

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

En Physique des matériaux

Option : Semi-conducteurs

PAR

Samir HAMRIT

THEME

*Etude de l'effet de recuit rapide sur les propriétés
optiques et magnétiques de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$.*

Soutenu le ... Juillet 2007 devant la commission d'examen:

→ Président	: Rachid Halimi	Prof.	Université de constantine
→ Rapporteur	: Nouredine Brihi	Prof.	Université de Jijel
→ Examineurs:	Med Salah.Aida	Prof.	Université de constantine
	Nouredine Boutaoui	M.C.	Université de Jijel
	Zahi Takkouk	M.C.	Université de Jijel

Dédicaces

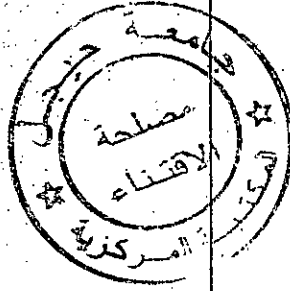
A mes parents,

Mes frères,

Mes soeurs,

À toute ma famille

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.



☆☆☆ Remerciements ☆☆☆

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'étude des matériaux de la faculté des sciences à l'université de Jijel et entièrement au sein du groupe des matériaux inorganiques (GMI) de l'Institut de physique et de chimie de matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Noureddine Brihi, professeur à l'Université de Jijel, je tiens à le remercier et lui exprimer mon profond remerciement de m'avoir fait confiance et de m'avoir encadré. Pour tout le soutien, l'encouragement et les conseils scientifiques, son dynamisme, son enthousiasme, sa compétence et son amitié m'ont aidé tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur R. Halimi directeur de laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI), à l'Université de Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements particuliers à Monsieur N. Boutaoui, maître de conférence, vice recteur et chargé de la poste graduation à l'Université de Jijel, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et pour son aide précieuse durant ces trois années de post graduation.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur Med. Salah. Aida, professeur à l'université de Constantine, en acceptant d'être examinateur de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Z. Takkouk, maître de conférences à l'université de Jijel, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être examinateur de cette thèse.

Tous d'abord je remercie tous mes collègues de laboratoire de physique des matériaux pour leur amitié et leur soutien. Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et que j'ai rencontrés durant la période de ce travail; chacun avec un petit mot un sourire ou un conseil ont contribué à une bonne ambiance durant ce travail de thèse. Un grand merci à tous.

Pour finir, mes remerciements chaleureuses s'adressent à ma famille et plus particulièrement pour mes parents qui par leur esprit visionnaire m'ont toujours apporté de précieux conseils. Merci pour votre soutien constant dans les moments difficiles et pour votre présence dans les moments de joie.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Les semi-conducteurs magnétiques dilués	
I.1 rappel sur le magnétisme	4
I.1.1 Les origines électroniques du magnétisme	4
I.1.1.1 Le moment orbital	4
I.1.1.2 Le moment de spin	5
I.1.1.3 Le moment magnétique total	5
I.1.2 Les différentes classes des matériaux magnétiques.....	6
I.1.2.1 Le diamagnétisme	6
I.1.2.2 Le paramagnétisme	7
I.1.2.3 Le ferromagnétisme	8
I.1.2.4 L'antiferromagnétisme	13
I.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques..	13
I.2.1 Différentes famille de semi-conducteurs magnétiques	14
I.2.2 Semi-conducteurs et impuretés magnétiques	16
I.2.2.1 Positions des niveaux d'énergie des métaux de transition	16
I.2.2.2 Incorporation de métaux de transition: résultats expérimentaux	18
I.2.3 Origine du ferromagnétisme	21
I.2.3.1 Les interactions magnétiques	21
I.2.3.1.1 Rappels sur les interactions magnétiques	22
I.2.3.1.2 Les interactions entre ions magnétiques et porteurs Délocalisés.....	25
I.2.3.1.3 Le couplage RKKY	25
I.2.3.1.4 Les semi-conducteurs dilués et les modèles de Zener	26
I.2.4 Situation expérimentale de ZnCoO	28

I-3. Propriétés de l'oxyde de zinc	29
I.3.1 Propriétés structurales	29
I.3.2 Propriétés semi-conductrices	30
I.3.3 Propriétés optiques	30
I.4 Conclusion	31
 Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaboration et caractérisation	
II.1. Technique d'élaboration des échantillons par pulvérisation cathodique	32
II.1.1. Principe	32
II.1.1.1 La pulvérisation par diode (DC)	33
II.1.1.2. La pulvérisation par diode R.F	33
II.1.1.3. Les paramètres de dépôt	34
II.1.1.4. Le magnétron	34
II.1.1.5. Pulvérisation réactive	35
II.1.2. Bâti de la pulvérisation	36
II.1.2.1. Avantages	36
II.1.2.2. Inconvénients	36
II.1.2.3. Spécificité du bâti	36
II.1.3. Protocole expérimental	40
II.1.3.1. Les Cibles	40
II.1.3.2. Le substrat	40
II.1.3.3. Conditions particulières	40
II.2 Recuit laser des échantillons	41
II.3 Techniques de caractérisation des échantillons	42
II.3.1 Caractérisation structurale	42
II.3.1.1 Diffraction des rayons X	42
II.3.1.2. La microscopie à force atomique (AFM)	46

II.3.2. La caractérisation optique	49
II.3.2.1 Spectroscopie UV-visible	49
II.3.2.2 La spectroscopie Raman	50
II.3.3. Caractérisation magnétique	55
II.3.3.1 Le magnétomètre à SQUID	55
II.4. Conclusion	58
 Chapitre III : Résultats et discussions 	
III.1. Caractérisation structurale	59
III.1.1 L'étude cristallographique	59
III.1.2 Etude de la surface	66
III.2. Caractérisation optique	69
III.2.1 La spectroscopie à réflexion UV-visible	69
III.2.1.1 Détermination de la largeur de la bande interdite	71
III.2.2 Analyse par spectroscopie Raman	73
III. 2.2.1 Détermination des modes Raman dans la phase wurtzite de ZnO	74
III.2.2.2 Le mode phonon E_2^{high} et les contraintes résiduelles dans les cristaux ZnO	75
III.2.2.3 Le mode phonon A_1^{LO} et la concentration des porteurs de charge libres dans les composés ZnO	76
III.2.2.4 Le mode E_1^{LO} et les défauts résiduels dans le réseau ZnO	76
III.2.3 Résultats et discussions	76
III.3 Caractérisation magnétique	79
III.3.1 Comportement en champ	80
III.3.2 Comportement en température	83
III.4 Conclusion	84
Conclusion générale	86
Références	88

Liste des figures

<i>Fig. I-1 : Mouvements de l'électron</i>	4
<i>Fig. I-2 : Réseau de spins</i>	8
<i>Fig. I-3 : Comportement des matériaux magnétiques en fonction de la température</i>	10
<i>Fig. I-4 : Aspect de la répartition des domaines dans un cristal</i>	10
<i>Fig. I-5 : Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch</i>	11
<i>Fig. I-6 Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Néel</i>	11
<i>Fig. I-7 : Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté</i>	12
<i>Fig. I-8 : Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température</i>	13
<i>Fig. I-9 : Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Fig. I.9.A) où sont répartis de manière aléatoire (Fig. I.9.B). Semi-conducteurs "traditionnels" sans éléments magnétiques (Fig. I.9.C).....</i>	14
<i>Fig. I-10 : Positions des niveaux des métaux de transition par rapport aux bandes de conduction et de valence de semi-conducteurs II-VI et III-V. Les triangles représentent les états donneurs et les carrés les états accepteurs.....</i>	17
<i>Fig. I-11 : Positions des niveaux d'énergie du Mn, déterminées expérimentalement.</i>	18
<i>Fig. I-12 : Double-échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn^{4+}. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles</i>	22
<i>Fig. I-13 : Interaction ferromagnétique dans un semi-conducteur magnétique dilué à forte densité de porteurs.</i>	27
<i>Fig. I-14 : Aimantation en fonction de la température pour trois échantillons de $Zn_{1-x}Co_xO$ à concentration de Co, différente.....</i>	29
<i>Fig. I-15 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.</i>	30

Fig. II-1 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique	33
Fig. II-2 Schéma de principe d'un magnétron avec la trajectoire circulaire d'un électron soumis au champ magnétique de l'aimant.....	34
Fig. II-3 Schéma de technique d'un magnétron	35
Fig. II-4. Bâti de pulvérisation cathodique (1) Ecran de contrôle Chambre de pulvérisation, (3) Platine supérieure sur laquelle est fixé le porte-substrat, (4) Platine inférieure sur laquelle sont fixés les magnétrons 5) Sortie vers le spectromètre de masse, (6) Hublot, (7) Alimentations RF et DC	37
Fig. II-5 : Représentation des différentes configurations de magnétrons utilisés dans la pulvérisation ayant servi à réaliser les dépôts.....	37
Fig. II-6. (a) Schéma fonctionnel de la platine supérieure (porte-échantillon), et de la platine inférieure (support magnétrons et cibles) (b). On peut distinguer les magnétrons plans, face à face et convergents ainsi que les caches qui contrôlent l'ouverture et la fermeture du flux des atomes vers les substrats.....	39
Fig. II-7. Configuration spatiale des différents éléments constitutifs du diffractomètre à rayon X utilisé pour la caractérisation structurale, accompagné d'une photo	43
Fig. II-8 : les géométries utilisées pour la diffraction de rayons X : (a) réflectivité en géométrie θ - 2θ ; (b) « rocking curve », en géométrie symétrique.....	45
Fig. II-9. Schéma de principe du microscope à force atomique	46
Fig. II-10 Processus Raman vibrationnel	51
Fig. II-11. Description schématique d'un système Raman confocal	45
Fig. II-12 Magnétomètre à SQUID MPMS XL (Quantum Design) – IPCMS. Strasbourg.....	55
Fig. II-13 Tension de sortie du SQUID.....	57
Fig. III-1 : diagramme de diffraction des rayons X en fonction de l'angle 2θ de deux couches minces de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $CoK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)	60
Fig. III-2 spectres de diffraction des rayons X des échantillons après le recuit laser (a) par	64

$E_t = 0.3 \text{ J/cm}^2$; (b) par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$	
Fig. III-3 l'évolution du pic représentatif du plans (0002) pour l'échantillon de ZnCoO avant et après le recuit laser	65
Fig. III-4 Image de microscopie à force atomique. Pour l'échantillon avant le recuit laser	67
Fig. III-5 Image de microscopie à force atomique. Pour l'échantillon après le recuit laser	68
Fig. III- 6 La transmittance en fonction de la longueur d'onde de lumière incidente. Des films de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ avant et après le recuit laser	71
Fig. III-7 largeur de bande interdite avant et après le recuit laser: (A) Irradié par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$ (B) Irradié par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$	72
Fig. III-8: Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite.....	74
Fig. III-9 Spectre Raman du couche mince de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ avant le recuit laser	77.
Fig. III-10 Spectre Raman du couche mince de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ après le recuit laser	78
Fig III-11 Données "bruts" (traits pleins) et "corrigées" (pointillés) du courbe d'aimantation du ZnO dopé 5% de cobalt	80
Fig. III-12 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du film de ZnCoO à 5% de Co à $T = 5 \text{ K}$. (A) Irradié par $E_t = 0.3 \text{ J/cm}^2$. (B) Irradié $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$	81
Fig III-13 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du film de ZnCoO à 5% de Co à température ambiante. (A) Irradié par $E_t = 0.3 \text{ J/cm}^2$. (B) Irradié par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$	83
Fig. III-14 : courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 100 Oe avant et après le recuit laser ; (a) recuit par $E_t = 0.3 \text{ J/cm}^2$, (b) recuit par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$	84

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante. Les sigles EJM, PLD et MOCVD désignent les différentes méthodes de dépôt. EJM pour épitaxie par jets moléculaires, PLD pour déposition par ablation laser et MOCVD pour déposition en phase vapeur d'organométalliques</i>	21
<i>Tableau I.2 Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion</i>	24
<i>Tableau II.1 les avantages et les inconvénients de l'AFM</i>	48
<i>Tableau III.1 position du pic (0002) et les paramètres du réseau calculés avant le recuit</i>	62
<i>Tableau III.2 position du pic (0002) et les paramètres du réseau calculés Après le recuit</i>	63
<i>Tableau III.3. Fréquences des modes phonons du ZnO wurtzite au centre de zone de Brillouin obtenues pour la spectroscopie Raman et infrarouge en comparaison avec les prédictions théoriques</i>	75
<i>Tableau III. 4- Modes Raman de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ avant le recuit laser</i>	76

Introduction générale

Introduction générale

L'acte fondateur de l'électronique est l'invention du transistor qui remonte à 1948. Une électronique classique depuis lors est basée sur la manipulation de la charge de l'électron dans les assemblages de matériaux semi-conducteurs. Récemment l'électronique de spin, où le spin des électrons est substitué ou associé à leur charge, a connu un essor considérable, principalement dû aux nombreuses applications potentielles dans le domaine de la microélectronique. Au cours de la dernière décennie, de fulgurants progrès ont été effectués dans le domaine de stockage de l'information. Un des moteurs de ces progrès a été la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [1] en 1988. Elle est caractérisée par une modification importante de la résistance sous l'action d'un champ magnétique et dans un empilement de couche de matériau ferromagnétique et non magnétique. L'origine de cette magnétorésistance géante s'explique par la différence de conductivité électrique des électrons dans le matériau ferromagnétique. Ainsi alors que le spin de l'électron a longtemps été négligé dans les phénomènes de transport, sa prise en compte a ouvert une nouvelle branche de la microélectronique : l'électronique de spin.

Les conséquences industrielles de ces premiers travaux en électronique de spin ne se sont pas faites attendre. En effet, à peine dix ans après la découverte de la magnétorésistance géante, tout un chacun pouvait trouver dans le disque dur de son ordinateur une tête de lecture fonctionnant sur le principe de la magnétorésistance géante.

Le prochain challenge de la microélectronique de spin est d'utiliser le spin de l'électron pour le stockage de l'information. Pour ce faire, ils ont actuellement recours à un empilement de couches constituées de deux électrodes ferromagnétiques douce et dure séparées par une barrière isolante, qui est généralement à base d'oxyde. A ce moment là, nous ne pouvons plus parler de GMR mais de magnétorésistance tunnel (TMR) [2] où la conduction est dépendante directement du spin de l'électron. Cette TMR permet d'envisager la mise en œuvre d'un nouveau type de mémoire appelé MRAM (Magnetic Random Access Memory) dont l'enjeu industriel est très important du fait qu'elles présentent le double avantage d'être non volatiles et d'avoir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM).

Les avantages de la TMR dans les dispositifs tels que les jonctions tunnels sont dus au fait qu'elle présente une importante magnétorésistance pour de très faibles dimensions latérales ainsi qu'une résistivité bien que celle de la GMR.

Jusqu'à présent les éléments magnétiques utilisés dans les structures à TMR sont des métaux tels que Ni, Co, Fe et CoFe, mais ils présentent des polarisations ne dépassent pas les 40%. Une alternative pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une TMR élevée est d'utiliser des matériaux ayant un caractère demi-métallique, i.e. présentant un large décalage entre les demi bandes de spin \uparrow et de spin \downarrow , de sorte qu'au niveau de fermi il n'y a qu'une seule population de spin (spin \downarrow) produisant ainsi une polarisation de 100 %. Ces demi-métaux devraient théoriquement permettre d'obtenir une magnétorésistance infinie. Parmi les matériaux peu nombreux présentant ces caractéristiques il y a les semi-conducteurs ferromagnétiques.

Le développement récent des semi-conducteurs magnétiques avec des températures de Curie au-dessus de la température ambiante va permettre de conjuguer les possibilités des deux domaines pour mettre en œuvre de nouvelles fonctions dans les dispositifs microélectroniques.

Des calculs théoriques ont rapidement prédit que des oxydes et des nitrures à grand gap pouvant être des candidats potentiels. En particulier ZnO et GaN dopés avec des métaux de transitions de la première série peuvent présenter une phase ferromagnétique à la température ambiante.

Ceci a encouragé de nombreux groupes à élaborer des semi-conducteurs à base de ZnO dopés par des métaux de transitions. Les études ont été principalement portées sur les couches minces [3-6]. Toutefois, des résultats contradictoires quant à la nature ferromagnétique des matériaux ont été obtenus. Alors que certaines couches minces élaborées par ablation laser et par pulvérisation cathodique sont ferromagnétiques [7, 8] avec une température de Curie supérieure à l'ambiante d'autres élaborés par épitaxie par jet moléculaire ne le sont pas [9]. Dans tous les cas, les signaux magnétiques sont très faibles et ne permettent pas de mettre en évidence le mécanisme responsable du comportement magnétique de ce type de matériau.

Afin d'augmenter le signal magnétique et d'identifier l'origine du magnétisme il serait donc très intéressant d'élaborer des composés de ZnCoO sous forme de couche mince. Cependant, il y a eu peu d'étude qui concerne ce problème.

Plusieurs études menées sur des couches minces de ZnCoO ont prouvé que le ferromagnétisme n'était pas intrinsèque au matériau mais dû à des agrégats de cobalt métallique. Pour des échantillons massifs préparés par la voie céramique [10], par exemple, la

formation de phase parasites (oxyde, métal) lors de la calcination à haute température est souvent responsable du ferromagnétisme observé. Cela démontre les conditions délicates de travail pour une bonne compréhension de la nature du ferromagnétisme dans ce nouveau type de composés.

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de ZnCoO par pulvérisation cathodique à partir de deux cibles de Zn et de Co et sous atmosphères d'Ar et d'O₂. Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de Al₂O₃ (0001) chauffé à une température de 600°C. Le film ainsi obtenu présente une structure de type wurtzite avec une croissance préférentielle selon la normale au plan du film. Le cycle d'hystérésis mesuré à T= 295 K est typique d'un comportement ferromagnétique.

Nous avons étudié l'effet des recuits laser sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques. Nous avons observé une amélioration de la qualité structurale après les recuits cumulés. Une augmentation de l'intensité du signal avec une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur de la "rocking curve". Du côté magnétisme, nous avons aussi observé une évolution progressive du moment qui a atteint un maximum de 0.75 μ_B /Co après le recuit par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$.

Notre travail est présenté en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'objectif de notre travail en commençant par un rappel concernant le magnétisme dans la matière. Suivi par une introduction à l'électronique de spin et aux semi-conducteurs magnétiques dilués. On s'intéressera plus particulièrement aux DMS à base de ZnO et de cobalt et aux différents travaux réalisés dans ce domaine.

Nous exposons dans le deuxième chapitre la méthode d'élaboration que nous avons adoptées : la co-pulvérisation magnétron réactive. Ensuite nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales disponibles aux laboratoires IPCMS et InESS à Strasbourg, que nous avons utilisées pour déterminer la structure, les propriétés optiques et magnétiques de nos échantillons. Enfin, dans le troisième chapitre nous exposons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Nous terminerons enfin cette thèse par une conclusion générale.

Chapitre I :

*Les semi-conducteurs
magnétiques dilués*

I.1. rappel sur le magnétisme

Un matériau magnétique est composé d'un ensemble de cristaux. Chaque cristal est une structure spatiale périodique d'ions d'éléments simples. Chacun de ces ions étant formé d'un noyau et d'un nuage d'électrons, la théorie du magnétisme doit étudier :

Le magnétisme des particules élémentaires,

Le magnétisme d'un ensemble organisé de particules : atome ou ion,

Le magnétisme d'un ensemble régulier d'ions (cristal),

Et enfin, le magnétisme d'un ensemble ordonné ou désordonné de cristaux.

Cette étude est basée sur la mécanique ondulatoire et constitue une partie importante de la physique du solide.

Dans cette partie, un exposé très simplifié sera fait sur le magnétisme électronique et sur le magnétisme ionique. Puis nous présenterons les différentes classes de matériaux magnétiques : dia-, para-, ferro- et antiferromagnétiques.

I.1.1 Les origines électroniques du magnétisme

On considère, à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau (figure I-1).

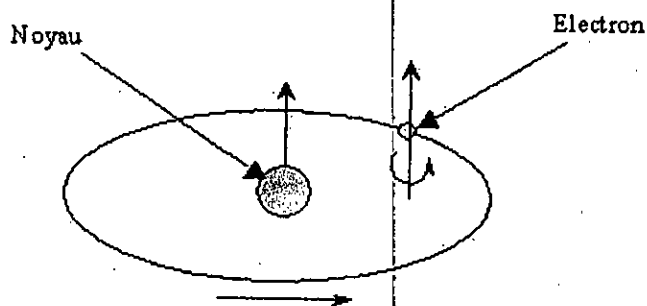


Fig. I-1 : Mouvements de l'électron

A partir de là on peut définir deux notions élémentaires qui sont : *le moment orbital* et *le moment de spin*.

I.1.1.1 Le moment orbital

L'électron (charge e) décrit une orbite circulaire à raison de f rotations par seconde. Il est donc équivalent à un courant qui peut s'écrire sous la forme :

$$i = -e.f \quad (I.1)$$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, crée, d'après la loi d'Ampère, un moment magnétique :

$$\overline{\mu_L} = \pi r^2 i \overline{n} \quad (I.2)$$

où \overline{n} : normale orientée à la surface de la spire, r : rayon de l'orbite.

Le moment $\overline{\mu_L}$ est appelé le moment orbital. Ce moment est quantifié : il doit être un multiple du magnéton de Bohr défini par :

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (I.3)$$

où e est la charge de l'électron ($-1,607 \cdot 10^{-19}$ C), m la masse de l'électron ($9,107 \cdot 10^{-31}$ kg), h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) [11, 12].

1.1.1.2 Le moment de spin

De plus, nous savons que l'électron tourne aussi sur lui-même (spin) et présente donc un moment magnétique dit moment de spin ($\overline{\mu_S}$). Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr défini précédemment [11].

1.1.1.3 Le moment magnétique total

Enfin, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons périphériques. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\mu = J_q g \mu_B \quad (I.4)$$

où J_q est un nombre quantique et g un facteur dit facteur de Landé. Pour les ferrites ce facteur g est très légèrement supérieur à deux.

En réalité, la théorie est beaucoup plus complexe que cela puisqu'elle fait intervenir les quatre nombres quantiques que sont les indices de la fonction d'onde attachée à l'électron (n , l , m et s). Mais dans ce travail, il n'est pas nécessaire d'entrer dans le détail de la mécanique quantique, les relations précédentes sont suffisantes [12].

1.1.2 Les différentes classes des matériaux magnétiques

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (H). L'induction magnétique (B) à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique (H), à l'aimantation (M) et à l'intensité d'aimantation (J) de la façon suivante :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J \quad (1.5)$$

où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7}$ V.s.A⁻¹.m⁻¹).

Les grandeurs J et M représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi \cdot H \quad (1.6)$$

où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.7)$$

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6} ,

Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} ,

Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand et varie avec H.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

Nous allons maintenant présenter de façon plus approfondie ces différents types de matériaux [12, 13].

1.1.2.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Il se définit comme étant une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur. Il s'agit en fait du résultat de l'application de la loi de Lenz à

l'édifice atomique en considérant les orbites électroniques comme des circuits dont la résistance serait nulle. L'application d'un champ crée donc un moment permanent dont le champ s'oppose au champ appliqué. Le calcul de cet effet est basé sur l'utilisation du théorème de Larmor qui peut s'énoncer de la façon suivante : le mouvement des électrons d'un atome dans un champ magnétique est, si on ne considère que le premier terme de la perturbation apportée par le champ, le même qu'en l'absence de champ, avec, en plus, une précession angulaire telle que :

$$\omega = \gamma_L H = \frac{\mu_0 e}{2m} H \quad (I.8)$$

La valeur de γ_L correspond à 17 kilocycles par ampère par mètre.

Le sens de rotation par rapport à H se fait dans le sens positif. Le théorème de Larmor a été démontré dans le cas d'un ion en se basant sur le théorème du moment cinétique.

Il est aussi nécessaire de donner ici l'expression de la susceptibilité diamagnétique :

$$\chi_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{M}{H} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (I.9)$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli. Z représente le numéro atomique, $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau et enfin N est le nombre d'atomes par unité de volume. Nous constatons bien que χ_d est négatif. Cela vient du signe du courant dû au sens de rotation des électrons.

Ce type de magnétisme existe aussi dans les substances possédant des atomes magnétiques (cas des substances ferromagnétiques) mais, il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques [12, 14, 15].

1.1.2.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume, chaque atome ayant un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si aucun champ directeur ne vient aligner les moments ceux-ci seront dirigés au hasard et leur résultante sera nulle. Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation

des moments. Le moment résultant des N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T .

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée respectivement par Langevin et Brillouin. L'expression qu'ils ont obtenue est la suivante :

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (\text{I.10})$$

où μ est le module du moment magnétique de l'atome et k la constante de Boltzmann ($k=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Dans cette expression C représente la constante de Curie. De plus, la relation (I.10) n'est valable que si $\mu H \ll kT$ [12, 14, 15].

I.1.2.3 Le ferromagnétisme

I.1.2.3.1 Définition

Dans une substance ferromagnétique les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux (figure I-2).

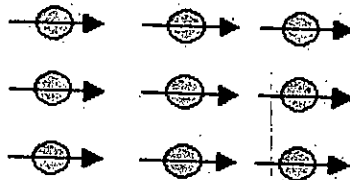


Fig. I-2 : Réseau de spins

Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique (B_E). Son intensité peut atteindre 10^3 Tesla. Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :

$$B_E = \lambda M \quad (\text{I.11})$$

où λ est une constante indépendante de la température et où l'aimantation M est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. Donc, d'après (I.11) chaque spin subit l'aimantation moyenne due à tous les autres. En fait, il ne peut subir que l'influence de ses proches voisins.

En réalité, le phénomène mis en jeu est plus complexe que cela. En effet, le champ moléculaire est une approximation de l'interaction d'échange de la mécanique quantique. On montre que l'énergie d'interaction des atomes i, j portant les spins S_i, S_j possède un terme :

$$E = -2J_e S_i S_j \quad (I.12)$$

L'équation (I.12) est appelée modèle d'Heisenberg. Cette énergie d'échange est due à l'interaction spin des couches non saturées responsables des moments. Elle peut être positive, négative ou nulle, et elle dépend :

De la distance entre les atomes voisins comparée au diamètre de la couche électronique responsable du moment de spin,

Et de l'angle entre les moments des deux atomes.

Dans l'expression (I.12), J_e représente l'intégrale d'échange qui est liée au recouvrement des distributions de charge des atomes i, j . C'est en fait J_e qui est responsable de l'orientation des moments de spin. Ce terme est très sensible à la distance inter-atomique.

Il existe neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur dans la nature : les trois éléments de transition fer, cobalt et nickel, ainsi que six terre rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) [16-18].

I.1.2.3. 2 Température de Curie

A ce stade, il est nécessaire d'introduire la notion de température de Curie (T_c). En mesurant, en fonction de la température, la susceptibilité magnétique de différents corps, Pierre Curie a observé plusieurs phénomènes (figure I-3) :

Le diamagnétisme est insensible à la température et indépendant de l'intensité du champ,

Plus la température est élevée, plus la susceptibilité paramagnétique est petite,

Au-delà d'une certaine température critique (T_c), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des paramagnétiques.

Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au-delà de la température de Curie, que le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

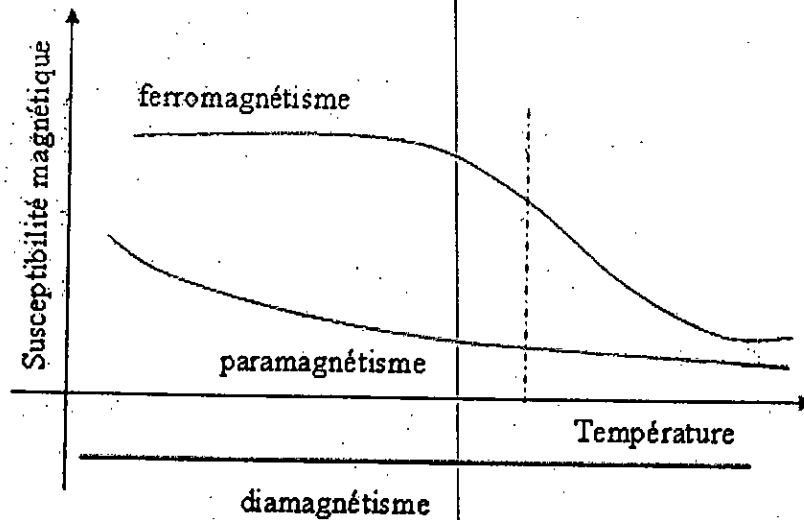


Fig. I-3 : Comportement des matériaux en fonction de la température

1.1.2.3 Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis

a. Domaines magnétiques

Un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : il peut présenter un moment magnétique nul. En effet, le matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss qui sont spontanément aimantés (figure I-4).

