher, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [42] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [43] P. K. Gosh, "Introduction to Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York (1983).

- [44] D. Briggs and M. P. Seah (eds.), Practical Surface Analysis, 1 : "Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester, (1990).
- [45] J. B. Lumsden, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy", in Metals Handbook, 9th ed. (R. E. Whan, coord.), Am. Soc. Metals, Metals Park, OH (1986) 568-580.
- [46] N. Martensson, "ESCA", in Analytical Techniques for Thin Film Analysis (K. N. Tu and R. Rosenberg, eds.), Academic Press, Boston (1988) 65.
- [47] C. V. Raman, and K. S. Krishna, " A New Type of Secondary Radiation", Nature **121** (1928) 501.
- [48] W. K. Chu, J. W. Mayer, and M-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York (1978).
- [49] W. K. Chu, "Rutherford Backscattering Spectrometry", in Metals Handbook, 9th ed. (R. E. Whan, coord.), Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, **10** (1986) 628.
- [50] T. G. Finstad and W. K. Chu, "Rutherford Backscattering Spectrometry on thin Solid Films", in Analytical Techniques for Thin film Analysis (K. N. Tu and R. Rosenberg, eds.) Academic Press, Boston (1988) 391.
- [51] J. E. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, Proceedings of Atlantic City Photoconductivity Conference (Wiley, New York, 1954), p. 146-153.
- [52] D. L. Dexter, Proceedings of Atlantic City Photoconductivity Conference (Wiley, New York, 1954), p. 155-183.
- [53] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York (1975) 34.
- [54] L. J. van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape", Phil. Res. Rep. **13** (1958) 1-9.
- [55] L. J. van der Pauw, "A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape", Phil. Tech. Rev. **20** (1958) 220-224.
- [56] W. E. Ham, "Surface Charge Effects on the Resistivity and Hall Coefficient of Thin Silicon-On-Sapphire Films", Appl. Phys. Lett. **21** (1972) 440.

Chapitre III

Optimisation des conditions de dépôt de films minces de ZnO

Sommaire

III.1 Dépôts de films ZnO à partir d'une cible métallique	83
III.1.1 Evolution de la cristallisation des films ZnO en fonction de la température	83
III.1.1.1 Analyses par diffraction des rayons X . . .	84
III.1.1.2 Mesures structurales et optiques	86
III.1.1.3 Étude des films par microscopie électronique à transmission	88
III.1.2 Étude de la cristallisation des films de ZnO en fonction de la pression d'oxygène	92
III.1.2.1 Analyses par diffraction des rayons X . . .	92
III.1.2.2 Analyses complémentaires	93
III.1.3 Détermination des contraintes et relation d'épitaxie .	97
III.1.3.1 Détermination de la déformation en fonction du $\sin^2\psi$	97
III.1.3.2 Relation d'épitaxie	100
III.1.4 Interprétation des résultats	103

III.1 Dépôts de films ZnO à partir d'une cible métallique

Le dopage des films, par dépôt alternatif, présente l'avantage de n'utiliser que deux cibles pour réaliser toute une série de films avec différents taux de dopages. Malgré tout, une étude du matériau sans dopage doit être entreprise pour connaître et comprendre l'influence des conditions de dépôt sur la croissance des films. Plusieurs études ont déjà été réalisées par ablation laser pulsé pour synthétiser des films de ZnO mais seulement à partir de cibles céramiques d'oxyde de zinc [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Ainsi, il est important d'évaluer l'influence des conditions de dépôt sur la cristallinité des films réalisés à partir d'une cible métallique et d'utiliser ses paramètres lors de l'incorporation du dopant dans la matrice de ZnO.

Plusieurs séries de dépôts ont ainsi été réalisées dans le but d'optimiser les conditions de croissance du ZnO. Pour cela, nous avons fait évoluer un paramètre de dépôt pendant que les autres étaient fixés. Nous avons ainsi fait varier les paramètres les plus importants en ablation laser pulsé qui sont la température du substrat, la pression d'oxygène dans l'enceinte, la distance cible-chauffage, la fréquence et la fluence du laser. Dans toutes les séries de films, la cristallinité du film a été contrôlée par la mesure du paramètre hors du plan et des pics asymétriques afin d'obtenir une largeur à mi-hauteur la plus faible possible. Dans cette partie, ne seront présentés que les résultats relatifs à la température du substrat et à la pression d'oxygène dans l'enceinte car les autres paramètres, une fois optimisés, ont été fixés. Tous les résultats de cette méthode originale de dépôt seront finalement comparés à ceux obtenus dans la littérature sur les films réalisés en utilisant une cible céramique.

Les deux séries de films ont été déposées avec une fluence de laser de 2 J/cm², une distance cible-chauffage de 4.0 cm et une fréquence de 3 Hz. Toutes ces valeurs sont un bon compromis entre puissance, cristallinité et vitesse de dépôt. De plus la montée en température est réalisée à une vitesse de 12 °C/mn et le refroidissement, sous une atmosphère de 300 mbars d'oxygène et une vitesse de 15 °C/mn.

III.1.1 Evolution de la cristallisation des films ZnO en fonction de la température

Les dépôts ont été réalisés dans un intervalle de température compris entre 400 et 750 °C pour une pression de 0.1 Torr. Différentes analyses ont été réalisées sur ces films : la diffraction de rayons X, des mesures optiques ainsi que de la microscopie à transmission pour comprendre l'influence de la température

sur la qualité cristalline des films.

III.1.1.1 Analyses par diffraction des rayons X

Les études avec les rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de configuration Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) et d'un diffractomètre 4 cercles.

Tous les diagrammes de diffraction réalisés avec le diffractomètre Seifert ($\theta - 2\theta$) présentent deux réflexions autour des angles 2θ : 34.48 et 72.66 ° comme indiqué sur la figure (II.4). Ils sont caractéristiques de la structure hexagonale : würtzite avec le paramètre c comme axe de croissance [1, 2, 3]. Aucune autre réflexion n'a pu être observée, même à faible température de cristallisation montrant que la croissance du ZnO est thermodynamiquement plus favorable selon cet axe. L'insert de la figure (III.1) montre l'évolution de l'intensité des réflexions (0002) en fonction de la température. Ainsi leur intensité augmente jusqu'à une température de 600 °C puis reste relativement importante pour des températures de croissance >600 °C indiquant qu'à cette température les films sont bien cristallisés.

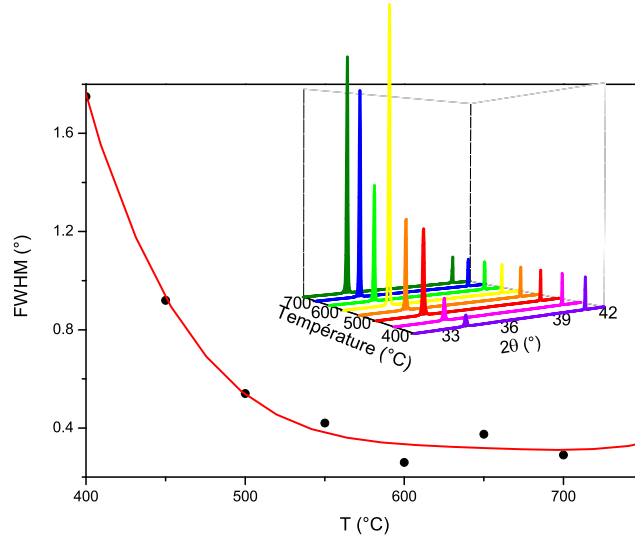


FIG. III.1 – Largeur à mi-hauteur du balayage en ω de la réflexion (0002) pour différentes températures. En insert : les diagrammes de diffraction ($\theta - 2\theta$) des films pour différentes températures réalisés sous une pression d'oxygène de 10^{-1} Torr.

La figure (III.1) montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur du balayage en ω des réflexions mesurées autour des directions (0002) pour les différentes températures de croissance. Ainsi la largeur à mi-hauteur des films diminue de 1.8 ° à 400 °C jusqu'à 0.25 ° à 600 °C puis stabilise jusqu'à 750 °C. Ces valeurs

III.1.1. Evolution de la cristallisation des films ZnO en fonction de la température

sont tout à fait cohérentes avec celles données dans la littérature pour des films réalisés par ablation laser pulsé avec une cible céramique dont les largeurs à mi-hauteur vont de 0.3° à 700°C [3], 0.16° à 750°C [4, 5] et 0.48° à 600°C [5], 0.3° à 600°C [10], et montrent ainsi que l'utilisation des cibles métalliques nous permet de réaliser des films de cristallinité comparable.

Le paramètre de maille (c) a pu être calculé grâce à la loi de Bragg (II.4) et est proche de $5.205\text{ \AA}$, ce qui correspond à la valeur du composé massif [9]. En outre, le paramètre hors du plan est relativement constant, égal à $5.198 (\pm 0.004\text{ \AA})$, légèrement plus faible que la valeur du matériau massif dans les températures supérieures ou égales à 500°C . En dessous de 500°C , le paramètre hors du plan est plus petit ($5.185\text{ \AA}$). Ce phénomène sera expliqué par la suite.

La qualité d'épitaxie dans le plan a été étudiée en enregistrant les balayages en φ des réflexions $(2\bar{1}\bar{1}3)$ du film. Les résultats sont présentés sur la figure (III.2).

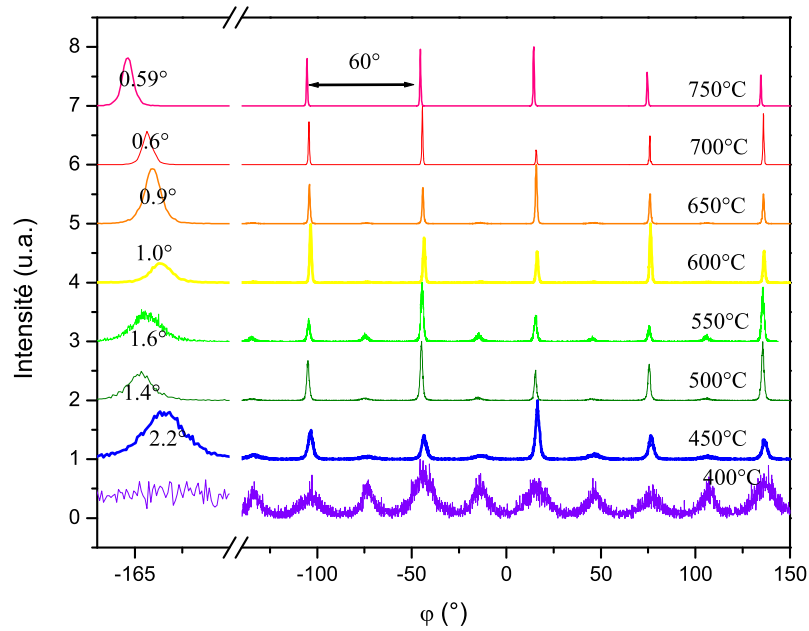


FIG. III.2 – Balayages en φ des plans $(2\bar{1}\bar{1}3)$ pour les films réalisés à $PO_2 = 0.1\text{ Torr}$ et pour différentes températures. La largeur à mi-hauteur des pics est indiquée sur la gauche.

Six réflexions séparées de 60° sont observées, en accord avec la symétrie d'ordre 6 de la structure hexagonale du ZnO. Nous observons cependant 12 pics séparés de 30° pour les films préparés à des températures inférieures à

600 ° C. Ils correspondent certainement à 2 familles de 6 pics qui sont équivalentes à 400 ° C, deux séries de cristallites ou domaines orientés qui sont différemment épitaxiés et dont l'une disparaît à plus haute température. Sur ce même graphique, les largeurs à mi-hauteur sont aussi indiquées sur le côté gauche et montrent une amélioration de la cristallinité des films lorsque la température augmente. La tendance est identique à celle mesurée pour le paramètre hors du plan, mais dans le cas de cette réflexion, la valeur minimale à mi-hauteur ne semble se stabiliser qu'au dessus de 700 ° C.

III.1.1.2 Mesures structurales et optiques

Pour compléter ses analyses, nous avons corrélié les mesures structurales avec des mesures optiques. En effet, le ZnO est un semi-conducteur de large bande interdite et transparent à la lumière visible. Des mesures d'absorption dans l'UV-Visible nous permettent de déterminer la valeur de la bande interdite du ZnO. De plus, le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons d'un semiconducteur sous forme de couche mince est dépendant de la présence de défauts, dislocations, impuretés, joint de grains et de son état de contrainte [6]. Ainsi, une diminution du coefficient d'absorption est associée à une augmentation du nombre de défauts, et doit donc pouvoir être l'indicateur de la qualité cristalline du film.

Les propriétés optiques étant fortement liées à la taille des grains des cristallites, la formule de Scherrer nous a permis de les calculer le long de l'axe c grâce aux mesures réalisées par la diffraction de rayons X :

$$\beta_{\frac{1}{2}} = \frac{0.9\lambda}{D * \cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, $\beta_{\frac{1}{2}}$ la largeur de la réflexion (0002) en radian, D la taille des cristaux et θ l'angle de diffraction de Bragg.

III.1.1.2.1 Les résultats de ces mesures de la valeur de la bande interdite ainsi que la taille des cristallites ont été reportées sur la figure (III.3).

Il est à noter que les mesures d'absorbance réalisées entre 200 et 900 nm (soit en énergie : 6.14-1.36 eV) montrent que le film est fortement transparent dans la région visible et présente un pic d'absorption proche de 380 nm (3.23 eV) correspondant à la valeur de la bande interdite.

Nous observons ainsi sur la figure (III.3), une augmentation de la largeur de bande interdite jusqu'à 600 ° C puis une stabilisation de sa valeur autour de 3.21 eV. Des valeurs similaires sont reportées [6, 7] et sont caractéristiques de la bonne qualité cristalline des films de ZnO. Toutefois, leur valeur est inférieure

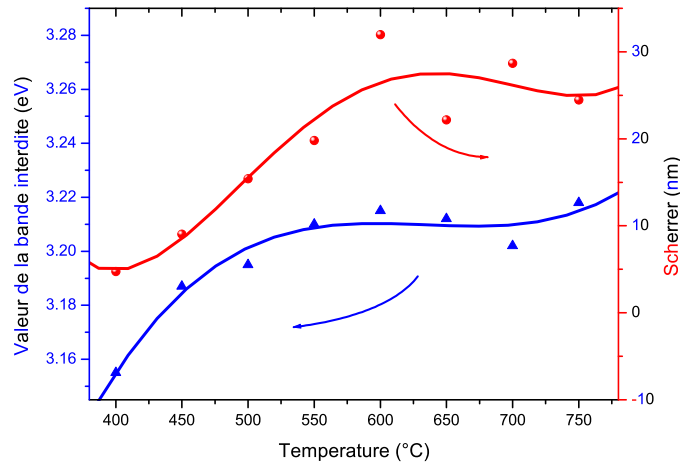


FIG. III.3 – Évolution de la largeur de bande interdite du ZnO (à gauche) et de la taille des cristallites (à droite) en fonction de la température.

à celle des monocristaux de ZnO [11]. Ceci peut s'expliquer par le substrat qui impose une contrainte résiduelle sur le film [6].

De plus, sur cette figure, on observe que la valeur de bande interdite suit la même tendance que la taille des grains. Ainsi, leur taille augmente avec la température jusqu'à 600 °C puis elle se stabilise autour de la valeur de 27 nm. Cette température de 600 °C est identique à la température à laquelle est observé le minimum dans les courbes de largeur à mi-hauteur réalisées autour de la réflexion (0002). Ainsi, lorsque la taille des grains s'accroît, l'épitaxie est améliorée et le nombre de défauts diminue. Ceci est d'ailleurs général pour les oxydes.

Pour les faibles températures de croissance <500 °C, nous avons vu précédemment que le paramètre hors du plan est plus petit que pour des températures >500 °C. Cette compression de la structure est due à la nucléation anarchique à faible température. Ce désordre induit beaucoup de joints de grains qui amène à une dégradation des propriétés optiques.

Ces résultats confirment que la température est un paramètre important pour la cristallisation des films de ZnO. A ce titre, la mobilité des espèces à la surface du substrat est très influencée par ce paramètre car les atomes peuvent parcourir une plus grande surface, ou diffuser et augmenter ainsi la taille des cristallites et donc la qualité cristalline des films. Finalement ces résultats montrent qu'à partir de 600 °C la qualité d'épitaxie et cristalline des films est fortement améliorée. C'est donc cette température de croissance que nous utiliserons pour la suite de cette étude.

Toutes ses analyses nous ont permis d'évaluer la cristallinité des couches et les températures optimales pour l'obtention de films de ZnO avec des propriétés se rapprochant des valeurs du matériau massif. Or, l'utilisation du substrat a une influence non négligeable sur la cristallinité des couches. De plus, comme on peut le voir sur la figure (III.1), à partir de 600 °C, nous ne pouvons pas relever de différence notable de cristallinité par diffraction des rayons X. Ainsi, une analyse de routine n'est pas suffisante pour comprendre l'état cristallin de la couche et une étude approfondie s'avère nécessaire. Tandis que l'analyse par diffraction X nous donne des informations moyennées sur la totalité du film, une étude microstructurale à l'échelle atomique est nécessaire. Nous avons ainsi réalisé une étude en microscopie électronique à transmission qui est présentée dans la partie suivante.

III.1.1.3 Étude des films par microscopie électronique à transmission

Comme nous avons vu précédemment, l'étude microstructurale va nous révéler les différences à l'échelle atomique qui ne semblent pas évidentes par diffraction des rayons X. Pour cela deux films réalisés à $T=600$ et 700 °C ont été étudiés :

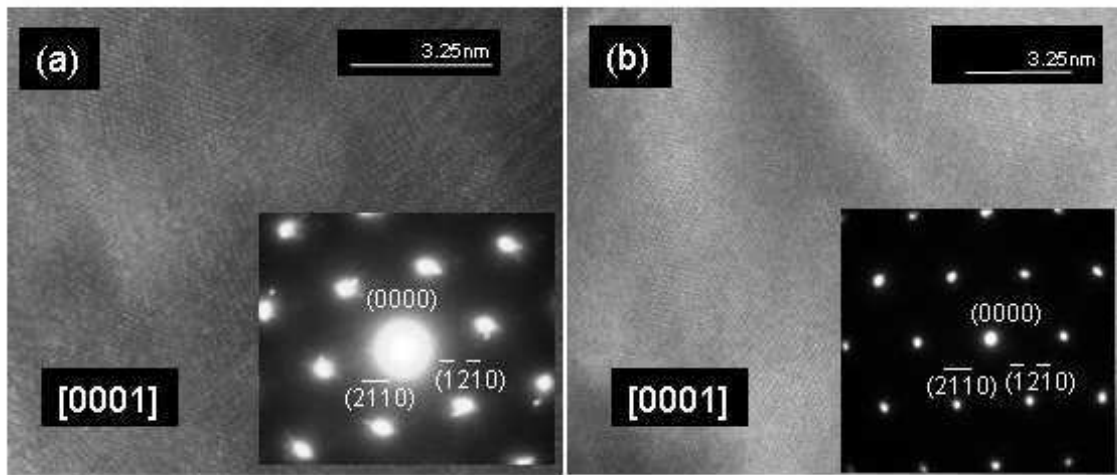


FIG. III.4 – Images TEM Haute Résolution de deux films de ZnO avec en insert leur cliché de diffraction électronique. En (a) et (b) les films réalisés à 600 et 700 °C respectivement. Tous les fragments de cristaux sont orientés avec l'axe c parallèle au faisceau d'électrons.

Les deux images haute résolution (III.4) (a) et (b) montrent que les deux films ont une bonne cristallinité. De plus, leur image de diffraction (en insert) montre deux caractéristiques importantes. Premièrement, le cliché de diffraction

III.1.1. Evolution de la cristallisation des films ZnO en fonction de la température

tion électronique révèle six réflexions, dues à la symétrie d'ordre 6 de la structure würtzite. Deuxièmement, les réflexions sont mieux définies pour le film déposé à 700 ° C que pour le film à 600 ° C. Le cliché de diffraction agrandi (a) montre la présence de taches plus diffuses ou de taches parasites. Ceci suggère que le film est moins bien cristallisé lorsque la température du substrat diminue, ce qui est en accord avec les mesures réalisées par diffraction des rayons X.

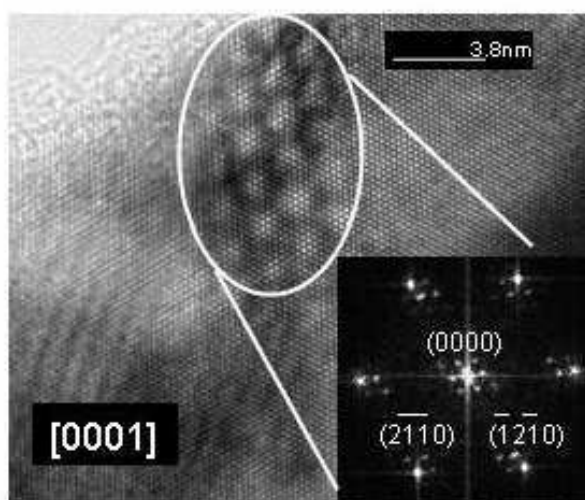


FIG. III.5 — Image TEM haute résolution d'un film de ZnO déposé à 700 ° C à l'interface avec un phénomène de moiré et en insert son cliché de diffraction électronique. L'axe $\vec{c}$ est parallèle au faisceau d'électrons.

L'influence du substrat sur le film a pu être observée sur la figure (III.5). En effet, une analyse EDS a permis de déterminer la présence des éléments du substrat et du film sur ce cristal démontrant que nous avons une vue plane de l'interface entre le film et le substrat d'un film réalisé à $T=700$ ° C. Sur cette figure, un moiré résultant de la superposition des deux réseaux, est observé. La transformée de Fourier de la partie de l'image encadrée en blanc (en insert) montre clairement que les deux réseaux sont légèrement désorientés (environ 1°). Nous reviendrons sur ce détail dans la partie *Interprétation des résultats*.

Enfin, nous avons observé l'évolution de la cristallinité suivant l'axe $\vec{c}$ (axe normal au plan du substrat). Pour cela, différents clichés de diffraction électronique de la surface vers l'interface ont été réalisés sur le film élaboré à la température de 600 ° C, étant donné que sa cristallinité est un peu moins importante qu'à la température de 700 ° C.

La figure (III.6) montre les clichés de diffraction électronique (ED) de ce film proche de la surface (a) et de l'interface (d) et entre les deux (b)-(c). En

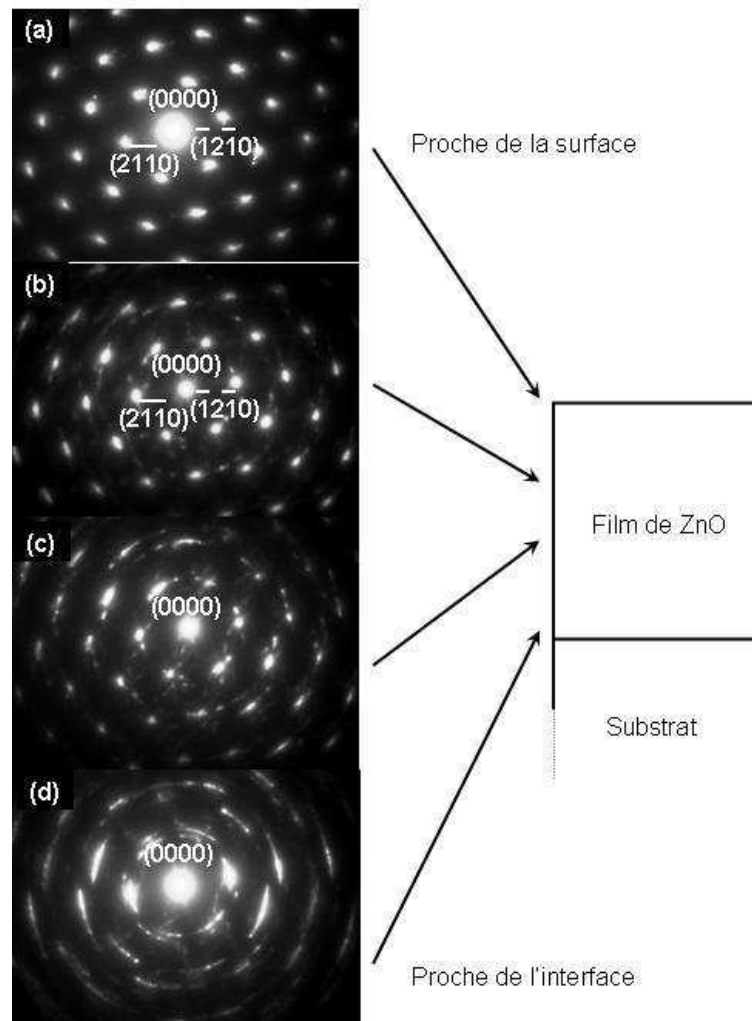


FIG. III.6 – Clichés de diffraction électronique d'un film de ZnO réalisés de la surface vers l'interface. Tous les fragments de cristaux sont orientés avec l'axe $\vec{c}$ parallèle au faisceau d'électrons.

considérant l'évolution des clichés ED, il est clair que les 6 taches sont bien définies proche de la surface et deviennent une série de 2 cercles indiquant une moins bonne cristallinité proche de l'interface. Ces images de diffraction montrent donc un gradient de cristallinité de l'interface vers la surface. Cependant, nous avons noté qu'un tel effet est augmenté lorsque la température du substrat est diminuée. En d'autres termes, l'épaisseur d'une couche moins bien cristallisée proche de l'interface augmente lorsque la température de dépôt diminue.

Il est aussi important de noter que la couche polycristalline proche de l'interface n'a pas pu être observée avec la diffraction des rayons X classique. Ainsi,

il est nécessaire de réaliser des mesures microstructurales, permettant une caractérisation locale tandis que les mesures de rayons X nous permettent de mesurer la cristallinité moyenne du film.

En fait, nous pensons que cette mauvaise cristallisation des échantillons est à l'origine des nombreuses différences obtenues avec les films de ZnO dopés avec du cobalt. Cela fera l'objet d'une discussion par la suite.

En résumé, la microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence que :

- i) une couche tampon est formée à l'interface et peut être polycristalline.
- ii) l'épaisseur de cette couche peut être réduite par l'augmentation de la température du substrat lors de la croissance des films de ZnO.

Après cette étude sur le dépôt de films de ZnO en fonction de la température, nous avons réalisé l'étude en fonction de la pression d'oxygène dans l'enceinte lors du dépôt. Pour cela les mêmes paramètres expérimentaux ont été conservés et la température de dépôt fixée à $T=600^{\circ}\text{C}$.

III.1.2 Étude de la cristallisation des films de ZnO en fonction de la pression d'oxygène

III.1.2.1 Analyses par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ($\theta - 2\theta$) des films réalisés pour différentes pressions sont similaires à celles effectuées pour la série de film en fonction de la température. Les deux réflexions correspondant aux directions (0002) et (0004) sont apparentes et indiquent que les films sont bien orientés suivant l'axe $\vec{c}$, avec le paramètre hors du plan proche de 5.2 Å. Le paramètre évolue légèrement en fonction de la pression d'oxygène. A forte pression, le paramètre hors du plan est de 5.1982 Å puis se stabilise pour des pressions intermédiaires à 5.201 Å pour finalement augmenter à 5.204 Å pour les faibles pressions d'oxygène. Ceci est relatif à une sous-stœchiométrie en oxygène. En effet les liaisons pendantes du zinc sont répulsives ce qui donne une expansion de la structure.

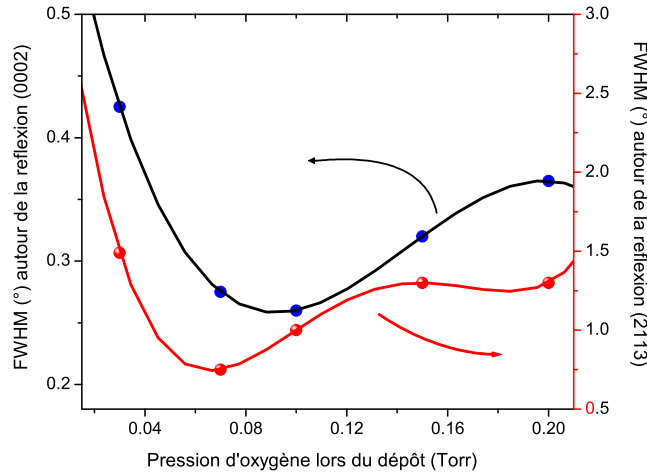


FIG. III.7 – Largeur à mi-hauteur du balayage en ω des réflexions (0002) pour le paramètre hors du plan (à gauche) et largeur à mi-hauteur de la réflexion (2113) pour le paramètre dans le plan (à droite) en fonction de différentes pressions d'oxygène à $T=600^\circ\text{C}$.