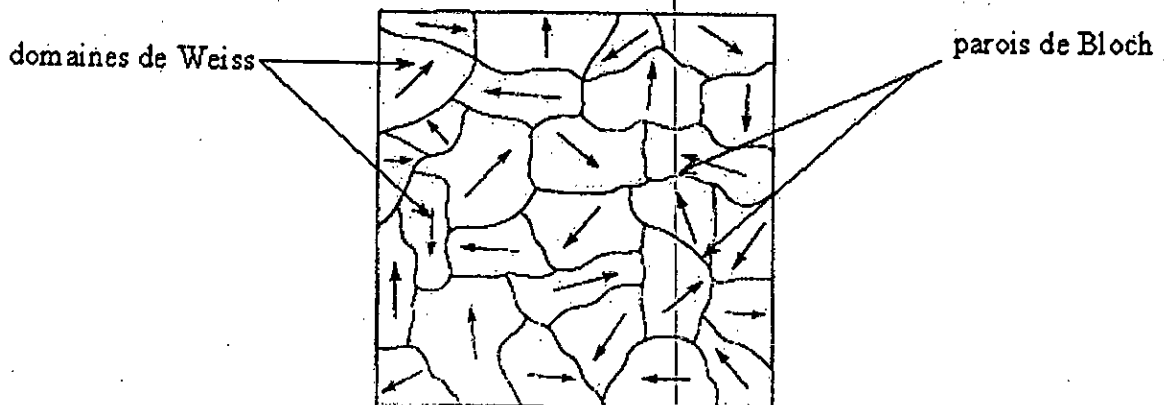


Fig. I-4 : Aspect de la répartition des domaines dans un cristal.

C'est la condition rendant l'énergie magnétique minimale qui est responsable de la décomposition du cristal en domaines dont l'orientation des moments est liée aux directions de facile aimantation. D'un domaine à l'autre la direction de l'aimantation spontanée locale varie donc de telle sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul.

Ces domaines sont séparés par des parois appelées parois de Bloch.

La répartition de l'aimantation dans les couches minces peut différer de celle dans le massif, par suite :

D'effets dimensionnels : les champs démagnétisants, dont nous donnerons la définition ultérieurement, varient fortement avec la géométrie,

D'effets de structure : différentes anisotropies sont spécifiques aux couches minces.

En effet, lorsque la couche est suffisamment mince (épaisseur inférieure à 400 Å), les champs démagnétisants dans le plan de la couche sont très faibles et la répartition en domaines, rencontrée dans les matériaux ferromagnétiques massifs, n'est plus énergétiquement favorable. La couche est alors monodomaine et sous l'action d'un champ extérieur, le renversement de l'aimantation se fait par rotation cohérente des spins. Par contre, lorsque l'épaisseur augmente, la configuration en domaines est la plus favorable d'un point de vue énergétique. Une paroi de Bloch présente toujours une épaisseur très petite devant ses deux autres dimensions. L'aimantation est dans ce cas parallèle à la paroi et l'énergie de champ démagnétisant dans la paroi reste très faible. La figure ci-dessous montre la répartition des spins pour une paroi de Bloch.

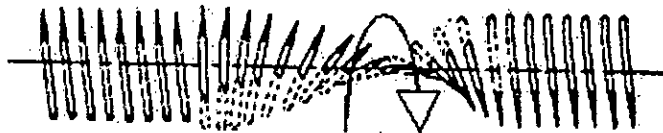


Fig. I-5 : Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Bloch

Pour une couche mince, l'une des dimensions de la paroi peut devenir de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. Dans ce cas l'énergie de champ démagnétisant de paroi devient très grande et l'état d'énergie libre minimum correspond à une répartition de l'aimantation dans la paroi différente de celle dans les parois de Bloch. La rotation de l'aimantation se fait dans le plan. Cette répartition est caractérisée par les parois de Néel (figure I-6) [17, 18].



Fig. I-6 Répartition des spins dans le cas d'une paroi de Néel

b. Cycle d'hystérésis

La courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont deux propriétés importantes des substances ferromagnétiques. En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique est le tracé de l'induction en fonction du champ H extérieur appliqué :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \gamma)H = \mu H \quad (I.13)$$

Souvent on se contente de représenter M en fonction de H . Pour un matériau polycristallin non orienté, le cycle a la même forme quelle que soit la direction du champ H appliqué. Par contre, si le matériau est orienté, le cycle dépend de la direction de ce champ. La figure I-7 ci-après donne un exemple de cycle d'hystérésis pour un matériau aimanté.

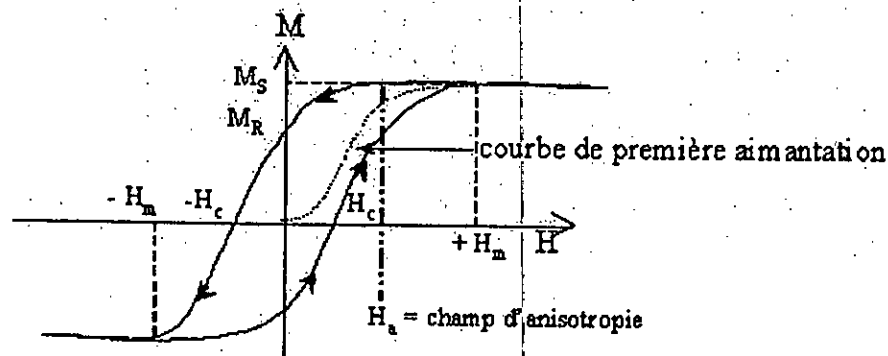


Fig. I-7 : Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté

Si on applique un champ à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois et il en résulte une variation de l'aimantation. Celle-ci est représentée en pointillés sur la figure I-7 et est appelée courbe de première aimantation. Cette courbe présente une décroissance de sa pente qui finit par s'annuler. La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) est obtenue lorsque tous les spins sont parallèles. La pente à l'origine de cette courbe s'appelle la perméabilité initiale du matériau. Cette perméabilité initiale μ_i représente la valeur $\frac{\Delta M}{\Delta H}$ dans l'état démagnétisé. En fait, la courbe d'aimantation dépend beaucoup de la pureté de l'échantillon.

Si le champ varie entre deux valeurs extrêmes ($-H_m$, $+H_m$), la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis.

Le champ coercitif représente la valeur du champ à partir de laquelle le retournement des moments devient possible. Grâce à celui-ci on peut définir deux catégories de matériaux :

Les matériaux à grand champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m) s'appellent des matériaux durs. Ils sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de mémoire [14, 18].

I.1.2.4 L'antiferromagnétisme

Comme dans le cas du paramagnétisme, la susceptibilité des corps antiferromagnétiques est faible et positive. Ces corps sont constitués de deux sous-réseaux de moments magnétiques antiparallèles (figure I-8 (a)), en dessous d'une température critique dite de Néel, T_N . Les aimantations des deux sous-réseaux sont opposées, de sorte que l'aimantation totale d'un corps antiferromagnétique est toujours nulle.

L'interaction entre les moments, appelée interaction d'échange négative, empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ externe. Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des corps antiferromagnétiques est représenté sur les figures I-8 (b) et (c). A haute température, le comportement est analogue au paramagnétisme [14, 17].

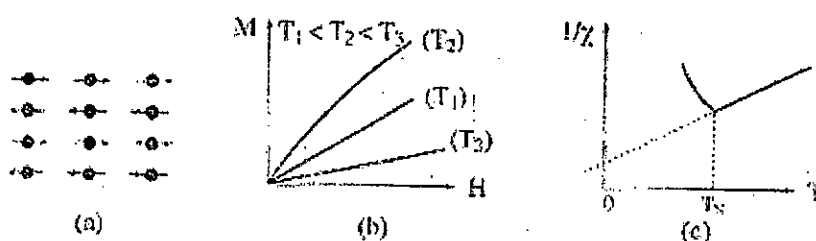


Fig. 1-8 : Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ; (c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température

I.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués et semi-conducteurs ferromagnétiques

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin,...) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour Diluted Magnetic Semiconductor) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments

magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I.2.1 Différents famille de semiconducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs "magnétiques" peuvent être divisés en deux familles distinctes :

- semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (figure I-9.A), EuS, CdCr₂Se₄, par exemple,
- semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations (Fig.I-9.B) Cd_{1-x}Mn_xTe, Ga_{1-x}Mn_xAs par exemple.

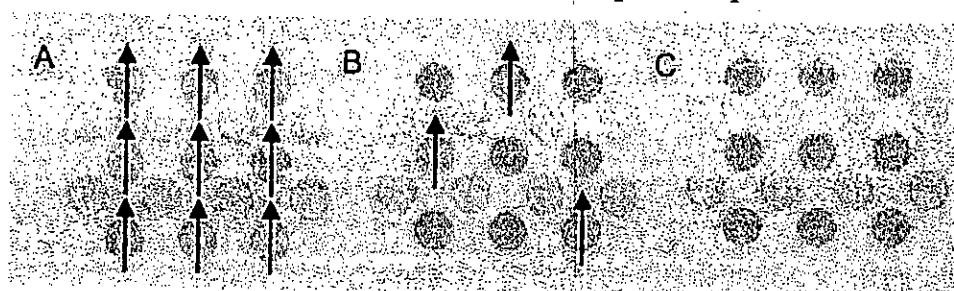


Fig. I-9 : Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Fig.I-9.A) ou sont répartis de manière aléatoire (Fig. I-9.B). Semi-conducteurs "traditionnels" sans éléments magnétiques (Fig. I-9.C) (d'après H. Ohno [19]).

Les différentes familles de semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (figure I-9.A) sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome (ACr₂X₄, A=Zn, Cd et X=S ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique CdCr₂Se₄ [20] ou le FeCr₂S₄ ferrimagnétique [21]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr³⁺ et le super-échange antiferromagnétique Cr-X-X-Cr à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euporium (EuO, EuS) ont été étudiés dès les années 60 [22]. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Actuellement, plusieurs groupes élaborent le sulfure d'euporium en couches minces (quelques nanomètres) pour notamment les utiliser comme barrières tunnel magnétiques afin de réaliser, par exemple, des filtres à spin [23, 24]. Les manganites peuvent être aussi présentées comme des semi-conducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de super-échange [25, 26].

Les semiconducteurs II-VI, IV-VI dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semiconducteurs magnétiques III-V, IV et II-IV-VI₂ est plus récente.

Les semiconducteurs II-VI, essentiellement tellure et sélénium, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces semiconducteurs II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteur sont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [27, 28]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$).

Les semiconducteurs IV (semiconducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. De puis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [29-32] ou Cr [33, 34], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [35].

Les semiconducteurs III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fut l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $In_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnétique [36] puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [37]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ qui est l'objet, depuis 1996 [38], de nombreuses publications expérimentales et théoriques. Quelques revues relatent les propriétés de ces semiconducteurs ferromagnétiques III-V, notamment les articles de F. Matsukura et al. [39,40] et des revues plus théoriques de König et al. [41] et Sanvito et al. [42].

Une autre famille de semi-conducteurs magnétiques, plus "exotiques", sont les chalcopyrites. A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été reportés ($T_c \sim 310K$) [43-47].

Parmi ces différentes familles de semi-conducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être pour le moment des bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et aux faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n [48]. Les semi-conducteurs où l'on incorpore des impuretés magnétiques semblent plus attrayants pour leurs intégrations dans des hétérostructures semi-conductrices. En effet, les semi-conducteurs magnétiques IV et III-V présentent l'avantage d'une meilleure compatibilité avec les structures semi-conductrices traditionnelles IV (matériaux de base de l'électronique actuelle) et III-V (matériaux utilisés pour les technologies de pointes et notamment les dispositifs à hautes fréquences).

I.2.2 Semiconducteurs et impuretés magnétiques :

La suite de ce chapitre est désormais entièrement consacrée aux semi-conducteurs où sont incorporées des impuretés magnétiques.

I.2.2.1 Positions des niveaux d'énergie des métaux de transition

Que ce soit pour les semi-conducteurs II-VI, III-V ou IV plusieurs éléments magnétiques (3d) ont été incorporés avec plus ou moins de facilité. T. Dietl et al. [49] ont montré que des semi-conducteurs, dopés au manganèse, pouvaient présenter une phase ferromagnétique si ils sont de type p. En utilisant un modèle de Zener, ils montrent que l'ordre magnétique tire son origine de l'interaction d'échange p-d entre les ions magnétiques et les porteurs itinérants. La valeur de l'énergie d'échange p-d étant fortement liée au nombre d'électrons dans la bande d et à la configuration de ces électrons (configuration haut spin ou bas spin), l'état magnétique et la valeur de la température de Curie dépendent de l'impureté magnétique incorporée et du semi-conducteur hôte. Ainsi selon que le niveau d'énergie du métal de transition se situe dans la bande de valence ou au milieu du gap du semi-conducteur, on pourra obtenir une phase ferromagnétique ou non.

La figure I-10 représente la position des niveaux d'énergie des états accepteurs et donneurs des métaux de transition par rapport au haut (bas) de la bande de valence (conduction) pour des semi-conducteurs II-VI et III-V [50, 51]. Les carrés et les triangles représentent les niveaux d'énergie des états donneurs et accepteurs correspondant aux bandes de Hubbard inférieures et supérieures.

a. Semiconducteurs II-VI

Dans le cas des semi-conducteurs II-VI, les niveaux donneurs correspondent à la transition d'un ion magnétique doublement ionisé M^{2+} en ion M^{3+} et pour les niveaux accepteurs à une transition de M^{2+} à M^+ . La position des niveaux accepteurs se trouvant très au dessus de la bande de valence (figure I-10 gauche), il est alors nécessaire de co-doper (azote ou phosphore) pour obtenir un semi-conducteur de type p et ainsi observer une phase ferromagnétique. Expérimentalement, une phase ferromagnétique a été observée pour les composés $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [27] et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [28] dopés à l'azote et au phosphore. Cependant, il a été montré qu'on pouvait obtenir une phase ferromagnétique pour le semi-conducteur ZnO de type n dopé au cobalt [52] et au vanadium [53]. L'origine du ferromagnétisme de ces derniers composés reste encore à élucider.

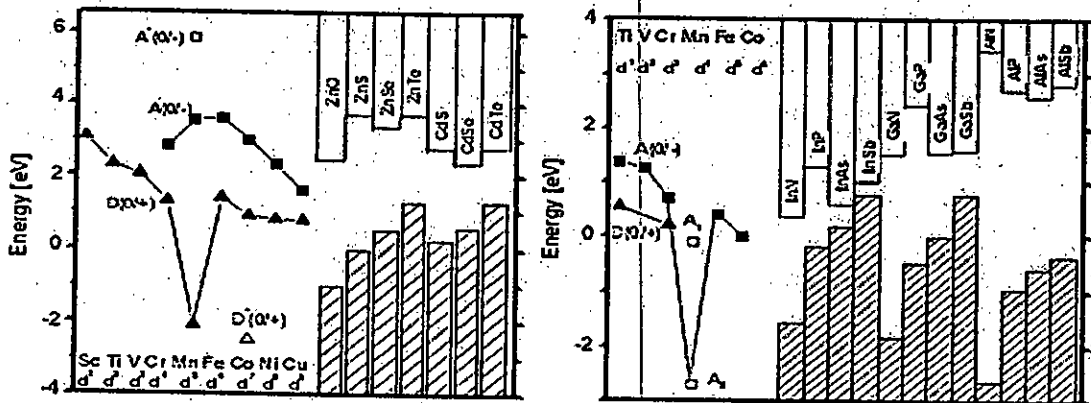


Fig. I-10 : Positions des niveaux des métaux de transition par rapport aux bandes de conduction et de valence de semi-conducteurs II-VI et III-V. Les triangles représentent les états donneurs et les carrés les états accepteurs (d'après Diel et al. [51,54]).

b. Semi-conducteurs III-V

Pour les semi-conducteurs III-V, les états donneurs correspondent à la transition d'un ion triplement ionisé M^{3+} en un ion M^{4+} et les états accepteurs à la transition M^{3+} en M^{2+} . Les états A_1 et A_2 (Fig. I-10) correspondent aux états accepteurs déterminés expérimentalement pour les composés (Ga, Mn)P [55] et (Ga,Mn)As [56]. Si le niveau accepteur du Mn était situé en A_2 , tous les semi-conducteurs III-V seraient de type p. Les conditions requises pour l'apparition d'une phase ferromagnétique selon le modèle de Zener [49] sont alors satisfaites. Les semi-conducteurs GaAs et InSb serait ferromagnétiques et de type p pour le Mn (en position A_2 ou A_1) et le Co dont le niveau d'énergie est dans le gap. Pour le fer dans GaSb et InSb et pour le Co et le Mn (en position A_1) dans GaAs et InAs, les niveaux accepteurs étant à

proximité du haut de la bande de valence, on s'attend à avoir un semi-conducteur de type p et par conséquent une phase ferrimagnétique pourrait être obtenue.

Ce diagramme reflète l'influence de la nature du métal et du semi-conducteur sur la position des états donneurs et accepteurs mais ne peut pas être utilisé afin d'extraire des énergies d'ionisation précises. La forte interaction d'échange p-d peut donner lieu à la formation d'un complexe ion + trou (un trou reste localisé au tour de l'impureté magnétique) qui induit des niveaux dans la bande interdite. L'état fondamental est alors d^{n+1} plus un trou ($3d^5+h$ pour le Mn dans les semi-conducteurs III-V par exemple) et non pas d^n (d^4). La position des niveaux d'énergie du système $3d^{n+1}+h$ est alors située en haut de la bande de valence des semi-conducteurs hôtes (figure I-11).

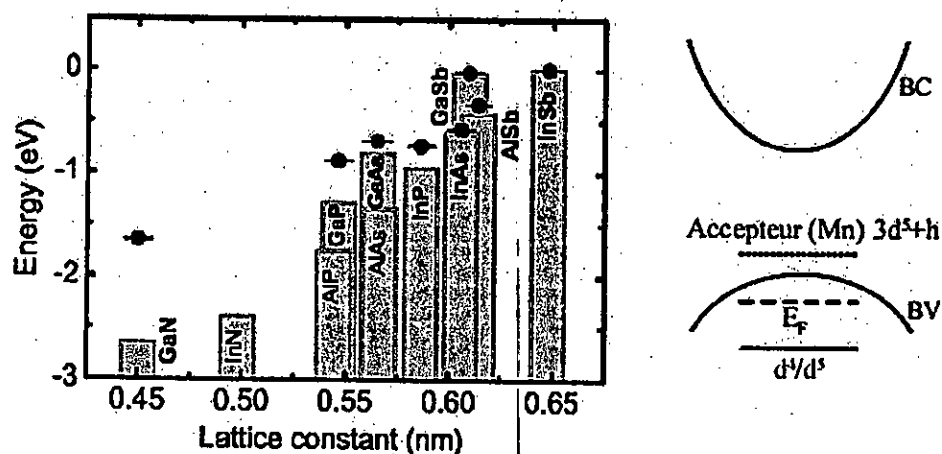


Fig. I-11: Positions des niveaux d'énergie du Mn, déterminées expérimentalement, par rapport au haut de la bande de valence (d'après Dietl et al. [51]). Positions schématisées des états accepteurs d^4/d^5 , du niveau de Fermi et du niveau $3d^5+h$ dans le cas des semi-conducteurs $III_{1-x}Mn_xV$.

I.2.2.2 Incorporation de métaux de transition: résultats expérimentaux

Au cours de ces dernières années, pratiquement tous les éléments 3d ont été incorporés dans les semi-conducteurs IV, II-VI et III-V. Le but de ce paragraphe n'est pas de faire une revue exhaustive des semi-conducteurs dopés par des impuretés magnétiques mais d'évoquer les différents systèmes explorés actuellement. Le tableau I-1 donne un aperçu des semi-conducteurs ferromagnétiques présentant une T_c proche ou supérieure à la température ambiante.

a. Semi-conducteurs à base de chrome :

Le chrome est sans doute l'élément le plus utilisé après le Mn. Il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI et III-V. Parmi les semi-conducteurs IV, on peut se référer aux

travaux de Choi et al. [34]. Ils ont élaboré des monocristaux de germanium dopé au Cr (1%) et ont reporté des températures de Curie de l'ordre de 125K. Cependant la présence d'une phase secondaire ferromagnétique, $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, dont la température de Curie est de l'ordre de 90K n'est pas à exclure. Par ailleurs le groupe de Jonker [33] a élaboré des couches minces de $\text{Cr}_{1-y}\text{Ge}_y$ avec des concentrations de Cr de 1% à 4%. Ces couches étaient toutes paramagnétiques. Ils ont aussi montré que l'augmentation de la concentration de Cr dans des couches minces de $\text{Cr}_y\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x-y}$ induisait une diminution de la température de Curie [29]. L'incorporation du chrome provoque une augmentation de la densité de trous mais en contre partie une phase secondaire paramagnétique (Ge_3Cr_5) se forme.

Parmi les semiconducteurs II-VI, H. Saito et al. [58, 59] ont reporté la présence d'une phase ferromagnétique dans le composé ZnTe. La température de Curie est de l'ordre de 15K (pour 3.5% de chrome) et ce composé a une densité de trous de 10^{15} cm^{-3} . Cette température de Curie reste faible mais est tout de même supérieure aux semiconducteurs II-VI dopés au Mn où les Tc sont fréquemment inférieures à 4K. Plus récemment, pour des concentrations de Cr élevées (20%), ils ont obtenu une phase ferromagnétique à température ambiante et ont montré qu'il existait une forte interaction entre les spins des porteurs localisés (d) et des porteurs délocalisés (sp) [60].

Le chrome a été incorporé dans les semiconducteurs III-V GaN, AlN et GaAs. M. Yamada et al. [61] ont élaboré le composé (Ga,Cr)As avec des concentrations de chrome de 3% à 26%. La température de Curie de ces composés reste inférieure à la température ambiante. A. Dakhama et al. [62] ont reporté des températures de Curie de 10K, la densité de porteurs des couches minces étant de l'ordre 10^{20} cm^{-3} . Plusieurs groupes ont réussi à incorporer du chrome dans des nitrures (monocristaux [63] et couches minces [64,65]) et ont observé une phase ferromagnétique à température ambiante.

b. Semiconducteurs à base de fer :

L'incorporation de fer dans des semi-conducteurs fait l'objet pour l'instant de peu de publications. On peut noter cependant les résultats concernant les semi-conducteurs SiC, GaN et ZnO. Theodoropoulou et al. [66,67] ont implanté des atomes de fer (5%) dans le semi-conducteur IV-IV SiC et ont mesuré une phase ferromagnétique jusqu'à 270K. Akinaga et al. [68] ont élaboré par épitaxie par jets moléculaires des couches de GaN dopées au fer. La température de Curie de ces couches n'excédait pas 100K (pour une concentration de fer de 10^{19} cm^{-3}). Han et al. [69] ont reporté une température de Curie de l'ordre de 550K pour le

semi-conducteur ZnO dopé au Fe et ont montré que l'introduction de cuivre comme dopant électrique (1%) augmentait considérablement le moment magnétique.

c. Semi-conducteurs à base de cobalt :

Le cobalt a été essentiellement intégré dans des oxydes dont notamment le ZnO et le TiO₂. Quelles que soient les méthodes d'élaboration (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique ou ablation laser), l'incorporation du cobalt, sans former d'agrégats métalliques, semble beaucoup plus délicate que pour les autres métaux [70-73]. Cependant plusieurs groupes ont reporté la présence d'une phase homogène de ZnO dopé au cobalt avec des T_c supérieures à la température ambiante [52, 6]. Des températures de Curie supérieures à 300K ont été mesurées pour des couches de TiO₂ dopés au cobalt élaborées par ablation laser, par épitaxie par jets moléculaires (EJM) [71] ou par des techniques combinatoires laser-EJM [75]. L'origine du ferromagnétisme des composés ZnO ou TiO₂ dopés Co reste encore à éclaircir [76].

d. Semi-conducteurs à base de vanadium ou de nickel :

Ces métaux de transition ont été peu utilisés. On peut noter l'incorporation du nickel dans le semi-conducteur SiC où la température de Curie est de l'ordre de 50K [66] et dans le GaN où la T_c est de 185K [77]. Le ZnO dopé au vanadium, élaboré par ablation laser, possède une T_c supérieure à 350K [53].

e. Semi-conducteurs à base de manganèse

Le manganèse est le métal de transition le plus utilisé, il a été incorporé dans les semi-conducteurs IV, II-VI, III-V et dans les chalcopyrites. Je me restreindrai dans ce paragraphe aux semi-conducteurs présentant une T_c proche ou supérieure à la température ambiante. Parmi les semi-conducteurs IV, on peut noter les résultats obtenus pour le Ge dont les T_c sont de 285K pour des monocristaux [31] (115K pour des couches minces [29]). Le SiC a une T_c de 250K [66].

Les semi-conducteurs III-V dopés au Mn ont été intensivement étudiés. Pour le moment les nitrures et les phosphures sont les plus prometteurs. Les températures de Curie pour le GaN sont bien au-dessus de 300K [78-80] tandis que pour le GaP, elles sont proches de 300K [81-83].

Enfin les chalcopyrites ont aussi des T_c proches de 300K mais pour l'instant uniquement pour des monocristaux [43, 45, 84].

Différents éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V) ont été incorporés dans des semi-conducteurs (IV, II-VI, III-V, chalcopyrites). Les semi-conducteurs ferromagnétiques présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante sont donnés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Semi-conducteurs présentant une température de Curie supérieure ou proche de la température ambiante. Les sigles EJM, PLD et MOCVD désignent les différentes méthodes de dépôt.

EJM pour épitaxie par jets moléculaires, PLD pour déposition par ablation laser et MOCVD pour déposition en phase vapeur d'organométalliques.

Matériaux	T _c (K)	Elaboration	Références
SiC:Fe	270	Implantation d'ions Fe ⁺	[66,67]
Ge:Mn	285	Monocristaux	[31]
(Al,Cr)N	>300	EJM, pulvérisation et MOCVD	[64, 65, 85]
(Al,Co)N	300	MOCVD	[85]
(Ga,Cr)N	270	Monocristaux	[63]
(Ga,Mn)N	>750	EJM	[86, 87, 78]
(Ga,Mn)N	320	EJM (type n)	[79]
(Ga,Mn)N	370	Dopage Mn après croissance	[80]
(Ga,Mn)P: C	>330	Implantation Mn	[81]
(Ga,Mn)P: C	300	EJM	[82, 83]
(Zn,Cr)Te	300	EJM	[60]
(Zn,V)O	>350	PLD	[53]
(Zn,Co)O	>350	PLD	[52, 6]
(Zn,Co)O	>350	Méthode sol-gel	[88]
(Zn,Mn)O :Sn	250	Monocristaux	[89]
(Zn,Fe)O :Cu	>550	Polycristallin	[69]
(Zn,Cr)O :Li	>350	Méthode sol-gel	[90]
(Zn,Mn)GeP ₂	310	Monocristaux	[43]
(Cd,Mn)GeP ₂	310	Monocristaux	[44, 45, 47]
Zn(Ge,Si)N ₂ :Mn	280	MOCVD	[85]
(Co,Ti)O ₂	>300	PLD et EJM	[74, 75]
(Co,Sn)O ₂	650	PLD	[81]

I.2.3 Origine du ferromagnétisme :

I.2.3.1 Les interactions magnétiques :

La théorie des interactions magnétiques est décrite notamment dans les articles de revue de Kacman [92] et Bhatt et al. [93]. Les interactions magnétiques dans les oxydes magnétiques (en particulier les manganites, mais c'est également valable pour les oxydes semiconducteurs) sont décrites dans plusieurs références [94–96]. J'ai également trouvé très utile l'introduction aux interactions magnétiques dans les oxydes donnée dans [97]. Dans le cas où il existe des porteurs de charge libres dans le système nous nous intéressons non seulement aux interactions entre les ions magnétiques (TM) mais également aux interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés).

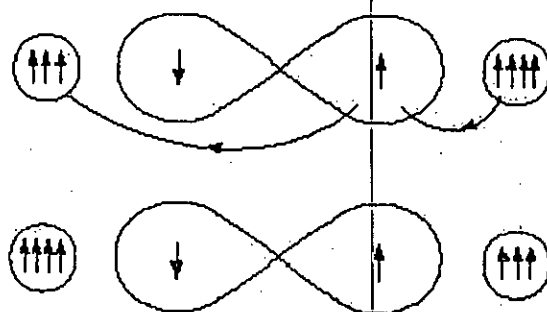


Fig. I-12 : Double-échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn^{4+} . Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles

I.2.3.1.1 Rappels sur les interactions magnétiques :

Les interactions magnétiques qui se manifestent dans les oxydes sont essentiellement le double-échange de Zener [98], le super-échange et l'interaction RKKY, développé à partir du modèle de Zener du champ moyen [99] (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) décrites brièvement ci-dessous.

a. Double-échange

Zener [98] a développé un modèle pour le ferromagnétisme lié à l'échange entre porteurs de charge délocalisés et spins localisés. Son modèle a été amélioré par Anderson [100] pour prendre en compte le désalignement réel entre spins. Sur la base des travaux de Zener, d'Anderson et de Goodenough [101], De Gennes [102] proposa un modèle décrivant l'effet de l'introduction d'une proportion x d'ions Mn^{4+} dans un cristal de $LaMnO_3$.

Comme représenté sur la figure I-12, un système Mn^{3+} -O- Mn^{4+} peut occuper deux états différents. Le système peut transiter d'un état vers l'autre à condition que les spins des

ions Mn soient alignés parallèlement. L'état de plus basse énergie correspond à une hybridation résonante des deux états, l'état fondamental est donc un état ferromagnétique. Il est également nécessaire que le composé soit métallique afin d'autoriser le transfert électronique d'un ion Mn vers l'autre.

L'intégrale d'échange entre deux ions de Mn s'écrit dans ce cas:

$$t_{ij} = b \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (I.14)$$

De Gennes a établi la relation suivante reliant l'angle entre deux spins, le taux d'ions Mn^{4+} , le constant b et l'intégrale d'échange

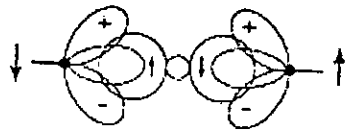
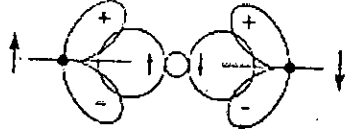
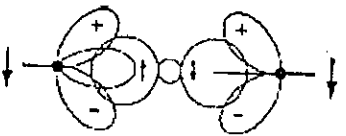
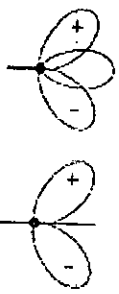
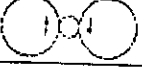
$$\cos\frac{\theta}{2} = \frac{xb}{4|J|S^2} \quad (I.15)$$

La théorie prévoit ainsi que le ferromagnétisme apparaît pour $x \sim |J|/b$.

b. Super-échange

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de $LaMnO_3$ [103]. Goodenough et al. [104] ont formalisé l'interaction de super-échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough-Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin $10Dq$. Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le doublet de plus basse énergie est appelé e_g et le triplet de plus haute énergie t_{2g} (pour un champ tétragonal, t_2 est le triplet de plus basse énergie et e le doublet de plus haute énergie). Dans le tableau I-2, figure un schéma qui donne les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par les règles de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans le tableau I-2). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans le tableau I-2) donne également de l'antiferromagnétisme, mais cette fois faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi, nous retrouvons le cas 1, mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I-2, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Tableau. I-2 : Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations voisins. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p de l'anion.

cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible
Cation		Description
		<p>Orbitales t_2 à demi remplies et une orbitale e à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.</p> <p>Orbitales t_2 à demi remplies et une orbitale e à vide pointant dans la direction de l'anion.</p>
Anion		Description
		Orbitale $p\sigma$

On a considéré ci-dessus un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans ZnO dopé avec du Co, les ions Co se substituant au Zn, voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales e_g et t_2 est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Le super-échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés, et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

1.2.3.1.2 Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semi-conducteur intrinsèque (conduction de type n, cas d'un dopage Al de ZnO) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations (Zn dans le cas de ZnO) et leur symétrie est proche de celle de l'électron s. La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère "p".

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semi-conducteur magnétique dilué.

L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i \cdot s \quad (I.16)$$

ou S_i est le spin des ions magnétiques en position R_i et s le spin des porteurs délocalisés (en position r). J est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$. C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'Hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme:

$$\begin{array}{ll} H_{ech} = -xN_0\alpha \langle S \rangle \cdot s & H_{ech} = -xN_0\beta \langle S \rangle \cdot s \\ \text{porteurs dans la bande de conduction} & \text{porteurs dans la bande de valence} \end{array} \quad (I.17)$$

où xN_0 est la concentration d'ions magnétiques, $\langle S \rangle$ et s les moments magnétiques des ions et des porteurs délocalisés respectivement. Les constantes d'échange α (interaction s-d) et β (interaction p-d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interactions anti-ferromagnétique). β est plus grande (en valeur absolue) que α .

1.2.3.1.3 Le couplage RKKY:

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Dans le mécanisme RKKY, le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé

porté par les orbitales 4f des terres rares. Dans ce modèle, les oscillations de Friedel sont prises en compte, et le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [104, 105].

Dans le cas de semi-conducteurs magnétiques dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins délocalisés, et ainsi les oscillations de Friedel s'annulent en moyenne. Dans ce cas, l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener.

1.2.3.1.4 Les semi-conducteurs dilués et les modèles de Zener

Nous avons vu ci-dessus que les interactions magnétiques dans un oxyde peuvent différer selon la concentration d'ions magnétiques et/ou la concentration de porteurs de charge délocalisés. Quand les porteurs peuvent être considérés comme libres dans une bande parabolique, nous pouvons décrire les interactions dans le modèle de Zener, alors que dans le cas où les porteurs seraient localisés, les interactions ferromagnétiques sont induites par la formation de polarons magnétiques. On va ci-dessous décrire les deux mécanismes.

a. Cas de porteurs dans une bande parabolique

Dietl et al. [49] ont développé un modèle basé sur les interactions RKKY pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III-V dopés Mn. Comme indiqué ci-dessus, si la distance entre ions magnétiques localisés est petite devant la distance moyenne qui sépare deux porteurs de charge (et de spin) délocalisés, cette interaction est équivalente au double-échange de Zener. Dans le cas des III- dopé au Mn, les porteurs délocalisés sont des trous de symétrie p et par conséquent le comportement magnétique de tels systèmes nécessite la prise en compte du couplage spin-orbite.

Dietl et al. Formalisent le mécanisme RKKY pour prendre en compte les particularités des semi-conducteurs et donnent une expression de la température de Curie pour ces systèmes en fonction de la concentration de Mn ainsi que de la concentration de porteurs.

Dans ce modèle, les trous délocalisés introduits par le dopage en Mn se couplent anti-ferromagnétiquement avec les ions de Mn, le signe de l'intégrale d'échange β est négatif. De part leur nature délocalisée, ils se couplent également aux autres ions de Mn et induisent ainsi

l'état ferromagnétique. Une vue schématique de cette interaction est représentée sur la figure 1-13.

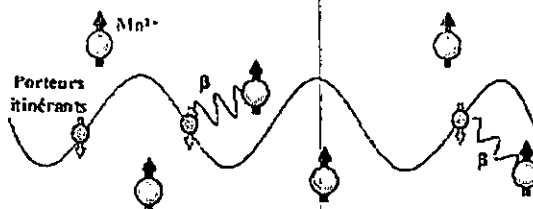


Fig. 1-13 : Interaction ferromagnétique dans un semi-conducteur dilué magnétique à forte densité de porteurs. De [106].

La température de Curie s'écrit comme la différence entre la température ferromagnétique (l'énergie de l'état ferromagnétique en K) et la température antiferromagnétique (énergie de l'état antiferromagnétique, également en K) $T_C = T_F - T_{AF}$:

$$T_C(x) = A_F (x_{eff} / 0.05) (\beta N_0 [eV])^2 \cdot [N_0(GaAs) / N_0] T_F^{nor} - T_{AF}(x) \quad (1.18)$$

où N_0 est la concentration du dopant TM, $N_0 x_{eff}$ est la concentration réelle de porteurs délocalisés, β l'intégrale d'échange p-d et T_F^{nor} est l'énergie ferromagnétique normalisé en K. T_F^{nor} est calculée à partir d'une approximation de champ moyen.

Ce modèle a très bien prédit la température de Curie observée par les expériences pour les composées GaMnAs et InMnAs. [37, 38]

b. Cas de porteurs localisés

Si la densité de porteurs est faible, le niveau de Fermi du semi-conducteur reste au milieu de la bande interdite, et les porteurs restent localisés autour de l'ion donneur/accepteur. Il n'est pas possible d'expliquer le ferromagnétisme observé par les mêmes mécanismes cités ci-dessus. C'est le cas pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ avec $x < 0.03$. De Gennes [102] traite ce cas en considérant que ce porteur localisé peut former un polaron magnétique. On peut définir le rayon effectif du polaron en fonction de la température et de la concentration d'ions donneurs/accepteurs. Si la densité de polarons ainsi que leurs rayons sont assez grands pour dépasser le seuil de percolation, les interactions magnétiques seront ferromagnétiques [107,108].

En se basant sur les propriétés des polarons magnétiques, Coey et al. [109] ont développé un modèle pour expliquer le ferromagnétisme dans ZnCoO. Dans cet article, les auteurs montrent que l'existence d'une bande d'impuretés (due par exemple aux lacunes d'oxygène ou aux interstitiels de Zn) proche de la bande de conduction et des niveaux 3d de

Co est propice à la formation de polarons de rayon suffisamment grand pour assurer leur percolation. Les ions Co (ou autres ions TM) s'alignent au champ magnétique interne dû aux polarons magnétiques.

1.2.4 Situation expérimentale de ZnCoO

Après la publication en 2000 du modèle de Dietl et al. qui prédisait une température de Curie supérieure à la température ambiante, ainsi que le calcul *ab initio* de Sato et Katayama-Yoshida [110] trouvant un état ferromagnétique pour le ZnCoO, les premiers résultats expérimentaux ont été rapidement publiés par Ueda et al. [52] en 2001. Ils ont mis en évidence un comportement ferromagnétique avec une température de Curie proche de la température ambiante (voir figure 1-14). Les auteurs soulignaient cependant que les résultats étaient peu reproductibles. Depuis 2001 les calculs théoriques et les observations expérimentales se sont avérés souvent contradictoires. Les résultats récents de la recherche sur ZnTMO et autres semi-conducteurs dilués magnétiques (notamment les oxydes semi-conducteurs) sont passés en revue dans [76, 111, 112] et je ne mentionne ici que quelques résultats.

Saeki et al. [53] trouvent une phase ferromagnétique pour $Zn_{1-x}V_xO$ ($x=0.05-0.15$) et montrent par des mesures optiques qu'il est fort probable que le V se substitue au Zn dans la matrice de ZnO. Han et al. [69] étudient l'influence du co-dopage avec du Cu dans des échantillons massifs de ZnFeO et obtiennent une température de Curie de l'ordre de 550K. Lee et al. [88] Montrent que par épitaxie en phase liquide, le paramètre de maille de ZnCoO Suit la loi de Vegard et vérifient également que la résistivité de ZnCoO augmente avec la concentration de Co. Dans le cas de nano-structures, Ip et al. [113] ont montré que des piliers de taille nanométriques de ZnCoO et de ZnMnO présentent une phase ferromagnétique avec une température de Curie proche de la température ambiante. Norberg et al. [114] trouvent également une phase ferromagnétique dans des boîtes quantiques de ZnMnO. Le même groupe a étudié l'influence du dopage p et n sur les propriétés magnétiques de ZnCoO et ZnMnO élaborés par synthèse chimique [115].

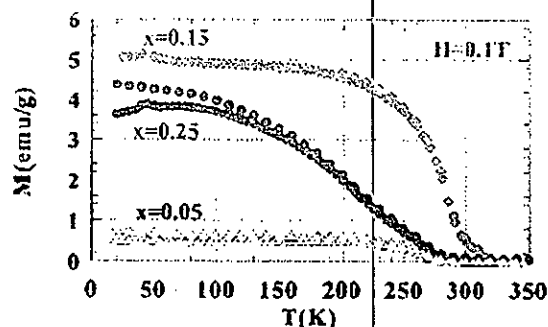


Fig. 1-14 : Aimantation en fonction de la température pour trois échantillons de $Zn_{1-x}Co_xO$ à concentration de Co, différente. De [52].

Dans des échantillons massifs de $ZnCoO$ et de $ZnMnO$, Rao et Deepak [116] ne trouvent aucune phase ferromagnétique et proposent que $ZnCoO$ et $ZnMnO$ soient des paramagnétiques obéissant à la loi de Curie-Weiss. Park et al. [117] observent des précipités de Co (hcp) par microscopie électronique à transmission. Ils en tirent la conclusion que tout comportement ferromagnétique de $ZnCoO$ est dû à ces précipités. Sur le massif, Kolesnik et al. [118] trouvent que $ZnTMO$ ne présente aucune phase ferromagnétique, indépendamment de l'ion magnétique utilisé pour la substitution. Le cas de $ZnMnO$ a été traité en détail par les mêmes auteurs [119].

Schwartz et Gamelin [120] ont montré très récemment qu'il était possible de contrôler le ferromagnétisme dans $ZnCoO$ par l'inclusion d'interstitiels de Zn et Martinez et al. [121] démontrent que dans le cas de nano-particules de $ZnCoO$, la structure locale détermine l'état magnétique des particules. Les effets de l'inclusion d'hydrogène dans $ZnTMO$ ont été traités en calcul par Wardle et al. [122].

I-3. Propriétés de l'oxyde de zinc

I.3.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA} \qquad c = 5,07 \text{ \AA}$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre.

Des analyses montrent que l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle de l'axe c, ces atomes de zinc et

d'oxygène n'occupent que 40% du volume de cristal, ce qui permet dans certains cas pour des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytique et chimiques du solide [123].

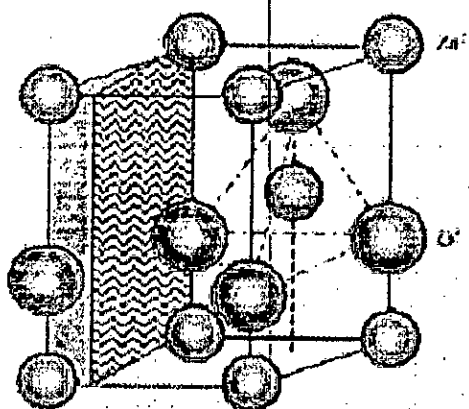


Fig. I-15 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

I.3.2 Propriétés semi-conductrices

L'oxyde de zinc possède une grande bande interdite, d'où on aurait pu attendre au comportement électrique d'un isolant, qu'on pourra modifier largement ses propriétés par dopage soit :

- par écart à la stoechiométrie, principalement par introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par création de lacunes d'oxygènes, les centres créés se comportant comme des donneurs
- par substitution des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (In, Ga, Al...).

I.3.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation, et le taux de dopage, entre 3,3 eV et 3,9 eV.

Cette grande valeur de bande interdite permet à l'oxyde de zinc d'être transparent dans le domaine d'onde visible, à partir de 350 nm.

I.4 Conclusion

Ce chapitre est consacré aux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Dans une première partie, nous avons introduit des notions générales sur le magnétisme ensuite nous avons présenté les différentes familles des DMSs. Les prédictions théoriques qui concernent leurs comportements ferromagnétiques et les différents résultats expérimentaux obtenus pour ce type de composés. Enfin nous nous sommes focalisés sur les DMSs de type.

Dans ce qui suit, nous allons présenter la méthode d'élaboration de notre matériau et les différentes techniques de caractérisation déployées.

Chapitre II :

*Techniques d'élaboration et
caractérisation des échantillons*

Dans ce chapitre, nous exposons les techniques expérimentales que nous avons utilisées afin de réaliser et de caractériser les couches minces de ZnCoO. Nous présentons tout d'abord le bâti de pulvérisation cathodique qui nous a permis de fabriquer les échantillons. Puis, nous décrivons brièvement les techniques d'analyse structurale, optique et magnétique mises à profit dans ce travail de thèse.

II.1 Technique d'élaboration des échantillons par pulvérisation cathodique

II.1.1 Principe

Les échantillons $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.05$) étudiés dans le cadre de cette thèse ont été élaborés par pulvérisation cathodique à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Cette technique, qui permet la croissance de couches minces, est très répandue car elle présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre (possibilité de montage en chaîne), et de permettre de déposer tous les types de matériaux, qu'ils soient bons ou mauvais conducteurs thermique ou électrique tant qu'ils résistent à un échauffement inférieur à une certaine de degrés et à une mise sous vide.

Le principe de cette technique consiste à déposer sur un substrat des atomes ou groupes d'atomes arrachés à une cible par l'intermédiaire d'un plasma (figure II-1). Ce plasma est obtenu grâce à une décharge dans un gaz à faible pression ce gaz est souvent de l'argon, en raison de son faible coût comparé à celui du gaz du Krypton plus lourd mais aussi plus onéreux. Dans le cas de la pulvérisation réactive plus de l'argon on utilise un gaz réactif (O_2). Le plasma est dû à l'ionisation des atomes d'argon subissant les chocs des électrons libres du gaz. Ce plasma est visible par l'émission de photons dus à la désexcitation des ions Ar^+ ayant récupérés un électron. Ces ions Ar^+ ; accélérés par un champ électrique, bombardent la cible et éjectent en grande majorité des atomes et en plus faible quantité des ions ou des petits agrégats de ces deux dernières espèces. Ces atomes sont éjectés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se déposer sur un substrat placé au-dessus de la cible pour constituer la couche en formation. Les ions du plasma doivent avoir une énergie suffisante afin d'éjecter des atomes de la cible. Cette énergie minimale est appelée seuil de pulvérisation. En se plaçant au-dessus de ce seuil énergétique, le supplément d'énergie est transformé en chaleur d'où la nécessité d'un système à un défaut majeur, l'accumulation des charges positives sur la cathode fait chuter l'intensité du champ électrique accélérateur en agissant comme un écran. Si la tension d'accélération n'est pas suffisante, le plasma et donc la pulvérisation s'arrêtent.

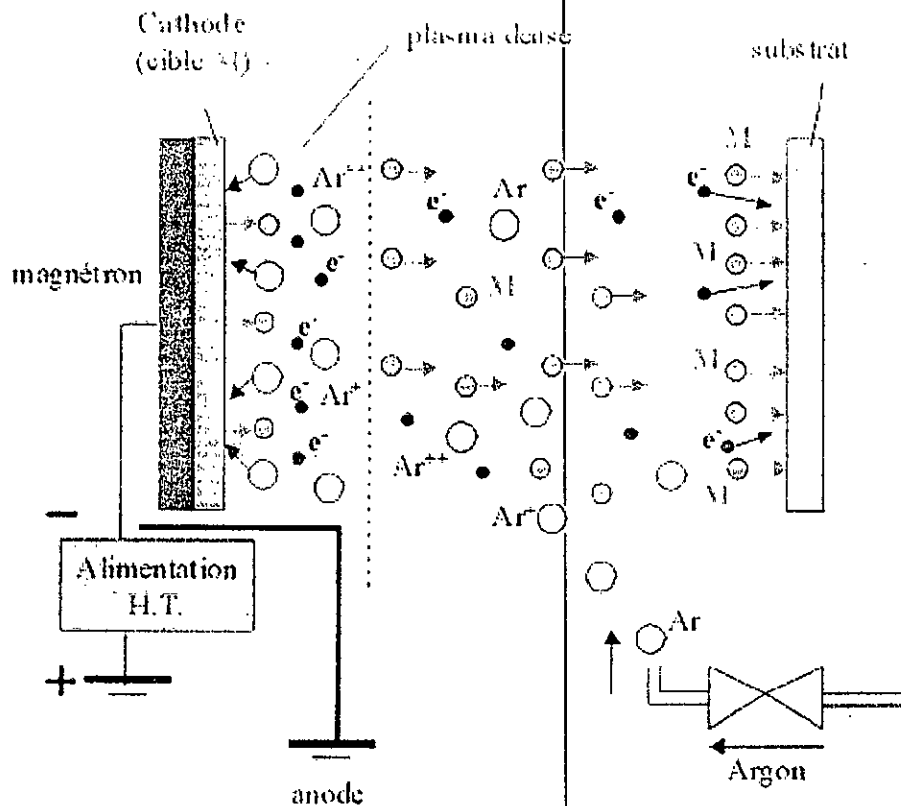


Fig II-1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Au-delà du principe de base, deux modes de polarisation de la cible sont possible et leur utilisation dépend du matériau à pulvériser : la polarisation en tension continu (DC), et la polarisation en alternatif (RF).

II.1.1.1 La pulvérisation par diode (DC)

C'est la technique la plus simple et la plus ancienne. Elle est bien adaptée pour les métaux, mais pas pour les isolants.

II.1.1.2 La pulvérisation par diode RF

Cette méthode RF a été développée pour déposer des films isolants (diélectriques). Car si l'on voulait déposer un film, en utilisant une cible isolante, par pulvérisation DC, il faudrait appliquer une tension de quelque 10^{12} volts, ce qui est irréalisable.

Le principe de cette méthode est qu'au lieu d'appliquer une tension continue entre les deux électrodes chargées d'ioniser le plasma, on applique une tension alternative de fréquence située entre 100 KHz et quelque GHz, mais la fréquence standard 13.56 MHz a été fixée par les télécoms.

La pulvérisation RF fonctionne du fait que la cible s'auto-polarise négativement V_c car une partie des électrons présents dans le plasma s'y déposent. La cible se comporte alors comme une cathode DC bombardée par les ions (+) qui arrachent les atomes à déposer.

II.1.1.3 Les paramètres de dépôt

Les deux paramètres de dépôts sur lesquels il est possible d'agir sont la puissance de la source (RF ou DC) et la pression du gaz d'argon qui sera ionisée. Plus la pression de gaz est faible, moins la quantité d'atomes susceptibles d'être ionisé sera grande et le plasma aura du mal à être entretenu. Plus la pression de gaz sera grande et plus le libre parcours moyen des électrons sera réduit, empêchant l'ionisation complète du gaz. Il s'agira donc de trouver un bon compromis de pression afin d'apporter suffisamment d'argon pour produire le plasma mais sans dépasser la valeur critique au risque d'altérer le processus d'ionisation. La puissance de la source agit de manière relativement linéaire sur le taux de dépôt qui croît avec celle-ci.

II.1.1.4 Le magnétron

En mode DC comme en mode RF, l'adjonction d'un champ magnétique de quelques centaines d'Oersted à la surface de la cible permet d'augmenter la vitesse de dépôt. Ce champ magnétique, créé par des aimants permanents et appliqués perpendiculairement au champ électrique de polarisation, permet en effet de rallonger le parcours des électrons dans le plasma, et donc d'ioniser davantage d'atomes d'argon. De plus, il confine les électrons au voisinage de la surface de la cible. Ils ont une trajectoire hélicoïdale (figure II.2) à cause de la combinaison du champ électrique et du champ magnétique. Toutefois, du fait de la géométrie des aimants, le plasma est confiné sur une zone localisée de la cible : la vitesse d'érosion de celle-ci n'est donc homogène sur toute sa surface.

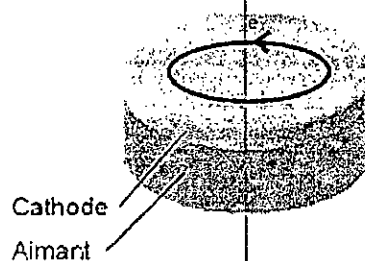


Fig II-2 : Schéma de principe d'un magnétron avec la trajectoire circulaire d'un électron soumis au champ magnétique de l'aimant.

L'ensemble diode aimant et support de cible porte le nom de magnétron figure II-3.

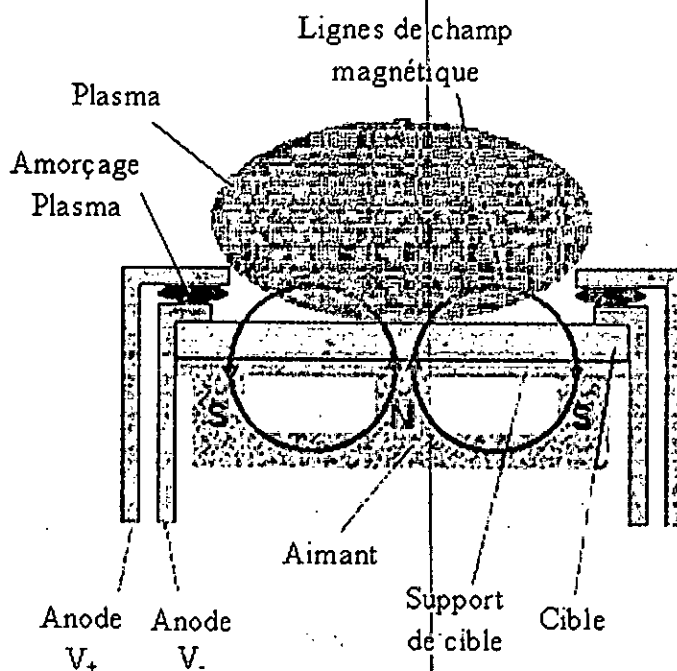


Fig. II-3 : Schéma de technique d'un magnétron.

II.1.1.5 Pulvérisation réactive

Le meilleur rendement de pulvérisation, qui est le rapport entre le nombre d'atomes ou ions éjectés et le nombre d'ions incidents, est obtenu lorsque la masse des particules incidentes est du même ordre de grandeur que celle des particules cibles. L'argon est donc le gaz habituellement choisi pour la pulvérisation cathodique car sa masse est du même ordre de grandeur que celles des métaux communs. De plus il appartient à la famille des gaz inertes, ce qui évite des réactions chimiques indésirables. Néanmoins, lors des dépôts d'oxydes, d'hydrures ou de nitrures, une pression partielle d' O_2 , d' H_2 ou de N_2 peut être introduite. En effet, dans un matériau binaire par exemple, les deux espèces ne se pulvérisent pas forcément aussi facilement, et on peut observer une légère perte du constituant le plus volatil lors du transfert jusqu'au substrat (perte d'oxygène au cours de la pulvérisation d'un oxyde par exemple). Pour compenser cela, on utilisera une atmosphère mixte d'argon et d'oxygène. On parle de pulvérisation réactive car le gaz utilisé est chimiquement actif et réagit in-situ avec les atomes de la cible. En ajustant les pressions partielles des gaz constituant le plasma, il est ainsi possible d'assurer la stoechiométrie de la couche ou de former un nouveau composé à partir d'un matériau pur. Notons que dans ce cas, les vitesses de dépôts sont fortement diminuées.

II.1.2 Bâti de la pulvérisation

Nos échantillons ont été élaborés dans un bâti de pulvérisation cathodique Alliance Concept DP 650 dont les principaux éléments sont présentés sur la figure II.4. Les avantages et les inconvénients de ce système de dépôt, relativement à notre travail, sont les suivants :

II.1.2.1 Avantages:

- Faible rugosité des surfaces de dépôt
- Bonne maîtrise et reproductibilité des épaisseurs déposées
- Taux de dépôt ajustables, et pouvant atteindre des valeurs élevées
- Homogénéité du dépôt sur de grandes surfaces

II.1.2.2 Inconvénients :

- La réalisation des couches minces magnétiques par co-déposition a montré des limitations quand à la reproductibilité stoechiométrique.
- L'ensemble du dépôt étant réalisé dans la même enceinte, les risques de contaminations sont importants.

La figure II.4 montre de droite à gauche l'écran de contrôle, l'électronique et les automatismes, et enfin le bâti. Des hublots latéraux permettent de surveiller visuellement l'allumage des plasmas.

II.1.2.3 Spécificité du bâti

Dans ce bâti, le porte substrat peut être placé tour à tour en face de six cibles différentes.

Les éléments spécifiques liés à ce bâti sont :

a. Le magnétron

Pour augmenter le taux de dépôt et entretenir le plasma, le système du laboratoire utilise des cathodes magnétrons. Un magnétron plan est constitué d'une cathode refroidie à l'eau, fixée sur des aimants permanents dont les lignes de champ sont fermées, confinant ainsi les électrons secondaires émis lors du bombardement ionique dans le voisinage de la cible. Le plasma est alors dense et plus localisé.

Le dispositif dispose trois configurations de magnétrons (figure II.5) :

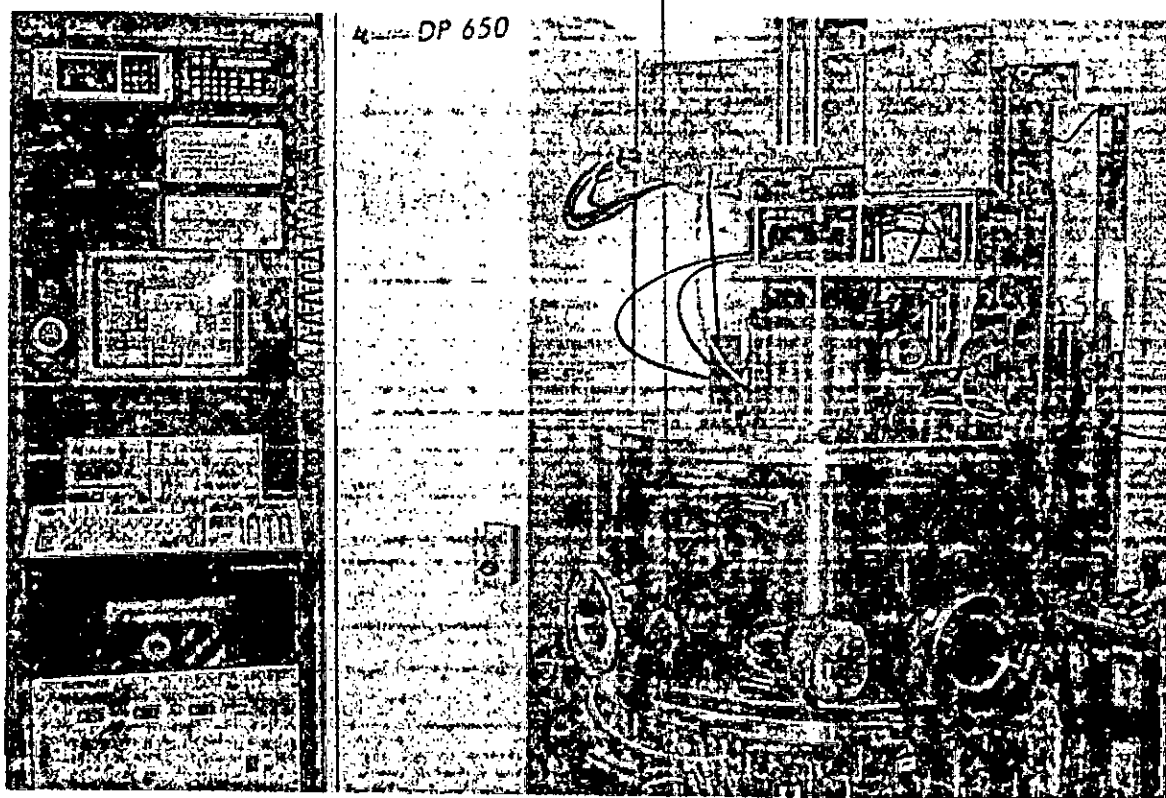


Fig. II-4 : Bâti de pulvérisation cathodique (1) Ecran de contrôle Chambre de pulvérisation, (3) Platine supérieure sur laquelle est fixé le porte-surbtrrat, (4) Platine inférieure sur laquelle sont fixés les magnétrons (5) Sortie vers le spectromètre de masse, (6) Hublot, (7) Alimentations RF et DC.