L'évolution des largeurs à mi-hauteur du balayage en ω des réflexions (0002) et les largeurs à mi-hauteur des réflexions (2113) suivant la pression d'oxygène est représentée sur la figure (III.7). Les largeurs à mi-hauteur montrent une valeur minimale pour les pressions d'oxygène dans l'enceinte de 0.07 et 0.1 Torr et donc une meilleure qualité cristalline comparée à des films réalisés avec une faible ou forte pression d'oxygène dans l'enceinte.

III.1.2. Étude de la cristallisation des films de ZnO en fonction de la pression d'oxygène

Ceci est confirmé par la qualité d'épitaxie observée par les différents balayages en φ superposés de la figure (III.8). En effet, de légers domaines orientés sont apparents pour le film dont la croissance a été réalisée avec une pression d'oxygène importante et sont très présents pour le film déposé à faible pression d'oxygène.

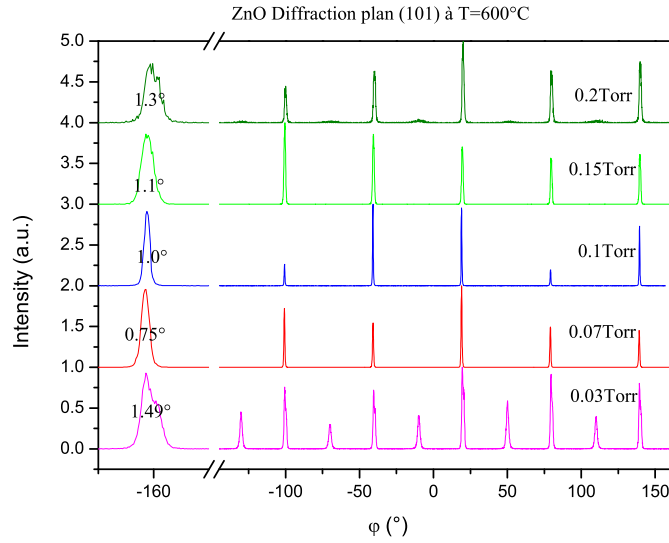


FIG. III.8 – Balayage en φ des plans $(2\bar{1}\bar{1}3)$ pour les films préparés à 600 °C et pour différentes pressions. La largeur à mi-hauteur des réflexions est indiquée sur la gauche du diagramme.

III.1.2.2 Analyses complémentaires

Comme précédemment, nous avons aussi mesuré la taille des grains et la largeur de la bande interdite. Ils présentent un maximum pour des pressions intermédiaires indiquant des valeurs optimales de dépôt pour une pression d'oxygène autour de 0.1 Torr (graphique non montré). Ces résultats confirment donc que la pression d'oxygène autour de 0.1 Torr nous permet d'obtenir la meilleure épitaxie (balayage en φ), la meilleure texture (valeur des largeurs à mi-hauteur) et les plus larges cristallites (30 nm) ainsi que les meilleurs propriétés optiques pour les films de ZnO.

Les analyses structurales ont été complétées par des mesures de Rutherford Back Scattering (RBS), effectuées à l'université du Maryland en collaboration avec V. N. Kulkarni et T. Venkatesan, ainsi que des mesures de microscopie

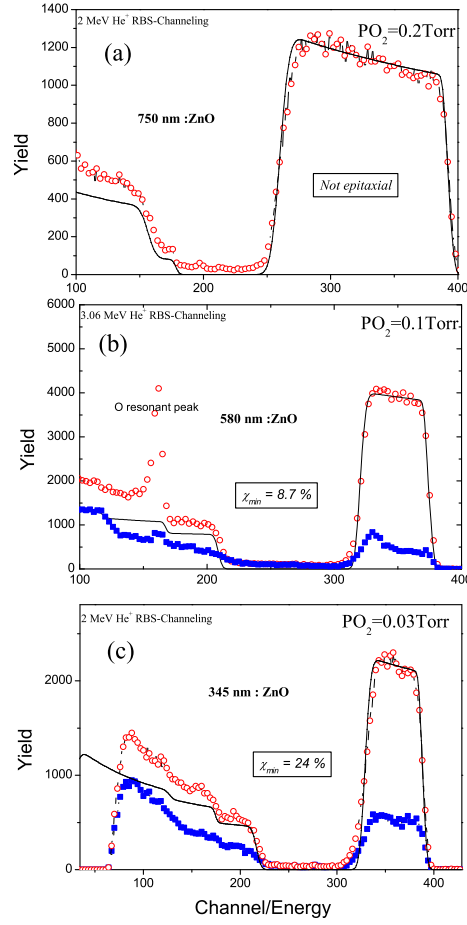


FIG. III.9 – Spectres de Rutherford Back Scattering de film élaborés à différentes pressions. Le nombre de défauts structuraux est représenté par la valeur de χ_{min} . L'épaisseur a été calculée par simulation numérique.

à champ proche (AFM) effectuées en collaboration avec L. Méchin du laboratoire GREYC de l'université de Caen (voir figures (III.9) et (III.10)) respectivement. Cela nous a permis de déterminer la qualité cristalline, la rugosité, l'état de surface et l'épaisseur des films. Grâce à la technique de RBS, nous avons aussi pu déterminer l'épaisseur des films par simulation et nous observons que l'épaisseur augmente avec la pression d'oxygène (voir figures (III.9)). Par exemple, l'épaisseur augmente de 345nm à 580nm et enfin 750nm pour le même nombre de coups portés sur la cible, lorsque la pression d'oxygène augmente. Ceci correspond respectivement à un taux de dépôt de 0.49Å, 0.83Å et 1.07Å par impulsion. Ainsi les taux de dépôt intermédiaires amènent une meilleure cristallinité des films.

III.1.2. Étude de la cristallisation des films de ZnO en fonction de la pression d'oxygène

Le nombre de défaut dans le film a aussi été approximé en RBS par des mesures de canalisation où est déduit une valeur du χ_{min} (qui est le rapport du taux rétrodiffusé le long de la direction [0001] du ZnO et d'une autre direction). Une faible valeur reflète une bonne qualité d'épitaxie ainsi qu'une faible densité de défauts dans le film. Les analyses réalisées par RBS pour trois différentes pressions d'oxygène ($P=0.03, 0.1$ et 0.2 Torr) sont représentées sur la figure (III.9). Nous obtenons une meilleure qualité des cristaux pour le film dont la croissance a été réalisée sous 0.1 Torr avec un χ_{min} : 8.7% comparé à celui de 0.03 Torr 24% . Pour le film avec une pression d'oxygène de 0.2 Torr, un résultat surprenant est que nous n'avons pas obtenu de signal pour la rétrodiffusion des ions alignés. Ceci doit provenir du fait que la vitesse de dépôt est très importante lorsque la pression d'oxygène dans l'enceinte est élevée, ce qui implique une faible cristallinité des films. Ces valeurs correspondent aux valeurs reportées dans la littérature [1] où un χ_{min} : $2-3\%$ était obtenu pour des pressions intermédiaires tandis que des faibles et fortes pressions d'oxygène donnaient un χ_{min} : $50-60\%$.

La valeur du χ_{min} augmentant avec le nombre de défauts de cristallisation ; nous obtenons le même résultat que les analyses par diffraction des rayons X pour laquelle un élargissement des réflexions était observé.

Enfin, les mesures en microscopie à champ proche nous ont permis de déterminer la morphologie ainsi que la rugosité de surface représentées sur la figure (III.10). Tandis que nous observons une diminution de la rugosité avec l'augmentation de la pression d'oxygène, la taille des grains à la surface évolue différemment. Pour le film à pression (0.03 Torr), la taille de grains est environ 250 nm et semble relativement constante avec une rugosité de 50 nm. À l'inverse, pour les films préparés sous une pression supérieure (0.1 Torr) nous observons deux types de grains différents : d'une taille supérieure (500 nm) et inférieure (160 nm) que pour le film sous basse pression. Par contre la rugosité reste à peu près la même. Enfin pour le film préparé à 0.2 Torr, la taille des grains est plus grande et paraît inhomogène tandis que la rugosité est seulement de 23 nm. Ces résultats sont relativement proche du groupe de Venkatesan *et al.* [1] et montrent ainsi que l'utilisation des cibles métalliques produit des films de qualité comparable à celle des films obtenus avec une cible métallique.

Ainsi, toutes ces analyses nous ont permis d'observer l'influence de la pression d'oxygène sur la synthèse des films de ZnO lors de l'utilisation des cibles métalliques. Nous avons ainsi pu déterminer que les films avaient une meilleure qualité cristalline pour une pression d'oxygène de l'ordre de $P=0.1$ Torr. Ceci est un bon compromis pour obtenir une bonne épitaxie, des tailles de grains importantes ainsi que des propriétés optiques intéressantes.

Comme nous avons vu avec l'étude en microscopie électronique à trans-

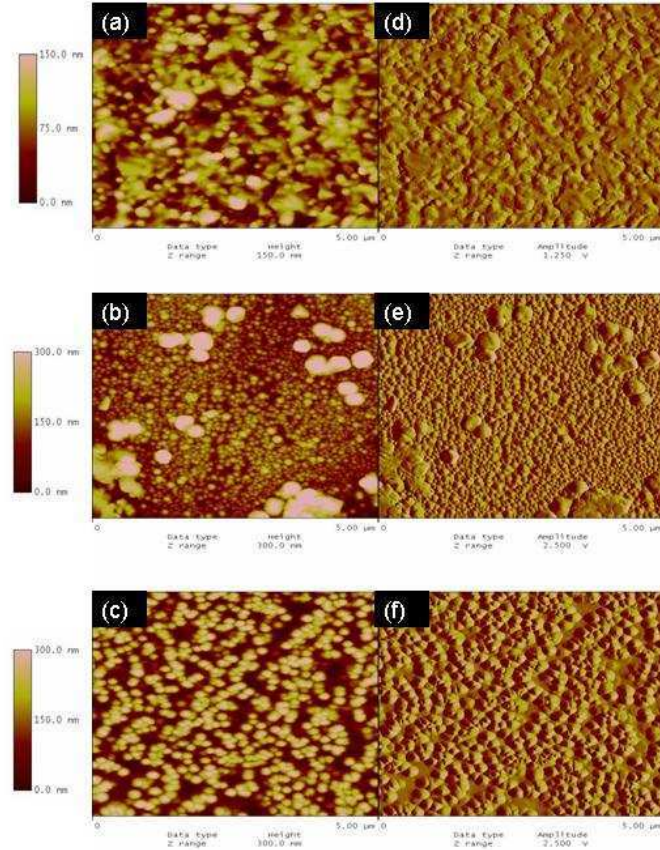


FIG. III.10 – Images de Microscopie en force atomique de trois films de ZnO déposés à 600°C pour 3 différentes pressions : (a). $P=0.2\text{ Torr}$, (b) 0.1 Torr , (c) 0.03 Torr . A gauche est représentée la topologie réelle et à droite la dérivée de la topologie calculée à partir du signal d'erreur dans la boucle de contre réaction.

mission, le substrat a une influence importante sur les films de ZnO. Il serait donc intéressant d'étudier la contrainte résiduelle dans les films en fonction des différents paramètres de dépôts. Une méthode pour étudier ces contraintes est l'utilisation de la diffraction des rayons X et ainsi de comparer les distances interréticulaires de différentes directions cristallographiques des films par rapport aux valeurs du matériau massif.

III.1.3 Détermination des contraintes et relation d'épitaxie

III.1.3.1 Détermination de la déformation en fonction du $\sin^2\psi$

Cette méthode non destructive d'analyse des contraintes a été développée par Noyan *et al.* [12]. Elle nous permet d'analyser des contraintes résiduelles dans les couches minces grâce à la diffraction des rayons X. Pour cela, la distance inter-réticulaire des films est comparée aux paramètres cristallins de référence du matériau massif. Le diffractomètre 4 cercles a été utilisé pour ces mesures.

III.1.3.1.1 Protocole : Pour commencer, nous plaçons en condition de diffraction les plans (00l) du substrat comme étudié précédemment avec le diffractomètre 2 cercles. Nous déterminons ainsi si notre film est bien positionné. Pour cela, nous devons obtenir un θ proche de la valeur théorique et un ψ très proche de 0.

Ensuite nous sélectionnons 5 réflexions du ZnO définies par les valeurs en θ et ψ (voir figure (II.7)) calculés grâce à la formule II.12 et qui doivent varier entre 20° et 90° .

Nous obtenons le tableau suivant :

hkl	Intensité	d(Å)	$2\theta (^\circ)$	$\psi (^\circ)$
105	5	0.9766	104.13	20.307
103	29	1.4771	62.862	31.669
102	23	1.9111	47.538	42.768
101	100	2.4759	36.252	61.606
201	11	1.3582	69.098	74.879

TAB. III.1 – Récapitulatif des différents plans diffractés et leurs valeurs de référence.

Chaque famille de plans va pouvoir être orientée suivant les conditions de réflexion avec leur valeur théorique en 2θ et ψ . La famille de plan va donc diffracter grâce au balayage φ réalisé sur 360° .

Nous sélectionnons ensuite une des réflexions que nous plaçons dans les conditions optimales de diffraction grâce à un balayage en ω et ψ .

Après avoir déterminé les valeurs expérimentales de 2θ et ψ pour chaque famille de plans diffractés, la courbe de la déformation en fonction du $\sin^2\psi$ peut être tracée pour les différents paramètres de dépôts. La pente de cette courbe va ainsi nous permettre de déterminer la contrainte résiduelle du film

voir équation II.7.

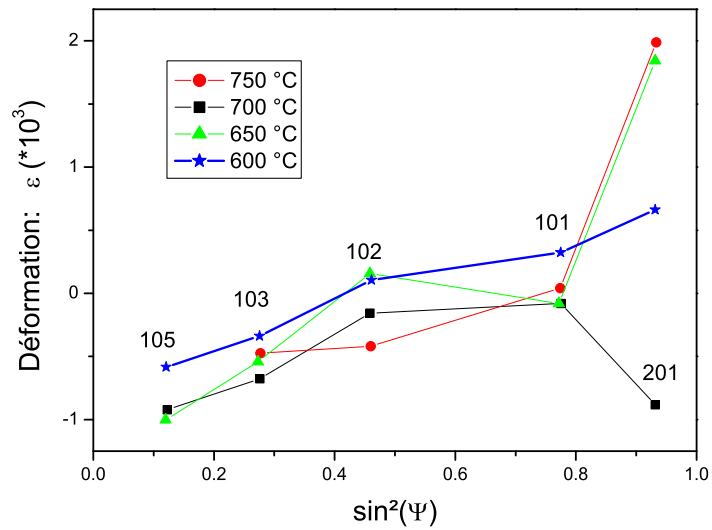


FIG. III.11 – Déformation en fonction du $\sin^2\psi$ pour différentes températures.

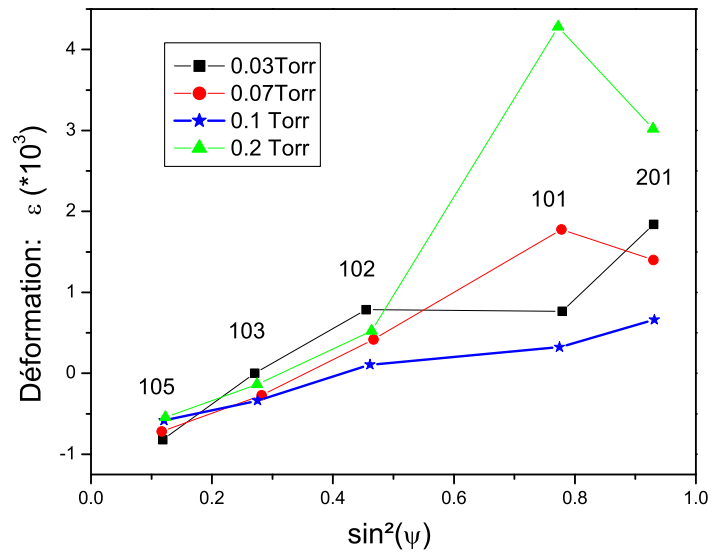


FIG. III.12 – Déformation en fonction du $\sin^2\psi$ pour différentes pressions d'oxygène.

III.1.3.1.2 Résultats : Ces différentes courbes ont été tracées pour la température et la pression (figures (III.11) et (III.12), respectivement). Sur la courbe en fonction de la température, les pentes sont relativement constantes bien que les déformations soient légèrement plus importantes pour les températures supérieures à $T=600^\circ\text{C}$. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'intensité des réflexions diminue légèrement après $T=600^\circ\text{C}$ (voir figure (III.1)). Par contre, pour les films préparés sous différentes pressions d'oxygène, il est clair que le film à $P=0.1$ Torr présente un minimum de déformation suivant le $\sin^2\psi$ en accord avec les résultats des largeurs à mi-hauteur.

Ceci peut s'expliquer par le fait que la contrainte résiduelle dans les films dépend de deux facteurs : la contrainte intrinsèque apparaissant lors du dépôt et la contrainte thermoélastique est due à la différence de coefficients de dilatation thermique de l'alumine et du ZnO lors de la descente en température.

Dans le cas de la température, les valeurs des coefficients d'expansions thermiques, pour les directions dans le plan sont $\alpha_{Saph}=7,5.10^{-6}\text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{ZnO}=2,9.10^{-6}\text{ K}^{-1}$. On comprend bien que plus la température va être importante, plus le film va subir une grande contrainte thermoélastique due au substrat et plus la déformation sera importante. Pour la pression d'oxygène, tous les films étant réalisés à la même température, on peut considérer la contrainte thermoélastique constante et ainsi avoir une dépendance de la contrainte intrinsèque avec la pression d'oxygène. Ainsi la déformation est la moins importante pour une grande taille de cristallite tandis que d'importantes déformations sont observées pour des faibles et fortes pressions d'oxygène.

De plus, dans le cas du film réalisé à $T=600^\circ\text{C}$ et $P=0.1$ Torr, la déformation augmente linéairement. La pente peut être calculée et la valeur de la contrainte appliquée sur le film déterminée :

$$a = \left(\frac{1 + \nu}{E}\right) * \sigma_\phi \quad (\text{III.2})$$

D'après le NIST (National Institute of Standards and Technology)¹, la valeur du module d'élasticité et le coefficient de Poisson pour le ZnO massif varient entre :

$E=32-119\text{ GPa}$ et $\nu =0.223-0.351$.

Or, pour comparer nos valeurs avec celles de Perrière *et al.* [3], nous avons repris leur valeur soit $E=95\text{ GPa}$ et $\nu =0.287$.

D'après la pente de la droite :

¹<http://www.nist.gov/srd/>

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{III.3})$$

$a=1.538.10^{-3}$. La contrainte peut être ainsi déduite : $\sigma_\phi= 113.5$ MPa.

Cette valeur est quelque peu inférieure à la valeur obtenue à partir d'une cible céramique de ZnO (330 -550 MPa) avec des conditions de dépôts (550 ° C et $\text{PO}_2= 3.75.10^{-4}$ Torr [3].

Cela implique que l'utilisation des cibles métalliques et l'oxydation du zinc lors du dépôt induit une moindre déformation que l'utilisation de cibles céramiques.

Enfin, une information intéressante est similaire à tous les films : la pente est positive ce qui implique que dans tous les cas le film croît en extension dans le plan d'épitaxie.

III.1.3.1.3 Conclusions : La méthode du $\sin^2\psi$ est riche en renseignements. Pour commencer, la comparaison des déformations dans le film permet d'obtenir les conditions de dépôt optimales pour avoir un minimum de contraintes avec le substrat. De plus, cette méthode offre la possibilité de comprendre quels sont les rapports entre le film et le substrat dans le plan d'épitaxie. La pente de la droite de la déformation en fonction du $\sin^2\psi$ renseigne si le film est en compression ou en extension.

Enfin cette étude va être complétée par une analyse de la relation d'épitaxie entre le film et le substrat.

III.1.3.2 Relation d'épitaxie

Grâce à l'étude des plans asymétriques, nous pouvons déterminer la relation d'épitaxie entre le film et le substrat. Pour cela, une série de plan asymétrique du film (2 $\bar{1}$ 13) (correspondant au plan (101) en trois indices)² et du substrat a été diffracté sur 360 °. En superposant les deux courbes sur le même graphique, nous obtenons la figure (III.13).

Trois réflexions des plans (104) sont observées pour le substrat séparés de 120 ° dû à la symétrie rhomboédrique du substrat, tandis que 6 réflexions séparés de 60 ° indiquent la symétrie d'ordre 6 caractéristique de la structure hexagonale. De plus, on observe un décalage des paramètres du substrat et du film de 30 ° impliquant une rotation de 30 ° entre les axes dans le plan. On

²Relation entre un système de 3 axes à 4 axes : 3 indices (UVW), 4 indices (uvw) tel que $u+v+t=0$. $U=u-t$, $V=v-t$, $W=w$, $u=\frac{1}{3}(2U-V)$, $v=\frac{1}{3}(2V-U)$, $t=-(u+v)$, $w=W$.

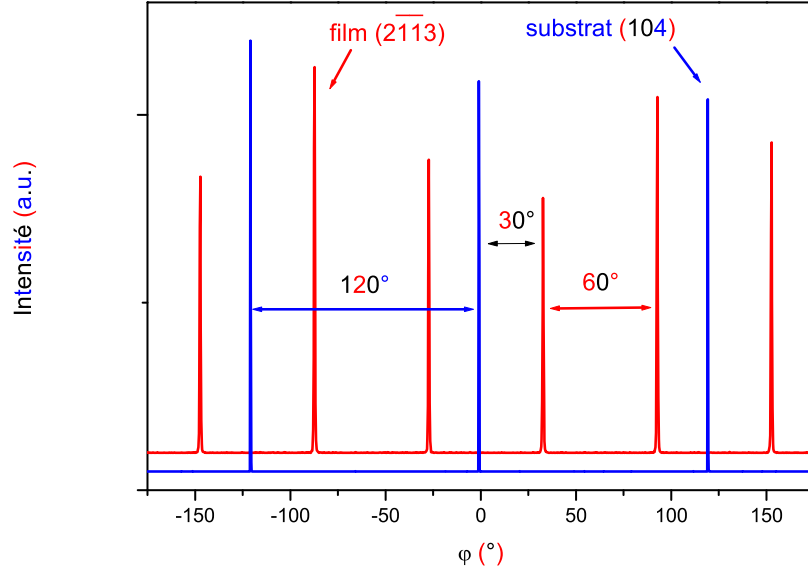


FIG. III.13 – Superposition des balayages en φ des plans asymétriques (104) du substrat et $(\bar{2}\bar{1}13)$ du ZnO.

retrouve le même phénomène pour d'autres composés avec des paramètres de maille (dans le plan) similaires au ZnO tel que AlN ($a=3.11 \text{ \AA}$) et GaN ($a=3.16 \text{ \AA}$) sur le saphir [13, 14, 15].

Ceci nous amène à la représentation schématique avec une rotation de 30° du plan de base du film par rapport au substrat (voir figure (III.14)). La relation d'orientation dans le plan de la direction du ZnO $[01\bar{1}0]$ parallèle au paramètre $\vec{b}$ du substrat [3, 4, 5, 8].

Le désaccord de maille peut être calculé suivant la formule :

$$\sigma(\%) = \frac{a_s - a_f}{a_s} * 100 \quad (\text{III.4})$$

où a_s est le paramètre du substrat et a_f le paramètre du film.

Dans la direction (1) de la figure (III.14), la grande diagonale de la maille du ZnO est superposée au paramètre $\vec{a}$ du substrat. La grande diagonale est calculée grâce à la formule d'Al-Kashi :

$$D_z^2 = a_z^2 + b_z^2 - 2a_z b_z \cos(120) \quad (\text{III.5})$$

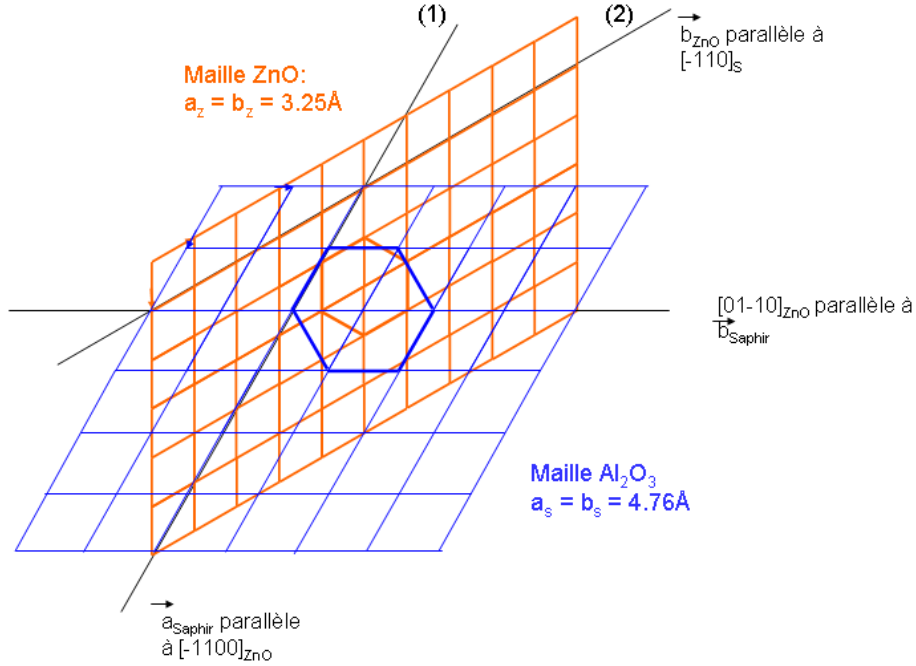


FIG. III.14 – Superposition dans le plan d'épitaxie des mailles du film sur le substrat avec une rotation de 30° .

Or comme on peut le constater sur la figure (III.14)

$$5D_z = 28.140 \text{ \AA} \text{ sont superposés avec } 6a_s = 28.553 \text{ \AA}$$

$$\text{d'où le désaccord de maille : } \sigma(\%) = (28.533 - 28.140) / 28.533 = 1.45\%$$

Dans la direction (2), la grande diagonale du rhomboèdre du saphir est superposée au paramètre $\vec{a}$ du substrat : soit $5b_z = 16.249 \text{ \AA}$ et $2D_s = 16.485 \text{ \AA}$

$$\text{d'où } \sigma(\%) = (16.485 - 16.249) / 16.249 = 1.43\%$$

Par comparaison, si nous calculons le désaccord de maille sans désorientation, on peut considérer la superposition de 2 mailles du substrat avec 3 mailles du ZnO : soit $3a_z = 9.75 \text{ \AA}$ et $2a_s = 9.52 \text{ \AA}$

$$\text{donc } \sigma(\%) = (9.52 - 9.75) / 9.52 = -2.35\%$$

Ainsi, dû à l'important désaccord entre les deux mailles, on peut comprendre facilement pourquoi le film croît avec une désorientation de 30° par rapport au substrat.

Cette valeur de 1.43% est en accord avec Perrière et al. [3] et largement inférieure à la valeur de 16% [5] où le désaccord de maille a été calculé avec la superposition d'une maille de ZnO avec un maille de saphir.

Enfin, grâce au modèle du $\sin^2\psi$, nous avons aussi déterminé que le ZnO

croît en extension dans le plan d'épitaxie. Ceci est en parfait accord avec les résultats théoriques où la maille du ZnO est inférieure à celle de la maille du substrat ce qui implique une extension des paramètres a et b du ZnO. De plus, si l'on considère une conservation de la maille, le paramètre hors du plan doit être inférieur à celui observé dans le composé massif. Ceci a été confirmé par la mesure du paramètre suivant l'axe $\vec{c}$.

III.1.4 Interprétation des résultats

Ces expériences réalisées sur les séries de films minces ZnO montrent la corrélation entre les conditions de dépôt (pression dans l'enceinte, température du substrat) et plusieurs paramètres structuraux incluant cristallinité, taille de grains, l'épitaxie dans le plan du substrat, la texture le long de la direction hors du plan, le stress résiduel, la rugosité et les défauts.

D'après ces expériences, les films de ZnO peuvent être élaborés suivant les conditions minimales de température (600°C) et de pression (0.1 Torr). Dans cette partie, nous allons discuter des effets de la température et de la pression sur la formation de ZnO. Pour comprendre l'influence de ses paramètres, deux conditions doivent être pris en compte : la dynamique de l'ablation et la nucléation.