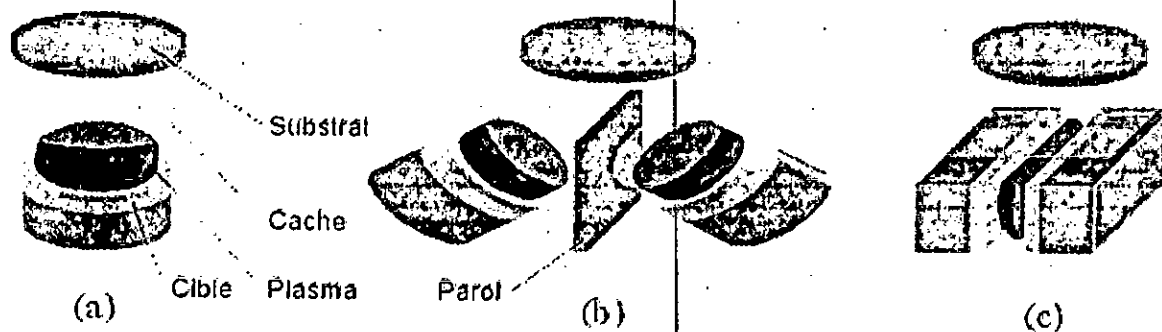


Fig. II-5 : Représentation des différentes configurations de magnétrons utilisés dans la pulvérisation ayant servi à réaliser les dépôts. (a) configuration « plan » : le magnétron est vertical, cible et substrat se font face ; (b) configuration « convergente » : deux magnétrons obliques se font face, cibles et substrat font un angle de 45° ; (c) configuration « face à face » : deux magnétrons horizontaux se font face, cibles et substrat sont à angle droit.

a.1 Configuration plane : la surface de la cible est disposée parallèlement à la surface de l'échantillon (figure II.5-a). C'est la configuration qui donne le taux de dépôt le plus élevé ($>5 \text{ \AA/s}$).

a.2 Configuration en convergent : elle est constituée de deux magnétrons dont les surfaces de cible font un angle de 90° et sont orientées à 45° par rapport à la surface de l'échantillon (figure II.5-b). Elle permet de faire de la co-déposition, c'est-à-dire d'utiliser 2 cibles différentes pour chaque magnétron et permet de réaliser des alliages binaires.

a.3 Configuration en face à face : elle est constituée de deux magnétrons droit. Les surfaces des cibles sont parallèles entre elles et perpendiculaires à la surface de l'échantillon (figure II.5-c). C'est la configuration qui donne le taux de dépôt le plus faible ($\approx 0.1 \text{ \AA/s}$), et en contre-partie, celle qui donne la meilleur qualité structurale du dépôt.

b. Les portes-échantillons

Le dispositif que nous avons utilisé disposait de deux portes substrats qui portent les dénominations suivantes (figure II.6):

b.1 Le poste froid :

- il permet de réaliser des dépôts à une température comprise entre -190°C et $+100^\circ\text{C}$
- il peut porter jusqu'à 9 substrats de 3 pouces

b.2 Le poste chaud :

- il peut être chauffé jusqu'à 800°C
- il peut porter 1 ou 2 substrats de 3 pouces

Cette enceinte de pulvérisation cathodique a été dessinée pour permettre une variété de configurations de dépôt. Ainsi, en jouant sur les différents paramètres ajustables du bâti, (i.e. la température, la puissance RF ou le courant DC, la nature et la pression des gaz présents dans l'enceinte etc....) la croissance, la microstructure et les propriétés magnétiques des couches déposées peuvent être modifiées à volonté.

Les vitesses de dépôt, contrôlées par les tensions de polarisation DC ou RF et la pression de l'argon, peuvent ici être modifiées en choisissant la géométrie du magnétron. Les taux de dépôt varient de $0,1 \text{ \AA/s}$ à plus de 5 \AA/s .

Enfin, il est possible d'introduire dans la chambre des gaz d'Argon, d'Oxygène et d'Azote pour les dépôts réactifs. Le porte-substrat peut être connecté à la masse, laissé à un potentiel flottant ou alimenté par une tension RF. La polarisation permet un décapage très « doux » de la surface du substrat (étape appelée « etching ») en plasma argon avant

d'effectuer un dépôt, mais aussi de réaliser des oxydations dans un plasma RF Ar/O₂ d'une couche préalablement déposée.

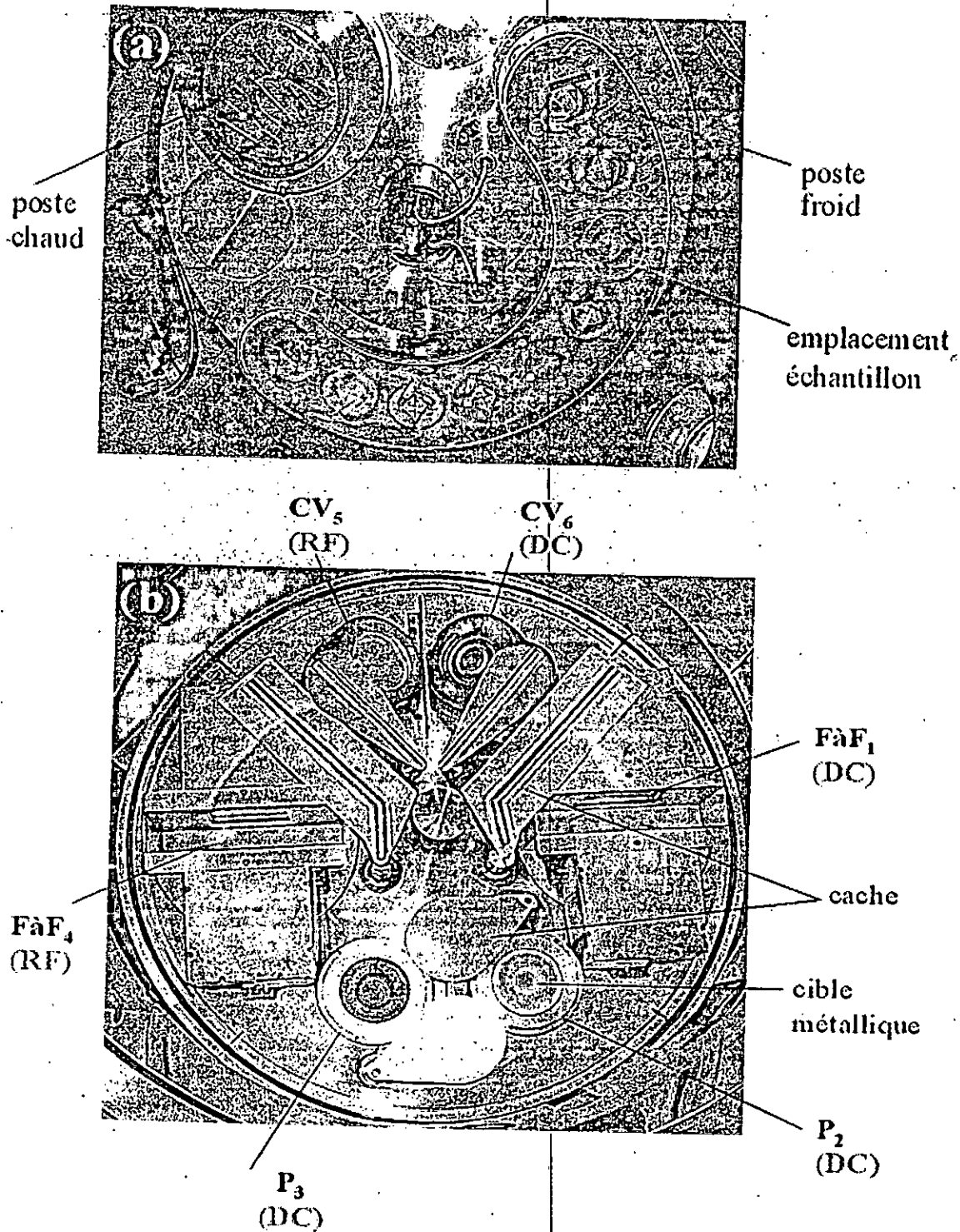


Fig.II-6 : (a) Schéma fonctionnel de la platine supérieure (porte-échantillon), et de la platine inférieure (support magnétons et cibles) (b). On peut distinguer les magnétons plans, face à face et convergents ainsi que les caches qui contrôlent l'ouverture et la fermeture du flux des atomes vers les substrats.

II.1.3 Protocole expérimental

II.1.3.1 Les Cibles

Les cibles utilisées sont des disques de 82.5mm de diamètre. Pour les échantillons réalisés durant ce travail nous avons utilisé des cibles de Zn et de Co.

Afin de pouvoir calculer les taux de dépôt de manière précise (celui-ci changeant déjà après une campagne de dépôt !), il nous faut une couche étalon pour chaque élément, effectué dans les mêmes conditions que les échantillons élaborés par la suite. Pour cela, on fixe la température du porte-substrat et on dépose un matériau pendant un temps connu, à une polarisation RF/DC connue. En mesurant l'épaisseur effectivement déposée par une méthode de réflectométrie aux rayons X, on obtient la variation du taux de dépôt en fonction de la polarisation. Le contrôle de cette épaisseur se fait avec une précision de l'ordre de l'Angström.

II.1.3.2 Le substrat

Le substrat que nous avons utilisé pour l'élaboration des couches de ZnCoO est l'oxyde d'aluminium ou saphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) orienté suivant (0001). Il se présente sous la forme d'une plaquette de 1 cm² de surface et de 1 mm d'épaisseur.

L'oxyde d'aluminium se cristallise sous la forme d'une structure corindon dont le paramètre de maille vaut $a = 0.476$ nm et $c = 1.299$ nm, dans cette phase, il est appelé $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou saphire. C'est un oxyde aussi très et particulièrement dur, très employé dans la croissance épitaxiale des films minces pour sa stabilité chimique. Il a l'avantage d'éviter une interdiffusion avec les ions de la couche déposée jusqu'à des températures très élevées.

II.1.3.3 Conditions particulières

Avant d'introduire les substrats dans le bâti, ceux-ci sont nettoyés dans un mélange alcool/acétone afin de dégraisser la surface et d'éliminer les saletés. Ils sont ensuite décapés in situ par un plasma RF d'argon pendant 30 minutes avant le démarrage des dépôts.

La température joue un rôle très important sur les propriétés magnétiques du ZnCoO ; des études précédentes ont montré qu'il est préférable de fixer la température du porte-substrat à 600°C pour toute la durée de la campagne de dépôt.

Grâce à une pompe à palette et une pompe cryogénique on atteint un vide très poussé de l'ordre de 2.10^{-8} mbar, pression suffisante pour la réalisation de nos couches.

Les échantillons de ZnCoO sont réalisés par co-déposition des deux métaux avec des taux de dépôt différents. On fixe la puissance DC pour le Zn et on a joué sur le courant DC et la durée de dépôt pour le Cobalt.

II.2 Recuit laser des échantillons

II.2.1 choix du laser

Le choix du laser dépend fortement du type de traitement thermique pour obtenir les modifications désirées des propriétés du matériau. L'ajustement de la longueur d'onde du faisceau laser aux caractéristiques du milieu dans lequel il se propage conditionne étroitement l'efficacité du couplage de l'onde avec le milieu qu'il traverse.

Le recuit des échantillons a été effectué au laboratoire InESS à Strasbourg utilisant un laser à excimère argon-fluor ArF Lambda Physics EMG 201 MSC ($\lambda = 192$ nm). Ce laser délivre une impulsion dont le profil est trapézoïdal avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 20 ns. Le faisceau, de section rectangulaire de $1 \times 2,5$ cm² a une homogénéité de l'ordre de $\pm 3\%$ dans la longueur et de $\pm 4\%$ dans la largeur. Le taux de répétition des impulsions varie au coup par coup, qui peut être commandé manuellement, jusqu'à 80 Hz. La diminution de l'énergie de l'impulsion émise par le laser observé au-delà de 25 Hz nous a conduit d'effectuer nos expériences à des fréquences inférieures à 15 Hz. La dégradation du mélange gazeux s'accompagne également d'une réduction de l'énergie nécessitant un renouvellement régulier toutes les 30 h d'utilisation. L'intensité lumineuse peut être modifiée en agissant sur la tension d'alimentation du laser sans altérer les caractéristiques spatio-temporelles de l'impulsion. Les fluctuations de l'énergie délivrée par impulsion peuvent atteindre 10%.

Avant de parvenir à la surface de l'échantillon à traiter, le faisceau laser subi un certain nombre d'opération :

- élimination de la partie non homogène (les flancs du profil) du faisceau à l'aide d'un diaphragme rectangulaire en tungstène, ajustable en hauteur et en largeur.
- Focalisation de faisceau laser au moyen d'une lentille convergente en MgF₂, matériau quasi transparente à l'UV (environ 10% de pertes par réflexion aux interfaces, permettant d'atteindre des densités d'énergies élevées.

L'échantillon est positionné sur un porte-échantillon monté sur un système vis-crémaillère lui permettant des déplacements rectilignes horizontaux et/ou verticaux perpendiculairement au faisceau laser. Le porte échantillon est constitué d'une plaque d'acier inoxydable recouverte d'une plaque de silicium.

L'ensemble diaphragme, lentille et porte-échantillon est placé de façon stable et précise sur un banc optique gradué.

La densité d'énergie du laser E_l (J/cm^2) reçue par l'échantillon est déterminée à partir de la relation suivante :

$$E_l = \frac{P}{fS} \quad (II.1)$$

Où $P(W)$ est la puissance émise par le faisceau laser mesurée à l'aide d'un wattmètre pyrolytique Scientech à large domaine de précision (0,001-3 W) ; la précision sur la mesure est estimée à 5%. La détermination de la taille du faisceau à la surface de l'échantillon irradié S (cm^2) se fait en matérialisant au préalable l'impact laser sur l'échantillon dont la couleur en surface est modifiée par l'impact laser et en suite en mesurant ses dimensions à l'aide d'un microscope optique ; la précision des mesures de la surface irradiée est de l'ordre de 3 %. Pendant la mesure de la puissance P le taux de répétition f est fixé à 10 Hz.

Compte tenu des inhomogénéités de la distribution spatiale de l'énergie dans le faisceau, notamment après focalisation, l'erreur sur la densité d'énergie laser E_l peut être estimé à 10%.

Tous les traitements ont été réalisés à température et air ambiants.

Juste avant chaque recuit laser, tout échantillon est rincé à l'eau désionisée puis attaqué dans une solution d'acide fluorhydrique diluée à 2%, pendant 15 à 20 secondes. Il est enfin séché à l'azote après rinçage à l'eau désionisée avant d'être monté sur le porte-échantillon.

II.3 Techniques de caractérisation des échantillons

II.3.1 Caractérisation structurale

II.3.1.1 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non-destructive, dont la mise en œuvre est faite après le dépôt, elle permet d'obtenir de nombreuses informations des couches mince : cristallisation (ou non) du film, présence de phase(s) parasite(s), paramètres de maille, orientation et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), importance des contraintes dues aux substrat (décalage et forme de ces raies).....

Les atomes présentent essentiellement des structures électriques et peuvent osciller lorsqu'ils sont irradiés par un rayonnement électromagnétique. Ils n'absorbent alors qu'une

partie de la radiation incidente et l'émettent à nouveau avec la même fréquence. Etant donné que le solide cristallin est une disposition régulière des atomes dans un système à trois dimension, il y'aura régulièrement absorption et ré-émission. Les ondes des atomes individuels se combineront de façon additive dans certaines directions, et s'annuleront dans d'autres, suivant les rapports de phase. Bragg a montré que la loi régissant la diffraction peut être mise sous la forme :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (II.2)$$

λ étant la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl), et θ l'angle d'incidence sur ces plans.

Dans le cas de ZnO de structure hexagonale, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre Siemens de type D500 muni d'un tube scellé à une anode de Co. La longueur d'onde utilisée (l'émission K_α du Co de longueur d'onde $\lambda=1.7889\text{\AA}$) a l'avantage d'une fluorescence nettement inférieure par rapport aux radiation du cuivre.

La configuration spatiale des différents éléments constitutifs du diffractomètre, accompagnée d'une photo est présentée sur la figure II-7.

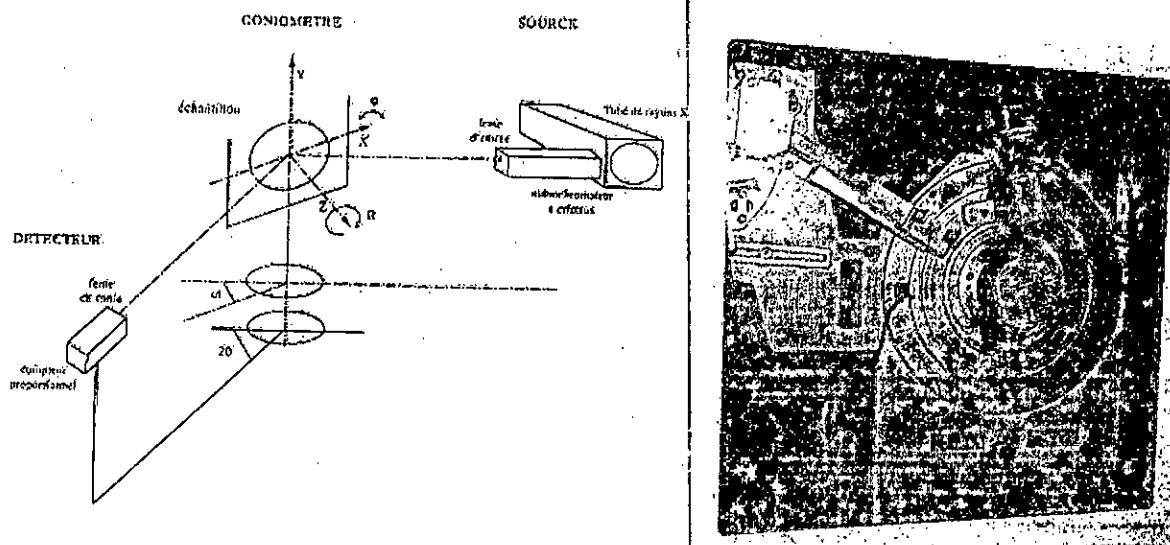


Fig. II-7 : Configuration spatiale des différents éléments constitutifs du diffractomètre à rayon X utilisé pour la caractérisation structurale, accompagné d'une photo.

Il existe plusieurs types de géométrie de mesure. Mais nous nous sommes limités à deux géométries symétriques θ - 2θ et la géométrie symétrique, autour de la réflexion spéculaire, « rocking curve » (figure II.8).

a. Diffraction en géométrie θ - 2θ

Cette géométrie est représentée sur la figure II.8.a dans ce type d'expérience, le vecteur de diffusion \vec{Q} est toujours perpendiculaire au plan des couches. Lorsque l'angle d'incidence θ varie, c'est la composante Q_z de l'espace réciproque qui sondée. On peut ainsi connaître le type de l'empilement suivant l'axe de croissance du dépôt. Lorsque les pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires pour lesquelles la loi de Bragg est vérifiée, on peut déduire la famille de plan (hkl) diffractant selon cette direction et ainsi déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} .

b. "Rocking curve" en géométrie symétrique

La caractéristique de cette géométrie est le fait que l'échantillon tourne autour d'une position de diffraction de Bragg, alors que la source et le détecteur sont maintenus fixes. Dans ce cas (figure II. 9.b), le détecteur est fixé à un certain angle 2θ et l'échantillon effectue une rotation entre les angles $\theta - \Delta\omega / 2$ et $\theta + \Delta\omega / 2$ autour de l'axe ω . La largeur à mi-hauteur de la "rocking curve" donne des renseignements sur la longueur de cohérence dans le plan et sur la désorientation de l'axe de croissance. En effet, la largeur du pic est reliée à l'existence d'une mosaïcité qui provient d'une légère désorientation de l'axe c par rapport à la normale à la surface de la couche représentée par un angle η et à la longueur de cohérence latérale des grains, $L_{//}$. Les deux termes peuvent en principe être déterminés par deux mesures faites autour de pics de Bragg d'ordres différents [124].

La largeur à mi-hauteur du pic est alors égale à :

$$\Delta\omega = \frac{180}{\pi} \left(\eta + \frac{K\lambda}{2L_{//} \sin \theta} \right) \quad (\text{II.4})$$

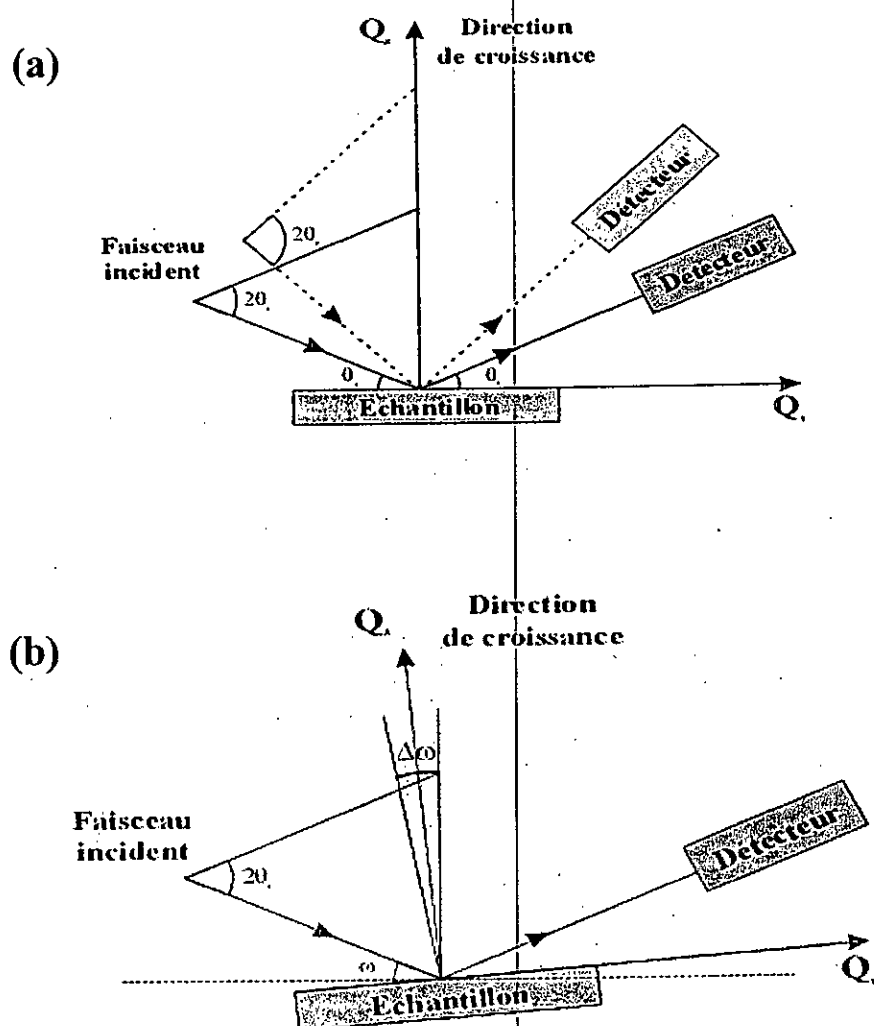


Fig II-8 : les géométries utilisées pour la diffraction de rayons X : (a) réflectivité en géométrie θ - 2θ ; (b) « rocking curve », en géométrie symétrique [124].

II.3.1.2 La microscopie à force atomique (AFM)

a. Principe de l'AFM

La microscopie à force atomique [125] (atomic force microscopy AFM) fait partie des techniques de microscopie à sonde locale. Elle dérive du microscope à effet tunnel mis au point au début des années 1980 par Binnig et Rohmer [126]. Dans son usage le plus répandu, l'AFM permet d'obtenir une image d'une surface à partir de la mesure de la force d'interaction entre celle-ci et une pointe très fine (de quelques dizaines de nanomètre de rayon de courbure à son extrémité) [127-129]. La force d'interaction entre la pointe et une région localisée de la surface, typiquement une surface de quelques angströms de côté, va fournir le contraste de l'image en ce point. La topographie de la surface, typiquement sur quelques μm^2 , sera obtenue en balayant la pointe pas à pas le long des lignes de cette surface. Mais on peut

également utiliser l'AFM pour quantifier les forces d'interaction entre une surface et la pointe en fonction de la distance entre les deux.

L'élément de base d'un AFM est une pointe placée au bout d'un levier (figure II-9) (appelé également ressort ou cantilever) de raideur k connue. Son choix détermine la résolution du microscope. C'est grâce à cette pointe que l'on va pouvoir sonder la surface de l'échantillon. La force F s'exerçant sur la pointe, du fait de son interaction avec la surface, est calculée en multipliant sa déflexion Δz par la constante de raideur du cantilever.

La déflexion du levier peut être mesurée par interférométrie optique ou plus simplement par la déflexion d'un faisceau laser incident sur la partie supérieure et réfléchissante du cantilever (Figure II-9). Le faisceau laser est réfléchi vers une photodiode à quatre quadrants (segments) qui assure la mesure de la déflexion verticale ainsi que de la torsion horizontale. Ainsi, toute déflexion du levier induit une déviation de la position du faisceau réfléchi qui est détecté par la photodiode. La force F est ensuite simplement obtenue avec la relation $F = k\Delta z$ pourvu que la valeur de k soit connue. Il existe plusieurs méthodes permettant d'accéder à la valeur de k . L'échantillon étudié est placé sur une cale piézoélectrique permettant de le déplacer dans les trois directions x , y et z . Les directions x et y servent à déplacer latéralement l'échantillon par rapport à la pointe et donc de réaliser point par point "l'image de force" de la surface. La direction z permet de rapprocher ou d'éloigner l'échantillon de la pointe.

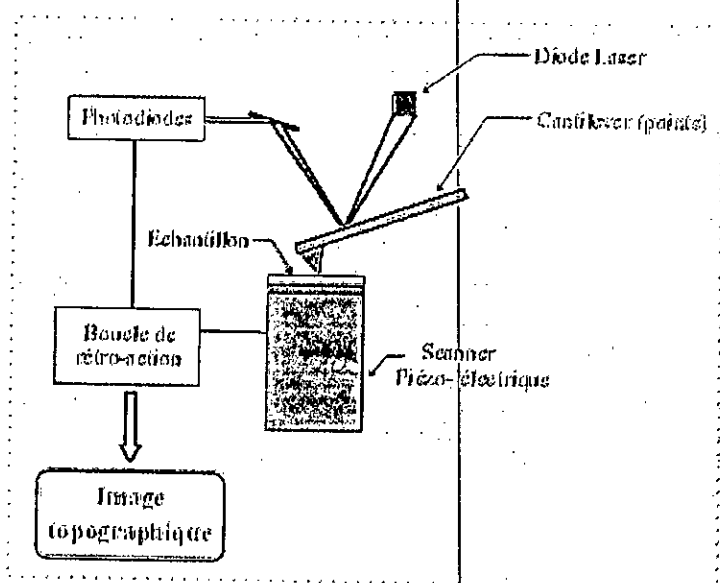


Fig. II-9 : Schéma de principe du microscope à force atomique.

Il existe deux modes principaux d'obtention des images avec un microscope à force atomique : le mode contact et le mode "tapping".

Les leviers utilisés pour faire les images en mode contact sont le plus souvent constitués de nitrure de silicium (Si_3N_4); leur face supérieure est recouverte d'un film d'or afin de les rendre réfléchissants. Les constantes de raideur varient en général de 0.01 à 0.60 N/m, selon les ressorts. Le plus souvent les chips d'AFM comportent plusieurs leviers de raideur différente ce qui permet à l'expérimentateur d'utiliser le levier le plus approprié aux propriétés de la surface qu'il souhaite imager. Un système d'asservissement commande le déplacement vertical du cristal piézoélectrique afin de maintenir la déflexion du ressort (et donc la force appliquée) constante. Ainsi, une image de topographie de la surface est obtenue. Une autre méthode, consiste à balayer la surface à hauteur constante, tout en mesurant la déflexion du ressort. Mais cette méthode risque de casser la pointe ou de dégrader l'échantillon, surtout si la surface présente une rugosité importante et s'il se produit une collision entre la pointe et cette irrégularité à la surface. L'inconvénient majeur du mode contact réside dans le risque de dégrader certains échantillons fragiles, comme les couches de polymères ou encore les films comportant des macromolécules biologiques. Pour imager ces surfaces, on préfère utiliser le mode "tapping".

Dans ce mode d'acquisition de l'image, le cantilever est mis en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (entre 280 et 500 kHz, suivant le ressort utilisé). Il se met alors à osciller et la pointe entre en contact avec le matériau de façon intermittente à la fréquence de l'oscillation. Ce mode d'acquisition a donc pour avantage de réduire le risque de dégradation de l'échantillon à imager. L'interaction entre la pointe et l'échantillon a pour effet de modifier l'amplitude des oscillations du ressort. C'est cette amplitude qui est asservie par la boucle de rétroaction, ce qui permet d'obtenir une image topographique de la surface. Les ressorts utilisés en mode "tapping" sont en nitrure de silicium et recouverts d'une fine couche d'aluminium. Leur raideur varie de 20 à 100 N/m, et le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe est environ égal à 10 nm. Notons que quelque soit le mode d'acquisition, la résolution en x et en y est limitée par la taille de l'extrémité de la pointe, alors que la résolution en z dépend de la précision du contrôle du déplacement du cristal piézoélectrique qui est de l'ordre de 0.1 nm. C'est pour cette raison que l'on voit apparaître de nouvelles pointes dont l'extrémité est définie à l'échelle atomique : on peut citer les pointes dont l'extrémité est constitué d'un nanotube de carbone.

b. Applications

Le champ d'application du microscope à force atomique ne cesse de s'élargir. Avec sa résolution axiale nanométrique, son utilisation principale concerne les applications qui se situent entre celles de la STM (avec sa résolution atomique) et celles de la microscopie optique (avec sa résolution micronique). Dans le domaine de la physique des matériaux, l'AFM est devenue un outil d'analyse comparable en importance à la microscopie électronique. L'AFM est une méthode complémentaire à la STM ; on peut examiner les surfaces des métaux ou des semi-conducteurs simultanément avec ces deux microscopies

Les informations enregistrées sur les images ne sont pas toujours les mêmes et on peut de cette manière obtenir une connaissance plus détaillée de la surface. Un champ d'application croissant de la microscopie à force atomique concerne la biologie. Les objets biologiques de taille relativement importante, de l'ordre du micromètre, sont en général isolants et peuvent être étudiés par cette technique. On peut, par exemple, imager un globule rouge et un globule blanc, un cristal d'acide aminé et des molécules de collagène.

c. Avantages et inconvénients de l'AFM

Les avantages et les inconvénients de l'AFM sont résumés dans le tableau II.1 ci-dessous:

Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients de l'AFM.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Résolution nanométrique. - Appareil peu encombrant. -Possibilités de mesure sur différents matériaux (conducteurs,semi-conducteurs, isolants, biologiques,...). 	<ul style="list-style-type: none"> -Champ réduit dans la pratique (10µmx 10µm). -Temps de mesure relativement long (10 à 30 minutes). -Présence d'artéfacts dans l'image (due au "hopping", la forme de la pointe, l'usure de la pointe,...). -Usure rapide d'une pointe (besoin de la changer pour chaque mesure). -Besoin d'un opérateur ("skilled") bien formé.

d. Déroulement d'une expérience

L'appareil utilisé dans cette étude est un AFM, Nanoscope IV, de la société Digital Instruments

Les analyses par microscopie à force atomique conduisent à une représentation tridimensionnelle de la topographie de surface des couches minces. Il s'agit d'une technique très fine, pour laquelle la moindre dégradation de la pointe d'analyse ou de la surface de l'échantillon, peut entraîner une modification de l'image de la surface observée. Or, les couches minces de ZnCoO ont tendance à adsorber différentes espèces chimiques sur leur surface notamment des molécules d'eau et des carbonates. Nous avons donc limité le temps écoulé entre l'élaboration des échantillons et leur observation afin d'éviter une pollution de surface trop importante.

II.3.2 La caractérisation optique

II.3.2.1 Spectroscopie UV-visible

Lorsqu'un faisceau incident d'intensité I_0 frappe un échantillon, une fraction I_r de la lumière est réfléchi (réflectance), une fraction I_t est transmise (transmittance) et une fraction I_a est absorbée (absorbance). I_t est la grandeur mesurée expérimentalement.

L'objectif des spectroscopies optiques est d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement. Selon la fréquence du rayonnement incident (c'est-à-dire son énergie), typiquement l'ultraviolet (UV), le visible ou l'infrarouge (IR), l'interaction rayonnement-matière concerne divers types de niveaux d'énergie de la matière. Le type d'information obtenu dépendra de la sensibilité de l'appareillage et de la nature de l'échantillon. En pratique, l'analyse peut être qualitative : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale, celle-ci dépendant des niveaux d'énergie 'sondés' par le rayonnement.

La spectroscopie UV/Visible/proche infrarouge concerne un large domaine optique [180 - 3200] nm. Elle met en jeu les transitions électroniques au voisinage du niveau de Fermi entre les premiers niveaux occupés, la bande de valence et la bande de conduction ; elle se rapporte donc à l'intérieur de l'atome. Dans le cas de composés propres aux métaux de transition, le passage d'un niveau fondamental à un niveau excité d'une orbitale 3d incomplète est alors observable. De même les transferts de charge métal-oxygène sont mis en évidence lorsque ces composés sont des oxydes.

Les spectres de transmittance ont été enregistrés sur un spectromètre Lambda 19 du laboratoire InESS à Strasbourg, équipé d'une sphère d'intégration revêtue de polytetrafluoroéthylène (PTFE). Le domaine spectral se situe entre 190 et 2500 nm.

II.3.2.2 La spectroscopie Raman

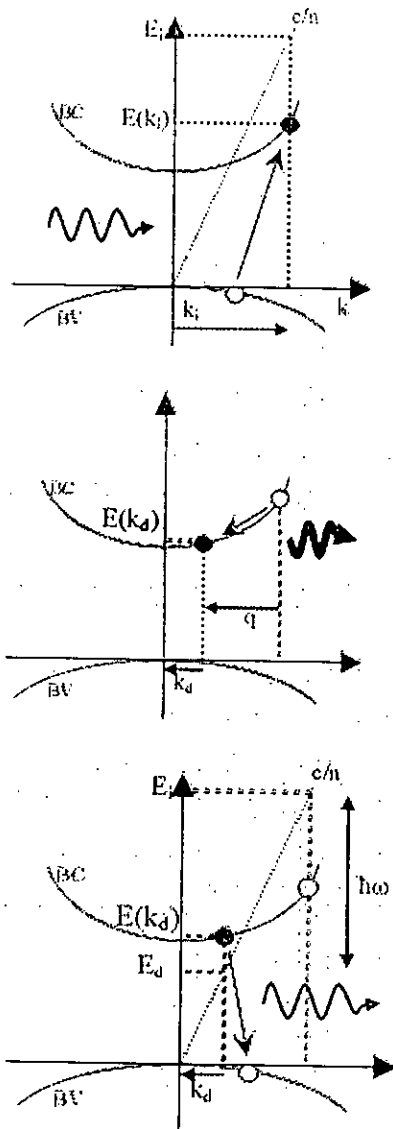
Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman et génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences appelées Stokes soit des radiations hautes fréquences appelées anti-Stokes.

Le processus Raman fut prévu au début des années vingt par Brillouin et Smekal et mis en évidence par Raman et Krishnan en 1928 pour des liquides puis quelques mois plus tard par Rocard et Cabanes pour des solides. Ce fut d'ailleurs le sujet du prix Nobel de 1930. La diffusion Raman ne pût être mise en application comme sonde de la matière que dans les années soixante-dix avec le développement des lasers.

a. Processus physique

Le processus Raman a lieu en trois étapes (figure II.10) : un photon interagit avec un électron qui à son tour interagit avec un phonon pour à nouveau interagir avec un photon. Nous l'avons représenté dans un cas simple d'un semi-conducteur où l'électron excité forme un phonon (processus dit Stokes, par opposition à anti-Stokes, où l'électron absorbe un phonon) et le trou formé dans la bande de valence n'interagit pas avec un phonon. Le processus est indiscernable et symétrique dans le cas d'un trou.

Ce processus est très rapide et l'énergie n'est pas conservée à chaque étape, mais sur l'ensemble du processus. En revanche, le moment est bien une quantité conservée localement. Les schémas suivants représentent l'énergie en fonction du vecteur d'onde. La bande de conduction, la bande de valence et la courbe de dispersion de la lumière du matériau considéré sont représentées.



Un photon d'énergie E_i et de vecteur d'onde k_i dans le matériau interagit avec un électron quelconque de la bande de valence. L'électron est alors excité vers la bande de conduction avec le même moment k_i du photon mais à une énergie différente $E(k_i)$. Lorsque $E_i = E(k_i)$, on parle de résonance sur le photon incident.

L'électron se désexcite en restant dans la bande de conduction. Il forme un phonon auquel il cède une part q de son moment pour finalement posséder un moment k_d et une énergie $E(k_d)$.

L'électron se désexcite enfin vers la bande de valence. Il émet un photon de moment k_d et d'énergie E_d fixée par la courbe de dispersion dans le matériau. Lorsque $E_d = E(k_d)$, on parle de résonance sur le photon diffusé.

La conservation globale de l'énergie impose pour le phonon émis à l'étape précédente une énergie $E_i - E_d$.

Fig. II-10 : Processus Raman vibrationnel

La spectroscopie Raman est un outil de caractérisation utile pour analyser les systèmes cristallins. Une analyse du signal rétrodiffusé permet de remonter aux propriétés structurales du matériau. C'est une méthode non destructive qui ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Elle s'avère utile pour détecter la présence de contraintes ou encore pour étudier de défauts structuraux.

Dans un semi-conducteur polaire, l'excitation de porteurs libres interagit avec le mode phonon LO couplé au plasmon (LOPC). Le pic Raman de ce mode est sensible à la densité des porteurs libres n : l'augmentation de n conduit à un élargissement du pic LOPC et à son déplacement vers les hautes fréquences. Cependant cet effet n'est observable que pour des concentrations excédantes 10^{17} cm^{-3} .

En exploitant la déformation du mode LOPC et en utilisant le modèle théorique décrit par Nakashima, on peut donc remonter à la concentration de porteurs libres et à leurs mobilités. En effet l'allure du mode LOPC est décrite par l'expression suivante :

$$I(\omega) = SA(\omega) \cdot \text{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) \quad (\text{II.5})$$

où S est une constante, $A(\omega)$ est une fonction complexe et ε est la fonction diélectrique qui contient les contributions des phonons et des plasmons :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} (1 + (\omega_L^2 - \omega_T^2) / \omega_T^2 \omega^2 - i\omega\Gamma) - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\gamma) \quad (\text{II.6})$$

où ω_L et ω_T sont les fréquences des modes TO et LO respectivement, Γ est l'amortissement du phonon (plasmon), ω_p est la fréquence plasma et ε_{∞} est la constante diélectrique à haute fréquence. La fréquence plasma ω_p est l'amortissement du plasmon γ sont reliés à la densité de porteurs libres n et à leur mobilité μ par les expressions suivantes :

$$\omega_p^2 = 4\pi e^2 / \varepsilon_{\infty} m^* \quad (\text{II.7})$$

$$\gamma = e / \mu m^* \quad (\text{II.8})$$

Où m^* est la masse effective de l'électron.

Il est important de noter également l'influence des porteurs libres sur l'asymétrie des pics TA due à l'effet Fano [130]. Cet effet n'apparaît que pour des dopages supérieurs à 10^{18} cm^{-3} . L'asymétrie des pics varie selon la densité des porteurs et le type de la conduction (p ou n). L'augmentation de n conduit à un élargissement du pic, une asymétrie et un décalage vers les basses fréquences.

Par ailleurs les spectres Raman étant sensibles à la contrainte et à la quantité de porteurs libres, les vibrations locales de ces grandeurs au voisinage d'un défaut structural pourront être détectées. D'autre part, les zones désorientées pourront être observées du fait du non respect des règles de sélection (extinction d'une raie active ou au contraire apparition d'une raie normalement interdite). Dans le cas d'un fort désordre cristallin, on pourra même observer de larges bandes correspondant aux courbes de dispersion des modes phonon, appelées bandes activées par le désordre.

Le dispositif expérimental typique est constitué de trois parties principales. La première partie comprend une source excitatrice monochromatique consistant en un laser à

Argon ionisé ($\lambda=514$ nm). Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

Un système dispersif composé d'un prémonochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh et d'un spectrographe. Le prémonochromateur est constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Le réseau sépare le faisceau en différentes longueurs d'onde λ . Le faisceau polychromatique est alors focalisé sur la fente qui permet selon les réglages d'éliminer certaines longueurs d'onde (notamment celle de la raie Rayleigh). Le faisceau arrive alors sur le second réseau du prémonochromateur dont le rôle est de compenser la dispersion en longueur d'onde du premier réseau. Le faisceau est alors focalisé au travers d'une fente vers le troisième réseau du système dispersif, le spectrographe, puis amené au système de détection. Certains paramètres de ce système sont ajustables, en effet il est possible de modifier la largeur des différentes fentes traversées et en conséquence la largeur spectrale utilisée, laquelle est aussi liée à la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident λ_0 .

La troisième partie est constituée d'un système CCD (Charge Coupled Device) refroidi par azote liquide. Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe).

Le développement des microscopes, appliqués à la spectroscopie Raman, représente une évolution importante quant à l'emploi de la diffusion Raman. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par

l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (figure II-11).

b. Appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est un spectromètre Raman **Spectra-Physics** modèle 164. Il est constitué essentiellement de :

- Module d'alimentation doté d'un panneau de contrôle de la tension du laser
- Tube de résonance pour générer le rayonnement du laser à partir d'un gaz d'Argon
- Système optique pour la mise au point du faisceau laser
- Système de refroidissement de l'appareil (la source laser)
- Microscopie optique pour la mise au point de l'installation de l'échantillon.

Les trois raies principales générées par le laser Argon sont 514.5 nm, 488 nm et 458 nm. Alors que pour le laser Hélium Néon (HeNe) on a une raie principale à 632.8 nm.

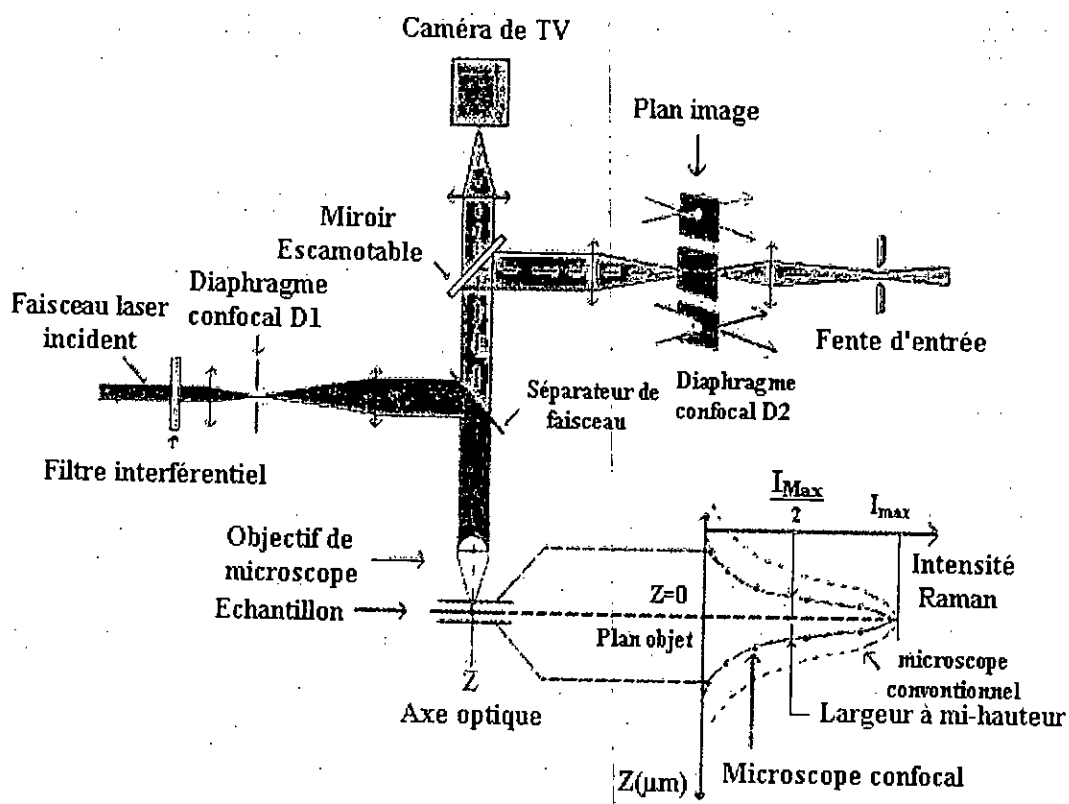


Fig. II-11 : Description schématique d'un système Raman confocal.

II.3.3 Caractérisation magnétiques

II.3.3.1 Le magnétomètre à SQUID

Les mesures magnétiques des couches minces de ZnCoO utilisées dans le cadre de cette thèse ont été faites au Laboratoire IPCMS à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL (Magnetic Property Measurement System) conçu par la société Quantum Design (figure II-12.) Les mesures peuvent y être faites pour des champs magnétiques compris entre -5 et +5 Tesla, à des températures allant de 2K (-271°C) à 400K (127°C). La sensibilité de l'appareil est de l'ordre de 10^{-8} uem/1 Tesla.

Le principe global du magnétomètre à SQUID est de transformer en signal électrique la variation de flux induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe d'une bobine. Le moment magnétique de l'échantillon, directement proportionnel à l'amplitude crête-à-crête de la variation de flux, est ensuite déduit de la mesure. La supraconductivité est la clé de voûte de ces appareils qui permettent de produire des champs magnétiques intenses et stables tout en détectant le moment magnétique d'un échantillon, de 14 ordre de grandeur plus faible. Pour se donner un ordre de grandeur, le flux magnétique typique produit par un échantillon est de l'ordre du quantum de flux (1 quantum de flux = $2,07 \cdot 10^{-7}$ G.cm²), le champ magnétique terrestre correspond à deux millions de quanta de flux.

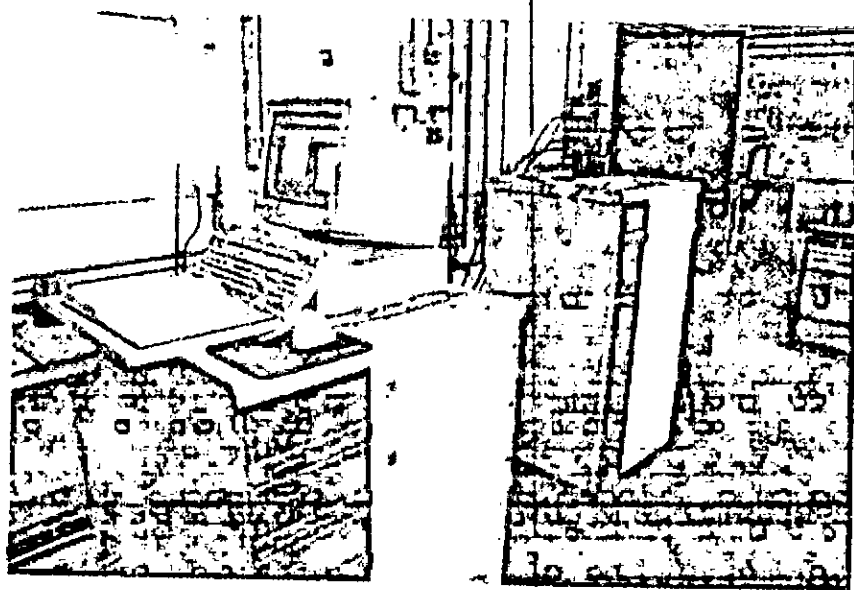


Fig. II-12 : Magnétomètre à SQUID MPMS XL (Quantum Design) – IPCMS. Strasbourg.

Le dispositif de mesure est fondé sur la contribution de quatre composants supraconducteurs placés dans l'enceinte formée par l'aimant

a. Les composants supraconducteurs

a.1 Le solénoïde supraconducteur : c'est l'élément qui assure la production du champ magnétique. Ce composant situé autour de l'échantillon, peut fournir des champs magnétiques très intenses (-5 T,+5 T pour notre SQUID). Cet aimant est construit comme une boucle supraconductrice complètement fermée qui permet de maintenir un courant permanent sans aucune alimentation durant toute la période de mesure.

a.2 Le blindage magnétique ou écran : c'est un tube cylindrique supraconducteur qui entoure le composant SQUID pour l'isoler de tout champ magnétique extérieur et du champ appliqué par l'aimant supraconducteur. Il s'agit d'un élément indispensable, car le SQUID est extrêmement sensible à toute fluctuation de champ magnétique.

a.3 L'anneaux de détection : C'est un filament supraconducteur placé à l'intérieur de l'écran. Il s'agit du gradientmètre de second ordre formé par la succession de trois bobines coaxiales tournant alternativement dans sens puis dans un autre. Ces boucles sont centrées par rapport à l'aimant et entourent la chambre où se trouve l'échantillon.

a.4 Le SQUID : Il est constitué d'un anneau supraconducteur interrompu dans les deux branches par une couche mince d'isolant correspondant à une jonction Josephson. Ce filament couple le courant induit dans les boucles de détection au détecteur SQUID, qui agit en convertisseur courant-tension : il produit une tension de sortie strictement proportionnelle au courant d'entrée.

b. Mise en place de l'échantillon et contrôle de la température

Au centre du dispositif que nous venons de décrire, se trouve la chambre où vient se loger l'échantillon. Afin de les placer dans l'état supraconducteur, tous les composants que nous avons décrits sont immergés dans de l'hélium liquide (4.2 K). Il est donc nécessaire de disposer d'un système de chauffage local de l'échantillon pour pouvoir faire des mesures d'aimantation à des températures supérieures à 4K. Dans la partie basse où se trouve l'échantillon lors de la mesure, l'ajout d'un cerclage de cuivre permet d'uniformiser la température.

L'échantillon est introduit verticalement dans l'enceinte. Il est maintenu dans des pailles de polypropylène fixées à l'extrémité d'une canne. Un tube de verre solidaire de la

canne, vient entourer l'ensemble. Selon la mesure que l'on fait, on maintient l'échantillon dans les pailles horizontalement (la surface de l'échantillon est alors perpendiculaire au champ) ou verticalement (le champ est dans le plan de la surface de l'échantillon).

c. Procédure de mesure

Un moteur pas à pas imprime à la canne, et donc à l'échantillon, un mouvement linéaire à l'intérieur des boucles de détection supraconductrices. Chacun de ces déplacements induit une variation de flux dans les boucles et modifie le courant qui parcourt le circuit supraconducteur. Le courant induit dans les boucles de détection est, idéalement, celui associé au mouvement d'un dipôle magnétique ponctuel à travers un gradientmètre de second ordre (figure II.13). A chacun de ces pas en champ, le signal de tension de sortie du SQUID est ajusté par itération, sur la base de cette réponse idéale. L'aimantation de l'échantillon, proportionnelle à la valeur crête-à-crête de la tension de sortie du SQUID, est alors déduite de cet ajustement pour chaque valeur du champ appliqué. L'usage est de considérer l'aimantation en uem.

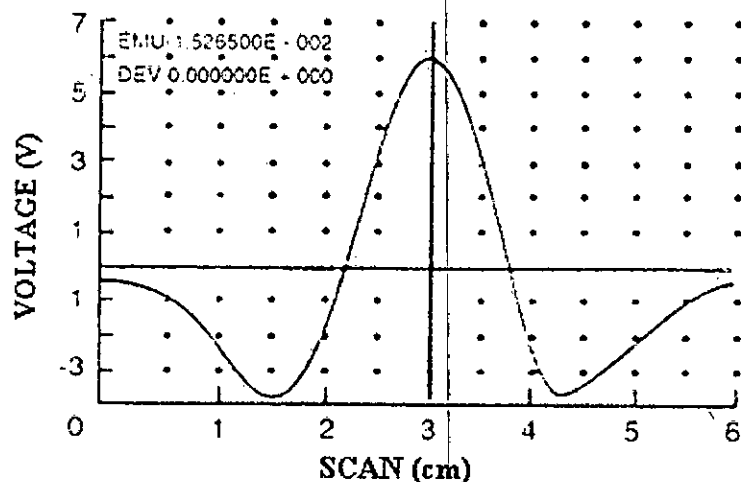


Fig II.13 : Tension de sortie du SQUID.

d. Prise en compte du signal diamagnétique du substrat

Les couches minces que nous avons élaborées ont été déposées sur un substrat de Al_2O_3 . Ce substrat étant fortement diamagnétique, il est nécessaire de tenir compte de sa présence lors de l'exploitation des données. Lors de la mesure de nos échantillons, l'aimantation du substrat s'ajoute à celle de la couche mince. L'aimantation de la couche est donc déduite de la mesure de l'aimantation globale par soustraction de la contribution du substrat.

Afin de disposer d'une mesure de référence, nous avons mesuré l'aimantation d'un substrat de saphire vierge. Après pesée, nous disposons donc de la valeur d'aimantation par gramme imputable à la présence du substrat. Pour pouvoir corriger la mesure faite sur un échantillon "complet" de couche mince, il suffit donc de lui soustraire la contribution du substrat, proportionnellement à la masse de Al_2O_3 qu'il comporte. Or, la masse des éléments déposés sur le substrat est très faible par rapport à la masse totale de l'échantillon : le substrat de Al_2O_3 a une épaisseur 1 mm alors que le dépôt qui y est fait est de l'ordre de 400 nm. Nous avons donc assimilé la pesée d'un échantillon "complet" à celle de son seul substrat et corrigé les mesures en conséquence.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique d'élaboration que nous avons utilisée pour la synthèse du DMS $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ et les différents techniques de caractérisation employées pour comprendre les propriétés de ce matériau : caractérisation structurale (DRX), de surface (AFM), optique (UV-visible, Raman) et magnétique (SQUID). Le chapitre III est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, plusieurs groupes de recherche ont publié des articles montrant qu'ils obtiennent des échantillons ferromagnétiques avec une température de Curie élevée (de l'ordre de la température ambiante). Cependant, des autres groupes ont montré que le comportement magnétique est étroitement lié aux précipités de Co présents dans les échantillons. Il est pour cette raison important de bien caractériser les échantillons avant de tirer des conclusions sur les propriétés magnétiques.

Dans ce chapitre, on détaillera les résultats de la caractérisation structurale et optique de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$. La caractérisation des propriétés magnétique est l'objet de la fin de chapitre. Nous allons voir que les échantillons sont composés d'une phase de ZnCoO où le Co substitue correctement pour le Zn, et que le recuit laser améliore les propriétés structurales ainsi que les propriétés magnétiques.

III.1. Caractérisation structurale

III. 1. 1 L'étude cristallographique

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brantano, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

La figure III-1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X, obtenue en géométrie θ - 2θ pour deux échantillons, choisis pour leurs résultats extrêmes, de ZnO déposés sur saphire Al_2O_3 à 600° , dopés avec 5% de Co et d'épaisseur 400 nm n'ayant subi aucun recuit laser.

Etant donné que le ZnO possède une structure cristallographique hexagonale compacte, la notation à quatre indices est utilisés ici pour plus de clarté.

Pour les deux diffractogrammes, nous n'observons que deux pics de diffraction, ceux-ci apparaissent respectivement aux angles ($2\theta \approx 40^\circ$) et ($2\theta \approx 86^\circ$). Si l'on se réfère à la structure hexagonale compacte de ZnO, ces deux pics correspondant respectivement aux familles des plans (0002) et (0004) de la maille hexagonale de ZnO. Les deux couches se développent donc, par rapport au plan du substrat, suivant une direction cristallographique préférentielle (l'axe c de ZnCoO est parallèle à l'axe (0001) du saphire Al_2O_3) pour les deux diffractogrammes on observe que le pic (0002) est plus intense que le pic (0004), cela signifie

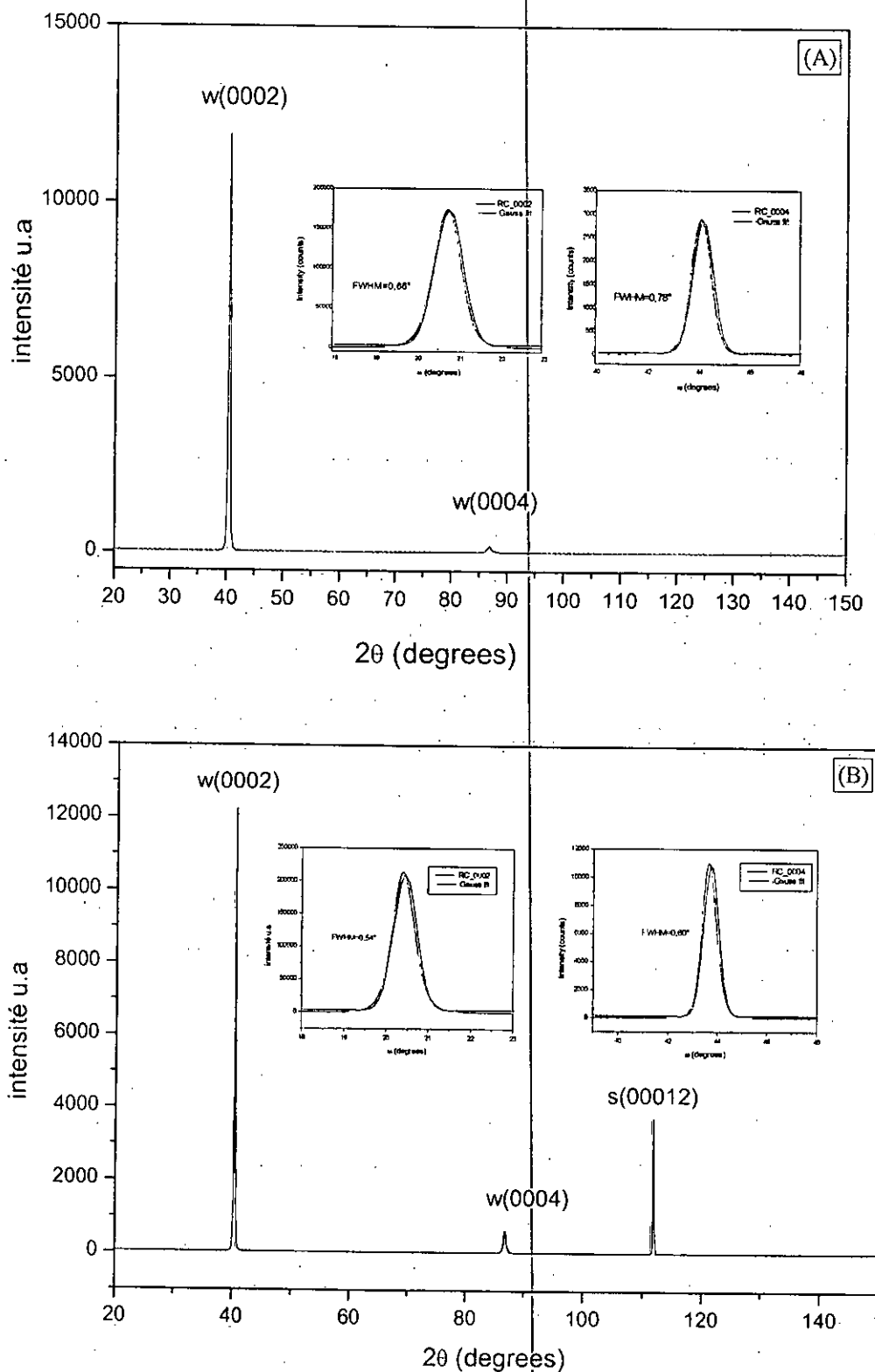


Fig. III-1: Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de l'angle 2θ de deux couches minces de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $CoK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)

que la croissance de ZnCoO correspond en fait principalement à une empilement des plans (0002). Ces résultats ont été observés par plusieurs groupes de recherches [4, 131].