A l'origine, la cible de zinc est à l'état métallique, et les espèces évaporées lors de l'ablation ne sont constituées que de l'élément zinc. La formation de ZnO est due à la réaction des espèces avec le gaz contenu dans l'enceinte. Les collisions entre les éléments éjectés et l'oxygène augmentant avec la pression d'oxygène, une faible pression d'oxygène ne réduira pas réellement la fraction ionique et l'énergie cinétique des espèces évaporées de la cible. De plus, l'oxydation sera incomplète introduisant des défauts dans le film et du zinc interstitiel. Le nombre de défauts est confirmé de par le balayage en φ ($2\bar{1}13$) des films préparés sous 0.03 Torr qui montrent 12 réflexions séparées par 30° et par la forte valeur des largeurs à mi-hauteur, montrant la faible qualité d'épitaxie. D'un autre côté, si la quantité d'oxygène est importante, les espèces vaporisées subissent un assez grand nombre de collisions, permettant la formation d'amas dans la plume. Ceci à travers la nucléation et la croissance de ces espèces vapeurs avant leur arrivée au niveau du substrat. Par exemple, pour donner un ordre de grandeur du nombre de collision, le libre parcours moyen est approximativement 5 cm pour une pression de 10^{-3} Torr et 0.05 cm à une plus haute pression de 0.1 Torr [16]. Ainsi, une haute pression dans l'enceinte augmente le nombre de particules ultrafines (se déposant dans le film) et l'épaisseur de la couche (voir RBS) en créant un large nombre de défauts.

D'un autre côté, le procédé de nucléation dépend de l'énergie d'interface entre les trois phases existantes : le substrat, le matériau condensé et la phase

vapeur. L'équilibre entre le phénomène de croissance et de dissolution pour un germe donné est gouverné par son énergie libre relative à l'assemblage d'atomes individuels. Ainsi, à partir d'une taille limite il pourra être stable et croître. Dans le cas contraire, une redissolution sera observée au profit d'autres germes. Sa taille critique dépend de la vitesse de dépôt et de la température du substrat. Une caractéristique de faible sursaturation (0.03 Torr) est la création d'îlots isolés du matériau déposé pendant le début de la nucléation du film sur le substrat qui croissent et coalescent ensemble. Lorsque la sursaturation augmente, le bombardement ionique doit augmenter la densité de nucléation en créant des défauts de surface. Il doit augmenter la mobilité des ad-atomes en leur transférant de l'énergie cinétique et doit avoir pour effet une accélération de la nucléation et de la croissance des îlots. Ceci est confirmé par le calcul de la taille des grains qui indiquent des petits cristallites (18-20.5 nm) le long de l'axe $\vec{c}$ pour les films préparés sous 0.03 Torr et 0.2 Torr respectivement comparé avec le film élaborés sous 0.07 Torr et 0.1 Torr (environ 30 nm).

De plus la croissance des films cristallins dépend de la mobilité de surface des ad-atomes. Normalement les ad-atomes doivent diffuser sur plusieurs distances atomiques avant de se stabiliser dans un site de plus faible énergie pour former le film. Les hautes températures du substrat favorisent la croissance rapide des cristallites et donne une meilleure épitaxie du film. A l'inverse, les basses températures (400-450 °C) et les larges sursaturations empêchent, par l'apport de particules énergétiques, la croissance des cristaux. Cela réduit ainsi la formation de cristaux de qualité et augmente le nombre de défauts dans le film. Enfin, les défauts structuraux peuvent aussi être mis en évidence grâce au calcul de la largeur de bande interdite déterminée par les mesures optiques. Pour les films préparés à basse température ou avec une pression d'oxygène soit trop faible ou soit importante, on observe une largeur de bande interdite de faible valeur. Ces mesures sont ainsi riches en enseignement et confirment donc nos analyses structurales.

Enfin, nous avons observé une divergence dans l'étude par diffraction des rayons X et la microscopie électronique de la relation d'épitaxie entre le film et le substrat. Deux explications peuvent être avancées. Premièrement, l'image de microscopie électronique à transmission (III.5) montre seulement les premières couches de croissance sur le substrat. Les atomes d'oxygène du saphir fournissent une bonne adaptation pour les premiers atomes de zinc en dépit de la large différence entre les paramètres de maille des deux structures $\sigma=1.43\%$. Deuxièmement, lorsque les premières couches croissent, le désaccord de maille entre les deux structures jouent le rôle le plus important et la maille du film va tourner pour accommoder ce désaccord de maille. L'épaisseur de cette couche d'accommodation va donc dépendre de la température de croissance. En d'autre terme, cette couche est fine lorsque la température est importante tandis que

cette couche d'accommodation est plus épaisse à faible température. Ceci est en accord avec les résultats d'Ashkenov et al. [17] qui ont montré la présence d'une très fine couche de nucléation (2-3 couches) sans présence de fissure à la surface du substrat de Al_2O_3 (pour un film réalisé à 800°C).

De plus, grâce à la microscopie en transmission électronique, nous avons aussi pu observer un gradient de cristallinité de l'interface vers la surface, qui est principalement dû au désaccord de maille entre le film et le substrat.

En résumé, la large contrainte induit la formation d'une couche tampon à l'interface qui peut être polycristalline. Cependant, elle peut être réduite par l'augmentation de la température de croissance du substrat. Cela signifie une stabilisation de la structure avec une rotation des paramètres du film de 30° comparé au substrat. De plus, à haute température, les atomes qui se déposent ont une plus grande mobilité, ce qui permet une augmentation de la taille des cristallites du ZnO en réduisant l'épaisseur de la couche tampon.

Un résultat important de cette étude est donc que toutes les analyses réalisées sur les films ont permis de mettre en évidence la bonne qualité des films de ZnO et qu'ils sont comparables aux films réalisés à partir des cibles céramiques. Ainsi, nous avons réalisé la première étape d'élaboration des semiconducteurs magnétiques dilués. Maintenant, nous pouvons étudier l'influence de l'incorporation du cobalt dans la matrice de ZnO, ce qui est présenté dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, and T. Venkatesan, A. Iliadis D. C. Look, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3947.
- [2] Y.-Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, and M. Kawasaki, P. Ahmet and T. Chikyow, H. Koinuma, J. Appl. Phys. **90** (2001) 4246.
- [3] J. Perrière and E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J. C. Loulergue, and J. Etchepare, J. Appl. Phys. **91** (2002) 690.
- [4] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, and S. Oktyabrsky, J. Appl. Phys. **84** (1998) 2597.
- [5] R. D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R. P. Sharma and T. Venkatesan, M. C. Woods, R. T. Lareau, and K. A. Jones, A. A. Iliadis, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2735.
- [6] V. Srikant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys. **81** (1997) 6357.
- [7] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and Ian W. Boyd, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2963.
- [8] E. Millon, O. Albert, J. C. Loulergue, J. Etchepare and D. Hulin, W. Seiler, J. Perriere, J. Appl. Phys. **88** (2000) 6937.
- [9] JCPSDS-International Center for diffraction Data, Card No. 05-0664 (2001), R.R. Reeber, J. Appl. Phys. **41** (1970) 5063.
- [10] T. Makino, and Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, and K. Tamura, T. Yasida, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1237.
- [11] Landolt-Borstein New Series, Edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 1982), Vol. 17b.
- [12] I. C. Noyan, T. C. Huang, and B. R. York, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **20(2)** (1995) 125.
- [13] S. Strite, and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 1237.
- [14] A. Saxler, P. Kung, C. J. Sun, E. Bigan, and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 339.
- [15] R. D. Vispute, H. Wu and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1549.
- [16] Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film" ed. Wiley interscience, New York (1994).

BIBLIOGRAPHIE

- [17] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spe-
mann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, and M. Grundmann, G. Wagner,
H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, and B. Monemar, J. Appl. Phys. **93**
(2003) 126.

Chapitre IV

Dépôts des films de ZnO dopés au cobalt

Sommaire

IV.1 Série de Films de ZnO à partir de cibles métalliques pour différentes concentrations en cobalt . .	111
IV.1.1 Introduction	111
IV.1.2 Analyses des films dopés au cobalt par diffraction des rayons X	111
IV.1.2.1 Variation du paramètre de maille hors du plan	112
IV.1.2.2 Etudes des balayages en ω	114
IV.1.2.3 Conclusions	115
IV.1.3 Analyses des films dopés par spectrophotométrie . .	115
IV.1.3.1 Etude de la valeur de bande interdite . . .	116
IV.1.3.2 Etudes des pics entre 500 et 700nm . . .	117
IV.1.3.3 Conclusions	118
IV.1.4 Spectroscopie Raman	118
IV.1.4.1 ZnO en spectroscopie Raman	119
IV.1.4.2 Caractéristiques du film de ZnO	119
IV.1.4.3 Caractéristiques des films de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$.	120
IV.1.4.4 Conclusions	123
IV.1.5 Mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford	124
IV.1.6 Conclusions	125
IV.1.7 Mesures d'aimantation	125
IV.1.7.1 Série de films	125
IV.1.7.2 Le film dopé avec 4% de cobalt	127
IV.1.7.3 Conclusions	129
IV.2 Série de films de ZnO dopés cobalt suivant la température et la pression d'oxygène lors de la croissance	131
IV.2.1 Les films réalisés à faible taux de dopage 1.66% . . .	131
IV.2.2 Variation de la teneur en cobalt	134
IV.2.3 Analyses en microscopie électronique à transmission .	135
IV.2.4 Discussion	135
IV.2.5 Conclusions	139

IV.1 Série de Films de ZnO à partir de cibles métalliques pour différentes concentrations en cobalt

IV.1.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons établi que la température de dépôt ($T=600^{\circ}\text{C}$) et la pression ($\text{PO}_2=0.1\text{ Torr}$), permettaient d'obtenir une relativement bonne cristallinité des couches. Ainsi, ces conditions vont être utilisées pour déposer une série de films avec différentes concentrations de cobalt en utilisant une cible métallique de zinc et de cobalt. Pour chaque dépôt, la température ($T=600^{\circ}\text{C}$) et la pression ($\text{PO}_2=0.1\text{ Torr}$) ont donc été fixées et nous avons simplement fait varier le taux de cobalt en modifiant le nombre d'impulsions laser sur chaque cible. Ceci nous permet de synthétiser des films avec différentes compositions de cobalt. Par exemple, pour doper nos films de ZnO avec 10% atomique de cobalt, 9 impulsions sont données sur la cible de zinc et 1 sur la cible de cobalt. Nous calculons ensuite le nombre de cycles nécessaire pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Cette méthode a été appliquée afin d'obtenir des films dont la concentration en cobalt est comprise entre 2 et 60%.

Après une mesure par microscopie électronique à balayage, couplée avec un analyseur EDS pour évaluer la concentration de cobalt dans les films, nous avons constaté que le pourcentage de cobalt était plus faible que le taux théorique, réduit d'un facteur 3. Une explication peut être avancée. En effet, à l'origine nous avons estimé que l'efficacité de l'ablation serait la même avec les deux cibles. En réalité, il apparaît que le taux d'ablation de la cible de cobalt est inférieur d'un facteur 3 par rapport à celui de la cible de zinc. Ceci peut s'expliquer par les caractéristiques physico-chimiques des deux métaux. Si l'on compare la chaleur d'atomisation du zinc par rapport au cobalt ($130.181\text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le zinc et $423.082\text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le cobalt) [1], il faut fournir environ 3 fois plus d'énergie à la cible de cobalt par rapport au zinc pour obtenir la même efficacité, en accord avec les résultats obtenus.

En tenant compte de cette correction, les taux de cobalt que nous utiliserons par la suite seront donnés en concentration réelle.

IV.1.2 Analyses des films dopés au cobalt par diffraction des rayons X

Chaque film a été analysé à l'aide du diffractomètre en mode $(\theta - 2\theta)$. Les diagrammes de diffraction montrent 2 réflexions comme présentées sur la figure (II.4). Le film est orienté avec le paramètre $(\vec{c})$ perpendiculaire au plan du substrat. De plus, aucune réflexion supplémentaire exceptées celles correspondant aux directions (0002) et (0004) de la würtzite n'a été détectée et donc aucune

phase secondaire n'a pu être observée. Le paramètre de maille (c) évolue avec l'incorporation de cobalt dans la structure. Ceci est clairement représenté sur le graphique (IV.1) qui montre l'évolution du paramètre hors du plan en fonction du pourcentage de dopage en cobalt.

IV.1.2.1 Variation du paramètre de maille hors du plan

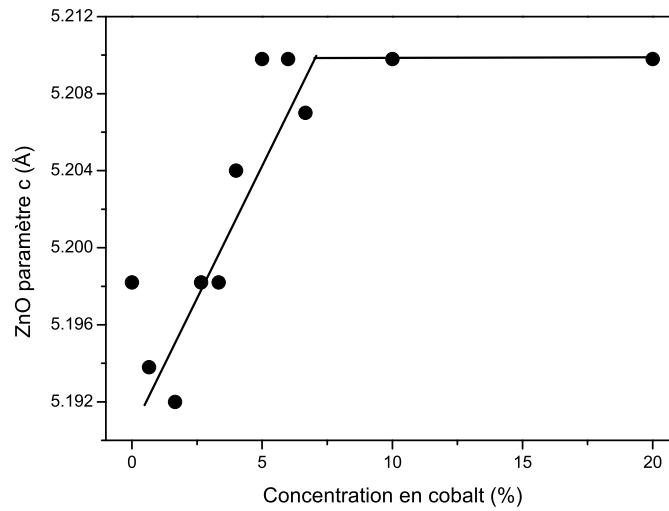


FIG. IV.1 – Évolution du paramètre hors du plan dans les films de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ en fonction du pourcentage atomique de cobalt (x).

Le paramètre hors du plan a ainsi été calculé pour chaque taux de dopage grâce à la loi de Bragg (II.4). On remarque que le paramètre (c) évolue linéairement et semble suivre la loi de Vegard [2] lorsque le taux du dopage en cobalt augmente jusqu'à une limite de solubilité proche de 7%. Cette limite est différente de celle obtenue par d'autres groupes et semble liée à la technique utilisée. Par laser-MBE, Jin *et al.* [3], ont obtenu une limite de solubilité de 15% avec une cible de ZnO et une autre de $Zn_{(1-x)}Co_xO$, tandis que Ueda *et al.* [4] ont obtenu par ablation laser pulsé une limite de solubilité avec des cibles céramiques légèrement inférieure à 50% et 40% pour Kim *et al.* [5]. Par dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition), Tuan *et al.* [6] ont incorporé jusqu'à 35% de cobalt sans ségrégation de phase. Un autre groupe, Risbud *et al.* [7], ont obtenu une limite de solubilité de l'ordre de 17% par décomposition de précurseurs. Enfin, pour Lee *et al.* [8] la dilution du cobalt dans la structure par méthode sol-gel est de l'ordre de 25%.

Une grande différence peut ainsi être observée quant à l'incorporation du cobalt dans la structure suivant la méthode utilisée, que ce soit avec les couches

IV.1.2. Analyses des films dopés au cobalt par diffraction des rayons X

minces ou en matériau massif. Ceci pourrait aussi provenir de la sensibilité de la méthode utilisée pour détecter la limite de solubilité. Dans notre cas, la limite a été obtenue par diffraction des rayons X où nous avons observé le déplacement de la réflexion (0002) tandis que nous n'avons pas détecté de nouvelle phase. L'augmentation du paramètre hors du plan (c) avec l'incorporation de cobalt a aussi été reportée par d'autres groupes [4, 8, 9, 6, 11], tandis que d'autres ont détecté de nouvelles phases sans suivre l'évolution du paramètre hors du plan par diffraction des rayons X : [3, 5, 7]. Dans ce dernier cas, la limite de solubilité dépendra de la sensibilité de l'appareil qui sera déterminante pour l'observation d'une nouvelle phase ainsi que la quantité de cette phase présente dans le ZnO.

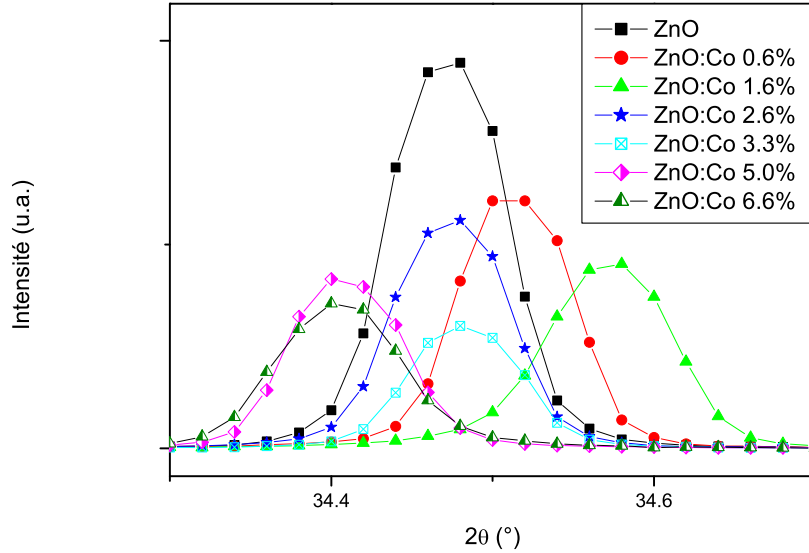


FIG. IV.2 – Diffractogramme $\theta - 2\theta$ enregistré autour de la réflexion (0002) de la série $Zn_{(1-x)}Co_xO$.

Une étude plus fine des paramètres hors du plan a été réalisée à faible dopage. Le déplacement de la réflexion (0002) en fonction du taux de dopage en cobalt est représenté sur la figure (IV.2). A faible taux de dopage, on observe une évolution du paramètre (c) qui se déplace vers les plus grands angles pour un taux de dopage inférieur à 2.66%, indiquant une diminution du paramètre normal au plan du substrat. Lorsque la quantité de cobalt augmente dans la structure, les pics de diffraction se déplacent vers les angles plus faibles, ce qui implique une augmentation du paramètre de maille jusqu'à une concentration en cobalt de 7%.

Cette compression de la structure a déjà été observée dans les films [12] ainsi

que dans le matériau massif [7] : une diminution de paramètre (c) de 5.207 à 5.200 Å a été reportée tandis que le paramètre (a) augmentait légèrement de 3.251 à 3.255 Å.

D'après les tables établies par Shannon [13], l'ion Co^{2+} de coordinance 4 (site tétraédrique) possède un rayon ionique $r(\text{Co}^{2+})$ de 0.58 Å, qui est plus petit que la taille de l'ion Zn^{2+} : $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.60$ Å. Si le cobalt substitue le zinc, la structure du ZnO devrait donc se comprimer d'où l'observation de la diminution du paramètre hors du plan.

A l'inverse, si du cobalt dans une autre configuration a un rayon ionique supérieur, une expansion de la structure serait induite. Par exemple, l'ion Co^{2+} en coordinance 6 possède un rayon ionique de 0.65 Å et le Co^{3+} haut spin a quant à lui un rayon ionique de 0.61 Å. Dans cette configuration, le cobalt se trouverait en site interstitiel induisant un accroissement de la valeur du paramètre (c). Ces mesures suggèrent ainsi que jusqu'à 1.66%, le cobalt est bien incorporé en substitution du zinc tandis qu'avec l'augmentation de la concentration en cobalt, une partie du cobalt se trouve en interstitiel dans la structure.

IV.1.2.2 Etudes des balayages en ω

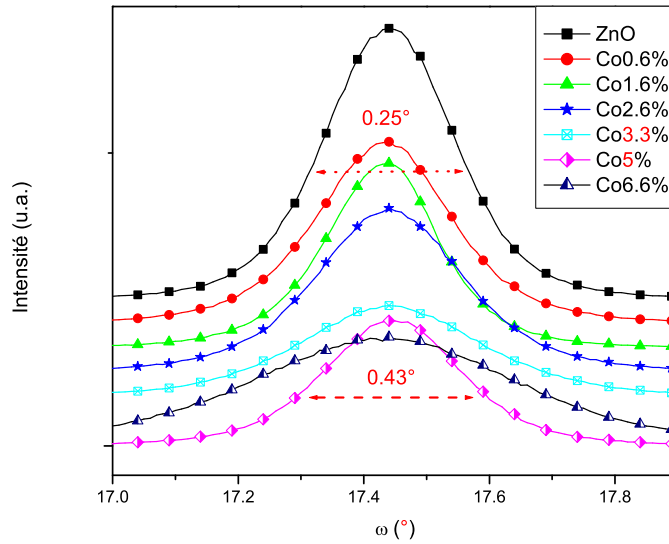


FIG. IV.3 – Largeur à mi-hauteur du balayage en ω enregistré autour de la réflexion (0002) pour la série de film $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$.

L'étude de l'évolution des balayages en ω des différents films dopés au cobalt confirme ces résultats (voir figure (IV.3)). Pour les faibles dopages en cobalt

($0 < x < 1.6\%$), la valeur des balayages en ω diminue légèrement. Au delà de cette concentration, la largeur à mi-hauteur augmente avec le taux de dopage [9, 6, 12], indiquant une plus mauvaise orientation des cristallites le long de l'axe $\vec{c}$, qui est due soit à une augmentation du nombre de défauts, soit à une diminution de la taille des cristallites, voire les deux. Dans l'état actuel, on ne peut pas trancher.

IV.1.2.3 Conclusions

La diffraction des rayons X permet d'accéder au degré de cristallinité et une largeur à mi-hauteur importante du balayage en ω peut être liée à l'incorporation d'impuretés dans la structure. Malgré une stabilisation du paramètre hors du plan au delà de 7%, aucune autre réflexion n'est apparue sur les diagrammes de diffraction. Cependant, il faut garder à l'esprit que les rayons X ne diffractent pas les phases amorphes mais seulement les phases cristallisées qui sont en conditions de diffraction. De plus, leur concentration doit être suffisamment importante pour être détectée. Les mesures par diffraction des rayons X ne peuvent pas être une preuve irréfutable que nous n'obtenons pas de précipités comme nous pouvons le relever dans la littérature. A l'échelle du nanomètre, ces précipités sont extrêmement difficiles à mettre en évidence. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisation. Ainsi au fur et à mesure de ce manuscrit, nous présenterons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos films, et tenter d'éliminer les doutes quant à l'origine du ferromagnétisme. Seul le recoupement de ses informations nous permettrons de comprendre les propriétés ferromagnétiques, et en particulier de savoir si le ferromagnétisme est bien intrinsèque ou extrinsèque.

Comme observé au chapitre précédent, la qualité cristalline peut aussi être étudiée du point de vue optique. Dans la partie III, nous avons montré que la détermination de la largeur de bande interdite est en corrélation avec les données des rayons X. De plus, une teinte verte est apparue avec l'incorporation de cobalt dans la matrice de ZnO. L'intensité du vert semble évoluer avec la quantité de cobalt. Nous avons donc complété les mesures de rayons X par des mesures d'absorption qui sont présentées ci-après.

IV.1.3 Analyses des films dopés par spectrophotométrie

Les mesures optiques des différents films de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-Visible. L'évolution de l'absorbance en fonction de l'énergie, pour différentes concentrations en cobalt, est représentée sur la figure (IV.4).

IV.1.3.1 Etude de la valeur de bande interdite

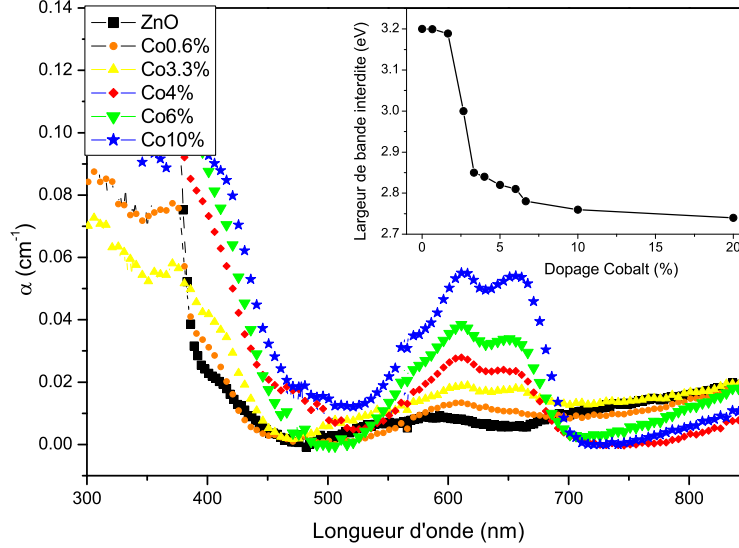


FIG. IV.4 — Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différents films de $Zn_{(1-x)}Co_xO$. En insert l'évolution de la bande interdite en fonction du taux de dopage.

Dans cette gamme de longueur d'onde, deux tendances sont observées. Premièrement, autour de la longueur d'onde $\lambda = 400$ nm, une chute de l'absorption, caractéristique de la valeur de la largeur de bande interdite apparaît. Deuxièmement, comparée au ZnO pur (carrés noirs), un décalage des pics d'absorptions vers le rouge (plus fortes longueurs d'ondes) est observé lorsque le taux de dopage en cobalt augmente.

Afin de calculer la valeur de la largeur de bande interdite (E_g), comme précédemment le carré du coefficient d'absorption (α^2) est tracé en fonction de l'énergie des photons incidents (calculé à partir de la formule $E=hc/\lambda$ où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde). Son évolution en fonction de la concentration en cobalt est donné en insert de la figure (IV.4).

Il apparaît que la valeur de la bande interdite décroît lorsque le taux de dopage augmente. Une faible diminution apparaît jusqu'à 1.66%, suivit d'une forte baisse de la largeur de bande autour de 2.66%. Au delà de 6.6%, une stabilisation est observée jusqu'à 20%. Jusqu'à 1.66%, le faible décalage de la largeur de bande interdite vers des plus faibles énergies peut être expliqué par la déstabilisation des orbitales $2p^6$ des ions O^{2-} adjacents au Co^{2+} , qui sont en

substitution du Zn^{2+} . A plus forte concentration, deux paramètres influencent la diminution de la largeur de la bande interdite : d'un côté l'incorporation de cobalt en substitution et de l'autre le cobalt en interstitiel de coordinance octaédrique. Le décalage peut aussi être dû à des défauts comme des nano-particules dans les films telles que Co ou CoO ou tout simplement à une réduction de la taille des cristallites comme observé sur les mesures de rayons X. Ce décalage dans le rouge a largement été reporté dans la littérature suivant les différentes techniques de synthèse [3, 9, 6, 12, 14, 15, 16, 18].

IV.1.3.2 Etudes des pics entre 500 et 700nm

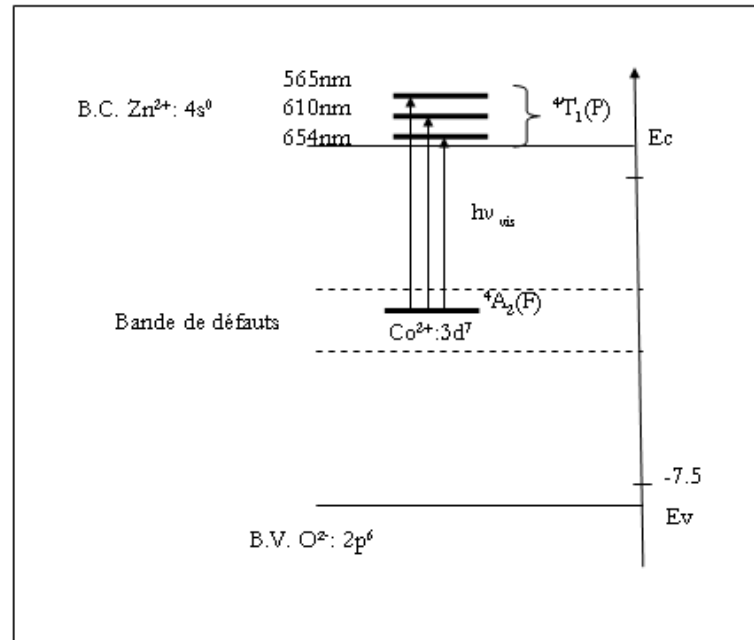


FIG. IV.5 – Diagramme de bande du ZnO dopé cobalt

3 pics d'absorption apparaissent entre 500 et 700 nm qui ne sont pas présents pour le film de ZnO pur. Ses 3 pics sont attribués aux longueurs d'ondes $\lambda=565, 610$ et 654 nm et correspondent aux énergies $E= 1.88, 2, 2.16$ eV respectivement. Leur intensité augmente avec la quantité de cobalt dans les films. Ces 3 pics d'absorption sont attribués aux transitions ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1$ (voir le diagramme de bande représenté sur la figure (IV.5)) qui peuvent être expliqué par un fort couplage spin-orbite qui dégénère le niveau 4T_1 en trois sous-niveaux assimilés aux transitions : ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$. Ils sont attribués aux transitions $d-d$ du Co^{2+} (d^7) dans un état de haut spin avec la coordinance tétraédrique [19]. De plus, l'intensité des

bandes d'absorptions semble être proportionnelle à la concentration de cobalt et confirme la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Co^{2+} dans la structure würtzite, au moins jusqu'à un taux de dopage de 7%. Ces résultats confirment les mesures de diffraction de rayons X.