De plus, l'absence de n'importe quel pic supplémentaire dans les spectres de diffraction des rayons X (DRX) est une première indication qu'il n'y a aucun cluster métallique de Co dans les couches.

En effet, la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la « rocking curve » mesurée autour des raies (0002) et (0004) révèlent une faible mosaïcité de l'ordre de 0.66° et 0.78° respectivement (insérés dans la figure III-1). Une telle mosaïcité doit limiter significativement la diffusion en surface des atomes (lors du dépôt).

Le tableau III-1 présente la position du pic (0002), la distance interréticulaire d_{002} , le paramètre cristallin c , la taille des grains et la contrainte interne des couches.

La distance interréticulaire des différentes familles de plan d_{hkl} est calculée au moyen de la relation de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Avec $\lambda = 0.17889$ nm.

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille : dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Pour les plans (0002), $h = k = 0$ et $l = 2$

$$\text{Donc} \quad c = 2 \cdot d_{0002} \quad (\text{III.3})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour le paramètre c avec la valeur théorique ($c_0 = 5,206$ Å dans la fiche JCPDS No. 5-664) donne des informations sur l'état de contraintes dans la couche considérée.

L'effet de contraintes se traduit sur un diffractogramme par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO non contraint devient c pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [132, 133] :

$$\sigma = \left[2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}}{C_{13}} \right] e_z \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Avec } (C_{33})_{film} = \frac{0.99C_{33}}{1 - e_z} \text{ et } e_z = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (\text{III.5})$$

Pour les constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209.7, 121.1, 105.1, 210.9 Gpa [134].

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayons X permet de déterminer la taille des grains. En utilisant la formule de Scherrer [135] :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \quad (\text{III.6})$$

où D désigne la taille des grains en nm, $K=0.9$ pour les couches minces, $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur FWHM exprimé en radian et θ la position du pic de diffraction considéré.

Tableau III.1 : Position du pic et les paramètres du réseau calculés avant le recuit

Ech.	2θ du pic (0002) ($^\circ$)	FWHM	d_{hkl} (Å)	c (Å)	D (nm)	σ (GPa)
A	40.155	0,329	2.6055	5.211	29.88	0.370
B	40.118	0.227	2.6078	5.215	30.32	0,755

A partir de la position du pic (0002), on déduit le paramètre de maille c ($c = \lambda / \sin\theta_{0002} = 5.211$ et 5.215 Å), qui est légèrement plus grand que celui de ZnO ($c = 5.2067$ Å). Cela n'est étonnant si l'on considère que la taille effective du rayon atomique du cation Co^{2+} (0,58 Å) qui est très proche de celle du cation Zn^{2+} (0,60 Å) [136, 137]

On peut donc conclure que l'insertion de cobalt dans la matrice de ZnO ne change pas sa structure wurtzite et le Co a été substitué dans le réseau cristallin.

Nous avons choisi d'étudier l'influence du recuit laser sur les propriétés structurale des couches minces de ZnCoO.

La figure III-2 montre les profils de diffraction des rayons X dans la configuration de mesure θ - 2θ pour les échantillons recuits par laser. L'échantillon (A) a été irradiée par une densité d'énergie $E_t = 0.3 \text{ J/cm}^2$ et l'échantillon (B) par $E_t = 0.4 \text{ J/cm}^2$.

Sur cette figure on peut constater que l'orientation préférentielle initiale de croissance n'est donc pas modifiée lors du traitement laser.

Cependant, l'évolution des caractéristiques des pics (0002) et (0004) (figure III-4) doit nous permettre de déterminer l'influence de recuit laser sur le paramètre de maille c et l'état de contrainte dans la couche.

Le tableau III-2 résume la position du pic (0002), la distance interréticulaire d_{0002} , le paramètre cristallin c , la taille des grains et la contrainte résiduelle calculés pour chaque film après le recuit.

Tableau III.2 position du pic et les paramètres du réseau calculés Après le recuit

Ech	2θ du pic (0002) ($^{\circ}$)	FWHM	d_{hkl} (Å)	c (Å)	D (nm)	σ (GPa)
A	40.141	0.312	2.606	5.212	31.45	0.517
B	40.138	0.299	2.606	5.213	32.85	0.539

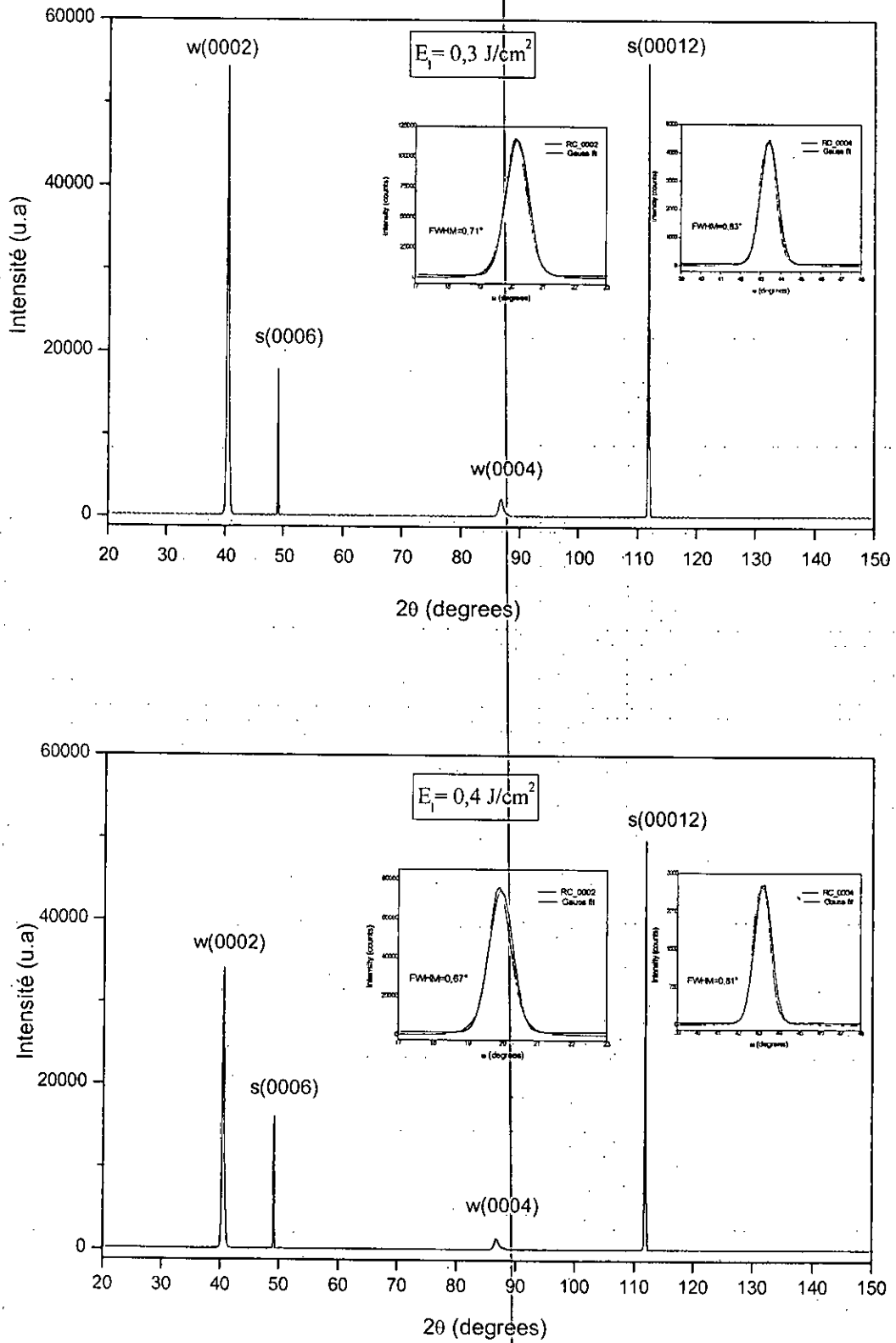


Fig. III-2 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons après le recuit laser

(a) Irradié par $E_l = 0.3 \text{ J/cm}^2$; (b) Irradié par $E_l = 0.4 \text{ J/cm}^2$

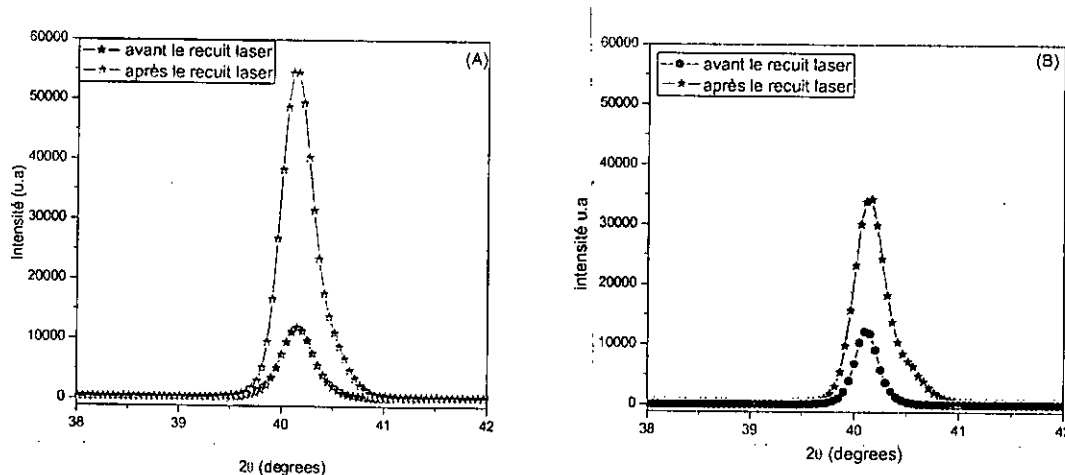


Fig. III-3 : L'évolution du pic représentatif du plan (0002) pour l'échantillon de ZnCoO avant et après le recuit laser.

Après le recuit laser nous observons que les pics de diffraction augmentent fortement en intensité, en même temps on constate l'affinement de ces pics, indiquant que la taille des grains, estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics et appliquant la formule de Scherrer, augmente après le recuit laser, elle est approximativement 31.45 et 32.85 nm, pour les échantillons (A) et (B) recuits, respectivement, tandis qu'elle est 29.88 (A) et 30.32 (B) nm avant le recuit. De plus on observe un déplacement des pics vers les petits angles, c'est-à-dire l'augmentation de la distance interréticulaire. Le décalage de la position du pic est associé principalement aux contraintes résiduelles dans la couche [138].

La largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la « rocking curve » mesurée autour des pics (0002) et (0004) (insérées dans la figure III-2) après le recuit révèlent une faible mosaïcité de l'ordre de 0.66° et 0.78° respectivement et légèrement grande qu'avant le recuit. Cela signifie qu'après l'irradiation laser les couches minces recristallisent et se développent selon une direction un petit peu désorientée par rapport à l'axe initial.

Pour expliquer les résultats des traitements laser, certains chercheurs [139,140] considèrent l'énergie de surface qui se trouve être est la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (0002).

Pendant le recuit de laser, les photons d'énergie 6.4 eV peuvent produire deux effets principaux sur la surface de film : thermique et photochimique. L'irradiation laser induit une augmentation locale et rapide de la température qui provoque la diffusion des défauts électroniques sur la surface ou le long des joints de grains. L'affaiblissement des liaisons chimiques peut avoir comme conséquence l'éjection ou l'évaporation préférentielle de certains espèces atomique ou ionique aussi bien que dans l'annihilation des paires de défauts

comme un interstitiel et une lacune. L'action photochimique de la lumière laser est manifestée par : (i) la désorption des atomes de la surface, chimiquement ou physiquement adsorbé pendant le dépôt de film ou l'exposition à l'atmosphère ; (ii) le déplacement des atomes de leurs positions irrégulières dans le réseau cristallin, et par conséquent, la formation des défauts structuraux dans la structure cristalline ; (iii) l'excitation et la photodécomposition des molécules actuelles dans l'atmosphère de recuit.

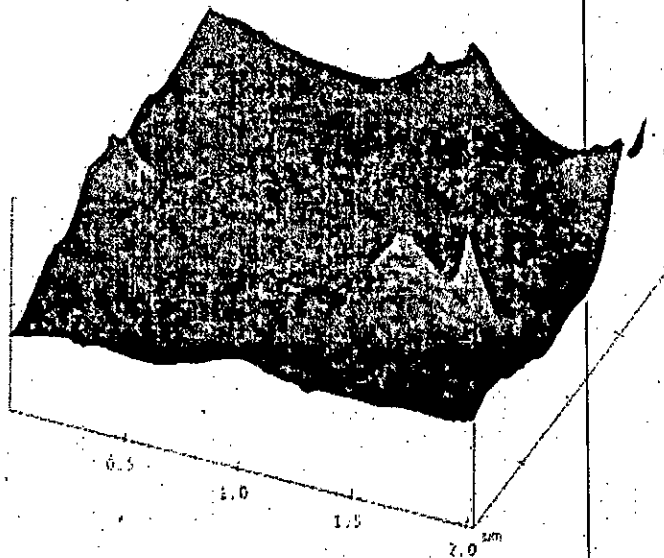
Les effets thermiques et photochimiques de l'irradiation laser dépendent fortement de la fluence de laser. à basse fluences laser, quand la fusion n'a pas été fait, le recuit laser maintenu intact les propriétés structurales des films. Si la fluence de laser est assez haut (au-dessus du seuil de fusion $E_f \approx 130 \text{ mJ/cm}^2$) [141], la surface irradiée fusionne et recristallise après la fin de l'impulsion de laser. Les nanoclusters se développent par la coalescence et gardant toujours la structure cristalline de wurtzite.

III.1.2 Étude de la surface

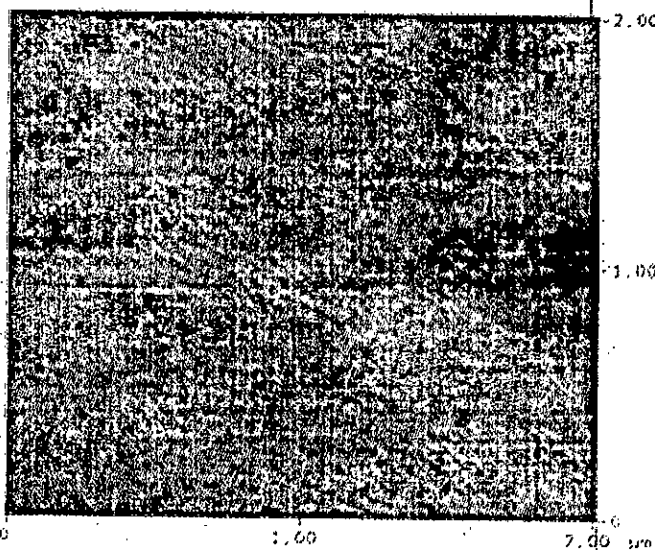
La surface des couches minces est étudiée *ex situ* par microscopie à force atomique (AFM). Par celle-ci, nous définissons la taille de la surface à regarder et nous obtenons une image topographique de la surface de l'échantillon.

L'utilisation de ZnCoO dans des dispositifs électroniques tels que la jonction tunnel exige que la surface de la couche soit plane. Les figures III-4 et III-5 montrent les images planes et des vues tridimensionnelles de couches de ZnCoO obtenues par AFM avant et après le recuit laser.

La rugosité RMS de la surface du film de ZnCoO après le recuit est 5.751 nm, tandis que pour le film avant le recuit laser elle est 8.364 nm, donc, la rugosité de la surface a diminué. Il indique que la morphologie de surface du film a été considérablement améliorée après recuit laser et la surface devienne plane. Ce qui nous permettons d'intégrer des couches minces de ZnCoO dans des hétérostructures et notamment des jonctions tunnel.

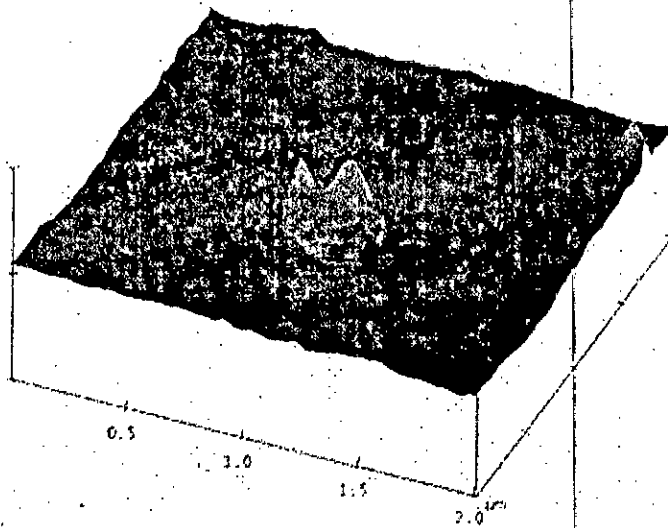


Digital Instruments Nanoscope
 Scan size 2.015 μm
 Scan rate 0.2922 Hz
 Nombre of samples 512
 Image Data Height
 Data scale 50.00 nm
 Engage X Pos
 Engage Y Pos

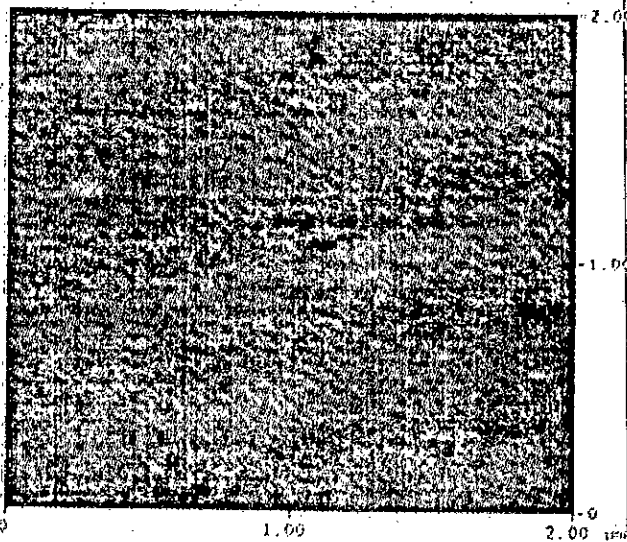


Img. Z range 63.039 nm
 Img. Mean 0.0008 nm
 Img. Rew mean -17.957 nm
 Img. Rms (Rq) 8.346 nm
 Img. Ra 6.339 nm
 Img. Rmax 63.588 nm
 Img. Srf area 4.074 μm^2
 Img. Prj Srf area 4.059 μm^2
 Img. Srf diff 0.364 %
 Img. SAE 1.001

Fig. III-4 : Image de microscopie à force atomique, pour l'échantillon avant le recuit laser.



Digital Instruments Nanoscope
 Scan size 2.008 μm
 Scan rate 0.6104 Hz
 Number of samples 265
 Image Data Height
 Data scale 100.0 nm
 Engage X Pos
 Engage Y Pos



Img. Z range 66.119 nm
 Img. Mean 0.001 nm
 Img. Rew mean 8.192 nm
 Img. Rms (Rq) 5.751 nm
 Img. Ra 4.321 nm
 Img. Rmax 67.557 nm
 Img. Srf area 4.059 μm^2
 Img. Prj Srf area 4.032 μm^2
 Img. Srf diff 0.664 %
 Img. SAE 1.002

Fig. III-5 : Image de microscopie à force atomique, pour l'échantillon après le recuit laser

III. 2- Caractérisation optique

III. 2. 1- la spectroscopie à réflexion UV-visible

La diffraction des rayons X a montré que la très grande majorité des ions de cobalt étaient incorporés dans la matrice de ZnO. Le Co substituant au Zn dans ZnO, on s'attend à du $\text{Co}^{2+}(3d^7)$. Pour mettre en évidence l'état d'oxydation du Co, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible. En effet, la technique d'absorption de lumière est particulièrement adaptée à cette étude puisque la réponse spectrale de l'échantillon dépend fortement de l'état d'oxydation de l'ion et son environnement local. L'absorption de la lumière dans la gamme des longueurs d'onde de 200 à 100 nm (qu'on appelle proche visible) nous fournit également des informations sur la structure de bande du semi-conducteur ZnCoO.

Les propriétés optiques sont directement liées à la structure électronique du matériau. Du point de vue spectral, un pic d'absorption ou de réflexion est attribué à une transition optique d'un état vers un autre. Ces transitions obéissent aux règles de sélection optique. Les propriétés optiques de Co dans ZnO ont été étudiées par plusieurs groupes [142-145].

ZnO est un semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3.4 eV. Ainsi, l'effet le plus remarquable en spectroscopie optique est le seuil d'absorption lié aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. En théorie, pour un cristal de ZnO sans défauts, nous avons une absorption nulle si l'énergie de la lumière incidente est inférieure à E_g et une absorption totale si l'énergie de la lumière est supérieure à E_g .

Dans ZnO le $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ voit un champ cristallin de symétrie ponctuel C_{3v} (symétrie tétraédrique, champ de ligand trigonal). Le champ des ligands est entièrement décrit par sa symétrie ainsi que les paramètres de champ cristallin $10Dq$, $D\sigma$ et $D\tau$. D'après Koidl [142], ces paramètres sont $10Dq = 0.55$ eV, $D\sigma = -0.015$ eV et $D\tau = 0.005$ eV. L'état fondamental du Co est donc 4A_2 dans la représentation des fonctions d'onde non-couplées (c'est à dire en considérant que le couplage spin-orbite est faible devant le champ cristallin). L'observation de l'absorption optique due aux transitions intra-Co de l'état 4A_2 vers les états de plus haute énergie, aux alentours de $\lambda = 600$ nm est considérée comme une indication forte de la présence de Co^{2+} dans un tétraèdre d'oxygène [09].

Nous avons mesuré la transmission optique à température ambiante. Les échantillons ont l'épaisseur de 400 nm. Le taux d'absorption est calculé par rapport à un faisceau lumineux ne passant pas par l'échantillon. Le substrat de saphir a une largeur de bande interdite

d'environ 7 eV (entièrement transparent pour les longueurs d'onde que nous étudions), et nous considérons que son absorption est négligeable devant celle de la couche de ZnCoO.

Sur la figure III-6 on a tracé la transmittance optique des films avant et après le recuit, la lumière étant en incidence normale au plan de la couche mince. Nous distinguons clairement une forte augmentation de l'absorption aux alentours de 3.3 eV. Nous attribuons ce seuil d'absorption aux transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. De plus, nous observons trois pics d'absorption à 565 nm (2.19 eV), à 610 nm (2.03 eV) et à 648 nm (1.91 eV), qui sont indiqués par les flèches sur la figure III-6. Ces pics d'absorption sont attribués aux transitions intra-Co (transitions d-d) sous champ cristallin tétraédrique de l'état fondamental 4A_2 vers les états excités de Co^{2+} . $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$ (1.91 eV), $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ (2.03 eV), $^4A_2 \rightarrow ^4A_1(G)$ (2.19 eV). D'après P. Koidl [142].

L'observation des pics d'absorption liés aux transitions d-d de Co^{2+} dans un champ cristallin de symétrie ponctuel C_{3v} nous confirme que les ions de Co se substituent au Zn dans la matrice de ZnO pour former un semi-conducteur ZnCoO. Ceci est vrai pour les échantillons recuits et non recuits. Le ZnCoO garde ses propriétés semi-conductrices, notamment une bande d'énergie interdite.

Pour cette figure, on remarque que la transmittance est fortement affecté par le recuit laser dans la gamme de 350-800 nm des spectres. Le maximum de transmittance pour les films recuits dans la gamme de visible est environ 62% après le recuit laser tandis qu'il était environ 85% avant. Cette valeur plus basse peut être due à la présence des défauts intrinsèques, qui augmente l'absorption.

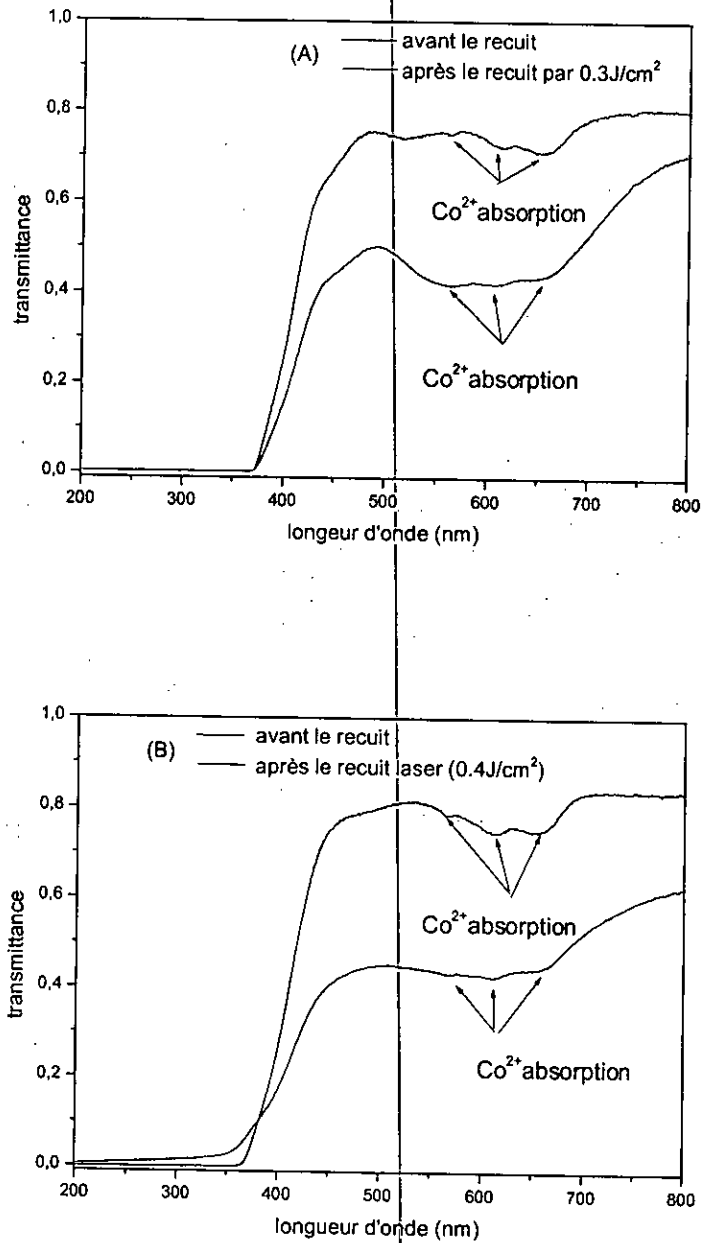


Fig. III-6 : La transmittance en fonction de la longueur d'onde de lumière incidente des films de ZnCoO avant et après le recuit laser.