IV.1.3.3 Conclusions

Ces mesures optiques nous ont permis d'aborder les analyses des films de ZnO dopés cobalt sous un autre aspect. Nous pouvons ainsi du point de vue optique corroborer les résultats des analyses structurales mais aussi confirmer qu'une partie du cobalt est bien en coordinance tétraédrique et donc en substitution du zinc dans la matrice. Ainsi nous avons la confirmation de la synthèse des semiconducteurs dilués à faible proportion de cobalt. De plus, ces mesures optiques ont confirmé que nos films de ZnO présentent des propriétés de semiconducteur transparent à la lumière visible. L'incorporation du cobalt dans la structure induit un certain nombre de défauts qui conduisent à une diminution de la largeur de bande interdite. Malheureusement, il n'est pas possible de conclure quant à la nature des défauts dans la structure. Des études complémentaires seront mises en œuvre pour répondre à ce problème.

D'autres techniques peuvent aussi être utilisées pour essayer de détecter ce qui se passe après la limite de solubilité. Les rayons X sont limités à l'analyse des phases cristallisées en conditions de diffraction. Nous avons donc recherché des techniques qui pourraient nous renseigner sur des phases amorphes. Ceci nous a orienté vers des techniques comme la spectroscopie Raman sensible à de petits agrégats ou la rétrodiffusion Rutherford. Ses analyses seront détaillées dans les prochains paragraphes.

IV.1.4 Spectroscopie Raman

Comme nous avons vu précédemment, par diffraction de rayons X, lorsque nous dépassons la concentration en cobalt de 7%, le paramètre de maille reste constant et nous ne détectons pas de phases supplémentaires sur les diagrammes de diffraction. Ainsi pour comprendre comment le cobalt est inséré dans les films, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. L'avantage de cette technique est sa sensibilité à des agrégats amorphes de très petite taille.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'université de Caen en collaboration avec le Dr Clet du laboratoire catalyse et spectrochimie (LCS) et complétées par des analyses de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford.

	cristaux(a)	cristaux(b)	cristaux(c)	film(b)	film(d)	film(e)	(f)	ce travail
Mode	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
E1(TO)	407	413	410	409	407		409.5	
E1(LO)	583	591	591	587	583		588	581
A1(TO)	380	380	379	380	381	380	378	375
A1(LO)	574	579				579	576	
E2 low	101	101	102	102		99	98	98
E2 high	437	444	437	438	441	438	437.5	434

TAB. IV.1 – Tableau rassemblant les fréquences des modes des phonons pour le ZnO massif (bulk) et les films de différents groupes (a) [33], (b) [34], (c) [35], (d) [36], (e) [37], (f) [38].

IV.1.4.1 ZnO en spectroscopie Raman

La structure würtzite du ZnO a le groupe d'espace C_{6v}^4 (P6₃mc). Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (\text{IV.1})$$

Les modes B_1 sont des modes inactifs, tandis que les modes A_1 et E_1 sont actifs au Raman tout comme les modes E_2 . Les modes E_2 non polaires ont deux fréquences E_2^{high} et E_2^{low} dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc tandis que le mode E_2^{high} est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [32].

Les deux modes A_1 et E_1 sont polaires et se divisent en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO). Il en résulte que six modes phonons de premier ordre sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations : E_2^{low} : 101, A_1 (TO) : 381, E_1 (TO) : 407, E_2^{high} : 437, A_1 (LO) : 574 et E_1 (LO) : 583 cm⁻¹ [33].

IV.1.4.2 Caractéristiques du film de ZnO

Les différents spectres Raman du saphir, des films ZnO et Zn_(1-x)Co_xO avec différentes concentrations ont été superposés sur la figure (IV.6). Les pics les plus intenses liés au substrat sont notés S sur la figure. Les différentes fréquences pour le saphir sont 376, 414, 427, 445, 574 et 747 cm⁻¹ et ont aussi été reportés par d'autres groupes [40, 41]. Pour le ZnO, deux pics intenses sont observés à 98 (E_2^{low}) et 434 cm⁻¹ (E_2^{high}). Les modes du substrat sont superposés aux modes A_1 et E_1 de ZnO, ce qui explique la difficulté de séparer la fréquence de ces modes avec le substrat. Les valeurs de tous les pics du ZnO ont été reportées dans le tableau IV.1 et comparées à la littérature pour du ZnO massif et sous forme de couche mince. On peut ainsi remarquer que leur fréquence est proche de celle obtenue des autres groupes. La vibration à 332 cm⁻¹ a été interprétée par Calleja [32] comme un mode de second ordre ($2-E_2(M)$) (voir figure (IV.6)).

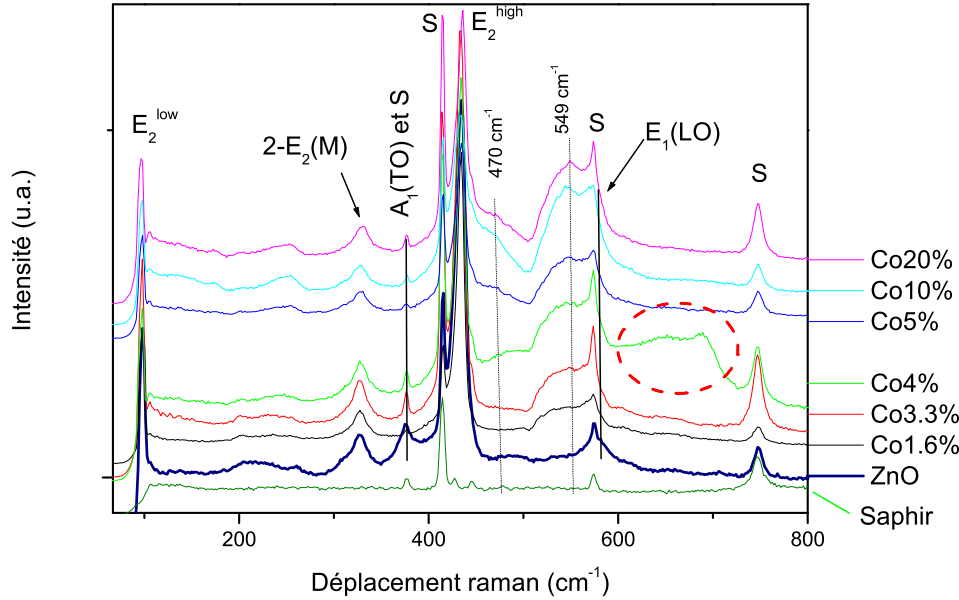


FIG. IV.6 – Spectres Raman du saphir, des films ZnO et $Zn_{(1-x)}Co_xO$. Les phonons de premier ordre sont indiqués ainsi que ceux du substrat (S). Les pics supplémentaires dus à l'incorporation du cobalt dans le ZnO sont représentés avec la ligne verticale et le cercle en pointillé.

IV.1.4.3 Caractéristiques des films de $Zn_{(1-x)}Co_xO$

Différents phénomènes sont observés avec l'incorporation du cobalt dans la structure. Ainsi des pics apparaissent autour de 470 et 549 cm^{-1} ainsi qu'un massif large entre 600-700 cm^{-1} pour le film dopé avec 4% de cobalt.

IV.1.4.3.1 Le pic large autour de 549 cm^{-1} est attribué à un mode multiphonon, absent pour le ZnO pur et activé avec l'incorporation de cobalt dans la matrice. Une augmentation similaire de cette bande de multiphonons entre 500 et 600 cm^{-1} a été reportée pour différents dopages de ZnO : Pour le cobalt, deux pics apparaissent à 550 et 580 cm^{-1} [42, 45, 46]; pour le Ga-N la bande d'impureté se situe autour de 580 cm^{-1} ainsi que pour le vanadium [46]; dans les cas de N, Al, Fe [52], les modes supplémentaires apparaissent autour de 510 et 583 cm^{-1} et pour le Sb : 510, 531 et 583 cm^{-1} ; enfin pour le Mn [47, 48], une bande apparaît autour de 530 cm^{-1} et semble

être associée avec des impuretés de manganèse.

Comme on peut le voir, ces vibrations apparaissent toujours lors de l'incorporation d'impuretés dans le ZnO mais varient quelque peu suivant les dopants. Ainsi, cette bande est imputée à une bande d'impuretés induite par les défauts du réseau hôte. En général, les pics additionnels sont décrits par deux mécanismes :

- La vibration du réseau local.
- La diffusion Raman activée par le désordre du réseau.

L'apparition de ces pics, suite aux vibrations du réseau local est peu probable. En effet, si suffisamment de cobalt substitue l'atome de zinc, le mode de vibration local (LVM) du cobalt doit pouvoir être détectable. La fréquence LVM du cobalt peut être déduite d'un simple modèle dépendant de la masse réduite $\mu = (\frac{1}{M} + \frac{1}{m})^{-1}$ du ZnO et du mode de vibration local [50, 51] :

$$\frac{\omega(\text{ZnO})}{\omega(\text{LVM})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{LVM})}{\mu(\text{ZnO})}} \quad (\text{IV.2})$$

où $\omega(\text{ZnO}) = \omega(E_2^{\text{high}}) = 434 \text{ cm}^{-1}$. En considérant que le cobalt substitue le zinc, on obtient la valeur de 440 cm^{-1} pour le LVM du cobalt. Cette valeur est proche du mode du ZnO étant donné que la masse du zinc est légèrement supérieure à celle du cobalt. Sur la figure (IV.6) un petit pic aux alentours de 445 cm^{-1} apparaît, mais semble aussi présent à faible dopage et pourrait être un pic du substrat. Ce mode LVM semble être trop proche du mode du ZnO et il doit être difficile de le détecter. Par contre pour des atomes de masse différente, comme pour le phosphore, il est plus facilement détectable [49].

Dans tous les cas ce mode ne pourrait donc être responsable des pics supplémentaires dûs à l'incorporation du cobalt.

En fait, les pics entre 500 et 600 cm^{-1} apparaissent pour différents éléments avec une importante différence de masse, on peut donc penser que ces pics additionnels sont reliés aux défauts intrinsèques de la matrice hôte, induits par le dopant. Ce désordre résulte d'une cassure de la symétrie de translation du réseau périodique. Cela produit une relaxation partielle de la règle de sélection $q=0$ pour le premier et second ordre de diffusion Raman. Ainsi les phonons de la zone de Brillouin peuvent être activés [49]. Enfin, il est intéressant de noter que seul le cobalt fait apparaître une bande à 549 cm^{-1} ce qui fait de ce mode une référence pour le cobalt dans le ZnO.

IV.1.4.3.2 Le pic large autour de 470 cm^{-1} apparaît à forte concentration. Dans la littérature, ce large pic est seulement présent dans le cas de l'incorporation de phosphore dans la matrice de ZnO [49] et serait dû au mode de vibration local du phosphore. Pour l'incorporation de cobalt, deux différentes interprétations sont présentes dans la littérature. La première a été reportée

par Zhang *et al.* [45] où un large pic entre 400 et 500 cm^{-1} apparaît et a été attribué à une ségrégation de phase de CoO dans la structure à partir des résultats de diffraction de rayons X. Une autre explication a été apportée par Du *et al.* [39], qui ont incorporé du cobalt et manganèse dans la structure de ZnO et ont assigné le pic autour de 477 cm^{-1} à un mode phonon d'interface ou de surface. Ce mode peut être décrit d'après les théories électromagnétiques [43] et doit montrer les deux caractéristiques suivantes :

- (i) Le pic est situé entre les fréquences des phonons LO et TO.
- (ii) L'intensité du pic augmente lorsque la taille des microcristaux diminue.

Le pic est effectivement situé entre les vibrations LO (380, 407) et TO (574, 583) (voir tableau IV.1). Il semblerait aussi que son intensité augmente avec l'incorporation de cobalt dans le ZnO. Or, d'après l'étude en rayons X, la largeur à mi-hauteur de la réflexion (0002) des films a augmenté avec le taux de cobalt, cela se traduit par une diminution de la taille des cristallites avec l'incorporation du cobalt lors du dépôt et donc l'apparition de ce mode à partir de 4% en cobalt. Malgré tout il est étonnant de ne pas retrouver ce mode avec d'autres types de dopages étant donné que plusieurs groupes ont aussi réalisé des couches minces à forte concentration en dopant.

Ce pic semblerait donc lié au cobalt et n'apparaît qu'à partir de 4%. Il pourrait donc bien être lié à un oxyde de cobalt CoO_x . Ceci pourrait expliquer que la cristallinité des films diminue avec l'incorporation de cobalt. Dans le même temps, cela pourrait aussi expliquer pourquoi ce mode n'a pas été observé avec d'autres dopants dans le ZnO et permettrait d'écarter l'hypothèse d'un mode phonon d'interface ou de surface.

IV.1.4.3.3 Sur le spectre du film à 4% de cobalt (voir figure (IV.6)), un large pic supplémentaire est observé entre 600 et 700 cm^{-1} où des maxima apparaissent à 651 et 690 cm^{-1} . Dans la littérature, l'apparition d'une large bande Raman autour de 670 cm^{-1} reflète l'effet de précipitation du dopant [39, 46, 47]. Ces pics pourraient provenir d'une phase secondaire. Les phases secondaires possibles sont : Co, CoO, Co_3O_4 ou le composé isomérique $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Lors de l'apparition d'une phase secondaire de CoO, Zhang *et al.* [45] reportent uniquement l'apparition d'une large bande entre 400 et 500 cm^{-1} sans grande influence entre 600 et 700 cm^{-1} . CoO n'est donc pas à l'origine des pics à 651 et 690 cm^{-1} . Par contre, pour la spinelle ZnCo_2O_4 [42], 3 pics à 475, 655 et 689 cm^{-1} correspondent aux pics supplémentaires du film à 4%. Ainsi, ce film serait le seul à présenter cette phase et a pu être mis en évidence par le Raman, alors qu'avec les rayons X, elle reste indétectable.

IV.1.4.3.4 La position du pic E_2^{low} varie avec l'augmentation du cobalt dans le ZnO. Ce mode est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc qui est substitué par le cobalt. Nous avons reporté sa position en fonction du pourcentage de cobalt sur la figure (IV.7). La position de ce pic a été déterminée par déconvolution avec des Lorentziennes, et pour chaque point, une incertitude de 1.8 cm^{-1} a été reportée correspondant à la résolution des spectres Raman. Un décalage du pic vers les bas nombres d'onde peut ainsi être observé avec l'augmentation de cobalt jusqu'à environ -1.48 cm^{-1} pour 20% en cobalt et -0.89 cm^{-1} pour 10% en cobalt. Cette valeur est très proche de Samanta *et al.* [42] qui avait trouvé une valeur de -0.90 cm^{-1} pour 10% en cobalt avec des cibles céramiques.

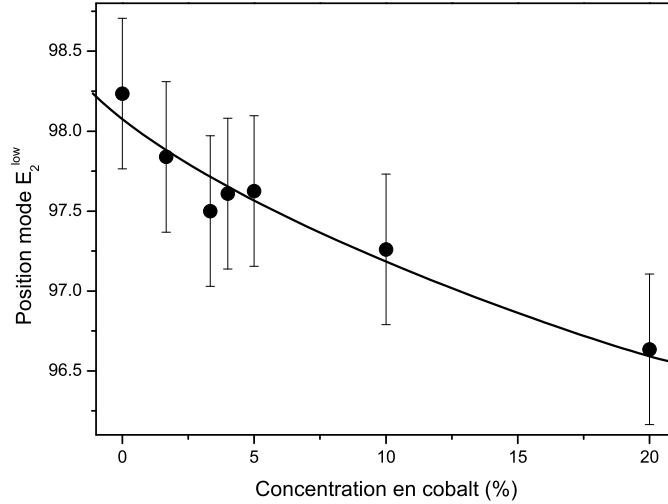


FIG. IV.7 – Evolution de la position du pic E_2^{low} avec l'incorporation de cobalt dans la structure. La position des pics a été déterminée par déconvolution avec des Lorentziennes.

Ce phénomène peut être expliqué par un désordre substitutionnel augmentant avec l'incorporation de cobalt qui est bien décrit à travers le modèle de corrélation spatiale pour des fluctuations potentielles d'alliages et des longueurs de corrélation des phonons [44].

IV.1.4.4 Conclusions

Les analyses par spectroscopie Raman sont riches en enseignement. De plus, cette technique est suffisamment sensible pour détecter des phases que nous ne pouvions pas observer par diffraction de rayons X. A l'exception du film à 4% en cobalt, ces résultats ont montré une bonne homogénéité des films. Le cobalt

semble progressivement incorporé dans la structure, comme l'indiquent l'apparition des modes initialement non actifs en Raman vers 550 cm^{-1} . L'allure générale du spectre et le décalage du mode E_2^{low} indiquent que nos résultats sont comparables à ceux obtenus à partir de cibles céramiques [42]. A partir de 4% en cobalt, un oxyde de cobalt semble apparaître, mis en évidence aux alentours de 470 cm^{-1} . Ceci pourrait expliquer pourquoi la cristallinité des films de cobalt diminue à partir de cette teneur. Enfin, le film à 4% est le seul film qui montre une phase secondaire en $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Ce phénomène n'a toujours pas été expliqué et doit provenir d'un traitement particulier mais nous n'avons pu déterminer lequel pour l'instant.

Néanmoins, il serait intéressant de réaliser des analyses complémentaires pour essayer de voir l'influence de cette phase dans la structure et sur le magnétisme. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion Ruthford. Pour le magnétisme une étude particulière sera détaillée dans les prochains paragraphes.

IV.1.5 Mesures par spectroscopie de rétrodiffusion Ruthford

Cette méthode a l'intérêt de pouvoir donner un profil en concentration de l'échantillon. Ainsi le film qui présentait la spinelle a été analysé par cette technique.

Ce film présente une assez bonne cristallinité avec un $\chi_{min}= 5\%$ inférieur aux films de ZnO. De plus, sur la figure (IV.8), qui représente les ions Hélium rétrodiffusés perpendiculaires à la surface (en foncé) et par rapport à une inclinaison (en clair), on remarque un pic de cobalt dans la couche supérieure. Ceci révèle par simulation que proche de la surface (environ 40 nm), la concentration en cobalt est plus riche (11%) que le reste de la couche (430 nm) avec une concentration en cobalt de 4%. Il est intéressant de noter que cette valeur est similaire à la valeur observée à l'EDS, qui nous donne une valeur moyenne de la concentration dans la couche. De plus, le signal du cobalt apparaissant sur le graphique indique que le cobalt dans cette couche n'est pas en substitution. Ceci pourrait confirmer que la spinelle détectée par la spectroscopie Raman se retrouve en surface. Ce phénomène n'a toujours pas été compris étant donné que c'est le seul film qui présente cette caractéristique.

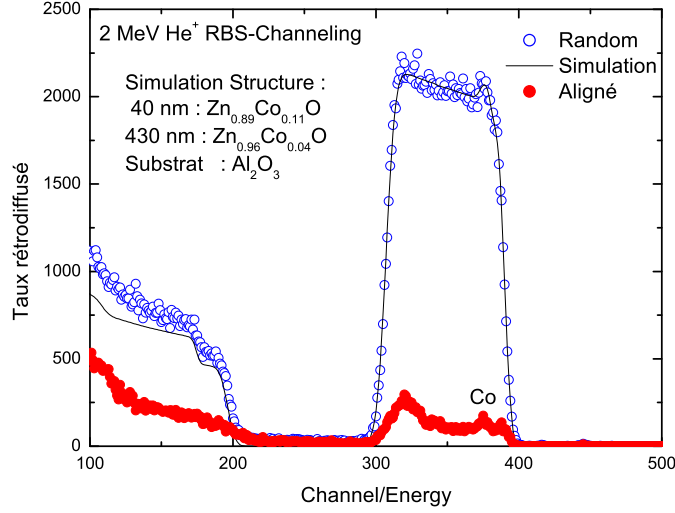


FIG. IV.8 – Spectre de rétrodiffusion Rutherford du film à 4% en Cobalt.

IV.1.6 Conclusions

Toutes ces mesures nous ont permis de détecter si des phases parasites étaient incorporées dans notre matériau. Bien que les mesures par diffraction des rayons X nous aient permis de déterminer une limite de solubilité, aucune phase n'a pu être détectée. L'utilisation du Raman a été très complémentaire étant donné que ces mesures sont non destructives. Elles nous ont permis de détecter le CoO apparaissant dans les films à partir de 4%, ce qui pourrait expliquer la détérioration de la cristallinité de films. Enfin pour un des films, une autre phase apparaît qui ressemble à une spinelle. Le RBS-channeling a montré que cette phase se situait en surface, dans les derniers 40 nm. Enfin la valeur du χ_{min} est légèrement inférieure que la valeur du ZnO $\chi_{min}=8.7\%$ malgré l'incorporation de cobalt. Ceci est certainement lié à la technique du dépôt alternatif, où un plus grand laps de temps est laissé à la couche pour s'organiser et ainsi augmenter la cristallinité.

IV.1.7 Mesures d'aimantation

IV.1.7.1 Série de films

Les propriétés magnétiques des différents films ont été analysés à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Les mesures ont été reportées sur la figure (IV.9).

Nous constatons que certains films réalisés sont ferromagnétiques et que

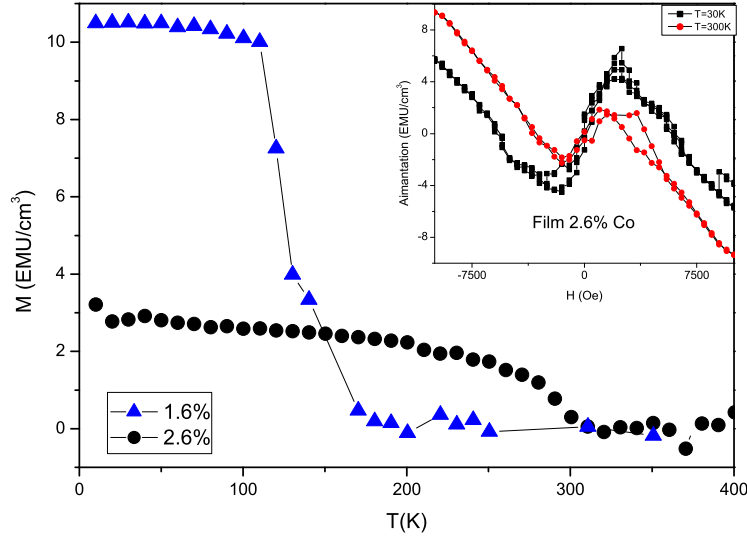


FIG. IV.9 – Aimantation en fonction de la température pour les films avec différentes concentrations. En insert $M(H)$ à 30 et 300K pour le film à 2.6% de cobalt

l'évolution de la température de Curie (T_c) avec le taux de cobalt n'est pas monotone. Pour un faible taux de cobalt (1.6%), la température de Curie est de 150K puis augmente jusqu'à 300K pour $\text{Co}=2.6\%$. Pour des dopages supérieurs l'aimantation disparaît. Le film pour une concentration de $\text{Co}=4\%$ sera étudié dans le prochain paragraphe. De plus, comme on peut le voir en insert de la figure (IV.9), une hystérésis rend compte du caractère ferromagnétique de notre composé à 30 et 300K pour le film avec 2.66% de cobalt. Sur ces hystérésis, lorsque le champ magnétique imposé à notre composé est assez important, on remarque que l'aimantation diminue au lieu de saturer. Ce signal résiduel est dû à la composante paramagnétique du substrat qui est superposée avec celui du film.

Enfin, ce film présente une aimantation de $0.7 \mu_B$ par atome de cobalt, ce qui tend à prouver que notre film ne contient pas de cobalt métallique car l'aimantation serait alors de $1.7 \mu_B/\text{Co}$. Les atomes de cobalt seraient donc bien oxydés et ne seraient présents que sous forme d'oxyde. Les mesures optiques ont montré que le cobalt est bien en coordinance tétraédrique. Ainsi, l'aimantation proviendrait bien du cobalt en substitution dans la structure. Cette étude a permis, en outre, de montrer que le magnétisme est très sensible au dopage en cobalt car le ferromagnétisme n'apparaît qu'à faible dopage avec une température de Curie de l'ordre de la température ambiante.

En conclusion, cette méthode de dépôt est très intéressante car elle permet d'obtenir à partir de seulement deux cibles une quantité de films avec des propriétés variées. De plus, malgré le caractère métallique des cibles, aucun précipité de cobalt métallique n'a été observé. Ceci a pu être observé par diffraction des rayons X mais aussi par les mesures magnétiques car l'aimantation disparaît après une incorporation de cobalt de 5%. M. Venkatesan *et al.* [20] ont observé le même phénomène avec une importante diminution de l'aimantation au delà de 5% de dopage en cobalt, attribué aux couplages antiferromagnétiques de cobalts proches voisins. Si le ferromagnétisme provenait de cobalt métallique ou d'une phase secondaire, nous devrions observer plutôt une augmentation de l'aimantation avec l'incorporation de cobalt dans la structure. Différentes expérimentations vont tout de même compléter ces analyses. Dans le cas du film dopé avec 4% de cobalt nous avons essayé d'observer si un comportement particulier apparaît dû aux précipités dans le film.

IV.1.7.2 Le film dopé avec 4% de cobalt

Les mesures d'aimantations de ce film ont été réalisées en fonction de la température. Pour cela, l'échantillon est refroidi sans champ magnétique jusqu'à basse température. A 10K, un champ magnétique est appliqué et l'aimantation est enregistrée lors de la remontée en température (zero field cooling : ZFC).

Une deuxième montée sous champ magnétique est réalisée mais cette fois en ayant effectué préalablement un refroidissement en présence de champ magnétique (field cooling : FC). Les courbes sont superposées sur la figure (IV.10).

A 10K, nous avons mesuré l'aimantation en fonction du champ magnétique (voir insert) de la figure (IV.10). Le signal est bruité mais l'aimantation ne décroît pas linéairement avec le champ magnétique. Ceci nous montre que le film possède aussi une légère composante qui n'est pas seulement diamagnétique (due au substrat). De plus, l'aimantation en fonction de la température montre une fin de transition autour de 230 K. Lorsque l'on compare le zfc et le fc, un comportement typique de superparamagnétisme est observé avec une irréversibilité en dessous d'une température de blocage T_B . Ce comportement provient d'un assemblage de petites particules magnétiques. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé plusieurs remontées en température avec différents champs magnétiques que nous avons reporté sur la figure (IV.11).

La température de blocage T_B (voir les flèches) tend à diminuer avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. Ce comportement est attendu à cause de la réduction de la barrière d'énergie causée par le champ magnétique externe qui peut permettre la réorientation des moments superparamagnétiques par des fluctuations thermiques à basse température. Ceci a déjà été observé dans le cas de nanoparticules de $\text{Zn}_{95}\text{Co}_5\text{O}$ [53] mais aussi dans les couches minces [25]. Dans le premier cas, les nanoparticules étaient uniformément dopées en cobalt et donc montrait le caractère intrinsèque du ferromagnétisme

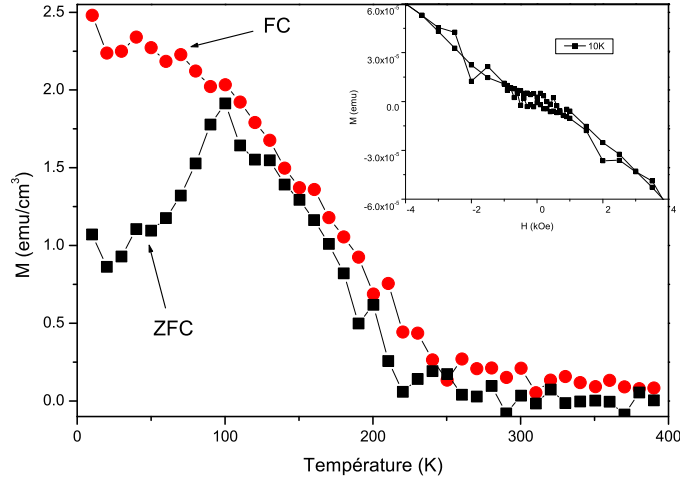


FIG. IV.10 – Aimantation en fonction de la température du film $Zn_{(1-x)}Co_xO$ ($x=4\%$). Les mesures ont été réalisées lorsque la température était ascendante et sous champ magnétique de $H=500$ Oe. Pour les carrés, la descente en température a été réalisée sans champ magnétique ("Zero Field Cooling" zfc) tandis que pour les cercles la descente en température a été réalisée sous champ magnétique ("Field Cooling" FC). En insert, l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K.

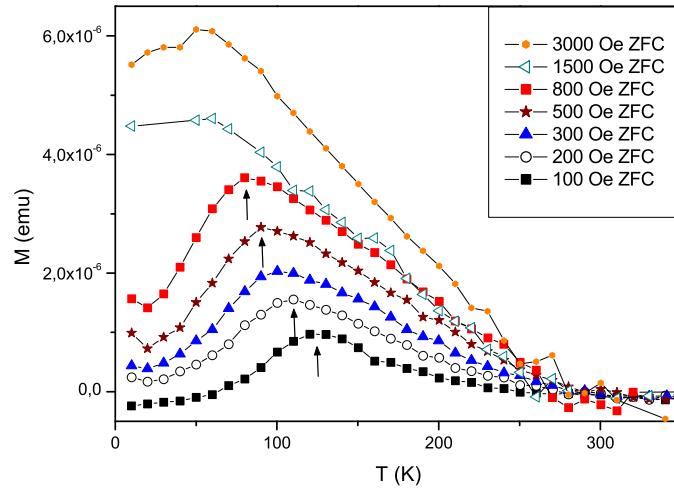


FIG. IV.11 – Aimantation en fonction de la température du film $Zn_{1-x}Co_xO$. Les mesures ont été réalisées lorsque la température était ascendante sous différents champs magnétiques. Tous les films ont été réalisés avec la descente en température sans champ magnétique.

tandis que seulement la taille des nanoparticules induisait le caractère superparamagnétique. Par contre dans le second, le comportement n'apparaissait qu'après la limite de solubilité du cobalt (Co—15- 20%) et en ayant démontré la présence de nanoparticules de cobalt métallique ou CoO (10 nm). De plus, aucune transition n'apparaissait avant 400K ce qui montre que les précipités de CoO ayant une température de Néel $T_N=292$ K ne sont pas impliqués dans le phénomène. Seul le cobalt métallique donnait le caractère superparamagnétique.

Dans notre cas, la transition apparaît avant 292 K. L'origine du superparamagnétisme liée au CoO ou au cobalt métallique peut être exclu. La phase spinelle pourrait aussi induire un comportement ferromagnétique, bien que différentes études n'ont jamais démontré que cette phase soit ferromagnétique à haute température. Samanta *et al.* [42] ont déposé sous forme de couche mince la spinelle sur MgO mais le magnétisme était très faible. Une étude de H. J. Kim *et al.* [54] a démontré que la polarité de la spinelle modifiait son comportement magnétique. La spinelle de type n est antiferromagnétique tandis celle de type p, est ferromagnétique mais avec une faible température de Curie de l'ordre de 45K. D'autres études sont à réaliser pour découvrir quelles autre phase pourrait induire ce ferromagnétisme.

IV.1.7.3 Conclusions

Les mesures d'aimantation nous ont permis de mettre en évidence le caractère superparamagnétique d'un des films où une des phase de cobalt a pu être mise en évidence. La spinelle semble être le composé observé. Toutefois, aucun groupe n'a pu démontré son caractère ferromagnétique à 230K. Une étude sur ce composé semble toutefois être intéressante car pour l'instant peu de publications ont été répertoriées sur ce composé malgré la possibilité de modifier son aimantation en jouant sur sa polarité [54].

Cette étude nous a ainsi permis de mettre en évidence les concentrations de cobalt dans le ZnO qui induisent les propriétés magnétiques intéressantes. Cependant, plusieurs séries de films ont été réalisées sur différentes périodes de temps et nous avons observé une certaine non-reproductibilité de l'aimantation. Ueda *et al.* [4] ont reporté le même phénomène avec une reproductibilité de moins de 10%. Dans notre cas, il est difficile d'évaluer notre reproductibilité. Par exemple pour une même concentration en cobalt, pris dans une série différente, l'un des film est paramagnétique, tandis que l'autre est ferromagnétique avec une température de Curie différente. Cette mauvaise reproductibilité semble être associée aux conditions de dépôts. Pour comprendre le magnétisme dans ces composés, il nous est apparu nécessaire de faire une étude plus systématique des films en fonction des paramètres de croissance. Afin de dégager une tendance, une étude suivant la température et la pression a donc été réa-

lisée. Trois températures de dépôt : 500, 600 et 700 ° C ont été choisies ainsi que trois pressions d'oxygène lors de la croissance : $PO_2=0.05, 0.1$ et 0.15 Torr. De plus, les films ont été synthétisés avec 3 différents types de dopage : 1.66, 5 et 10%. Ces taux de dopage ont été sélectionnés suivant les travaux réalisés précédemment : une concentration à faible taux conduisant à un caractère ferromagnétique, une autre vers la moitié de la limite de solubilité du cobalt dans la structure et enfin le dernier après la limite de solubilité. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante.

IV.2 Série de films de ZnO dopés cobalt suivant la température et la pression d'oxygène lors de la croissance

Comme nous venons de le voir, l'aimantation évolue avec le taux de dopage, mais la reproductibilité des propriétés magnétiques des films n'est pas si bonne. Ainsi, nous avons essayé de corréler les différentes conditions de dépôt avec l'aimantation. Lorsque la température de dépôt est modifiée, nous influençons la cristallinité tandis qu'en faisant varier la pression d'oxygène, nous agissons surtout sur la non-stœchiométrie en oxygène. Il s'agit là d'un phénomène commun aux films minces d'oxydes. L'idée est de pouvoir déterminer plus précisément quelle est l'influence de ces conditions de dépôt pour confirmer ou rejeter certaines théories sur le ferromagnétisme dans ces composés.

IV.2.1 Les films réalisés à faible taux de dopage 1.66%

Dans la partie précédente, nous avons observé un comportement ferromagnétique avec un faible taux de dopage. De plus, cette concentration est intéressante car elle minimise la possibilité d'obtenir des phases secondaires. Les résultats expérimentaux sur cette série de films sont regroupés dans le tableau IV.12.

Dopage Cobalt (%)	Température (°C)	Pression O ₂ (Torr)	Angle de diffraction (°)	FWHM (°)	Aimantation (emu/cm ³)
1.66	500	0.05	34.51	0.43	T _c =310K M=0.35
	500	0.1	34.54	0.5	T _c =325K M=0.35
	500	0.15	34.55	0.42	T _c =300K M=0.25
	600	0.05	34.52	0.31	M=0.35
	600	0.1	34.44	0.35	M=0
	600	0.15	34.52	0.305	T _c =380K M=0.6
	700	0.05	34.51	0.26	M=0
	700	0.1	34.53	0.31	M=0.1
	700	0.15	34.52	0.32	M=0

FIG. IV.12 – Tableau résumant les résultats des mesures de diffraction des rayons X et magnétiques pour les films dopés avec 1.66% Co élaborés suivant différentes températures et différentes pressions.

En comparant la valeur moyenne du paramètre de maille, on constate que les différentes températures de croissance n'ont pas une grande influence sur

ce paramètre. L'influence la plus significative est observée avec la variation de la pression d'oxygène mais seulement à faible température, dans cette zone, le paramètre diminue avec l'augmentation de la pression. Par contre nous n'observons pas de grande influence de la pression d'oxygène sur la qualité cristalline des films dans cette gamme de pression. Enfin, la cristallinité augmente avec la température, confirmant les résultats obtenus sur le ZnO pur.

Un autre comportement intéressant est le caractère ferromagnétique qui apparaît lorsque la température de croissance est faible et qui disparaît avec des températures plus importantes, et ce, quelle que soit la pression d'oxygène utilisée. Ceci est mis en évidence en insert de la figure (IV.13), où la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour des films élaborés à $T=500^\circ\text{C}$ et $T=700^\circ\text{C}$ est représentée.

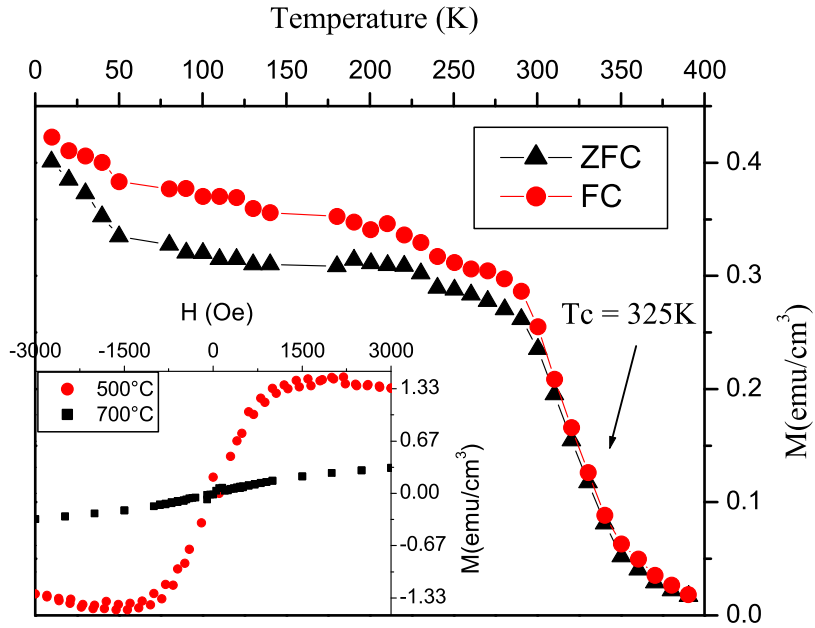


FIG. IV.13 – $(M-T)$ "Zero Field Cooled" (triangles) et "Field Cooled" (cercles) du film dopé à 1.6% de cobalt cristallisé à une température de 500°C et une Pression d' O_2 : 0.1 Torr. L'aimantation est présentée après correction du substrat. En insert l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K pour des films réalisés à 500 et 700°C après correction avec le substrat.

Le film à 500°C montre une hystérésis sur la courbe $(M-H)$ avec une valeur à saturation de 1.35 emu/cm^3 correspondant à une aimantation à saturation $M_s=0.3\mu_B/\text{Co}$ et un champ coercitif de $H_c=100\text{ Oe}$. Sur la courbe de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ (voir figure (IV.13)), une température

de Curie légèrement au dessus de 300K est aussi observée, confirmant le caractère ferromagnétique du film. De plus sur cette courbe, on peut aussi remarquer une légère augmentation de l'aimantation lorsque la température diminue en dessous de 50K. Cette contribution paramagnétique, pourrait être due aux ions cobalt dans le film qui ne sont pas couplés entre eux [8, 21].

A l'inverse, le film déposé à plus forte température (700 ° C) ne montre pas d'hystérésis et son aimantation est proche de 0 (voir insert sur la figure (IV.13)). Pour des températures intermédiaires ($T=600$ ° C), la situation est plus compliquée. Comme on peut le voir sur le tableau IV.12, certains films sont ferromagnétiques tandis que d'autres sont paramagnétiques. Cela est en accord avec le manque de reproductibilité qui est plus important à cette température car 600 ° C est une région intermédiaire, très sensible [4, 17].

En résumé, cette étude a montré en premier lieu l'importance de la température de croissance sur les propriétés magnétiques [22]. Deuxièmement, la variation de la pression d'oxygène à température fixe ne montre pas de grande influence sur les mesures magnétiques : une transition est observée autour de 300K pour tous les films réalisés à $T=500$ ° C.

Les mesures de résistivité à 300K montrent que les valeurs sont de 0.86 et 387 $\Omega.cm$ pour les films réalisés à 0.05 et 0.15 Torr respectivement. De plus, le balayage en ω reste relativement constant autour de 0.43 ° indiquant que la pression d'oxygène (dans ce domaine de pression) a peu d'influence sur la cristallinité. Cette inhomogénéité dans les mesures de transport comparée à la valeur assez proche de la température de Curie confirme que les lacunes en oxygène influencent peu les propriétés magnétiques. Ceci est en contradiction avec différents groupes [4] mais en accord avec d'autres [12, 21], où aucune corrélation entre le nombre de porteurs et le magnétisme n'a été démontré.

La présence de phases, basées sur le cobalt ferromagnétique ou ferrimagnétique peut être exclu, *a priori*, en raison de la très faible concentration de cobalt. De plus la forme de la courbe (M-T) ne présente de comportement superparamagnétique avec une large transition magnétique [24] ou une température de blocage [25] (voir aussi la partie précédente). Par contre, nous observons une transition de Curie bien définie. Dans tous les cas, cette étude montre bien la corrélation entre la cristallinité du film et leurs propriétés magnétiques. Comme on a pu le voir, les films avec une cristallinité moyenne (largeur à mi-hauteur du balayage en $\omega=0.4-0.5$ °) montrent toujours une transition ferromagnétique tandis que les films avec une bonne cristallinité (largeur à mi-hauteur du balayage en $\omega=0.26-0.3$ °) sont rarement ferromagnétiques. Ces études suggèrent donc qu'un nombre important de défauts est nécessaire afin de stabiliser les propriétés ferromagnétiques de nos films.

IV.2.2 Variation de la teneur en cobalt

Des analyses similaires ont été réalisées, mais avec des concentrations plus importantes. 5% est la concentration où le ferromagnétisme disparaît et 10% est au dessus de la limite de solubilité. De plus, comme nous avons vu que la pression d'oxygène influence peu les propriétés magnétiques, nous avons seulement réalisé les films avec une pression de $\text{PO}_2 = 0.1$ Torr mais avec des températures variant de 500 à 700 °C. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.14.

dopage Cobalt (%)	Température (°C)	Pression O ₂ (Torr)	Angle de diffraction (°)	FWHM (°)	Aimantation (emu/cm ³)
5%	500	0.1	34.42	0.38	M=0.1
	600	0.1	34.42	0.32	M=0
	700	0.1	34.42	0.28	M=0
10%	500	0.1	34.44	0.62	M=0
	600	0.1	34.42	0.33	M=0
	700	0.1	34.43	0.32	M=0

FIG. IV.14 – Tableau résumant les résultats des mesures de rayons X et magnétiques pour les films dopés avec 5 et 10% Co, élaborés suivant différentes températures et différentes pressions.

Comme précédemment, la qualité cristalline se trouve fortement améliorée avec l'augmentation de la température et plus particulièrement pour les films à fort dopage en cobalt. Dans le cas de l'aimantation, seul le film ayant 5% de cobalt, et dont la croissance a été réalisée à 500 °C, montre une faible caractéristique ferromagnétique de 0.1 emu/cm³ (sous un champ magnétique de 100 Oe), tandis que les films avec 10% de cobalt sont non ferromagnétiques. De plus, les mesures de résistivité ont montré que les films étaient fortement résistifs à 300K. Pour un film de 5% en cobalt, la résistivité est de 350 Ω .cm alors que pour un film de 10% en cobalt, la résistivité est de 450 Ω .cm. D'autres groupes ont aussi rapporté ce phénomène comme par exemple Lee *et al.* [8], qui, avec une concentration de Co=5% et Co=20%, observait une augmentation de la résistivité de $\rho = 0.92\Omega$.cm à $\rho = 1.50\Omega$.cm. Pour Ueda *et al.* [4] une variation de plus d'un ordre de grandeur a été observée entre des concentrations Co=15% et Co=25%. A l'inverse Yin *et al.* [21] ont réalisé des films fortement résistifs avec $\rho = 10^6\Omega$.cm. Ainsi l'incorporation de cobalt dans les films diminue la cristallinité et permet la création d'accepteurs dans les films, augmentant ainsi la résistivité des films [4].

Afin d'observer la corrélation des défauts avec les propriétés magnétiques une étude en microscopie électronique a aussi été entreprise.

IV.2.3 Analyses en microscopie électronique à transmission

Nous avons choisi d'analyser 2 films : l'un avec une forte concentration (Co=10%) et l'autre avec une plus faible concentration (Co=1.6%) (voir figure IV.15).

La figure (IV.15) (a) représente une coupe transverse du film avec 10% en cobalt. A l'interface, une différence de cristallinité entre le substrat et le film est observée. De plus, le cliché de diffraction de cette partie montre les taches de diffractions du substrat bien alignés avec l'axe $\vec{c}$ perpendiculaire à l'interface. Le cliché présente différents anneaux. L'indexation des anneaux de la tache centrale vers l'extérieur $[4\bar{2}\bar{2}0]$, $[0004]$, $[4\bar{2}\bar{2}6]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[0006]$, montre clairement la nature polycristalline de la structure au voisinage de l'interface. Différentes parties du film ont aussi été analysées, et montrent comme sur le ZnO, une augmentation de la qualité cristalline lorsque l'on se rapproche de l'interface. La figure (IV.15) (b) montre un film faiblement dopé Co=1.6%. En dépit d'une bonne qualité cristalline, que l'on observe sur les clichés de diffraction, des défauts peuvent être observés. Dans l'insert de la figure (IV.15) (b), un tilt de la structure de 60° est observé. De plus, cette analyse à l'échelle atomique, (quelques nanomètres) devrait pouvoir montrer la présence de clusters ayant la taille de 6 nm minimum pour être observé par haute résolution [26]. Ainsi, un grand nombre de cristaux a été étudié pour augmenter la probabilité de découvrir une seconde phase, mais aucun cluster ou amas de cobalt n'a pu être détecté. Le cobalt semble donc avoir une bonne dilution dans la matrice. Une analyse au microscope à transmission avec l'option EDS en mode scanner a aussi confirmé la bonne distribution du cobalt dans le ZnO.

IV.2.4 Discussion

Dans cette étude, nous avons montré que pour obtenir un film ferromagnétique à 300K, deux conditions sont nécessaires :

- un faible dopage.
- une faible température de croissance.

Si la concentration en cobalt est supérieure à 5%, le ferromagnétisme devient négligeable. Et donc en dépit du désordre augmentant dans la structure, avec le taux de cobalt, l'aimantation montre un comportement paramagnétique.

Proche de l'interface avec le substrat, la cristallinité du film (influencée par la température de croissance et la concentration en cobalt) n'est pas aussi

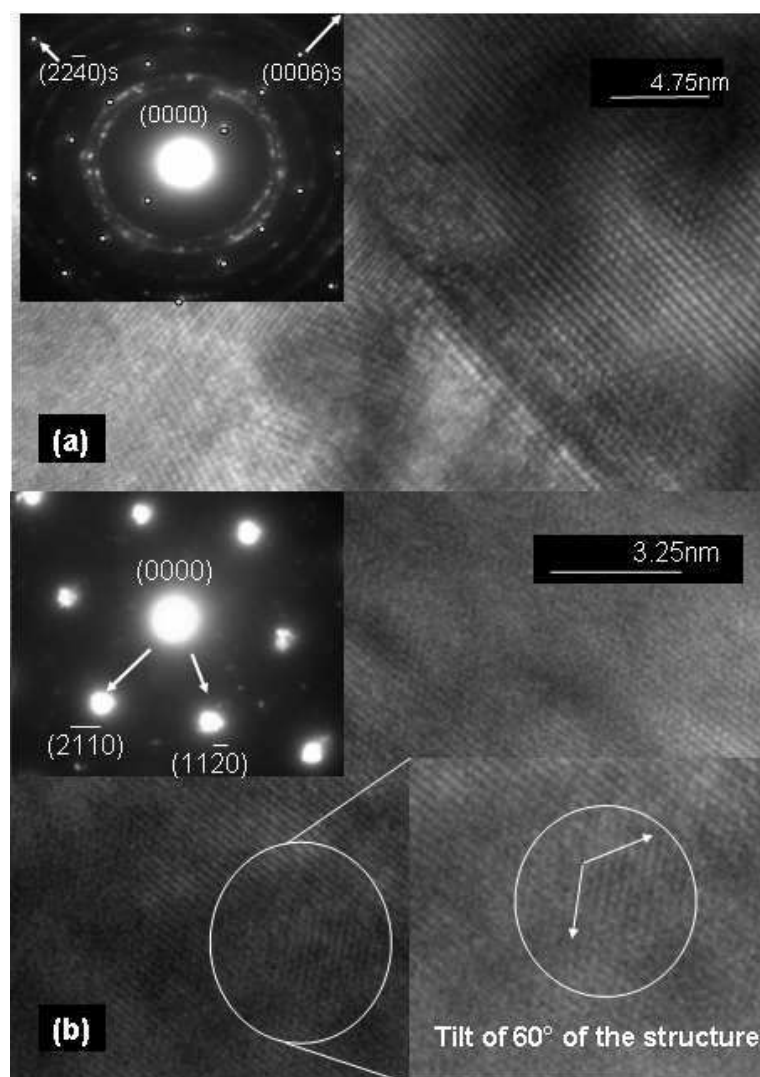


FIG. IV.15 – Images haute résolution des films de ZnO :Co déposés à 600 °C. En (a), la section transverse du film fortement dopé (Cobalt=10%). La partie droite bien cristallisée est le substrat tandis que la partie de gauche est le film. En insert est représenté le cliché de diffraction de l'interface : les taches de diffraction bien alignées sont dues au substrat et les anneaux au film de ZnO. En (b), le film faiblement dopé (Co=1.6%) avec $\vec{a}$ et $\vec{b}$ dans le plan.

bonne que la cristallinité dans la partie supérieure. Une faible température de croissance amène un grand désordre des film de ZnO dopé cobalt. Ceci est dû au large désaccord de maille entre le film et le substrat. L'effet de la température peut être compris par l'augmentation de l'énergie cinétique des particules à la surface du film, qui augmente la cristallinité et diminue le nombre de défauts [27]. Pour cette raison, Saeki *et al.* ont utilisé une couche tampon de ZnO

afin d'augmenter la qualité cristalline des films de ZnO dopé cobalt. Cependant dans ce cas, un recuit est nécessaire pour obtenir un comportement ferromagnétique tandis que le film sans recuit est antiferromagnétique [17].

De plus, la formation de clusters ou de seconde phase serait *à priori* minimisée due à la technique particulière de dépôt (dépôt alternatif). En effet, ce procédé favorise la dispersion du cobalt dans la structure. Pour cela, les deux cibles métalliques ont comme support un carrousel. Les éléments de la cible de zinc et de celle de cobalt sont arrachés alternativement. Par exemple, pour obtenir 5% (théorique, soit 1.6% réel) il est nécessaire de focaliser 19 fois le laser sur la cible de zinc et 1 fois sur la cible de cobalt. Le taux de dépôt est proche de 0.052 nm/impulsion. Donc une impulsion de cobalt est comprise entre deux couches de ZnO réalisées de 19 impulsions chacune. Il nous semble peu probable que la quantité de cobalt entre deux couches de ZnO soit suffisante pour créer des précipités de cobalt. De plus, un gradient de diffusion dû à la température du substrat apparaît, favorisant ainsi la migration du cobalt vers les zones de moindre concentration en cobalt [9]. Ceci semble être confirmé, car à forte concentration en cobalt, aucun précipité ou phase riche en cobalt n'a pu être détecté.

A une faible température de croissance, la diffusion du cobalt doit décroître, et pourrait induire la présence de phases riches en cobalt, comme des précipités métalliques ou des spinelles. Ces phases pourraient mener à des caractéristiques ferromagnétiques ou ferrimagnétiques. De tels résultats pourraient expliquer pourquoi tous les films à $T=500^\circ\text{C}$ sont ferromagnétiques. Malgré tout, ceci ne permet pas de comprendre :

- pourquoi la T_c évolue sous les différentes pressions d'oxygène à 500°C ?
- pourquoi le ferromagnétisme disparaîtrait à plus forte concentration de cobalt à cette même température ?

De plus, d'après les différentes analyses réalisées à faible dopage, aucun précipité n'a pu être mis en évidence.

Une autre explication possible pour décrire le ferromagnétisme dans nos composés est liée à la cristallinité et à la concentration en cobalt. A faible dopage, les courtes interactions d'échange comme le superéchange ou les interactions du double échange de Zener peuvent être écartées à cause de la faible probabilité d'avoir deux cobalt plus proches voisins. Les interactions de longue portée comme les interactions Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) peuvent aussi être exclues en raison de la forte résistivité des films. Ces modèles ne peuvent donc pas expliquer le ferromagnétisme dans ces films. Le récent modèle de Coey *et al.* avec les polarons magnétiques liés dans les semiconducteurs de type n semble mieux approprié [28]. Dans ce modèle, Coey *et al.* utilisent la formule générale de l'oxyde $(A_{1-x}\text{Co}_x)(\text{O}\square_\delta)$ où A est le cation non ma-

gnétique, et δ la lacune donnant un ou des électrons. Un électron associé à un défaut particulier est confiné dans une orbitale de rayon dépendant de la constante diélectrique de la matrice. Si les orbitales se recouvrent, elles forment des polarons magnétiques liés comme représentés sur la figure (IV.16) (b). De plus, ces polarons créent une bande d'impureté éclatée en spin comme sur le schéma de la densité d'état pour le ZnO :Co (figure (IV.16) (a)). L'échange ferromagnétique est ainsi réalisé par l'intermédiaire d'un couplage électronique, entre les ions magnétiques et des électrons des donneurs superficiels au niveau de Fermi qui se situent dans cette bande d'impureté. De plus, la température de Curie est dépendante de la concentration en ions magnétiques (x) et en donneurs (δ) suivant la formule $(x\delta)^{\frac{1}{2}}$.

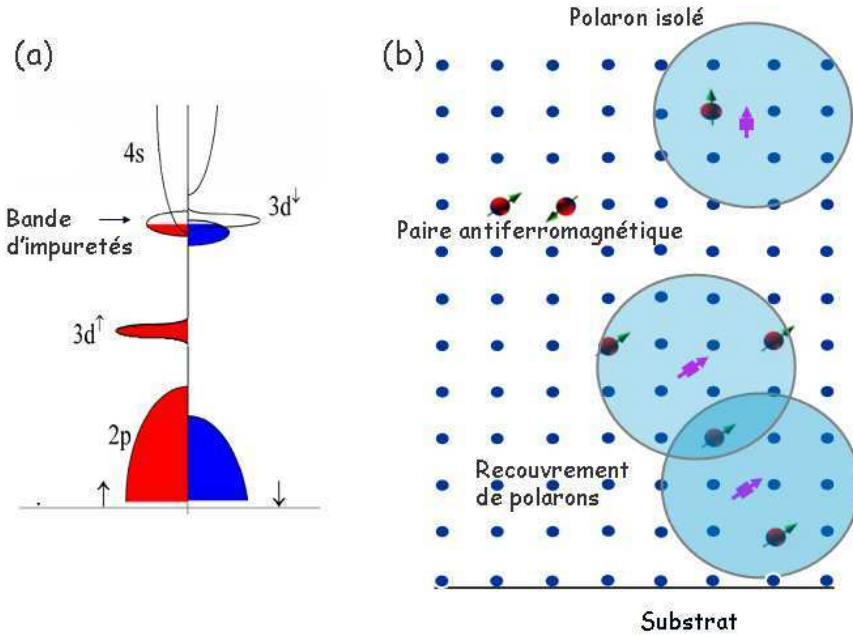


FIG. IV.16 – En (a), le schéma de la densité d'état pour le ZnO :Co. Le niveau de Fermi se situe dans la bande d'impureté donneuse éclatée en spin. En (b), Illustration de l'effet de la lacune en oxygène ou du zinc interstitiel sur l'ordre magnétique.

Expérimentalement, cela signifie que le ferromagnétisme apparaît seulement avec une forte probabilité de défauts donneurs dans les films et donc à faible température de croissance comparée aux films réalisés à 700 °C où les défauts cristallins sont moins présents. Ainsi, la forte concentration de défauts au niveau de l'interface (voir figure (IV.16) (b)) conduit à la formation d'une bande d'impuretés, qui est polarisée avec son échange avec les éléments magnétiques. Ceci est confirmé par la valeur de l'aimantation à saturation qui est égale à $(0.3 \pm 0.1) \mu_B/\text{Co}$. Il est cependant surprenant d'obtenir cette valeur qui est

plus faible comparée à celle de l'état de spin du Co^{2+} dans un champ cristallin tétraédrique (état de bas spin $=1\mu_B$ ou haut spin $=3\mu_B$). Toutefois, si l'on considère seulement les atomes de cobalt étant dans un environnement avec des défauts qui sont à l'origine du ferromagnétisme (par exemple $\frac{1}{3}$ du film) cette valeur serait de l'ordre de $1\mu_B/\text{Co}$. Cela renforce le fait que le ferromagnétisme est bien intrinsèque, et donc à l'origine du ferromagnétisme à faible dopage. Au vu des expériences, la pression d'oxygène induit des changements importants sur la résistivité. Ainsi, selon ce modèle, la pression d'oxygène devrait avoir une influence sur l'aimantation. Comme ce n'est pas le cas, cela signifie qu'une étude détaillée sur la nature des défauts doit être effectuée (défauts structuraux, lacunes de zinc ou d'oxygène, zinc interstitiel...) [29].