III.2.1.1 Détermination de la largeur de la bande interdite

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [146], où E_g est relié au coefficient d'absorption par:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (III.7)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

E_g est le gap optique exprimé en eV,

$h\nu$ est l'énergie photonique en eV.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g , comme le montre l'exemple de la figure III-7

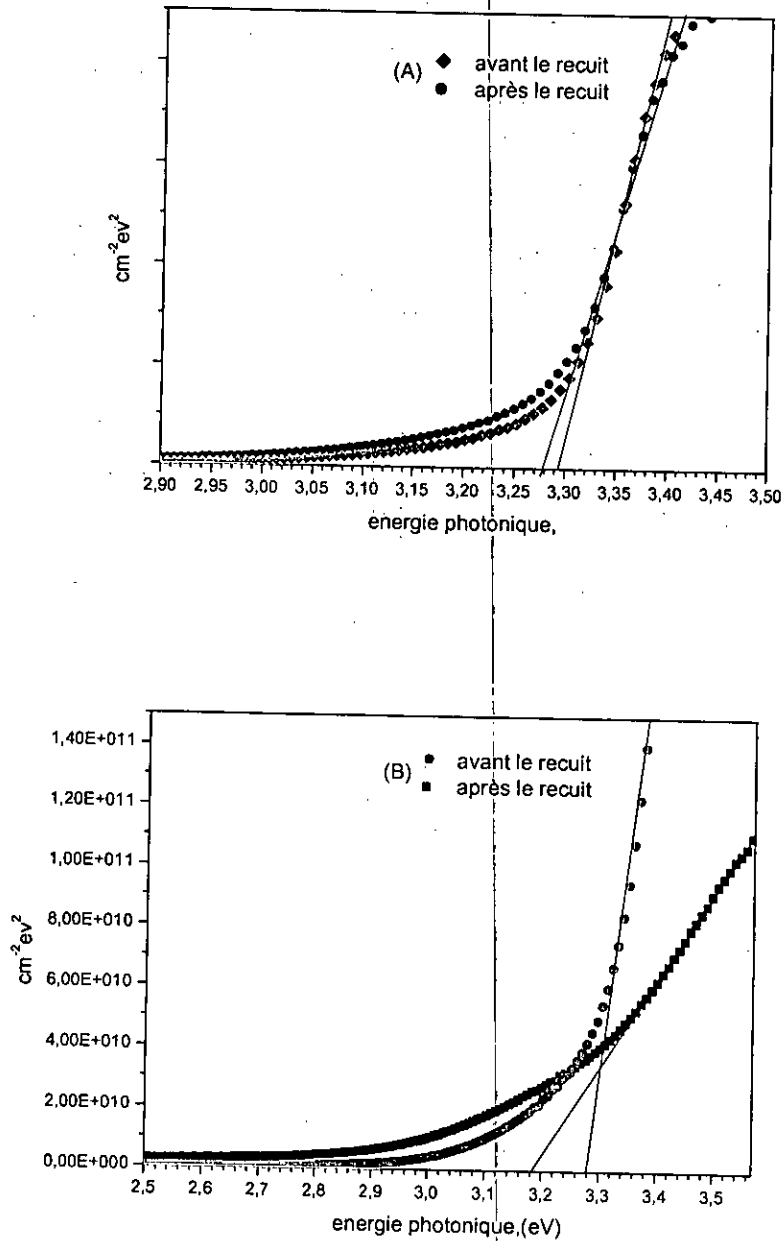


Fig. III-7: La largeur de bande interdite avant et après le recuit laser: (A) irradié par $E_d = 0.3 \text{ J/cm}^2$; (B) par $E_d = 0.4 \text{ J/cm}^2$.

La concentration élevée des porteurs dans un semi-conducteur provoque un effet de renormalisation de gap qui se manifeste par un décalage vers le rouge de la position spectrale d'émission interbande [147].

Ce décalage du gap vers les basses énergies, suite à l'insertion du cobalt dans le réseau ZnO a été également remarqué dans la littérature [148] et a été expliqué par des interactions d'échange de type sp-d entre les porteurs de charge libres du semiconducteur et les électrons localisés de la bande d des ions de cobalt divalent insérés dans la matrice ZnO.

Après le recuit laser nous observons que le gap se décale vers les basses énergies, avec l'augmentation de la fluence laser. Le recuit laser provoque donc une augmentation des porteurs libres dans le semiconducteur qui s'interagissent avec les porteurs localisés de la bande d des ions de cobalt.

III.2.2 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse qui donne des informations sur les vibrations des atomes des objets présents dans le volume de l'échantillon sondé par un laser. Il s'agit de techniques non destructives, globales, qui ne demandent pas de préparation spéciale des échantillons et qui permettent de les caractériser et d'obtenir des informations qualitatives.

La spectroscopie Raman fournit plusieurs informations à travers l'analyse des pics dans un spectre. À partir de leur intensité, de leur fréquence et de la largeur à mi-hauteur de ceux-ci, nous pourrions déterminer la cristallinité, la nature des contraintes et la présence de lacunes d'oxygène dans des matériaux massifs et couches minces de ZnO [149- 151]. Elle est basée sur le processus Raman qui correspond à l'interaction entre les photons incidents et les modes de vibration optiques du réseau. Deux types de règles régissent ce processus : la conservation d'énergie et les règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié.

Afin d'utiliser cette méthode d'analyse, nous avons tout d'abord déterminé les modes actifs en Raman pour la structure wurtzite.

III. 2.2.1- Détermination des modes Raman dans la phase wurtzite de ZnO

Dans le cas de ZnO wurtzite, La maille primitive de la structure cristallographique contenant quatre atomes, il existe douze modes de vibration, trois modes acoustiques et neuf

modes optiques, que l'on détermine à l'aide de la théorie des groupes: un longitudinal acoustique (LA), deux transversaux acoustiques (TA), trois longitudinaux optiques (LO), et six branches transversales optiques (TO). Par la suite, nous nous intéressons uniquement aux phonons optiques et de grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire au centre de la première zone de Brillouin. Dans ce cas, la réduction en représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie C_{6v} s'écrit: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, et les déplacements atomiques associés à ces modes de vibration sont présentés sur la figure III-7.

Les représentations irréductibles A_1 et B_1 , unidimensionnelles, correspondent à des vibrations selon l'axe cristallographique $[0001]$, alors que les modes E_1 et E_2 , bidimensionnels, sont associés à des vibrations dans le plan (0001) . Concernant l'activité optique, également donnée par la théorie des groupes, les modes B_1 sont optiquement inactifs, les modes E_2 sont Raman-actifs et infrarouge-inactifs, les modes A_1 et E_1 sont observables à la fois par spectroscopies Raman et infrarouge.

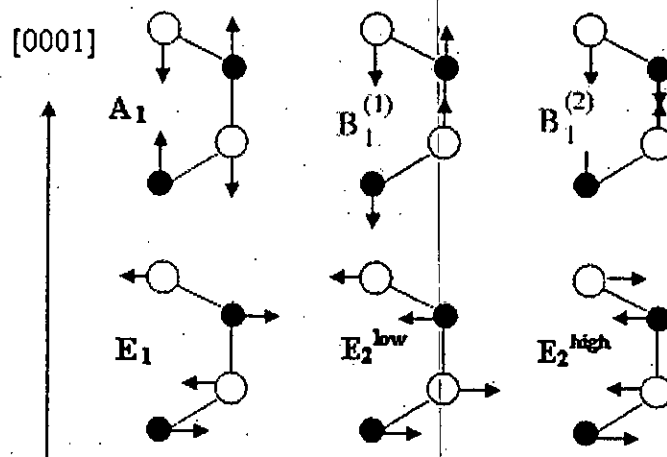


Fig. III-7: Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite.

Les modes A_1 et E_1 sont polaires puisque les sous-réseaux anionique et cationique vibrent en opposition de phase. Ce type de phonons est particulièrement sensible aux effets électroniques de résonance et de dopage.

Les modes E_2 et B_1 ne sont pas polaires: les deux ions de même nature (anions ou cations) de la maille primitive vibrent en opposition de phase, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives restent confondus. De tels modes ne sont pas actifs en infrarouge. Par la suite, l'unique mode non polaire considéré est le mode appelé E_2^{high} sur la

figure III-7, en effet, les phonons B sont silencieux en spectroscopie Raman et le mode E_2^{Low} , dont la fréquence est relativement basse, ne sera pas observé dans nos conditions expérimentales.

Le tableau III-3 donne les fréquences des modes optiques de vibration de centre de zone de Brillouin. Ces valeurs seront prises comme références.

Tableau III-3 : Fréquences des modes phonons du ZnO wurtzite au centre de zone de Brillouin obtenues pour la spectroscopie Raman et infrarouge en comparaison avec les prédictions théoriques [152].

symétrie	Spectroscopie Raman	Spectroscopie infrarouge	Calcul théorique
A_1 -TO	378, 379, 380	380	382, 386
E_1 -TO	407, 409, 409.5, 410, 413.	408, 409, 412	316, 407
A_1 -LO	574, 576, 579	570, 574, 577,	548
E_1 -LO	583, 587, 588, 591.	588, 591, 592.	628
E_2 -low	98, 99, 101, 102		126, 98
E_2 -high	437, 437.5, 438, 444.		335, 433
B_1 -low			240
B_2 -high			540

III.2.2.2 Le mode phonon E_2^{high} et les contraintes résiduelles dans les cristaux ZnO

Le mode de vibration E_2^{high} est affecté par les contraintes résiduelles dans les cristaux de structure wurtzite de ZnO. Ce mode permet de transmettre des informations sur la nature de ces contraintes car l'augmentation de sa fréquence de vibration est attribuée à la compression exercée sur les cristaux tandis que sa diminution est attribuée à leur dilatation. Les dopants sont considérés comme étant le facteur principal de la distorsion du réseau cristallin [153, 154].

III.2.2.3 Le mode phonon A_1^{LO} et la concentration des porteurs de charge libres dans les composés ZnO

Le mode de vibration A_1^{LO} est sensible à la variation de la concentration des porteurs de charge libres car dans les semiconducteurs polaires l'excitation collective des porteurs de charge libres interagit avec les phonons optiques longitudinaux A_1^{LO} . Dans l'étude Raman effectuée sur le GaN, le mode vibrationnel A_1^{LO} se décale vers les basses énergies, s'élargit et s'affaiblit en intensité en fonction de la concentration des porteurs libres [153]. Ce phénomène a été également remarqué pour le ZnO dans les travaux de Y. Huang et al. [154] dopé avec différents additifs (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO et Cr_2O_3). En revanche suite à l'addition de Al_2O_3 à la base des composés précédents, la position du pic de A_1^{LO} se décale vers les hautes énergies et ceci a été expliqué par l'augmentation de la concentration des porteurs libres dans les couches minces ZnO dopés avec des donneurs.

III.2.2.4 Le mode E_1^{LO} et les défauts résiduels dans le réseau ZnO

Le mode E_1^{LO} est sensible aux défauts créés par les lacunes d'oxygène, les défauts créés par les sites interstitiels de ZnO ou les porteurs de charges libres. Dans les travaux de Bradhan et al. [155], le mode E_1^{LO} se décale vers les hautes énergie. Ceci a été expliqué par le fort couplage des porteurs libres avec le mode phonon E_1^{LO} .

III.2.3 Résultats et discussion

Les mesures micro-Raman ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un laser Ar^+ (512 nm) en régime de faible puissance (< 25 mW) et un temps d'exposition de 10 s. la calibration a été réalisé sur la raie du Si (111) à $520,1 \text{ cm}^{-1}$

La figure III-9 représente le spectre Raman de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ avant le recuit laser. Les fréquences des différents pics (Tableau III-4) ont été obtenues avec un fit Lorentzien.

Tableau III-4 : Modes Raman de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ avant le recuit laser.

symétrie	A_1^{TO}	E_1^{TO}	A_1^{LO}	E_1^{LO}	E_2^{low}	E_2^{high}
fréquences (cm^{-1})	372	402	556	602	-	437

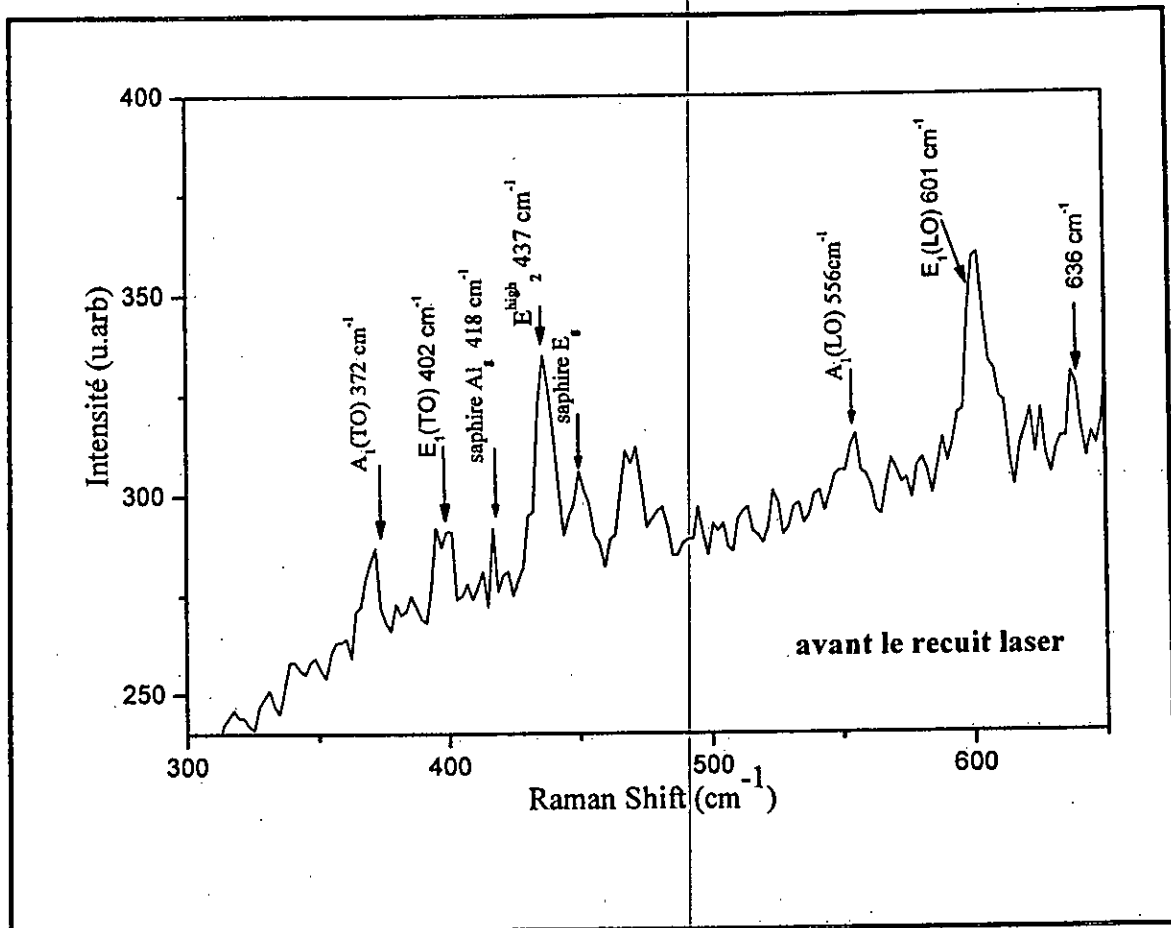


Fig. III-9 : Spectre Raman du couche mince de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ avant le recuit laser

Sur le spectre, les deux modes de vibration observés à 437 et 556 cm^{-1} caractérisent la couche de ZnCoO : ce sont respectivement les phonons de symétrie E_2 et $A_1(LO)$, conformes aux règles de sélection de la structure wurtzite. L'observation de ces deux modes phonons indique également que le film de ZnO dopé Co garde sa structure wurtzite [156], cependant, le mode de basse fréquence E_2^{low} est hors de notre gamme spectrale. On note également une bande vers 372 cm^{-1} attribuée aux phonons $A_1(TO)$, interdits selon les règles de sélection. L'activation de cet mode, est sans doute imputable à des défauts de surface tels que les dislocations par exemple par l'intermédiaire de processus impliquant la non conservation du vecteur d'onde, ou bien à l'ouverture du faisceau : le vecteur d'onde des photons incidents n'est pas strictement perpendiculaire à la surface de l'échantillon, autorisant ainsi l'observation de ces phonons. De plus, le pic $A_1(TO)$ pourrait être partiellement recouvert avec le modes du saphir (E_g : 379 cm^{-1}) [157]. Les pics à 402, 602 cm^{-1} correspondent, respectivement, aux modes de vibration optique transversal (TO) et longitudinal (LO) de symétrie E_1 . Les trois modes E_2^{high} , E_1^{LO} et A_1^{LO} comme nous l'avons déjà expliqué sont représentatifs des contraintes résiduelles, des défauts (lacunes d'oxygène) et des porteurs

III.3- Caractérisation magnétique

Suite aux analyses structurales et optique menées sur nos échantillons, nous savons que nous avons bien le matériau que nous cherchions à élaborer, et qui est suspecté d'être un semiconducteur magnétique dilué, à savoir, une matrice de ZnO dans laquelle des cations Co^{2+} se substituent à des cations de Zn^{2+} sur des sites tétraédriques. Il serait donc utile de s'intéresser aux propriétés magnétiques.

Les mesures d'aimantation ont permis de mettre en évidence l'influence de recuit laser sur les propriétés magnétiques des couches de ZnCoO. Ces études ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum interference device).

La magnétométrie SQUID est une technique communément utilisée pour mesurer l'aimantation de couches magnétiques. Dans le cas de films minces avec une aimantation faible déposés sur un substrat épais, l'extraction du signal du film est particulièrement délicate. Pour l'illustrer, on a représenté sur la figure III-11 les cycles d'aimantation "bruts" mesurés pour des films ZnCoO avec 5% de Co déposés sur saphir. Comme on peut le voir, le signal est largement dominé par la contribution diamagnétique du saphir. La procédure classique de traitement des données consiste à s'affranchir de la contribution diamagnétique du saphir en soustrayant la pente négative qui domine le signal à haut champ comme illustré sur la figure III-11. Pour fixer les idées, la susceptibilité diamagnétique est de l'ordre de 10^{-8} emu/Oe à comparer à 10^{-3} emu pour le signal du film à 5% de Co. L'inconvénient de cette procédure est que l'on soustrait aussi le signal magnétique à haut champ intrinsèque à l'échantillon. L'étude de l'aimantation en fonction de la température est plus fiable si elle est réalisée à petit champ ce qui n'est pas toujours possible à cause de la faible rémanence de l'aimantation dans les films.

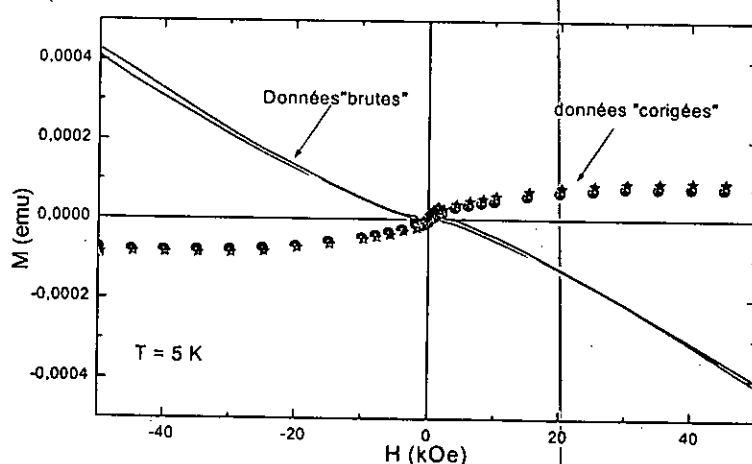


Fig. III-11 : Données "brutes" (traits pleins) et "corrigées" (pointillés) du courbe d'aimantation du ZnO dopé 5% de cobalt.

Au chapitre 2, on a donné les paramètres de croissance par co-pulvérisation magnétron réactive des films de ZnCoO. Ces paramètres ont été déterminés en prenant comme critère la présence de ferromagnétisme dans les films déterminé par les mesures SQUID. Nous avons choisi d'élaborer à haute température ($T = 600^\circ\text{C}$) pour avoir une meilleure cristallinité des films. A cette température la concentration de défauts est assez faible. Après la déposition on a irradié les films par laser pour créer ces défauts intrinsèques (les lacunes d'oxygène) qui peuvent être à l'origine du magnétisme observé. Kohan et al. [158] ont calculé l'énergie de formation de défauts dans ZnO. Ils trouvent que les interstitiels de Zn sont les défauts les plus stables. Cependant, d'après Patterson [159], seules les lacunes d'oxygènes peuvent être propices aux interactions ferromagnétiques dans ZnCoO.

III.3.1 Comportement en champ

Les courbes d'aimantation des couches de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ en fonction du champ appliqué à température ambiante, avant et après le recuit laser, sont représentées sur la figure III-12. La contribution diamagnétique a été corrigée pour toutes les boucles afin d'éliminer la contribution du substrat.

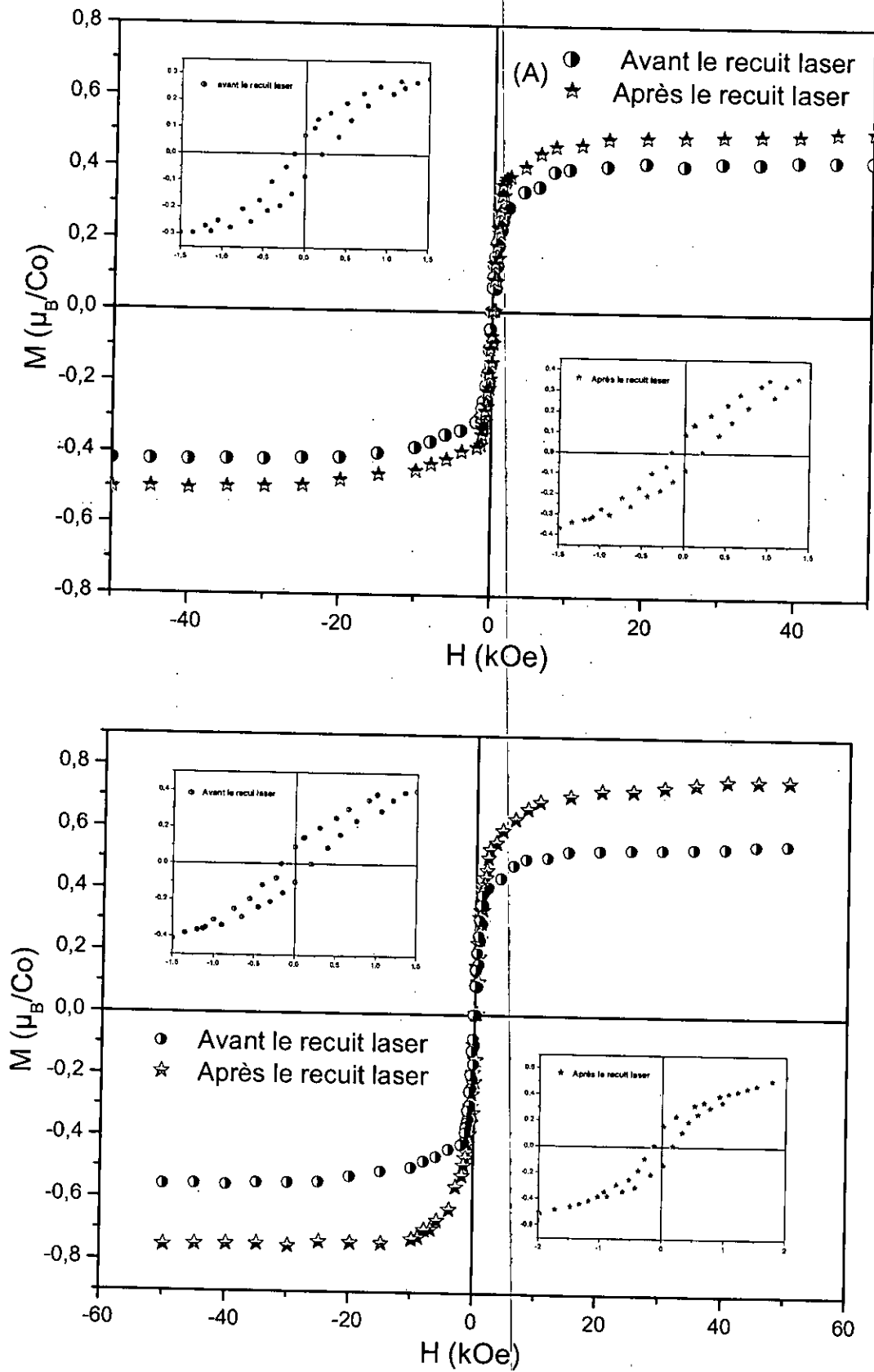


Fig. III-12 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du film de ZnCoO à 5% de Co à température ambiante. (A) Irradié par 0.3 J/cm^2 . (B) Irradié par 0.4 J/cm^2

Les courbes d'aimantation montrent un comportement ferromagnétique à température ambiante. Le moment maximum de saturation pour les couches A et B non recuites est environ $0.42 \mu_B/\text{Co}$ et $0.55 \mu_B/\text{Co}$, respectivement. Ces deux valeurs sont plus faibles que la valeur attendue pour le Co^{2+} haut spin en symétrie C_{3v} ($3\mu_B/\text{Co}$). Cet écart à la valeur théorique est couramment observé dans la littérature sur les films de ZnCoO [160]. L'origine de l'écart à la valeur théorique du moment de spin peut être expliquée par le fait que seulement une petite partie de spins de Co pourrait être couplé ferromagnétiquement [161] et les Co restants sont paramagnétiques ou antiferromagnétiques quand sont couplés par l'oxygène avec l'interaction de super-échange comme suggéré par Venkatesan et al [162].

Comme nous avons vu au premier chapitre, le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) est considéré comme être dû à l'interaction d'échange entre les porteurs libres délocalisés (des trous ou des électrons provenant de la bande de valence et la bande de conduction, respectivement) et les spins localisés d des ions de Co, donc, la présence des porteurs libres est une condition nécessaire pour l'aspect du ferromagnétisme. On sait que les porteurs libres dans ZnO proviennent des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène, interstitiels de Zn ...), nous avons fait le recuit laser des films de ZnCoO , et on a vu que la concentration des défauts était augmenté après le recuit. On devrait s'attendre est-ce que le moment de saturation augmente après le recuit laser ?

Pour les deux figures on voit que le moment magnétique de saturation augment après le recuit laser, il est environ de 0.50 et $0.75 \mu_B/\text{Co}$ pour les deux échantillons, respectivement. Mais cette valeur reste faible par rapport à la valeur théorique du Co^{2+} en symétrie tétraédrique ($3\mu_B/\text{Co}$). Cette augmentation du moment magnétique peut être dû aux défauts métastables produits par le recuit ou par réarrangement des atomes de Co pour induire le comportement ferromagnétique.

Pour les mesures à basse température (5 K), Les courbes d'aimantation sont représentées sur la figure III-13. Nous notons une contribution paramagnétique importante dans les échantillons de ZnCoO que cela mène à une valeur importante de l'aimantation (2.32 et $2.41 \mu_B/\text{Co}$ pour les deux échantillons A et B, respectivement) comparée à celle obtenue à température ambiante ($0.42 \mu_B/\text{Co}$ (A) et $0.55 \mu_B/\text{Co}$ (B)), Après le recuit, nous observons une augmentation de l'aimantation à 2.42 et 2.73 , respectivement. Cette contribution paramagnétique est observée pour les deux échantillons avant et après le recuit laser.

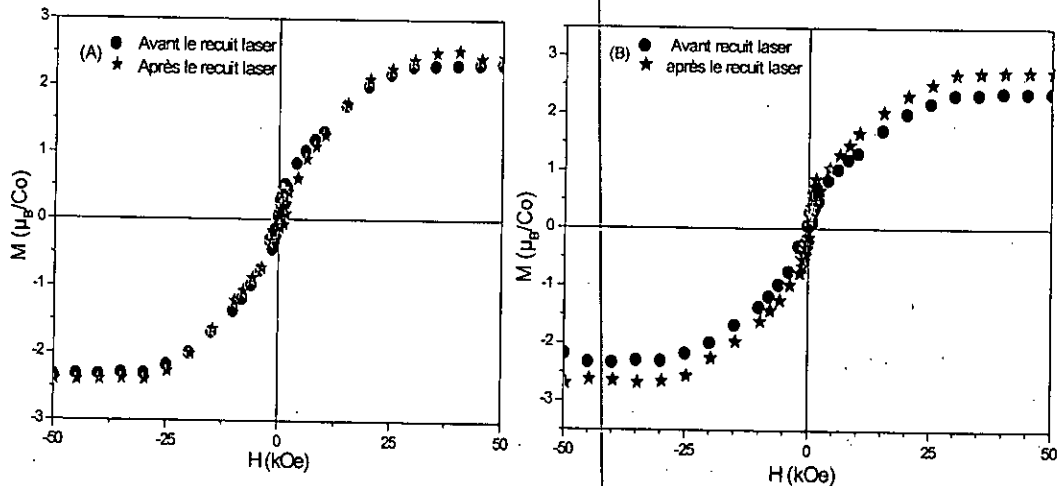


Fig. III-13 : Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du film de ZnCoO à 5% de Co à $T = 5$ K. (A) Irradié par 0.3 J/cm^2 . (B) Irradié par 0.4 J/cm^2

Ces matériaux sont caractérisés par l'hybridation des électrons d de Co avec les électrons p d'oxygène, menant aux interactions super échanges antiferromagnétiques entre les proche-voisins. Si cette hybridation disparaît, on devrait s'attendre à un comportement paramagnétique dû à un ensemble de spins indépendants sous un champ magnétique appliqué.

III.3.2- Comportement en température

La mesure de l'aimantation en fonction de la température est évidemment intéressante pour déterminer la température de curie (T_c). La figure III-14 présente les courbes d'aimantation en fonction de la température obtenues à partir des mesures de SQUID avec un champ magnétique faible (100 Oe) appliqué parallèlement au plan des films, pour ces deux figures l'aimantation varie peu jusqu'à 350 K qui est la température maximale que nous pouvons atteindre dans la magnéto-métrie SQUID et n'atteint pas le zéro, cela indique la présence du ferromagnétisme à température ambiante. En revanche, en dessous de 50 K l'aimantation varie en $1/T$. cet résultat confirme l'existence de la contribution paramagnétique. La valeur du moment magnétique obtenue par l'ajustement de la courbe $M(H)$ est environ 3 fois le moment magnétique observé par la courbe $M(T)$. Après le recuit laser on voit que l'aimantation augmente et elle est importante pour l'échantillon irradié par la densité d'énergie $E_\lambda = 0.4 \text{ J/cm}^2$. Cette augmentation d'aimantation peut être expliquée par l'augmentation des porteurs libres.