Pour tester l'influence du type de défaut, Schwartz *et al.* [30] ont mis ainsi en évidence que l'incorporation de zinc interstitiel (Zn_i) dans des films de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=3.61\%$) par diffusion de zinc en phase vapeur rendait les films ferromagnétiques avec une bonne reproductibilité. De plus un recuit sous oxygène permettait d'oxyder le zinc et faisait disparaître le ferromagnétisme. Ceci a été réalisé plusieurs fois sur les mêmes films et montré une assez bonne similarité des aimantations à saturation. Enfin, Kittilstved *et al.* [31] de la même université ont pu démontrer par spectroscopie que dans le cas du $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=3.61\%$) ferromagnétique, ce composé possédait un état de ionisation immédiatement en dessous du bord de la bande de conduction du ZnO confirmant la théorie de Coey *et al.* Toutefois, au lieu d'utiliser les lacunes d'oxygène, le modèle a été adapté pour le zinc interstitiel.

A plus fort dopage la situation est plus simple. Le couplage antiferromagnétique entre les atomes de cobalt provient des interactions magnétiques courtes, (résultant de la forte probabilité d'obtenir deux cobalts proches voisins), et les échantillons ont un comportement non-ferromagnétique.

IV.2.5 Conclusions

La technique de dépôt avec deux cibles métalliques est très intéressante car nous avons pu étudier le comportement de plusieurs séries de films en faisant varier différents paramètres tels que la concentration en cobalt, la pression d'oxygène dans l'enceinte et la température de cristallisation. Il en découle que les faibles températures de croissance favorisent les comportements ferromagnétiques à faible dopage en cobalt. De plus ces études nous ont permis d'établir une relation entre les défauts et le ferromagnétisme qui sont en accord avec les derniers résultats théoriques. Bien que les lacunes d'oxygènes augmentent le nombre de porteurs dans les films, le ferromagnétisme n'est pas forcément influencé par ce facteur. Une étude récente a montré une certaine reproductibilité quant à l'obtention de composés ferromagnétiques sous recuit de zinc vapeur et des expériences sont actuellement en cours pour reproduire le même

phénomène [30]. De plus, plusieurs techniques ont été utilisées pour essayer de détecter des phases magnétiques. Nous avons observé que certaines d'entre elles donnaient des résultats très intéressants (RBS channeling), qui peut nous donner un profil de concentration ainsi que la spectroscopie Raman, qui est sensible aux phases cristallines et amorphes.

Enfin grâce à cette étude nous avons obtenu une meilleure reproductibilité quant aux propriétés ferromagnétiques dans les films. Nous avons choisi d'utiliser des cibles céramiques pour comparer nos résultats avec les films réalisés à partir des cibles métalliques. Ces expériences seront détaillées dans le prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/zn.html> <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/co.html>
- [2] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [3] Z. Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3824.
- [4] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 988.
- [5] Jae Hyun Kim, Hyojin Kim, Dojin Kim, and Young Eon Ihm, Woong Kil Choo, J. Appl. Phys. **92** (2002) 6066.
- [6] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers, Phys. Rev. B **70** (2004) 054424.
- [7] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S Stemmer, and R. Seshadri, Phys. Rev. B **68** (2003) 205202.
- [8] H.-J. Lee and S.-Y. Jeong, C. R. Cho, C. H. Park, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4020.
- [9] Y.-Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, and M. Kawasaki, P. Ahmet and T. Chikyow, H. Koinuma, J. Appl. Phys. **90** (2001) 4246.
- [10] K. J. Kim and Y. R. Park, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1420.
- [11] S. Ramachandran, Ashutosh Tiwari, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 5255.
- [12] S.-W. Lim, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung, Solid State Comm. **125** (2003) 231.
- [13] R. D. Shannon, Acta Cryst. **A 32** (1976) 751.
- [14] A. Y. Polyakov, A. V. Govorkov, N. B. Smirnov, N. V. Pashkova, S. J. Pearton, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, D. P. Norton, J. M. Zavada and R. G. Wilson, Solid State Elect. **47** (2003) 1523.
- [15] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, and A. Dinia, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 052501.
- [16] D. Ferrand, S. Marcet, W. Pacuski, E. Gheeraert, P. Kossacki, J. A. Gaj, J. Cibert, C. Deparis, H. Mariette and C. Morhain, J. Supercond. **18** (2005) 15.

BIBLIOGRAPHIE

- [17] H. Saeki, H. Matsui, T. Kawai, and H. Tabata, *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) S5533.
- [18] S. Deka, R. Pasricha, and P. A. Joy, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 033201.
- [19] P. Koidl, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2493.
- [20] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 177206.
- [21] J.-H. Kim and W. K. Choo, H. Kim, D. Kim and Y-E. Ihm, *J. Korean Phys. Soc.* **42** (2003) S258.
- [22] A. K. Pradhan, Kai Zhang, S. Mohanty, J. B. Dadson, and D. Hunter, J. Zhang and D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, S. Mathews, B. Joseph, B. R. Sekhar, and B. K. Roul, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 152511.
- [23] Z. Yin, N. Chen, C. Chai, and F. Yang, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 5093.
- [24] S. Deka, R. Pasricha, and P. A. Joy, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1168.
- [25] Jung H. Park, Min G. Kim, Hyun M. Jang, and Sangwoo Ryu, Young M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1338.
- [26] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 166601.
- [27] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [28] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4** (2005) 173.
- [29] A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **61** (2004) 15019.
- [30] Dana A. Schwartz, and Daniel R. Gamelin, *Adv. Mater.* **16** (2004) 2115.
- [31] Kevin R. Kittilstved, William K. Liu, and Daniel R. Gamelin, *Nat. Mater.* **5** (2006) 291.
- [32] J. M. Calleja and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3753.
- [33] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Phys. Rev.* **142** (1966) 570.
- [34] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **181** (1969) 1351.
- [35] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, and M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, and B. Monemar, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 126.
- [36] R. H. Callender, S. S. Sussman, M. Selders, and R. K. Chang, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3788.
- [37] M. Koyano, P. QuocBao, L. T. Thanhbinh, L. HongHa, N. NgocLong, and S. Katayama, *Phys. Status Solidi A* **193** (2002) 125.
- [38] B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, and E. Ziegler, *Phys. Status Solidi B* **119** (1983) 227.
- [39] C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu, J. Wang, S. T. Zhang, and J. Zhao, G. X. Chenga, H. Heng, Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 123515.

- [40] S. P. S. Porto, and R. S. Krishnan, J. Chem. Phys. **47** (1967) 1009.
- [41] G. H. Watson, Jr., W. B. Daniels, and C. S. Wang, J. Appl. Phys. **52** (1981) 956.
- [42] K. Samanta, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Phys. Rev. B **73** (2006) 245213.
- [43] R. Ruppini and R. Englman, Rep. Prog. Phys. **33** (1970) 144.
- [44] P. Parayanthal, and F. H. Pollak, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1822.
- [45] Y. B. Zhang, S. Li, T. T. Tan, H. S. Park, Solid state Communications **137** (2006) 142.
- [46] N. Hasuike, H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, H. Matsui, H. Saeki, and H. Tabata, J. Phys. : Condens. Matter **16** (2004) S5807.
- [47] J. B. Wang, H. M. Zhong, Z. F. Li, and Wei Lua, J. Appl. Phys. **97** (2005) 086105.
- [48] Hongmei Zhong, Jinbing Wang, Xiaoshuang Chen, Zhifeng Li, Wenlan Xu, and Wei Lu, J. Appl. Phys. **99** (2006) 103905.
- [49] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang, and Y. Shi, Q. Chen, H. Q. Yu, and Y. D. Ye, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 101905.
- [50] W. Gebicki and J. Strzeszewski, G. Kamler, T. Szyszko, and S. Podsiado, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3870.
- [51] A. Kaschner, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, M. Straßburg, A. Hoffmann, and C. Thomsen, U. Birkle, S. Einfeldt, and D. Hommel, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3281.
- [52] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1974.
- [53] B. Martinez, F. Sandiumenge, and Ll. Balcells, J. Arbiol, F. Sibieude and C. Monty, Phys. Rev. B **72** (2005) 165202.
- [54] Hyun Jung Kim, In Chang Song, Jae Ho Sim, Hyojin Kim, Dojin Kim, and Young Eon Ihm, Woong Kil Choo, J. Appl. Phys. **95** (2004) 7387.

Chapitre V

Comparaison entre des films
élaborés à partir de cibles
métalliques ou à partir de cibles
céramiques.

Sommaire

V.1	Caractérisations structurales et physiques de films.	147
V.1.1	Introduction	147
V.1.2	Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques	147
V.1.2.1	Etude par diffraction des rayons X	147
V.1.2.2	Mesures de la largeur de la bande interdite	150
V.1.2.3	Mesures XPS	151
V.1.3	Etudes des propriétés physiques des films et comparaison avec les cibles métalliques.	163
V.1.3.1	Mesures magnétiques	163
V.1.3.2	Mesures de transport (résistivité et effet Hall)	164
V.1.4	Conclusions	166

V.1 Caractérisations structurales et physiques de films.

V.1.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence à partir des différentes séries de films réalisées avec les deux cibles métalliques, que le ferromagnétisme n'apparaît qu'à faible concentration et suivant des conditions de température bien définies. Nous avons donc voulu comparer ces résultats, avec des films préparés à partir de la technique utilisant des cibles céramiques, afin d'évaluer dans ce cas l'influence de l'apparition du ferromagnétisme. Pour cela, trois cibles céramiques ont été réalisées correspondant aux valeurs seuils établies précédemment. La première cible a une faible concentration en cobalt de l'ordre de 2% correspondant à l'apparition du ferromagnétisme, la seconde quant à elle a une teneur en cobalt de l'ordre de 6%, correspondant à la disparition du ferromagnétisme. Ces deux concentrations ont été utilisées pour réaliser différentes séries de films. Une dernière cible, avec une concentration plus élevée de l'ordre de 10%, a été utilisée pour vérifier qu'avec cette technique le ferromagnétisme n'apparaissait pas à plus forte concentration.

V.1.2 Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

Comme dans le chapitre précédent, l'influence des conditions de dépôt a été étudiée suivant différentes températures ($400 - 700^{\circ}\text{C}$) à pression d'oxygène fixe (0.05 Torr). Nous avons aussi fait varier la pression d'oxygène entre (0.01-0.05 et 0.1 Torr) lors du dépôt en fixant la température à 500°C . En effet, cette température nous a permis d'obtenir des films avec un comportement ferromagnétique plus reproductible. Ces films ont été étudiés par trois techniques différentes : la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et la spectrométrie de photoélectrons X.

V.1.2.1 Etude par diffraction des rayons X

V.1.2.1.1 Les films réalisés à partir des cibles céramiques présentent tous un diagramme de diffraction comme celui de la figure (V.1). La réflexion (0002) du ZnO est très intense, montrant la bonne texture du film. La valeur en 2θ de cette réflexion est égale à la valeur du ZnO pur qui est de 34.48° pour les films à 2% en cobalt. Par contre, pour des films dopés avec 6% de cobalt, le pic de diffraction se translate vers les plus grands angles à 34.51° . Une autre cible contenant 10% de cobalt a été utilisée pour réaliser un film à plus fort dopage. La réflexion (0002) se déplace alors vers les plus faibles angles. Ceci peut être observé sur le graphique (V.2), où nous avons superposé les valeurs

du paramètre (c) pour les films céramiques et métalliques. Ainsi, par comparaison avec les films réalisés à partir des cibles métalliques, les mêmes décalages du paramètre hors du plan sont observés. Cependant, pour un taux de dopage de 6% en cobalt, le paramètre (c) d'un film préparé avec une cible métallique est plus grand que celui d'un film obtenu à partir d'une cible céramique. Il semblerait donc que le cobalt soit plus favorablement en substitution du zinc avec les cibles céramiques qu'avec les cibles métalliques.

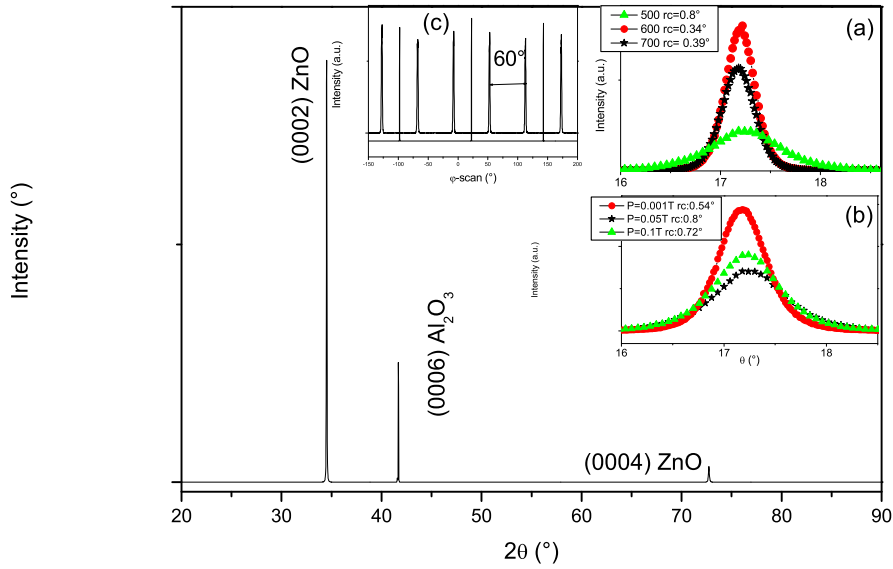


FIG. V.1 — Diagramme de diffraction d'un film Co-ZnO (2% Co) réalisé avec une cible céramique. Le pic de Co-ZnO (0002) étant très intense, il montre une bonne cristallinité du film. En insert, les largeurs à mi-hauteur des réflexions (0002) pour les films avec différentes températures sous $PO_2 = 0.05$ Torr (a) et différentes pressions d'oxygènes à 500 °C (b). Enfin la relation d'épitaxie est aussi montrée (c).

V.1.2.1.2 Pour différentes températures de croissance des films réalisés avec une teneur en cobalt de 2%, la valeur en 2θ de la réflexion (0002) est relativement constante et égale à la valeur du ZnO pur (lorsque la température de croissance est supérieure à 500 °C).

De plus, comme on peut le voir sur la figure (V.1) (a), les largeurs à mi-hauteur des films diminuent avec l'augmentation de la température, un minimum des largeurs à mi-hauteur des balayages en ω ($rc=0.34^\circ$) est obtenu pour le film déposé à 600 °C, ce qui a déjà été observé pour les films à partir des cibles métalliques. La valeur de la largeur à mi-hauteur des cibles céramiques reste

V.1.2. Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

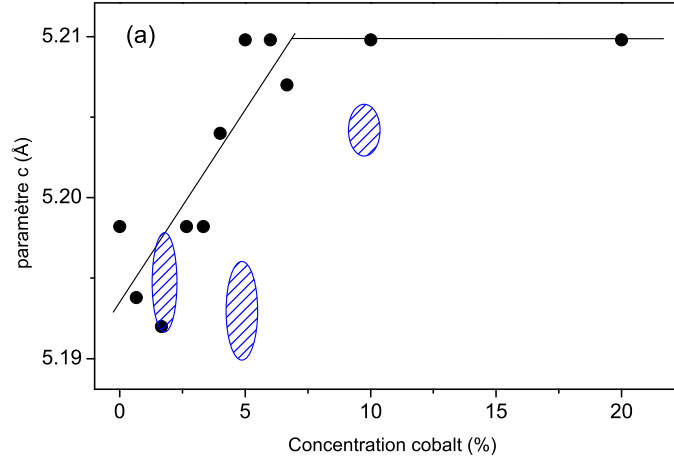


FIG. V.2 – Evolution de la valeur du paramètre hors du plan des films de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ suivant le dopage en cobalt pour les différentes cibles. La série de films avec les cibles métalliques est représentée avec des ronds noirs tandis que les valeurs des films à partir des cibles céramiques ont été reportées en hachuré. Les valeurs reportées sont celles des films suivant les différentes températures.

cependant supérieure à la valeur obtenue avec les cibles métalliques ($T=600^\circ\text{C}$ $rc=0.26^\circ$), indiquant une meilleure cristallinité des films réalisés à partir des cibles métalliques. Les mêmes phénomènes sont observés pour les films ayant une concentration en cobalt de 6%.

L'épitaxie des films a aussi été étudiée par la diffraction des pics asymétriques ($2\bar{1}\bar{1}3$). Pour les deux concentrations en cobalt, seul le film réalisé à 600°C (voir figure (V.1) (c)) montre une bonne épitaxie alors que pour les autres films, une famille de six autres pics apparaît. En outre, l'intensité de cette famille de pic supplémentaire augmente avec la diminution de la température et réapparaît aussi au dessus de $T=600^\circ\text{C}$. Ceci est parfaitement en accord avec l'évolution des largeurs à mi-hauteur du paramètre (c) où la meilleure cristallinité est obtenue pour les films préparés à 600°C . La diminution de la cristallinité pour des températures plus faible a largement été expliquée précédemment. Elle est due à la faible énergie fournie aux atomes pour se déplacer à la surface du film. A l'inverse, lorsque la température est plus élevée, l'apparition de domaines orientés pourrait être due à une légère modification du mode de croissance impliquant la formation de défauts d'interfaces. Ceci pourrait expliquer pourquoi la cristallinité diminue à la température de 700°C comparée à la température de 600°C .

V.1.2.1.3 L'influence de la pression d'oxygène lors du dépôt, a aussi été étudiée (voir figure (V.1) (b)). La meilleure cristallinité est obtenue pour les films réalisés à basse pression. L'étude des pics asymétriques montre la même tendance. Ceci peut se comprendre car avec la cible céramique, le zinc et le cobalt sont déjà oxydés. Si l'on considère que l'ablation laser permet un transfert stœchiométrique cationique de la cible vers le substrat, l'oxygène supplémentaire lors du dépôt va interagir avec le plasma et augmenter la sursaturation au niveau du substrat, menant à un plus grand nombre de défauts dans le film.

V.1.2.2 Mesures de la largeur de la bande interdite

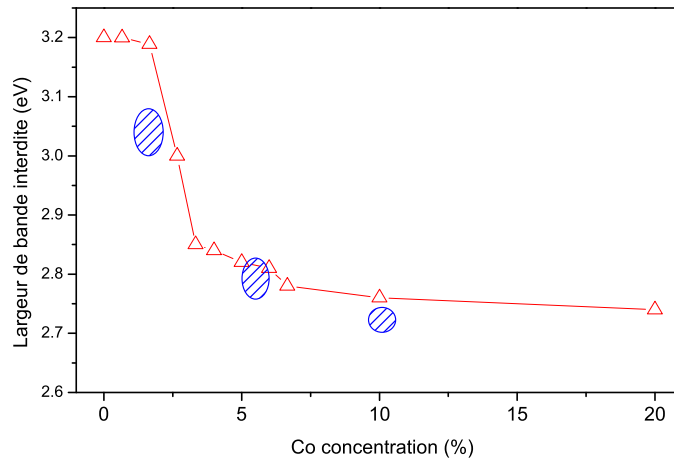


FIG. V.3 – Evolution de la valeur de bande interdite avec le taux de cobalt pour les cibles métalliques (triangle) et céramiques (hachuré).

Les valeurs des mesures de la bande interdite ont aussi été comparées entre les 2 types de cibles (voir figure (V.3)). Nous avons observé une bonne corrélation entre les cibles céramiques et métalliques, sauf à forte concentration où la diminution de la valeur de bande interdite est plus importante dans le cas des cibles céramiques. Ceci peut être dû à une déstabilisation plus importante des orbitales de l'oxygène liée à une augmentation du cobalt en coordinance tétraédrique, ou alors au nombre plus important de défauts dans le films (les largeurs à mi-hauteurs des balayages en ω étaient de l'ordre de 0.7°). En comparant ces résultats avec les mesures des rayons X, il semble que le cobalt ait une plus grande facilité à se substituer au zinc dans le cas des cibles céramiques.

Toutes ces mesures nous ont permis de déterminer que les deux types de cibles génèrent des films dont le comportement est relativement similaire du point de vue structural et optique. Toutefois, si le dépôt alternatif lié aux cibles métalliques semble conduire à une meilleure cristallinité, il est moins performant que les cibles céramiques lors de l'incorporation du cobalt au voisinage de 6% dans la matrice ZnO.

Afin d'affiner notre jugement sur les films épitaxiés avec les deux types de cibles et d'en pointer d'éventuelles différences, nous avons effectué une étude XPS dont le but premier était de vérifier l'état d'oxydation du cobalt en fonction de sa concentration et son influence éventuelle sur la structure ZnO.

V.1.2.3 Mesures XPS

Les analyses par spectrométrie de Photoélectrons X ont été réalisées à l'université de Caen en collaboration avec le Dr Chippaux du laboratoire.

Les films de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ épitaxiés sur un substrat saphir (Al_2O_3) présentent une charge électrostatique importante au cours de l'acquisition d'un spectre. Il est donc nécessaire de rechercher une référence en énergie qui permette de corriger le décalage de plusieurs eV, typiquement entre 5 et 7 eV, qui en résulte. Habituellement, en l'absence de témoin intégré au film, il est classique d'utiliser comme référence l'énergie de liaison du carbone lié à la pollution de l'échantillon. Toutefois, le type de carbone concerné n'est pas très bien identifié et son énergie de liaison varie sur une plage de l'ordre de 0.6 eV [1, 2], ce qui est pénalisant dans la mise en évidence de petits déplacements en énergie. Le niveau $2p^{3/2}$ du zinc, par contre, semble une référence beaucoup plus fiable : il s'agit d'un pic unique de forte intensité dont l'énergie de liaison varie très peu entre son état métallique et son état oxydé (voir figure (V.4)) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Il semble alors légitime de considérer que l'introduction de quelques pourcents de cobalt dans l'oxyde de zinc n'entraînera pas de déplacement significatif dans l'énergie de liaison du zinc oxydé. La pertinence de ce choix a été vérifiée par la détermination de l'énergie de liaison du carbone à l'entrée de chaque film dans l'analyseur (voir figure (V.5)). La dispersion des mesures est en accord avec la littérature [1, 2]. En outre, l'évolution de la charge de l'échantillon au cours de la durée de l'analyse est également prise en compte.

L'étude quantitative de l'intensité des pics observés est encore plus délicate que celle des énergies de liaison en raison de multiples facteurs, tels que la pollution de surface, la charge de l'échantillon, l'évolution dans le temps... qui contribuent à une dispersion importante des valeurs. En tout état de cause, la comparaison des intensités nécessite une normalisation car les enregistrements dépendent essentiellement de l'échantillon analysé qui n'est jamais standard.

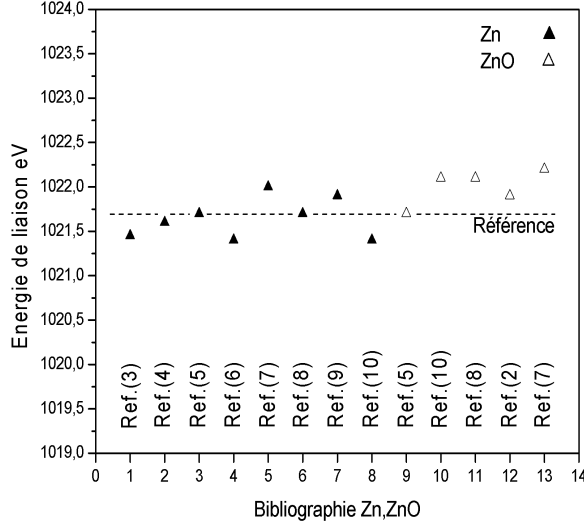


FIG. V.4 *Energie de liaison du niveau 2p3/2 du zinc dans le metal et l'oxyde*
Données bibliographiques

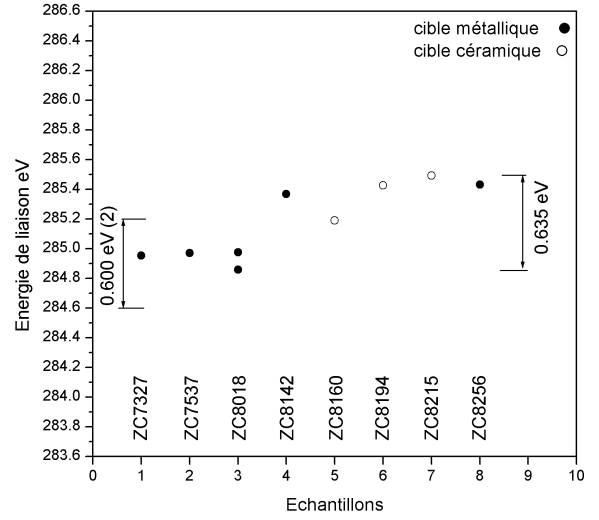


FIG. V.5 *Energie de liaison du niveau 1s du carbone de pollution dans les films analysés*

La normalisation repose sur l'invariance du squelette oxygène lors de l'introduction de faibles quantités de cobalt dans la structure ZnO. Selon cette hypothèse, toutes les intensités intégrées sont corrigées par rapport à l'intensité intégrée d'un pic O_{1s} de référence, et toutes les hauteurs de pics sont corrigées par rapport à la hauteur du même pic O_{1s} de référence. Le pic O_{1s} du film ZC8160, choisi comme référence, conduit à l'intensité intégrée normalisée et à la hauteur normalisée du pic de l'élément A dans un film F de la manière suivante :

Niveau $O_{(1s\frac{1}{2})}^{8160}$: intensité intégrée brut $I_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^{8160}$, hauteur brut $H_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^{8160}$

Niveau $O_{(1s\frac{1}{2})}^F$: intensité intégrée brut $I_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^F$, hauteur brut $H_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^F$

Niveau $A_{(nNj)}^F$: intensité intégrée brut $I_{A_{(nNj)}}^F$, hauteur brut $H_{A_{(nNj)}}^F$

$$\text{intensité intégrée normalisée } I_{A_{norm}}^F = I_{A_{(nNj)}}^F * \frac{I_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^{8160}}{I_{O_{(1s\frac{1}{2})}}^F}$$

V.1.2. Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

$$\text{hauteur normalisée } H_{Anorm}^F = H_{A(nNj)}^F * \frac{H_O^{8160}}{H_{A(nNj)}^F \left(1s^{\frac{1}{2}}\right)}$$

La figure (V.6) représente l'évolution normalisée du pic $\text{Zn } 2p^{\frac{3}{2}}$ en fonction de la concentration en cobalt. La dispersion des valeurs mises en évidence, en particulier, sur l'intensité intégrée montre les limites de la comparaison quantitative. Par contre les figures (V.8,V.9,V.16) relatives à la comparaison des spectres de l'oxygène et du cobalt donnent un résultat satisfaisant et immédiat. Toutefois les rapports d'intensités sont plus adaptés à l'étude quantitative. Ils permettent d'accéder aux rapports des fractions molaires des différents constituants du film à partir de la relation ci-dessous dérivée des formulations de C. D. Wagner [11] et Briggs et Seah [2] relatives à l'intensité de photoémission d'un niveau atomique.

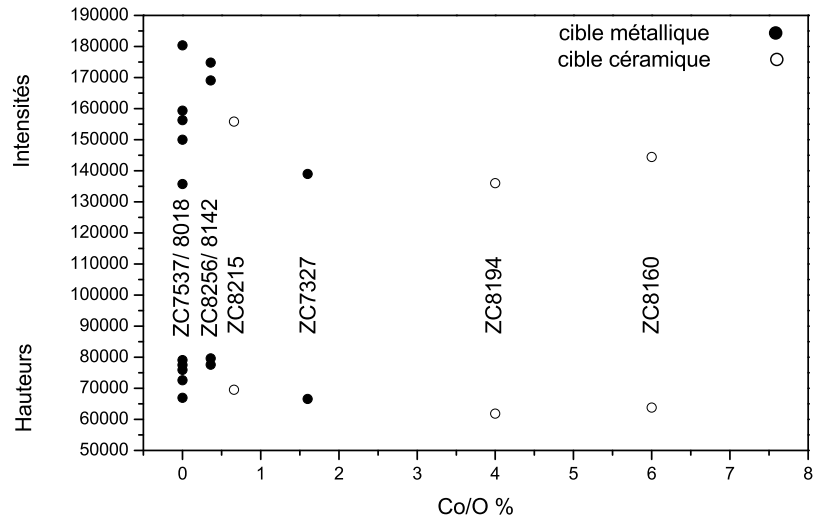


FIG. V.6 Comparaison des intensités et des hauteurs normalisées relatives au niveau $2p^{\frac{3}{2}}$ du zinc dans les films $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{(1 + \beta_2/16)}{(1 + \beta_1/16)} * \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) * \left(\frac{E_{C1}}{E_{C2}}\right)^{n-\frac{1}{2}} * \frac{I_1}{I_2} \quad (\text{V.1})$$

avec

- X_1, X_2 fractions molaires des éléments 1 et 2.
- I_1, I_2 photoémissions expérimentales des niveaux 1 et 2 (résultat du fit).
- β_1, β_2 paramètres d'asymétrie (voir tableau V.1) [12].
- σ_1, σ_2 sections efficaces de photo-ionisation (voir tableau V.1) [13].

E_{C1}, E_{C2} énergies cinétiques des photoélectrons issus des niveaux 1 et 2 (résultat du fit)
 n paramètre lié à la fonction de transmission de l'analyseur $n=0.854$.

Niveaux	AlK α		MgK α	
	β	σ	β	σ
Zn2p ^{3/2}	1.4	18.92	1.26	18.01
Co2p ^{3/2}	1.436	12.62	1.38	12.2
O1s	2	2.93	2	2.85

TAB. V.1 – Paramètres relatifs à la relation V.1.

Pour une source X donnée, le rapport des fractions molaires de deux éléments constitutifs d'un film est proportionnel aux rapports des intensités de photoémission des niveaux atomiques considérés dans chaque élément. La proportionnalité est quasiment conservée entre les sources aluminium et magnésium (voir tableau V.1). La relation précédente peut alors prendre la forme simplifiée suivante :

$$\frac{X_1}{X_2} = K * \frac{I_1}{I_2} \quad (V.2)$$

Soit dans le cas du rapport cobalt/oxygène d'un film Zn_(1-x)Co_xO.

$$x = K * \frac{I_{Co}}{I_O} \iff \frac{I_{Co}}{I_O} = \frac{x}{K} \quad (V.3)$$

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à partir d'analyses XPS similaires à celles de la figure (V.7) : un spectre général qui donne une vue d'ensemble des niveaux observables et les trois spectres haute définition auxquels sont consacrés cette étude (Zn2p, Co2p, O1s). Ils permettent d'accéder aux énergies de liaison E_B , aux largeurs à mi-hauteur (FWHM) et aux intensités (I), résultats des fits.

V.1.2.3.1 Niveau Co 2p L'étude des niveaux 2p du cobalt est faite pour des énergies de liaison comprises entre 775 eV et 815 eV (voir figure (V.8)). Les enregistrements, relatifs à 4 films de composition différente, révèle la présence de quatre pics attribués au cobalt. Le couplage spin orbite du niveau Co2p du cobalt conduit à l'observation d'un doublet Co2p^{1/2}/Co2p^{3/2} dont la séparation Δ Co2p correspond à une constante de couplage comprise entre 14.27 et 15.77 eV (voir figure (V.11)). La position du pic le plus intense Co2p^{3/2} varie entre 781.03 et 781.74 eV avec une largeur à mi-hauteur comprise entre 2.78 eV et

V.1.2. Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

3.62 eV (figure (V.10)).

Chaque raie du doublet est accompagnée d'un satellite lié à un transfert de charge des orbitales 2p de l'oxygène vers les orbitales 3d du cobalt [14]. Parmi les oxydes de cobalt seul l'état d'oxydation +2 est à l'origine de spectres XPS possédant des satellites conséquents. L'état +3 présent dans Co_2O_3 et Co_3O_4 ne donne que des satellites très faibles et le métal n'en possède aucun [15, 16, 17].

Les figures (V.8) et (V.9) montrent que quelque soit la concentration en cobalt des films analysés, le spectre $\text{Co}2p$ possède toujours 2 satellites très prononcés. Le cobalt dilué dans les films de ZnO présente donc un caractère +2 très net.

L'analyse des données issues du fit de chaque spectre (fig. (V.10,V.12)) met en évidence deux singularités : un écart important entre l'énergie de liaison dans

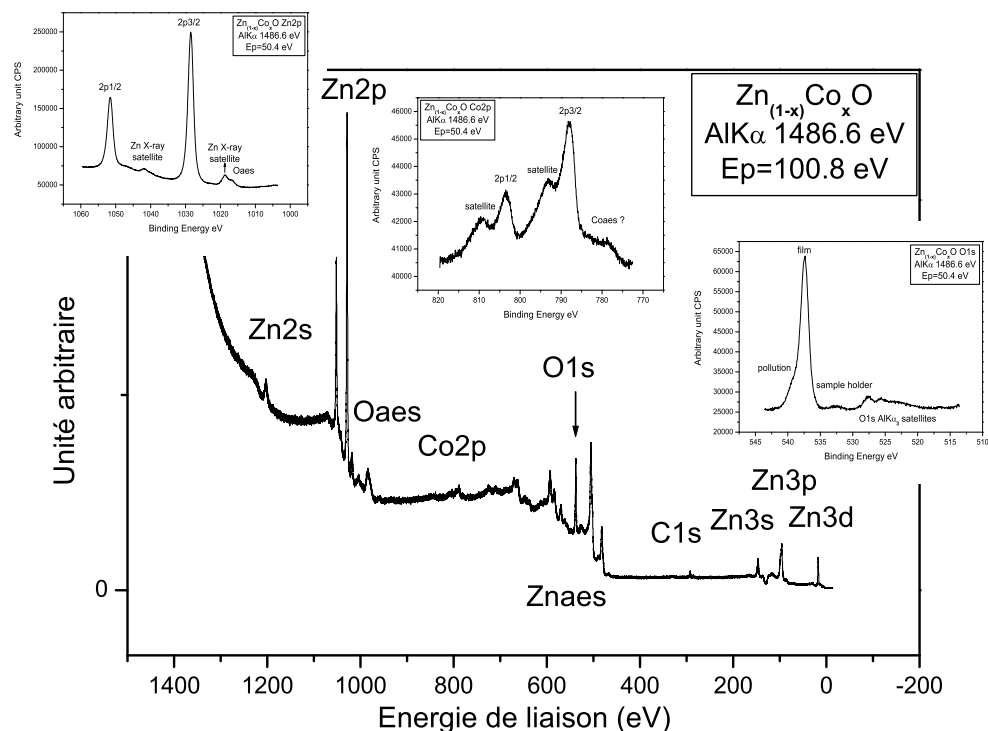


FIG. V.7 - Exemples de spectres bruts représentatifs des films analysés

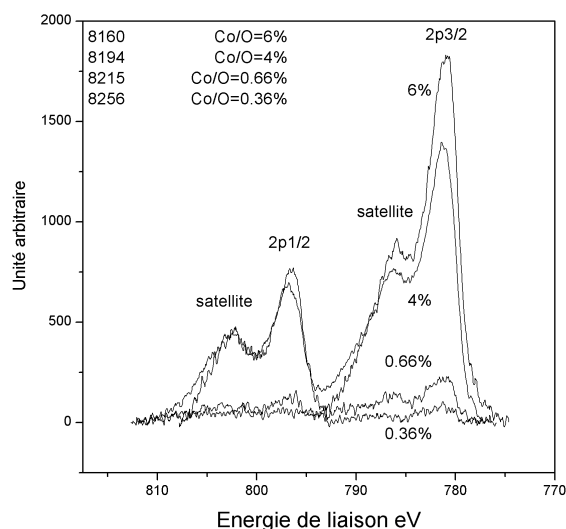


FIG. V.8 - Comparaison des spectres Co2p en fonction de la concentration en cobalt (Spectres corrigés en intensité et en énergie)

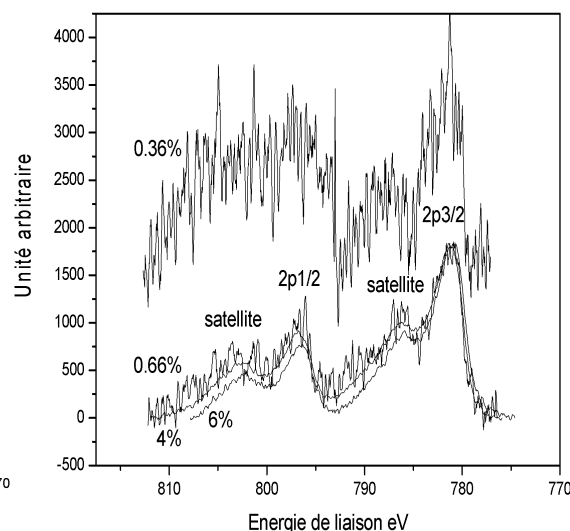


FIG. V.9 - Comparaison normalisée des spectres Co2p. (Translation du spectre 0.36% pour plus de lisibilité)

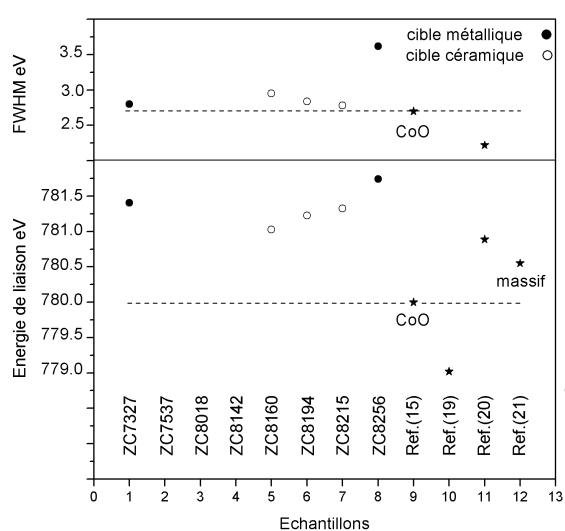


FIG. V.10 - Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics Co2p^{3/2} (Résultat du fit)

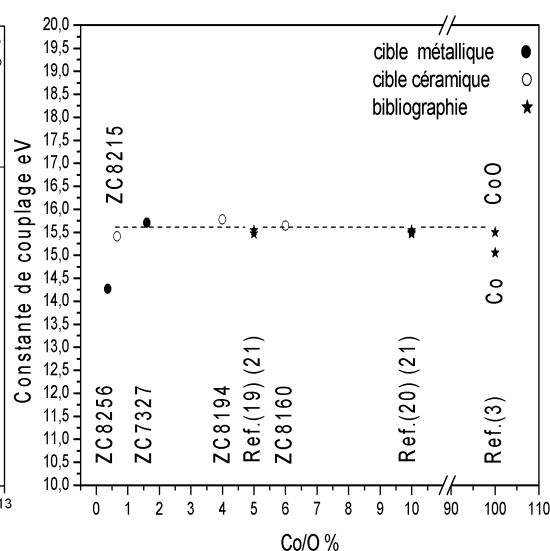


FIG. V.11 - Séparation en énergie du doublet 2p^{1/2}/2p^{3/2} (Résultat du fit)

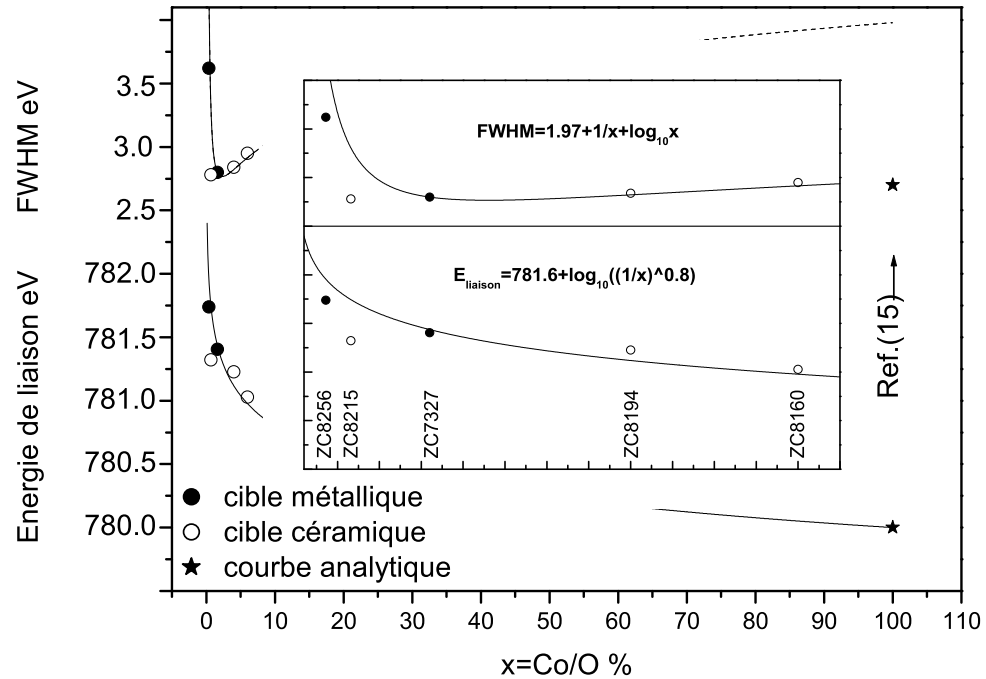


FIG. V.12 - Evolution de l'énergie de liaison et de la largeur à mi-hauteur du pic $\text{Co}2p^{3/2}$ en fonction de la quantité de cobalt

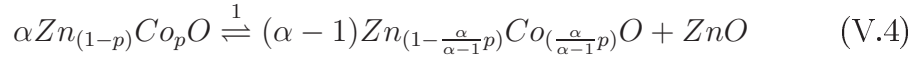
CoO et dans $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$, une variation faible mais régulière de l'énergie de liaison et de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la concentration en cobalt. La littérature concernant cet aspect des résultats est assez pauvre, elle semble cependant confirmer l'augmentation de l'énergie de liaison du cobalt dans les composés $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ par rapport à celle dans CoO [21]. Conjointement, on constate que la constante de couplage spin-orbite a tendance à diminuer pour les concentrations en cobalt les plus faibles et que le rapport d'intensités entre le satellite et le pic principal tend à augmenter mais de manière plus incertaine.

L'augmentation constatée de l'énergie de liaison peut être interprétée comme un effet de matrice, liée à une certaine inhomogénéité dans la répartition du cobalt. En effet, si le cobalt était distribué régulièrement dans la structure ZnO , entre 0 et 6% de cobalt, l'éloignement de ceux-ci interdirait toute interaction entre eux et chaque cobalt pourrait être considéré comme isolé au sein de la matrice de ZnO : les caractéristiques de la liaison seraient constantes. Par contre, si l'on considère que dans le cas des petites dilutions observées la répar-

tition du cobalt n'est pas régulière mais partagées entre des zones de forte et faible concentration, il est toujours possible d'imaginer une variation de l'effet de matrice jusqu'à l'isolement du cobalt dans la structure ZnO pour de très faibles concentrations. Le problème de l'inhomogénéité a déjà été soulevé en d'autres termes dans la littérature [22].

La responsabilité en incomberait à une légère altération de la liaison CoO au cours de la dilution de plus en plus grande du cobalt dans la structure ZnO comme semblerait en témoigner les modifications du rapport des intensités du satellite et du pic principal.

La représentation analytique utilisée pour "fitter" la variation de l'énergie de liaison de la figure (V.12) pourrait témoigner de l'existence d'équilibres entre les diverses zones de concentration en cobalt. Soit l'équilibre suivant entre deux zones de concentrations différentes modélisées en considérant des motifs $Zn_{(1-x)}Co_xO$ "dilués" au sens de motifs ZnO.



Phase a

phase b

$\Delta_r G^\circ(T)$ enthalpie standard de la réaction 1.
 C_a, C_b concentrations moyennes des phases a et b dans l'échantillon.
 $Ca_{(Co)}, Cb_{(Co)}$ concentrations moyennes en cobalt des phases a et b dans l'échantillon.

$$Ca_{(Co)} = pCa, \quad Cb_{(Co)} = (1 - \frac{\alpha}{\alpha-1}p)Cb \quad (V.5)$$

Cm concentration moyenne en cobalt dans l'échantillon. valeur mesurée.

$$Cm = Ca_{(Co)} + Cb_{(Co)} \quad \text{posons} \quad \frac{Ca_{(Co)}}{Cb_{(Co)}} = \gamma \quad (V.6)$$

K constante d'équilibre.

$$K = \frac{Cb^{(\alpha-1)}(ZnO)}{Ca^\alpha} \quad \text{soit} \quad K = p(\frac{\alpha-1}{\alpha})^{\alpha-1}(\frac{\gamma+1}{\gamma^\alpha})(\frac{ZnO}{Cm}) \quad (V.7)$$

avec $ZnO \simeq$ constante

il vient alors la relation suivante :

$$\log_e[(\frac{\alpha-1}{\alpha})^{\alpha-1} * (\frac{\gamma+1}{\gamma^\alpha})(ZnO)] + \log_e(\frac{1}{Cm}) = -\frac{\Delta_r G(T)}{RT} \quad (V.8)$$

V.1.2. Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

échantillons	Zc7537 ZnO	Zc8018 ZnO	Zc7327	Zc8142	Zc8160	Zc8194	Zc8215	Zc8256
$\text{Zn}2p_{\frac{3}{2}}$	0.839	1.115	0.859	1.176	1.004	0.946	1.083	1.215
	0.985	1.086						
		1.043						
$\text{Co}2p_{\frac{3}{2}}$			0.016	0.0036	0.06	0.04	0.0066	0.0036

TAB. V.2 – *Evaluation de la concentration en zinc et cobalt à l'aide de la relation V.1 (rapports Zn/O et Co/O).*

que l'on peut comparer à l'expression analytique de la figure V.12 ci-dessous :

$$781.6 + \log_{10} \frac{1}{x^{0.8}} = E_{\text{liaison}} \quad (\text{V.9})$$

L'évaluation des concentrations en cobalt a été effectuée à l'aide de la relation V.1 définie précédemment (voir tableau V.2). Le calcul effectué sur le zinc dans ZnO montre que le rapport Zn/O est obtenu avec une incertitude importante de l'ordre de 15%. Toutefois, cette détermination conserve son intérêt sur les éléments mineurs.

V.1.2.3.2 Niveau $\text{Zn}2p$, et $\text{O}1s$ Le zinc et l'oxygène correspondent aux éléments majeurs des films épitaxiés dans lesquels ils restent ordonnés selon la structure ZnO quelque soit la concentration en cobalt envisagée dans cette étude.

Comme il a été déterminé précédemment, le zinc représente la référence en énergie de liaison à 1021.7 eV [3]. Aucun élargissement sensible ou cohérent du pic $\text{Zn}2p_{\frac{3}{2}}$ n'est mis en évidence sur la figure (V.13). La faible dispersion de la largeur à mi-hauteur du pic $\text{Zn}2p_{\frac{3}{2}}$ (0.14 eV) ne permet pas, à priori, de discerner un état différent du zinc consécutif à une évolution de la surface ou la présence d'une autre phase dans le film. Le couplage spin-orbite du niveau $\text{Zn}2p$ se situe en moyenne à 23.1 eV avec une dispersion de l'ordre de 0.09 eV (figure (V.14)). La faible différence séparant le métal de l'oxyde ([3] Zn=23.1 eV ZnO=23.0 eV) ne peut être discriminatoire d'autant qu'il s'agit de films contraints dans le cadre de ce travail.

La structure ZnO étant conservée dans l'ensemble des films, l'oxygène a été naturellement choisi comme référence d'intensité avec le film ZC8160 (voir paragraphe précédent). La comparaison normalisée de l'ensemble des pics $\text{O}1s$ (fig. (V.16)) révèle une grande homogénéité de la pollution qui est pour l'essentiel probablement due à la période de dépôt du film.

La largeur à mi-hauteur du pic $\text{O}1s$ des films $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ est particulièrement constante (figure (V.15)) : exception faite de l'échantillon ZC7537, la

Chapitre V. Comparaison entre des films élaborés à partir de cibles métalliques ou à partir de cibles céramiques.

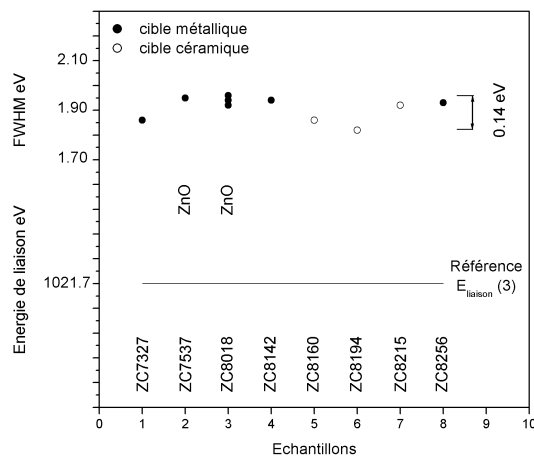


FIG. V.13 - *Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics $Zn2p^{3/2}$ (Résultat du fit)*

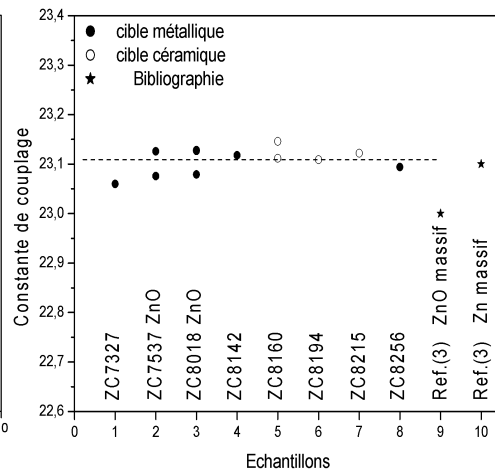


FIG. V.14 - *Séparation en énergie du doublet $2p^{1/2}/2p^{3/2}$ du niveau $Zn2p$ (Résultat du fit)*

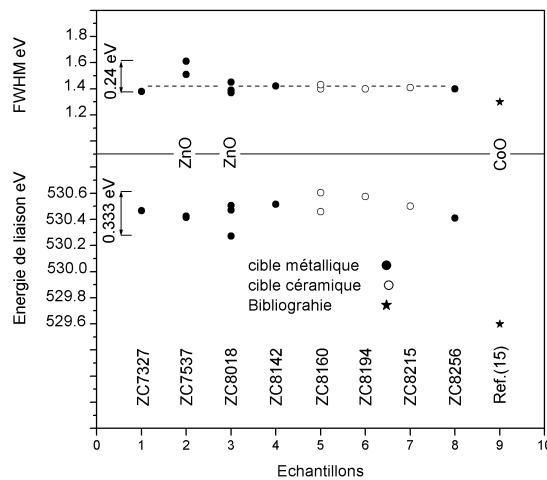


FIG. V.15 - *Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics $O1s$. (Résultats du fit)*

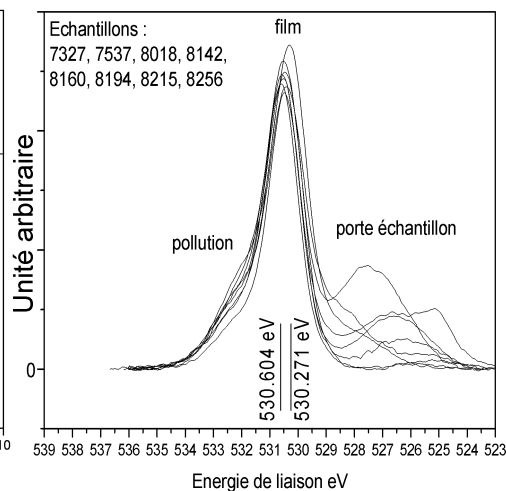


FIG. V.16 - *Comparaison normalisée des pics $O1s$. (Spectres corrigés en intensité et en énergie)*

dispersion centrée sur 1.4 eV est de l'ordre de 0.05 eV. Cette largeur est proche de celle donnée par la littérature dans CoO, à savoir 1.3 eV [15]. L'énergie de liaison subit peu de fluctuations qui restent dans un intervalle de l'ordre de 0.3 eV (figure (V.16)). Elle est néanmoins nettement supérieure à la valeur donnée par la littérature pour CoO (529.6 eV) [15]. Dans ce cas, il s'agit probablement

V.1.2. Comparaison des films réalisés par les cibles céramiques et métalliques

d'un effet de matrice puisque les films étudiés sont tous de type ZnO et non CoO. Le report de l'énergie de liaison en fonction de la concentration en cobalt dans la figure (V.19) semble suggérer une évolution toutefois moins nette que dans le cas du cobalt. Elle serait cohérente avec l'hypothèse faite sur l'inhomogénéité de répartition du cobalt dans ZnO qui individualiserait des zones avec un caractère CoO plus ou moins prononcé.

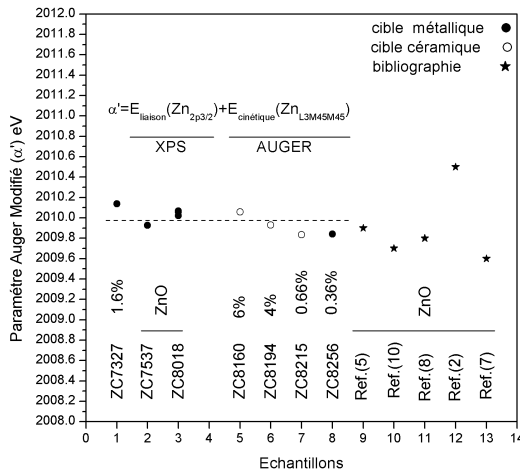


FIG. V.17 - Paramètre Auger modifié α' relatif aux pics $\text{Zn}2p_{3/2}$ (XPS) et $\text{Zn}L_3M_{45}M_{45}$ (Auger). (les pourcentages indiquent le rapport Co/O)

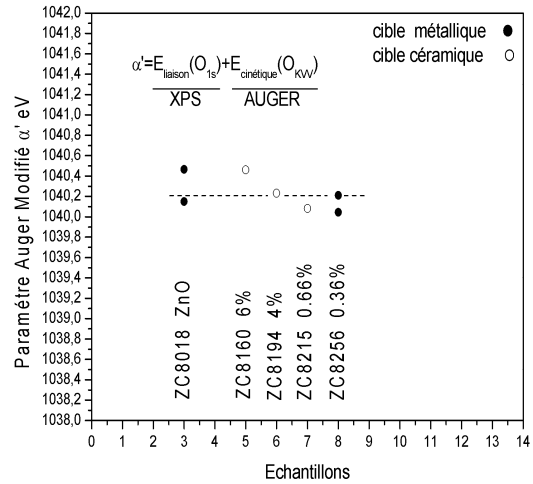


FIG. V.18 - Paramètre Auger modifié α' relatif aux pics $\text{O}1s$ (XPS) et KVV (Auger). (les pourcentages indiquent le rapport Co/O)

Le paramètre Auger modifié α' associe l'énergie de deux électrons (XPS, Auger) au cours de l'interaction des photons X avec des niveaux profonds, au sein d'une relation indépendante du décalage en énergie : le paramètre α' est donc un bon outil de comparaison. Les films d'oxyde de zinc dopés cobalt ont un paramètre Auger modifié de l'ordre de 2010 eV pour le zinc en accord avec la littérature [2, 18] (voir figure (V.17)), et de l'ordre de 1040.2 eV pour l'oxygène (voir figure (V.18)). Bien que le caractère ZnO semble conservé compte tenu de la faible dispersion des valeurs, une légère variation du paramètre α' semble s'esquisser en fonction de la concentration en cobalt.

V.1.2.3.3 En conclusion : Les analyses XPS effectuées sur les films de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ épitaxiés sur un substrat de saphir montrent une grande homogénéité dans leurs qualités cristallines et dans leur pollution relativement faible et constante : les spectres obtenus sont de bonne qualité avec des largeurs de raies en accord avec les niveaux observés, le spectre général présente des "plateaux" bien définis qui témoignent d'une faible pollution (voir figure (V.7)). Aucune différence n'a été observée entre les films épitaxiés à l'aide de cibles céramiques

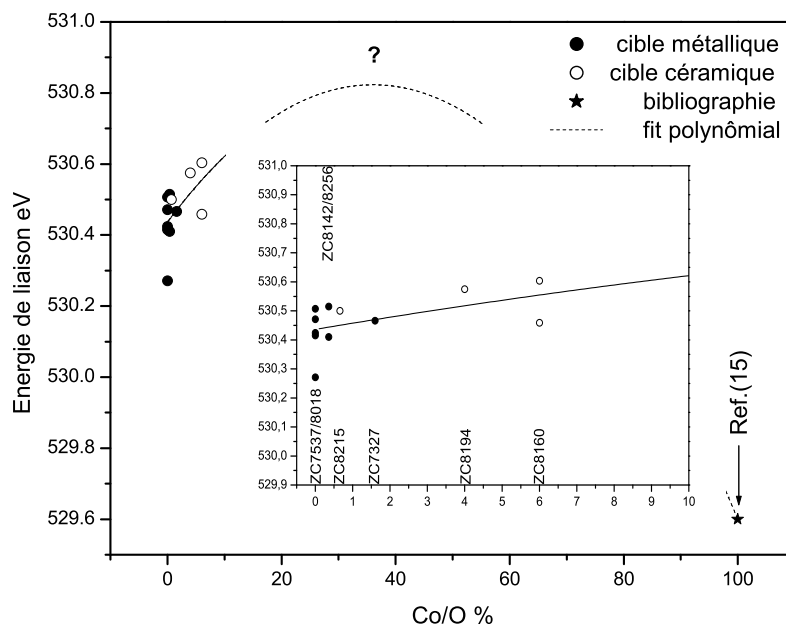


FIG. V.19 - Evolution de l'énergie de liaison du niveau O1s en fonction de la quantité de cobalt

et ceux obtenus à partir de cibles métalliques.