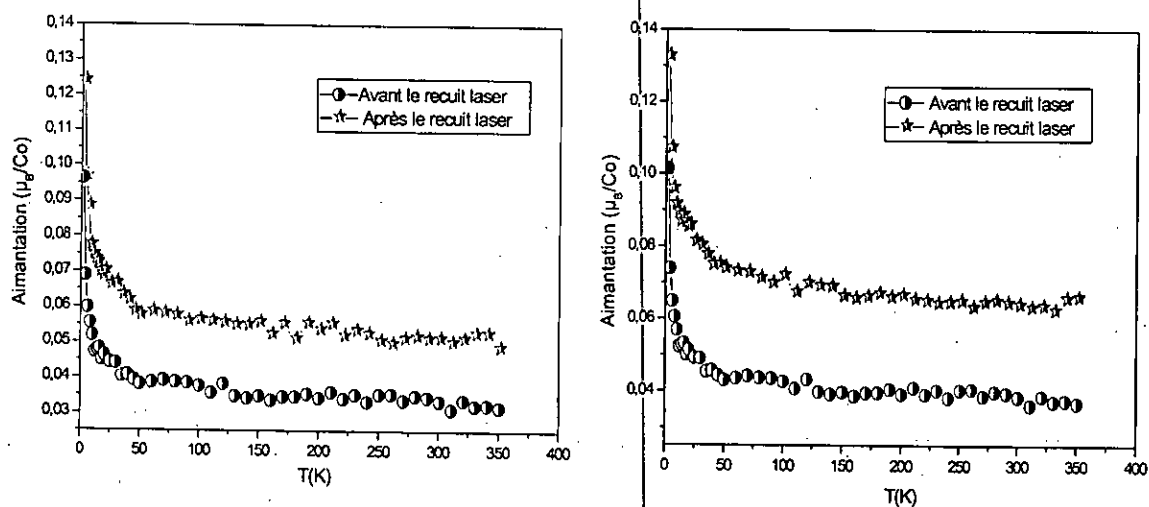


Fig. III-14 : Courbes d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 100 Oe avant et après le recuit laser ; (a) recuit par $E_L = 0.3 \text{ J/cm}^2$, (b) recuit par 0.4 J/cm^2

III-4. Conclusion

Nous avons mis en œuvre des techniques complémentaires pour étudier les propriétés structurales et optiques des films de ZnCoO recuits par laser, les résultats montrent que ZnCoO déposé sur saphir cristallise bien dans la phase wurtzite avec le Co^{2+} en symétrie C_{3v} . Les mesures de magnéto-métrie SQUID nous a permis de préciser la nature du ferromagnétisme dans les composés de type de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Le résultat fondamental de cette étude est la présence du ferromagnétisme dans les couches mince de $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$. Nous avons réussi à créer des lacunes d'oxygène dans nos échantillons et ceci a pu faire améliorer le ferromagnétisme des composés. Ce résultat nous laisse penser que la création des lacunes d'oxygène permet d'obtenir des interactions ferromagnétiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse décrit l'effet du recuit laser à excimère ArF (192 nm) sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques du semi-conducteur de type de ZnCoO préparé par copulvérisation magnétron réactive. L'effet de recuit laser a montré l'influence des défauts (les lacunes d'oxygène) sur les propriétés magnétiques. Nous avons choisi de travailler sous des conditions de croissance qui nous permettent d'obtenir des films ferromagnétiques. Nous avons vu que les films sont d'une qualité cristalline proche de celle obtenue par d'autres méthodes de croissance, notamment la croissance texturée avec une faible largeur à mi-hauteur de la rocking curve mesurée autour des pics de diffraction des rayons X.

Nous avons utilisé un ensemble des techniques de caractérisation : diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique, ainsi que la spectroscopie Raman pour déterminer la structure des films et s'assurer qu'ils sont homogènes et le cobalt est bien inséré dans le réseau du semi-conducteur ZnO. La présence du cobalt à l'état divalent dans la matrice de ZnO a été confirmée par la spectroscopie à transmission UV-visible.

Dans ce travail, nous avons montré que nous obtenions bien un matériau ZnCoO pur, sans phases parasites liée à la présence des précipités de Co-hcp métallique, et que le cobalt était bien inséré dans le réseau ZnO en substitution des atomes de Zinc.

La caractérisation des propriétés magnétiques de nos films minces de ZnCoO a été effectuée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID à température ambiante et à basses températures ; à température ambiante les mesures nous donnent une indication de la présence du ferromagnétisme dans les films. Cependant, les mesures effectuées à basse température ne donnent aucune indication de présence de ferromagnétisme et indiquent que les films présentent un comportement paramagnétique frustré par des interactions antiferromagnétiques.

Le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) est dû essentiellement à l'interaction d'échange de type "sp-d" entre les porteurs de charge libres délocalisés du semi-conducteur proviennent des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène, interstitiels de Zn) et les spins localisés de la couche "d" du métal de transition. Et récemment, Patterson prédit que les lacunes d'oxygène sont favorables à l'interaction ferromagnétique entre ions de cobalt. Nous avons donc essayé d'améliorer le ferromagnétisme dans nos échantillons à travers la création des lacunes d'oxygène en irradiant les échantillons par un laser à excimère ArF ($\lambda=192\text{nm}$). A partir des mesures

magnétiques nous avons montré que le moment magnétique des films déposés est augmenté après le recuit laser.

Le résultat fondamental de notre travail est la présence du ferromagnétisme dans les couches minces de ZnCoO et la confirmation de la prédiction de Patterson; seules les lacunes d'oxygène peuvent être propices aux interactions ferromagnétiques dans ZnCoO. Donc les porteurs responsables du magnétisme dans les DMS de type II-IV sont de nature « n » en accord avec les prédictions théoriques.

Références

Références

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyenvan Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Fridrich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett., 61, p. 2472, (1988).
- [2] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, And R. Meservey, Phys. Rev. Lett., 74, p. 3273, (1995).
- [3] H. J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, Appl. Phys. Lett, 81, p. 4020, (2002).
- [4] A. Dinia, G. Schmerber, C. Mény, V. Pierron-Bohneset E. Beaurepaire. J. Appl. Phys., 97:123908, 2005.
- [5] W. Prellier, A. fouchet, B. Mercey, Ch. Simon, B. Raveau, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3490.
- [6] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.-P. Cntour, O. Durand, and R. Lebourgeois, J. Appl. Phys., 93, p. 7676, (2003).
- [7] A. Dinia et all J. Appl. Phy. 97 (2005) 123908.
- [8] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett, 79, p. 988, (2001).
- [9] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, T. Hasegawa et H. Koinuma. Appl. Phys. Lett., 78(24) :2824, 2001.
- [10] W. Chen, L. F. Zhao, Y. Q. Wang, J. H. Miao, S. Liu, Z. C. Xia, and S. L. Yuan. Solid state Comm., 134 (2005) 827.
- [11] Thourel Léo. Dispositifs à ferrites pour micro-ondes, Paris, éditions Masson, 1969.
- [12] Pircher Georges. Introduction à l'étude du magnétisme, université de Paris, école supérieure d'électricité, 1966.
- [13] BREUER Hans. Atlas de la physique, Librairie générale française, 1997, pp 250 - 251.
- [14] DU TREMOLET DE LACHEISSERIE Etienne. Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, 1999, pp 92 - 94.
- [15] RADVANYI Pierre. Les Curie : deux couples radioactifs, Les génies de la science, novembre 2001 - février 2002, pp 11.
- [16] KITTEL Charles. Physique de l'état solide, éditions Dunod, 1983, pp 456 - 496.
- [17] MORIAMEZ François. Thèse de doctorat en Sciences Physiques, Université Bordeaux I, 1998, n° d'ordre 1986. pp 5 - 34
- [18] FESSANT Alain, Thèse de doctorat en Sciences et Techniques, Université de Bretagne occidentale, 1991. pp 8 - 28

Références

- [19] H. Ohno. *Science*, 281, p. 951, (1998).
- [20] Y.D.Park, A. T. Hhabicki, J. E. Mattson, and B. T. Jonker. *Appl. Phys. Lett.*, 81, p.1471, (2002).
- [21] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A.Simpoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R.J.Cava. *Phys. Rev. B.*, 66, p. 212401, (2002).
- [22] P. Wachter, *Critical Reviews in Solid State Sciences*, p. 189, 1972.
- [23] P.Leclair, J. K. Ha, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H.Vande Vin, and W.J.M. De Jonge. *Appl. Phys. Lett.*, 80, p. 625, (2002).
- [24] A. T. Filip, P. Leclair, C. J. P. Smtts, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, and W.J.M. De Jonge. *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 1815, (2002)
- [25] M. Ziese, cond-mat/0111263) *Rep. Prog. Phys.*, 65, pp.143–249, (2002).
- [26] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Vonmólnar. *Advances in Phys*, 48, 167, (1999).
- [27] A.Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y.M. D'aubigné, and S.Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.*, 79, p. 511, (1997).
- [28] D.Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tata-Renko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. K. T.Dietel, B. Barbara, and D.Dufeu. *Phys. Rev. B*, 63, p. 085201, (2001).
- [29] Y.D.Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M.Sullivan, J. E. Mattson, T. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B.T.Jonker. *Science*, 295, p.651, (2002).
- [30] Y.-J.Zhao, T. Shishidou, and A.J.Freeman. *Phys. Rev. Lett.*, 90, p.047204, (2003).
- [31] S.Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y.C.Kim, and J.-H.Jung. *Phys. Rev. B*, 66, p. 033303, (2002).
- [32] Y.D.Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Am.Brose, G. Spanos, and B.T.Jonker. *Appl. Phys. Lett.*, 78, p. 2739, (2001).
- [33] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B.Jonker, cond-mat/0302231 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*, (2003).
- [34] S.Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K.Rhie, B. J. Kim, and Y.C. Kim, *Appl. Phys. Lett*, 81, p. 3606, (2002).

Références

- [35] N.Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Over-Berg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y.D.Park, *J.Vac.Sci.Technol.A*,20,p.579,(2002).
- [36] H.Munekata, H. Ohno, S. Vonmolnar, A. Segmuller, L. L.Chang, and L.Esaki. *Phys. Rev. Lett.*, 63, p. 1849, (1989).
- [37] H.Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L.L.Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 68, p. 2664, (1992).
- [38] H.Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsu-Moto, and Y.Iye. *Appl. Phys. Lett.*, 69, p. 363, (1996).
- [39] F. Matsukura, H. Ohno, and T.Dietl, *Handbook of Magnetic Materials*, K.H.J.BUSCHOW,ed.,Vol.14, Elsevier Science, 2002.
- [40] D.D.AW-Schalom, D. Loss, and N.Sarmath, *Semiconductor spintronics and quantum computation*, eds., p. 1, Springer,2002.
- [41] J.Konig, J. Schliemann, T. Jungwirth, and A.H.Macdonald, D.J.Singh and D.A.Paraconstantopoulos, (cond-mat/0111314) in *Electronic structure and magnetism of complex Materials*, eds, Springer Verlag, 2002.
- [42] S.Sanvito, G. Theurich, and N.A.Hill. (Cond-mat/0111300) *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, 15, p. 85, (2002).
- [43] S.Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J.Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, and B.-C.Choi. *Phys.Rev.Lett.*, 88, p. 257203, (2002).
- [44] K.Sato, G. A. Medvedkin, T. Nishi, Y. Hasegawa, R. Misawa,K.Hirose, and T.Ishibashi. *J.Appl.Phys.*,89,p.7027,(2001).
- [45] P.Mahadevanand A.Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 88, p.047205, (2002).
- [46] Y.J.Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W. T. Geng, and J.Free-Man, *Phys. Rev. B*, 65, p. 094415, (2002).
- [47] G.A.Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hase-Gawa, and K.Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, p. 949, (2000).
- [48] S.Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, A. J. Freeman,J.B.Ketterson, Y. Park, and H.-M.ark, *Solid State Communications*, 129, p. 609, (2004).
- [49] T.Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D.Ferrand, *Science*,287,p.1019,(2000).

- [50] J.M.Langer, C. Delerue, M. Lannoo, and H.Heinrich, *Phys.Rev.B*, 38, p. 7723, (1988)
- [51] T.Dietl, *Semicond Sci. Technol.*, 17, p. 377, (2002).
- [22] K.Ueda, H. Tabata, and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett*, 79, p. 988,(2001).
- [53] H.Saeki, H. Tabata, and T.Kawai, *Sol. State Comm.*, 120 :439, 2001
- [54] J.Blinowski, P. Kacman, and T.Dietl. *cond-mat/0201012* (Proc.Materials Research Society,), (2002).
- [55] J.Kreissl, W. Ulrici, M. El-Metoui, A. Vasson, and G.Gavaix, *Phys. Rev. B*, 54, p. 10508, (1996).
- [56] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader,T.Mizokawa, A. Fujimori,T.Hayashi, and M.Tanaka. *A. Phys. Rev. B*, 58, p. R4211, (1998).
- [57] A.Barthélémy, A. Fert, and F.Petroff, *Handbook of Magnetic materials*, K.H.J.BUSCHOW,ed.,Vol.12, p. 1, North-Holland, 1999.
- [58] H.Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K.Ando, *Phys.Rev.B*,66, p.081201,(2002).
- [59] H.Saito, V. Zayets, Y. Suzuki, and K.Ando, *J. Appl. Phys.*, 91, p. 8085, (2002).
- [60] H.Saito, V. Zayets, Y. Suzuki, and K.Ando *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 207202, (2003).
- [61] M.Yamada, K. Ono, M. Mizuguchi, J. Okabayashi, M. Oshima,M.Yuri, H. J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and H.Akinaga, *J. Appl.Phys.*, 91, p. 7908, (2002)
- [62] A.Dakhama, B. Lakshmi, and D.Heiman, *Phys. Rev. B*,67, p. 115204, (2003).
- [63] S. E. Park, H.-J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and S.Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p. 4187, (2002).
- [64] S.Y.Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. Van Schilf-Gaarde, M. R. Mccartney, D. J. Smith, and N.Newman, *Appl.Phys.Lett.*, 82, p. 3047, (2003).
- [65] S.G.Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C.Y.Wong, *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 2418, (2002).
- [66] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Over-Berg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Za-Vada, and Y.D.Park. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20, p. 579, (2002).
- [67] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Over-Berg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Za-Vada, *Electrochem and Solid-State Letters*, 4, p.119, (2001).

Références

- [68] H.Akinaga, S. Nemeth, J. De Boeck, L. Nistor, H. Bender, G. Borghs, H. Ofuchi, and M. Oshima. *Appl. Phys. Lett.*, 77, p.4377, (2000).
- [69] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. Hjeong, and K.W. Rhie, *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 4212, (2002).
- [70] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W.K. Choo. *J. Appl. Phys.*, 92, p. 6066, (2002).
- [71] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, and S. Anders. *Appl. Phys. Lett.*, 82, p.1257, (2003).
- [72] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. Oh, J. S. Yang, D.-H. Kim, S. D. Bu, T.-W. Noh, H.-J. Lin, H.-H. Hsieh, and C.T. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 017401, (2003).
- [73] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Y. Xin, and J. S. Parker, *J. Appl. Phys.*, 92, p. 7114, (2002).
- [74] S.A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. Marks, J. Thiele, L. Folks, M. Samant, A. Kellock, N. Ruzycski, D. Ederer, and U. Diebold. *Appl. Phys. Lett.*, 82, p. 1257, (2003).
- [75] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahnt, T. Chikyow, S. Ya Koshihara, and H. Koinuma, *Science*, 291, p. 854, (2001).
- [76] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey, *J. Phys : Condens. Matter*, 15, p. R1583, (2003).
- [77] S. J. Pearton, M. E. Overberg, G. Thaler, C. R. Abernathy, N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, A. Y. Polyakov, A. Osinsky, P. E. Norris, P. P. Chow, A. M. Wowchack, J. M. Van Hove, and Y. D. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20, p. 721, (2002).
- [78] S. Sonoda, S. Shimuzu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, *Journal of Crystal Growth*, 237, p. 1358.
- [79] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Aber-Nathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim, and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p. 3964, (2002).
- [80] M. L. Reed, N. A. EL-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 79, p.3473, (2001).
- [81] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Aber-Nathy, S. J. Peatron, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.*, 89, p. 107203, (2002).

Références

- [82] M. E. Overberg, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. Mccarthy, S. B. Arnason, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.*, 79, p. 3128, (2001).
- [83] M. E. Overberg, B. P. Gila, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. Mccarthy, S. B. Arnason, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, *J.vac. Sci.Technol.B*, 20, p. 969, (2002).
- [84] S. J. Pearton, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, N. A. Theodoropoulou, A. F. HEBARD, S. N. G. Chu, A. Osinsky, V. Fuflyigin, L. Zhu, A. Y. Polyakov, and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 92, p. 2047, (2002).
- [85] R. M. Frazier, J. Stapleton, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Rairigh, J. Kelly, A. F. Hebard, M. L. Nakarmi, K. B. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, J. M. Zavada, and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 94, p. 1592, (2003).
- [86] H.Hori, S. Sonoda, T. Sasaki, Y. Yamamoto, S. Shimizu, K. Ichi Suga, and K. Kindo, (cond-mat/0203223) *Physica B*, 324, p. 142, (2002).
- [87] S. Sonoda, H. Hori, Y. Yamamoto, T. Sasaki, M. Sato, S. Shimizu, K. Ichi Suga, and K. Kindo,(cond-mat/0205560) *IEEE T. Magn*, 38, p. 2959, (2002).
- [88] H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, *Appl. Phys. Lett*, 81, p. 4020, (2002).
- [89] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, and .G. Wilson, *Appl. Phys. Lett*, 82, p. 239, (2003).
- [90] H.-J.Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwg, and C. R. Cho, *Europhys. Lett.*, 64, p. 797, (2003).
- [91] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Hig-Gind, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkastan, *Phys. Rev. Lett.*, 91, p. 077205,(2003).
- [92] P. Kacman. *Semicon. Sci.Technol.*, 16: R25, 2001.
- [93] R. N. Bhatt, M. Berciu, M.P. Kennettet and X. Wan. *J. Superconductivity: Inc. Novel Mag.*, 15 :71, 2002.
- [94] J. K. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, 64 :R29,1988.
- [95] D. Khomskii. *Spin electronics, chapter 5. Lecture notes in Physics. Springer,2001.*
- [96] D .I. Khomskii and G. A. Sawatzky. *Sol. State Comm.*, 102 :87,1997.
- [97] A. Anane. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1998.

Références

- [98] C. Zener. Phys. Rev, 82(3) :403, 1951.
- [99] C. Zener. Phys.Rev., 81(4) :440, 1951.
- [100] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Phys. Rev, 100 :675, 1955.
- [101] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnot and N. Menyuk. Phys. Rev., 124 :373, 1961.
- [102] P.-G. De Gennes. Phys. Rev, 118(1): 141, (1960).
- [103] G. H. Jonker and J. H. van Santen. Physica, 16 :337, 1950.
- [104] P. Bruno and C. Chappert. Phys. Rev. Lett., 67 :1602,1991.
- [105] D. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. P. Jr. et R. Laloe. J. Magn. Magn. Mat., 94, 1991.
- [106] K. Rode. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2006.
- [107] A. Kaminski and S. D. Rev.Lett., 88 :247202, 2002.
- [108] C. Timm, F. Schafer and F.von Oppen. Phys. Rev. Lett., 89 :137201, 2002.
- [109] J. Coey, M. Venkatesan and C. Fitzgerald. Nature Materials, 2005.
- [110] Sato et Katayama-Yoshida. Jpn. J. Appl. Phys, 39(2) :L555, 2000.
- [111] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton et T. Steiner. Semicond Sci and Technol, 19 :R59, 2004.
- [112] T. Fukumura, H. Toyosaki et Y. Yamada. Semicond. Sci. Technol., 20 :S103, 2005.
- [113] K. Ip, R. M. Frazier, Y. W. Heo, D. P. Norton, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, J. M. Zavada et R. G. Wilson. J. Vac. Sci. Tech. B, 21(4):1476, 2003.
- [114] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz et D. R. Gamelin. Journ. Am.Chem. Soc., 2004.
- [115] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg et D. R. Gamelin. Phys. Rev. Lett., 94 :147209, 2005.
- [116] C. N. R. Rao et F. L. Deepak. Journ. Mater. Chem, 15(5) :573, 2005.
- [117] J. H. Park, M.G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu et Y. M. Kim. Appl.Phys.Lett., 84(8) :1338, 2004.
- [118] S. Kolesnik, B. Dabrowski et J. Mais. Journ. Appl. Phys., 95 (5): 2582, 2004.
- [119] S. Kolesnik et B. Dabrowski. cond-mat, /0404186, 2004.

Références

- [120] D. A. Schwartz et D. R. Gamelin. *cond-mat*, /0404518, 2004.
- [121] B. Martinez, F. Sandiumenge, L. Balcells, J. Arbiol, F. Sibieude et C. Monty. *Appl. Phys. Lett.*, 86(10) :103113, 2005.
- [122] M. G. Wardle, J. P. Goss et P. R. Briddon. *Phys.Rev.B*, 72 :155108, 2005.
- [123] W.T. Seeber, M.O. About-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Hoche, H.H. A.fy, S.E. Demian, *Mat. Sci. Semicond. Processing* 2 (1999) 45.
- [124] MICHEL. HEHN, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1997).
- [125] Marc MICHEL. Thèse de doctorat Université Louis Pasteur de Strasbourg 2005
- [126] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 120-123.
- [127] D. Landolt, *Traité des matériaux N°12*, presses polytechniques et universitaires romandes, 1993 (Lausanne).
- [128] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *phys. rev. Lett*, vol.56 (1986), n°9, pp930-933.
- [129] G. Coulon, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et composites*, article AM3280, vol. AM (2000).
- [130] U. Fano. *Phys. Rev.* 1961, vol 124-p 1866-1878
- [131] M. H. Kane, K. Shalini, J. Nause, C. R. Vestal, Z. J. Zhang, I.T. Ferguson. *J. Appl. Phys* 97, 023906 (2005).
- [132] G. Fang, D. Li, B. Yao, *Vacuum*, 68 (2003) 363.
- [133] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55 (2002) 67.
- [134] T.B. Bateman, *Applied Physics*, 33 (11) (1962) 3309.
- [135] P. Scherrer, *Göttinger Nachr.*, 2 (1918) 98.
- [136] Y. Z. You, T. Fukumura, Z. Jin, Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) 4246.
- [137] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- [138] V. Gupta and A. Mansingh, *J. Appl. Phys.* 80(2), 15 July 1996.
- [139] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *Journal of Crystal Growth*, 243 (2002) 151.
- [140] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, *Journal of Crystal Growth*, 130 (1993) 269.
- [141] I.Ozerov, M. Arab, VI. Safarov, W. Marine, S. Giorgio, M. Sentis, L. Nanai. *Appl. Surf. Sci.*, 226:1-31-3, 242-248, Elsevier Science, 2004.
- [142] P. Koidl. *Phys. Rev. B*, 15(5):2493, 1977.
- [143] H.-J. Schulz et M. Thiede. *Phys. Rev.B*, 35(1):18, 1987.

- [144] D. Mao-Lu et Z. Min-Guang. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:1561, 1988.
- [145] R. Pappalardo, D. L. Wood et R. L. Jr. *Journ. Chem. Physics*, 35(6):2041, 1961.
- [146] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [147] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm.*, 122 (2002) 29
- [148] K. J. Kim, and Y. R. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 1420.
- [149] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, W. Liu, F. Qin, L. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng. *J. Vac. Sci. Technol A: A* 21, 979 (2003).
- [150] J. M. Calleja and M. Cardona. *Phys. Rev. B* 16, 3753 (1977).
- [151] M. Tsuboi, and A. Wada, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2615.
- [152]. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. -J. Cho, and H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005)
- [153] M. Kubal, *surf. Interface Anal.* 31 (2001) 987.
- [154] Y. Huang, M. Liu, Y. Zeng and S. Liu, *Metr. Sci. Eng B* 97 (2003) 111.
- [155] A. K. Pradhan, Kai Zhang, G. B. Loutts, U. N. Roy, Y Cui et A. Burger, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 7123.
- [156] Z. B. Gu et al, *J. Appl. Phys.* 98, 053908 (2005)
- [157] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1974.
- [158] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan et C.V. der Walle. *Phys. Rev. B*, 61(22):15019, 2000.
- [159] C. H. Patterson. *Cond-mat*, page /0512101, 2005
- [160] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fuji-Mori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata et T. Kawai. *Phys. Rev. B*, 72: 201201, 2005.
- [161]. H Ndilimbaka, S. Colis, G. Schmerber, D. Muller, J.J. Grob, L. Grvier, C. Jan, E. Beurpaire, A. Dinia. *Chem. Phys. Lett.* 421(2006)184-188.
- [162] M. Venkatesan, C. Fitzgerald, J. Lunney et J. Coey. *Phys. Rev. Lett.*, 93(17):177206, 2004.

Abstract

This thesis describes the effect of the laser annealing on the structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor of $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ thin films for object to improve their magnetic properties and know the origin of ferromagnetism in these materials. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ thin films have been grown on Al_2O_3 (0001) substrate at 600 C° by reactive magnetron co-sputtering using pure Zn and Co targets in argon-oxygen plasma. After deposition, the samples were irradiated either in air with 20 ns ArF excimer laser pulses (192 nm). Before and after laser annealing the properties of samples were characterised using several experiments techniques. X-ray diffraction analysis has shown that the films are textured with c-axis of the wurtzite structure along the grown direction, and no peaks attributable to second phase formation were observed. Only (0002) and (0004) peaks were visible. The intensity of the peaks is strongly increased after laser annealing. Transmission UV-visible showed three absorptions peaks attributed to d-d transitions of tetrahedral Co^{2+} substituting Zn^{2+} ions. After laser annealing the transmission coefficient decreased indicates the introduced defects. Magnetization measurements have shown the presence of ferromagnetism in the films. After laser annealing, we have observed an evolution of the magnetic moment. This is attributed to the defects (vacuum of oxygen) create by laser annealing.

Keywords: diluted magnetic semiconductor, thin films, laser annealing, ferromagnetic, paramagnetic.

ملخص

عمل هذه الأطروحة يتعلق بدراسة تأثير المعالجة الليزرية على الخواص البلورية و الضوئية و المغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية المطعمة من النوع $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ على شكل شرائح رقيقة. لغرض تحسين الخواص المغناطيسية و معرفة أصل الفيرومغناطيسية في هذه المواد. تم ترسيب عينات أكسيد الزنك المطعمة ب 5% من الكوبالت Co بواسطة تقنية الرش التصاعدي في وسط بلازما من الأرجون و الأكسجين على مساند السفير Al_2O_3 موجهة (0001) و مسخنة عند $600C^{\circ}$.

بعد تحضير العينات قمنا بمعالجتها حراريا عن طريق إشعاعها بالليزر إكسمر من النوع ArF ذو الطول الموجي 192 نانومتر وسعة نبض تصل إلى 20 نانو ثانية. بعد ذلك تمت دراسة الخواص الفيزيائية للعينات بواسطة عدة طرق تحليلية. نتاج إنعراج الأشعة السينية أثبتت أن أكسيد الزنك المطعم ب 5% من الكوبالت له بنيت أكسيد الزنك النقي. بينما بينت قياسات الإمتصاص الضوئي المتحصل عليها ثلاث خطوط طاقة مميزة لانتقالات الكوبالت ثنائي التكافؤ مما يؤكد أنه قد استبدل مكان الزنك ثنائي التكافؤ في البنية السداسية المتراسة ZnO. كما لاحظنا أن البنية البلورية تحسنت بعد المعالجة بالليزر و ذلك من خلال مقارنةنا لشدة خطوط إنعراج الأشعة السينية (0002) ، (0004) قبل وبعد المعالجة الليزرية. بالنسبة للخواص المغناطيسية لاحظنا إرتفاع قيمة مغنطة الإشباع. هذا راجع إلى زيادة التفاعلات الفيرومغناطيسية في وجود العيوب البنيوية (فجوات الأكسجين) التي تكونت بعد المعالجة بالليزر كما دلت عليه مطيافية رامان و الإمتصاص الضوئي.

الكلمات المفتاحية : أنصاف النواقل المغناطيسية المطعمة، الصفائح الرقيقة، الرش التصاعدي، المعالجة بالليزر، الفيرومغناطيسية، البارامغناطيسية.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude de l'effet de recuit laser sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué de type $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ en couches minces pour but d'améliorer leurs propriétés magnétiques et de savoir l'origine du ferromagnétisme dans ces composés. Les couches de $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ont été déposées par pulvérisation cathodique à effet magnétron dans un plasma d'argon et d'oxygène sur un substrat de saphire Al_2O_3 (0001) à $600C^\circ$. Après la déposition, les couches ont été irradiées par un laser à excimère ArF ($\lambda = 192$ nm). Les propriétés structurales, optiques et magnétiques ont ensuite été caractérisées par de nombreuses techniques expérimentales. Les études par diffraction des rayons X et spectroscopie UV-visible ont montré que les ions Co^{2+} se substituent bien aux ions Zn^{2+} , en sites tétraédriques dans la structure wurtzite. Nous avons observé une amélioration de la qualité structurale après le recuit laser. Une augmentation de l'intensité des pics (0002) et (0004). Ce qui concerne le magnétisme, nous avons aussi observé une évolution du moment de saturation qui atteint un maximum de $0,74 \mu_B/Co$ pour l'échantillon irradié par $E_l = 0.4 J/cm^2$. Nous attribuons cette augmentation du moment à des interactions ferromagnétiques via des lacunes d'oxygène créés par le recuit laser confirmé par la spectroscopie Raman et UV-visible.

Mots clés : semi-conducteurs magnétiques dilués, couches minces, pulvérisation magnétron réactive, ferromagnétisme, paramagnétisme.