Les analyses XPS ont, en outre, révélé la présence de cobalt 2+ à l'exception de tout autre forme dans la limite de détection et de précision du système de mesure. Le spectre généré par le niveau 2p du cobalt présente toujours, quelque soit la concentration en cobalt, des satellites importants, témoins exclusifs du degré d'oxydation +2. La présence d'une autre forme de cobalt représentant quelques pourcents du cobalt majoritaire +2 ne peut toutefois pas être totalement exclue. Quant au niveau 2p du zinc, si l'on peut dire qu'il ne révèle probablement aucun état de surface par un élargissement aléatoire des pics, il paraît impossible de déceler la présence éventuelle d'un faible excès interstitiel métallique tant les énergies de liaison sont proches.

La constance de la référence choisie pour l'énergie a peut être permis de déceler une variation de l'énergie de liaison du cobalt et dans une moindre mesure de l'oxygène qui pourrait s'expliquer par une inhomogénéité de répartition du cobalt dans la matrice ZnO. Il est évident que cette hypothèse mérite d'être confirmée par une étude plus vaste qui puisse préciser l'évolution de l'énergie de liaison. Pourrait elle s'inscrire dans une explication plus globale du phénomène

de ferromagnétisme observé aléatoirement dans ce type de film ?

V.1.3 Etudes des propriétés physiques des films et comparaison avec les cibles métalliques.

V.1.3.1 Mesures magnétiques

L'aimantation des deux séries de film a été étudiée. Tous les films ayant une concentration en cobalt de 6% sont paramagnétiques. Par contre, pour les concentrations proches de $\text{Co}=2\%$, seuls les films réalisés à une température de 500°C sont ferromagnétiques avec une température de Curie supérieure à 400K . Les autres films présentent quant à eux un comportement paramagnétique.

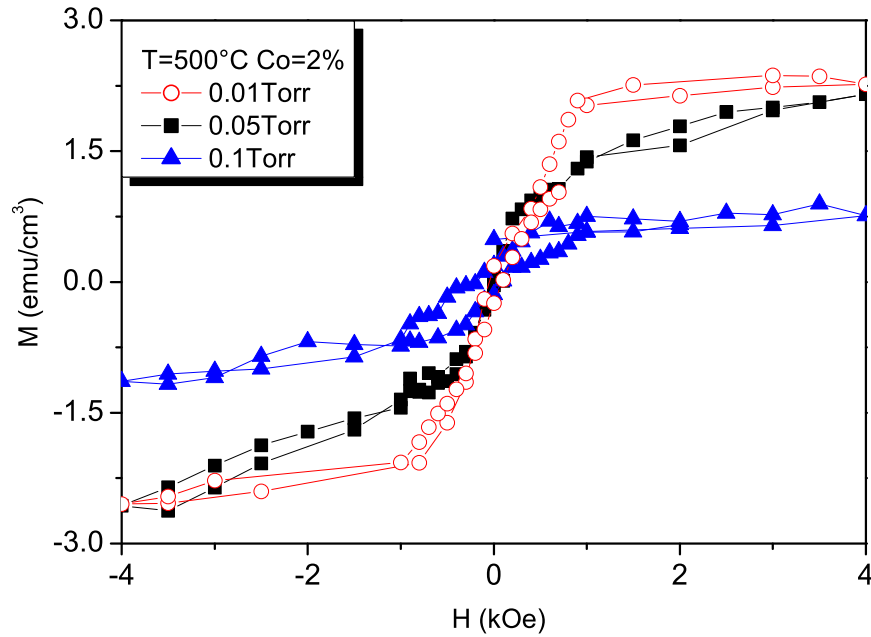


FIG. V.20 - $M(T)$ des films de $\text{ZnO}:\text{Co}$ ($\text{Co}=2\%$) pour différentes pressions d'oxygène variant de $P=0.01$ à 0.1 Torr .

Les cycles d'hystérésis réalisés à 10K des films déposés à $T=500^\circ\text{C}$ sont donnés sur la figure (V20). L'aimantation évolue avec la pression d'oxygène dans l'enceinte. Les valeurs de l'aimantation à saturation passe de $0.76\text{ emu}/\text{cm}^3$ à $2.3\text{ emu}/\text{cm}^3$ pour des pressions d'oxygène de 0.1 Torr à 0.01 Torr dans l'enceinte, respectivement. Ces valeurs sont tout à fait comparables aux valeurs

observées sur les cibles métalliques, où pour un film de 1.6% de cobalt l'aimantation à saturation des films est de 1.33 emu/cm^3 et pour un film de 2.6%, l'aimantation à saturation est environ 6 emu/cm^3 . Avec les cibles céramiques nous obtenons une dépendance de l'aimantation à saturation en fonction de la variation de la pression d'oxygène dans l'enceinte. La faible pression d'oxygène conduit à une aimantation à saturation la plus élevée. Ainsi, nous arrivons aux mêmes conclusions en utilisant deux types de cibles différentes :

A savoir que le ferromagnétisme est très sensible à la température de croissance et n'apparaît que pour des films à faible dopage en cobalt et ayant une cristallinité moyenne.

Ces films présentent un certain nombre de défauts comparé aux films réalisés à plus haute température avec une meilleure cristallinité.

Par contre, dans le cas des cibles céramiques, une dépendance de l'aimantation en fonction de la pression d'oxygène est observée.

Pour compléter ces analyses physiques, nous avons aussi réalisé des mesures de transport qui sont développées dans le prochain paragraphe.

V.1.3.2 Mesures de transport (résistivité et effet Hall)

Des mesures de transport ont aussi été réalisées afin d'étudier l'influence des conditions de dépôt sur la résistivité. Des mesures d'effet Hall dans les films ferromagnétiques ont ainsi été entreprises. Nous avons calculé un nombre de porteurs de $8,14 \cdot 10^{15}$ et $1,46 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour une mobilité de $2.87 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les films à P=0.1 Torr et P=0.05 Torr respectivement. Ainsi, nos valeurs sont éloignées des taux de porteurs qui sont de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} calculés par Dietl *et al.* [23]. Ces valeurs sont nécessaires aux échanges régulés par les porteurs à longue distance. Ces expériences confirment donc que les polarons magnétiques peuvent expliquer le ferromagnétisme dans nos composés.

Il est à noter que nous n'avons pas détecté d'effet Hall anormal dans nos films contrairement à Peng *et al.* [24] et Tay *et al.* [22]. Cependant, seuls ces groupes ont observé cet effet dans les composés de ZnO dopé cobalt et dans les deux cas le signal de l'effet Hall anormal était très faible. Il a de plus été détecté dans un intervalle de 10 Oe avec un pas de 1 Oe, qui est au delà de la limite expérimentale du PPMS que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures.

Nous avons aussi mesuré la magnétorésistance des films, lorsque la résistivité à basse température, n'était pas trop importante. La magnétorésistance de quelques films a été reportée sur la figure (V.21). Deux comportements différents ont été observés :

V.1.3. Etudes des propriétés physiques des films et comparaison avec les cibles métalliques.

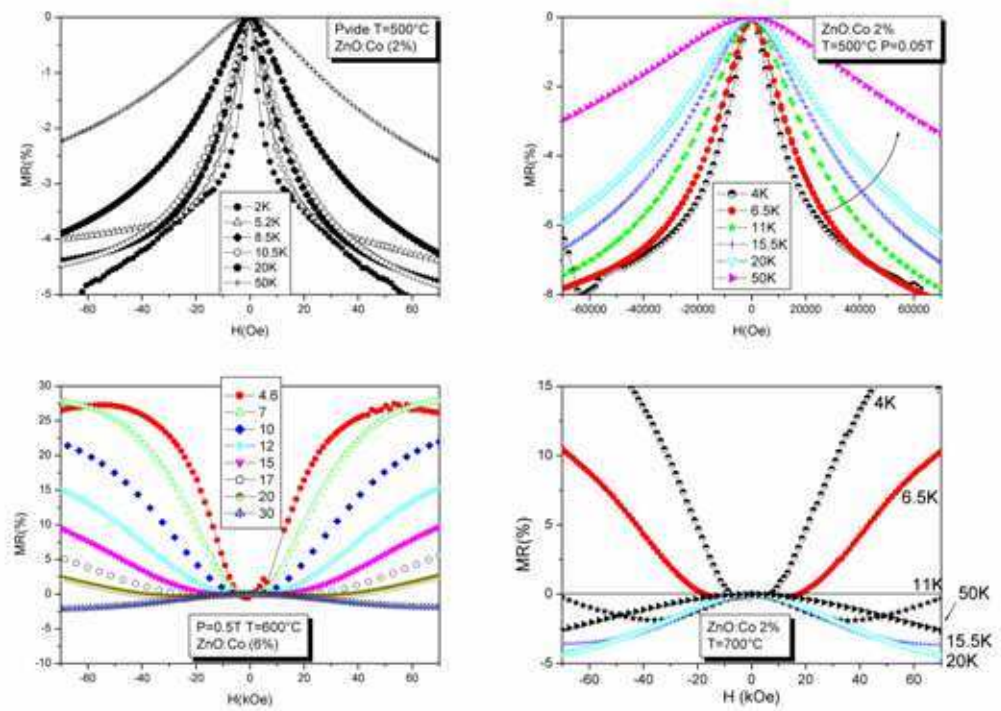


FIG. V.21 - Différents types de magnétorésistance ont été observés suivant les films analysés

Pour les films préparés à une température de 500 ° C avec une pression comprise entre $P=0.01$ et 0.05 Torr, une magnétorésistance négative de l'ordre de 8% apparaît, qui diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est relatif à un comportement de faible localisation [25]. Il est le résultat de l'interférence constructive de deux ondes d'électrons voyageant le long d'un même chemin clôt, dans des directions opposées et diffusées par la même impureté. Il conduit à une contribution cumulée de la résistance. En présence d'un champ magnétique, les deux ondes acquièrent une différence de phase. Les conditions d'interférences ne sont ainsi plus valables et les résistances cumulées diminuent. Cela se manifeste par une magnétorésistance négative et donc une augmentation de la conductivité. Ceci a déjà été reporté par Fukumura *et al.* [26], pour un film ne contenant pas d'ions magnétiques et avec une densité de porteurs de $n_c = 9.6.10^{18} cm^{-3}$.

Le deuxième comportement est une magnétorésistance positive comme dans le cas des deux autres films réalisés à plus haute température. Fukumura *et al.* [26] ont aussi reporté ce phénomène, lorsque le film de ZnO est dopé avec 19%

de manganèse. Comme on peut le voir sur la figure (V.21), la magnétorésistance est positive et augmente avec la diminution de la température. Pour des températures de l'ordre de 11K, la magnétorésistance est négative pour un champ magnétique faible, puis devient positive. Ceci provient de l'éclatement en spin lié à l'interaction d'échange *sp-d* [27] entre les électrons de la bande *sp* et les spins *d* localisés des électrons du cobalt, qui devient dominante sur la faible localisation (car le champ magnétique aligne les spins). De plus, il apparaît que le couplage d'échange augmente lorsque la température diminue.

Aux environs de 4K, la magnétorésistance est positive pour un champ magnétique faible et devient négative lorsque le champ magnétique est supérieur. Ce comportement, à l'inverse, peut être expliqué plus qualitativement : la magnétorésistance positive à faible champ provient de l'interaction d'échange *sp-d*. Puis, le déplacement du niveau de Fermi dans la sous-bande de spins majoritaires induit une magnétorésistance négative [28]. Enfin, la magnétorésistance positive peut atteindre dans nos films une valeur de 25%. Par comparaison, Kim *et al.* [29] ont observé une magnétorésistance géante de 60% à 5K pour des films dopés avec 15% de cobalt. De plus dans notre cas, la disparition de la magnétorésistance positive après 30K indique que les interactions d'échanges sont très faibles. Ainsi, pour des films ayant la même concentration en cobalt, deux différents types de comportements sont observés. La magnétorésistance négative est présente lorsque la cristallinité est moyenne, par rapport à des films avec une meilleure cristallinité. Mais dans tous les cas les interactions d'échanges sont très faibles.

V.1.4 Conclusions

La croissance de films à partir des cibles céramiques a permis de comparer les résultats du point de vue structural et physique. Il apparaît que les films réalisés avec les cibles céramiques, présentent une moins bonne cristallinité que ceux préparés à partir des cibles métalliques. Par contre, les mesures de diffraction de rayons X, ainsi que les mesures de largeur de bande interdite, ont montré que l'utilisation des cibles céramiques permet une incorporation plus aisée du cobalt en substitution dans la structure (en particulier à fort dopage). Enfin, les mesures XPS indiquent que dans les deux cas, l'état d'oxydation est similaire.

Il est aussi intéressant de noter que le ferromagnétisme n'apparaît qu'à faible concentration en cobalt et comme précédemment avec une température de cristallisation de $T=500^{\circ}\text{C}$. Ceci, malgré les deux types de cibles utilisés et des mécanismes de dépôt différents. En effet, dans le cas des cibles métalliques, le zinc et le cobalt métalliques sont oxydés avec l'oxygène de l'enceinte lors de la croissance du film. De plus, le dépôt se fait alternativement et le cobalt est déposé entre des couches de ZnO. A l'inverse, avec les cibles céramiques, le zinc et le cobalt sont déjà oxydés et la technique par ablation laser pulsé permet un

transfert stoechiométrique cationique de la cible vers le film. De plus, le cobalt qui se dépose avec le zinc, semble conduire à une meilleure substitution du cobalt dans la structure à un taux de dopage important. Malgré tout, à faible concentration en cobalt, peu de différence est observée. C'est d'ailleurs dans ce même intervalle que l'on retrouve les propriétés ferromagnétiques. Finalement, la similitude des propriétés des films de ZnO dopé au cobalt obtenus à partir des deux méthodes de synthèse nous a permis de réaliser un diagramme de phase (voir diagramme (V.22)) :

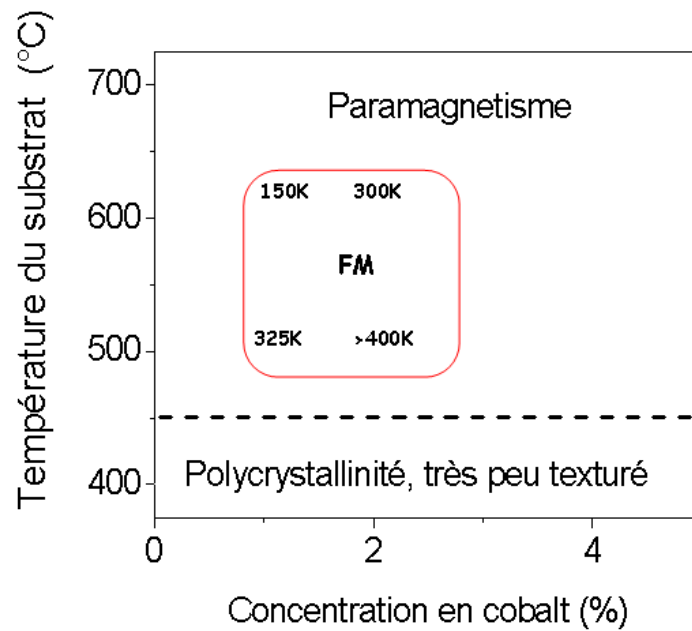


FIG. V.22 - Diagramme récapitulatif de l'aimantation des films réalisés lors de cette étude en fonction de la température de croissance ainsi que de la concentration en cobalt des film.

Il en résulte que le ferromagnétisme n'apparaît que dans une étroite fenêtre de croissance, illustrant la grande sensibilité des propriétés magnétiques avec la température de croissance ainsi que la concentration en cobalt entre 1.5 et 2.5%.

Bibliographie

- [1] P. Swift, Surf. Interface Anal., **4** (1982) 47.
- [2] D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis copyright by John Wiley and Sons Ltd. reprinted December 1984, July 1985, March 1987.
- [3] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota (1979).
- [4] J. S. Mariot and G. Dufour, Chem. Phys. Lett. **50** (1977) 219.
- [5] G. Shöm, J. Electron Spectrosc. **2** (1973) 75.
- [6] K. S. Kim, S. W. Gaarenstroom and N. Winograd, Chem. Phys. Lett. **41** (1976) 503.
- [7] S. P. Kowalczyk, L. ley, F. R. Mc Feely, R. A. Pollak and D. A. Shirley, Phys. Rev. B **9** (1974) 381.
- [8] S. B. Gaarenstroom, and N. Winograd, J. Chem. Phys. **67** (1977) 3500.
- [9] J. E. Castle and D. Epler, Proc. Roy. Soc. London, **A339** (1974) 49.
- [10] R. Hoogewijs, L. Fiermans and J. Vennik. J. Microsc. Spec. Electron **1** (1977) 109.
- [11] C. D. Wagner, Anal. Chem. **49** (1977) 1282.
- [12] R. R. Reilman, A. M. Bezane, S. T. Manson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 389.
- [13] J. H. Scofield J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8** (1976) 129.
- [14] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, and G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, T. S. Turner, Phys. Rev. B **44** (1991) 6090.
- [15] N. S. McIntyre and M. G. Cook, Analytical Chemistry **47** (1975) 2208.
- [16] M. Sato, H. Hara, H. Kuritani, T. Nishide, Solar Energy Materials and Solar Cells **45** (1997) 43.
- [17] H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew, J. Li, J. Molecular Catalysis A : Chem. **231** (2005) 145.
- [18] C. D. Wagner, Anal. Chem. **47** (1975) 1201.
- [19] Hyeon-Jun Lee, Se-Young Jeong, Chae Ryong Cho, Chul Hong Park Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4020.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers Phys. Rev. B **70** (2004) 054424.
- [21] S. Yin, M. X. Xu, L. Yang, J. F. Liu, H. Rösner, H. Hahn, H. Gleiter, D. Schild, S. Doyle, T. Liu, T. D. Hu, E. Takayama-Muromachi, and J. Z. Jiang Phys. Rev. B **73** (2006) 224408.
- [22] Maureen Tay, Yihong Wu, Gu Chang Han, Tow Chong Chong, and Yuan Kai Zheng, Shi Jie Wang, Yanbin Chen and Xiaoqing Pan, J. Appl. Phys. **100** (2006) 063910.
- [23] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, science **287** (2000) 1019.
- [24] Y. Z. Peng, T. Liew, and T. C. Chong, C. W. An and W. D. Song, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 192110.
- [25] F. G. Pikus and G. E. Pikus, Solid state comm. **1000** (1996) 95.
- [26] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3366.
- [27] M. Sawicki, T. Dietl, J. Kossut, J. Igalson, T. Wojtowicz, and W. Plesiewicz, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 508.
- [28] T. Wojtowicz, T. Dietl, M. Sawicki, W. Plesiewicz, and J. Jaroszynski, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2419.
- [29] Jae Hyun Kim and Woong Kil Choo, Hyojin Kim, Dojin Kim and YoungEon Ihm, J. Korean Phys. Soc. **42** (2003) S258.

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse est basée sur la croissance et les caractérisations des films de ZnO dopé cobalt. Au cours de ces travaux, j'ai ainsi acquis une expérience du dépôt des films minces par ablation laser pulsé. Cette technique, très intéressante, permet la croissance de films minces couche par couche et un très bon contrôle des éléments déposés. Le dopage, réalisé à partir de deux cibles métalliques, a permis de réaliser plusieurs séries de films sans avoir à synthétiser les cibles céramiques pour chaque concentration en dopant.

Le but de ces recherches était de synthétiser et de caractériser des films de ZnO dopé cobalt et de corrélérer les propriétés avec la structure. Cette étude a donc été réalisée en deux étapes. La première a consisté à observer l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance du ZnO. Ainsi, nous avons optimisé la croissance de films de ZnO en fonction de la température du substrat et de la pression d'oxygène dans l'enceinte. L'analyse des films réalisée par différentes techniques, nous a permis de mettre en évidence l'influence très importante du substrat de saphir sur la cristallinité.

La deuxième étape a consisté à doper les films de ZnO avec du cobalt. Nous avons ainsi pu réaliser une série de films avec différents taux de dopages. Une étude systématique des propriétés physiques des films a aussi été entreprise en fonction de la température et de la pression d'oxygène, afin d'étudier l'influence des paramètres sur le caractère ferromagnétique des films. Il est apparu que les films contenant un nombre de défauts important présentaient des propriétés ferromagnétiques, tandis que les films réalisés à une température élevée, et donc avec moins de défauts structuraux, ne présentaient pas de ferromagnétisme.

La question du caractère intrinsèque du ferromagnétisme dans ces films a ensuite été naturellement abordée. Dans ce but, de nombreuses techniques d'investigation comme la microscopie électronique à transmission ou différentes

techniques spectroscopiques (UV-Visible, Raman et XPS) ont été mises en oeuvre. Au vu de ces analyses, les films sont bien homogènes, ce qui suggère que le cobalt est relativement bien réparti dans la structure. Il apparaît toutefois un film qui présente une phase dérivée du cobalt. Un comportement typique de superparamagnétisme a été observé, ce qui est relativement différent des courbes d'aimantations obtenues pour les films homogènes. Cela renforce l'idée du caractère intrinsèque du ferromagnétisme.

Finalement, dans le but de comprendre l'influence de notre technique de croissance, nous avons préparé des films à partir des cibles céramiques. Il en a résulté que le ferromagnétisme apparaît également pour une faible concentration en cobalt (de l'ordre de 2%) et que les défauts sont aussi nécessaires. Nous avons donc développé une technique de synthèse dont les films présentent les mêmes caractéristiques que les cibles céramiques. Un des points important est la grande flexibilité du dopage ainsi qu'une meilleure qualité cristalline qu'avec les cibles céramiques. Malgré tout, les cibles céramiques permettent une incorporation du cobalt plus importante dans la structure.

Il en résulte que les mécanismes d'échanges sont en accord avec ceux décrits par Coey *et al.* [1] où les défauts sont nécessaires à l'apparition du ferromagnétisme. Cependant, la nature des défauts n'a toujours pas été déterminée mais semblerait être attribuée à du zinc interstitiel en accord avec les résultats de Kittilstved *et al.* [2]. Des études complémentaires sont en cours pour étudier l'influence du recuit sous vapeur de zinc sur l'aimantation des films.

D'après tous ces résultats, nous avons pu obtenir une meilleure reproductibilité pour réaliser des films présentant un caractère ferromagnétique à la température ambiante. De nouvelles perspectives sont ainsi envisageables pour ce matériau. D'un côté, nous pouvons utiliser d'autres techniques pour étudier le ferromagnétisme dans ces composés comme le dichroïsme magnétique des rayons X (XMCD). Une autre solution est de développer des mesures d'effet Hall anormal à très faible champ magnétique.

D'un autre côté, nous pouvons étudier la polarisation en spin dans ces composés, qui peut être obtenue en réalisant des dispositifs comme les jonctions tunnel. Une autre possibilité est de réaliser un autre type de dispositif : les diodes à spins polarisés. En effet, les diodes bleus-UV sont en plein essor et le ZnO est intensément étudié. Deux voies de recherches sont particulièrement suivies, la première consiste à utiliser des hétérostructures avec un autre semi-conducteur de type p, et la seconde consiste à doper le ZnO de type p. La première voie peut être réalisée en utilisant des substrat de silicium de type p. Nous avons d'ailleurs réussi à faire croître le ZnO sur le silicium orienté (001) et des résultats encourageants ont été obtenus pour une diode. La seconde est

de réaliser un codopage dans le ZnO avec par exemple de l'antimoine à faible concentration. Les résultats préliminaires ont permis d'obtenir des films dopés p avec $p \sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$.

Finalement, une autre perspective serait de faire croître le ZnO dopé cobalt sous forme de nanofils. Ceci pourrait permettre de réaliser des diodes à lumière polarisée à l'échelle nanoscopique pour le transfert d'information. Deux façons différentes peuvent être envisagées : en réalisant des nanofils de type n et p et des les superposer dans une configuration en croix avec un point de contact ; ou en réalisant des nanofils axiaux avec une jonction p-n élaborée lors de la croissance. Ceci permettrait d'étudier la polarisation en spin lors de l'émission de lumière polarisée.

Bibliographie

- [1] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4** (2005) 173.
- [2] Kevin R. Kittilstved, William K. Liu, and Daniel R. Gamelin, *Nat. Mater.* **5** (2006) 291.

Publications

1. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status
W. Prellier, A. Fouchet and B. Mercey, J. Phys. Condens. Matter **15** R1583-R1601 (2003)
2. Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al₂O₃ substrates
W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **82**, 3490 (2003)
3. Ferromagnetic Co-doped ZnO thin films grown using pulsed laser deposition from Zn and Co metallic targets
W. Prellier, A. Fouchet, Ch. Simon, B. Mercey, Mat. Sc. and Engin. B **109**, 192–195 (2004)
4. Structural and magnetic properties of a serie of low-doped Zn_{1-x}Co_xO thin films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al₂O₃ substrates
A. Fouchet, W. Prellier, P. Padhan, Ch.Simon, and B. Mercey, J. Appl. Phys. **95**, 7187 (2004)
5. Investigation of laser ablated ZnO thin films grown with Zn metal target: a structural study
A. Fouchet, W. Prellier and B. Mercey, L. Méchin, V. N. Kulkarni and T. Venkatesan, J. Appl. Phys. **96**, 3228 (2004)
6. Influence of the microstructure on the magnetism of Co-doped ZnO thin films.
A. Fouchet, W. Prellier and B. Mercey, J. Appl. Phys. **100**, 013901 (2006)
7. Growth and characterizations of ZnO and Co-doped ZnO films for their use in spintronic.
A. Fouchet, W. Prellier and L. Méchin, (soumise à Superlattices and Microstructures)

Résumé:

La spintronique est un nouveau domaine de recherche qui a vu récemment des applications très importantes dans la microélectronique. Dans ce cadre, de nouveaux matériaux sont étudiés dont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces derniers associent les propriétés des semi-conducteurs avec le spin de l'électron pour donner de nouvelles fonctionnalités. Malheureusement ses matériaux possèdent une température de Curie (T_c) largement en dessous de la température ambiante. Or, d'après des prédictions théoriques récentes, l'utilisation de semi-conducteurs à large bande interdite comme le ZnO dopé cobalt, seraient des candidats potentiels pour atteindre une T_c largement au-dessus de la température ambiante. Cependant, l'origine du ferromagnétisme est encore sujette à controverse :

- Le ferromagnétisme est intrinsèque ou extrinsèque ?
- Quel est le mécanisme relatif aux interactions magnétiques ?

Pour répondre à ces questions une méthode originale de dépôt en couche mince par ablation laser a été mise en place à partir de l'utilisation de deux cibles métalliques. Cette étude a donc été réalisée en deux étapes : l'optimisation des conditions de dépôt du ZnO puis l'utilisation de ses conditions pour incorporer le cobalt. De plus, la concentration en cobalt des films a été fixée et nous avons étudié l'influence des conditions de dépôts. Il en a résulté que le substrat jouait un rôle important dans la croissance des films et nous en avons déduit que les défauts sont nécessaires à l'apparition du ferromagnétisme. Ceci en accord avec les derniers développements théoriques. Enfin, une comparaison avec des films réalisés à partir des cibles céramiques a confirmé ses résultats.

Growth and characterizations of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films deposited by pulsed laser deposition

Spintronics is an emergent area of research that exploits the quantum propensity of electrons to spin as well as utilizing their charge state, allowing microelectronic devices to be devised with additional functionality. Indeed, a great deal of research activity has been focused on dilute magnetic semiconductors (DMS) owing to their potential application as room temperature spintronic devices. This is based on recent theoretical calculations that predict it is possible to design DMS materials possessing ferromagnetic transitions ($\text{FM-}T_c$) above room temperature by doping a magnetic element into a host wide bandgap semiconductor (e.g., Co-doped ZnO). However, the origin of ferromagnetism in these DMS materials is still subject of controversy, and questions remain:

- Is ferromagnetism in DMS intrinsic or extrinsic?
- what is the mechanism relative to the magnetic interactions?

To address these questions, we have developed a novel strategy for the pulsed laser deposition of Co-doped ZnO films that utilizes metallic targets as the source of cationic elements. First, the growth conditions for ZnO films were optimized, and then subsequently utilized to deposit Co-doped ZnO films. Second, because this method allows for the precise control of the Co/Zn composition the growth conditions for certain amounts of cobalt doped into ZnO also were systematically studied. As a result, we have correlated the presence of ferromagnetism to film defects, results which have supported by recent theoretical calculations. Moreover, these results were corroborated by a comparative study between Co-doped ZnO films grown by ceramic and metallic targets.

Mots clés (indexation Rameau): couches minces ; dépôt par laser pulsé ; magnétisme ; semiconducteurs magnétiques ; ferromagnétisme ; oxyde de zinc ; cobalt

Discipline: Science des Matériaux

Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN UMR 6508, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen