

Conclusions générales

L'étude des propriétés structurales et électroniques du (Zn,Co)O ou du (Zn,Mn)O fabriqués par diffusion thermique d'un film mince de Co ou de Mn déposé par évaporation sur les surfaces polaires du ZnO a fait l'objet de cette thèse de doctorat, menée grâce aux techniques et modèles théoriques présentés brièvement aux chapitres 2 et 3. Que pouvons-nous maintenant conclure au terme de celle-ci ?

Il est possible d'obtenir des composés ternaires du type (Zn,M)O par recuit du film mince du métal de transition M déposé par évaporation sur le ZnO. Les surfaces propres du ZnO sur lesquelles nous avons évaporé des films minces (0,25 nm à ~1 nm) de cobalt ou de manganèse sont obtenues par des cycles d'érosion-recuit.

Par STM, il se dégage que le cobalt et le manganèse se déposent en îlots sur la surface de ZnO. Tant que le film reste mince les figures de diffraction LEED montrent toujours des spots de la structure cristalline du substrat non reconstruit, bien qu'atténués en intensité. Par HAXPES, nous avons montré que le film interagit différemment avec le substrat suivant son épaisseur et suivant la taille des îlots le constituant. A titre d'exemple pour un film d'environ 0,25 nm d'épaisseur les effets dus au transfert de charge à l'interface et à l'écrantage au cours du processus de minimisation d'énergie après une perturbation du système par la présence de trous de cœur sont visibles. Des structures supplémentaires apparaissent dans le spectre de photoémission et des changements des énergies de liaison permettent de déduire la courbure des bandes du substrat près de l'interface avec l'adsorbat. Avec l'augmentation de l'épaisseur du film les effets liés au processus d'écrantage et au transfert de charge sont considérablement atténués. Seule la courbure de bande reste observable.

Les effets des recuits progressifs sur ces interfaces, notamment la coalescence des îlots constituant le film, l'oxydation du film métallique et la diffusion du métal dans le ZnO, ont été mis en évidence par HAPES, XANES et KXSW.

Pour l'interface Co/ZnO, en dessous de 700 K, le caractère métallique du film est toujours observé. Au voisinage de 780 K, il est possible d'avoir à la fois une composante oxyde et une composante métallique comme on l'a observé par HAXPES. L'oxydation complète est observée autour de 850 K avec substitution superficielle des

atomes de Zn qui s'évaporent du matériau. La diffusion a lieu à 970 K et les mesures XANES et KXSW montrent que les atomes de Co occupent des sites laissés par le Zn dans la matrice du ZnO. Il est établi que les sites laissés par les atomes de Co en surfaces après diffusion ont la symétrie des défauts en Zn.

Pour l'interface Mn/ZnO, le caractère métallique du film ne peut être conservé que pour des températures de recuits inférieures à 500 K. Au delà de cette température l'oxydation est complète et un film de MnO se forme sur la surface du ZnO induisant une courbure de bande à l'interface. Des recuits à des températures supérieures incorporent progressivement le Mn dans le ZnO par création de défauts en Mn^{2+} dans le film initialement formé. Les spectres HAXPES et XANES après un recuit à plus 660 K sont similaires à ceux où le manganèse est sous forme de Mn^{3+} . On en déduit l'existence d'une couche de surface en $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$. A partir de 800 K sa proportion diminue considérablement au point de n'identifier que du Mn^{2+} . A partir de cette température la majorité des atomes de Mn se trouve en symétrie tétraédrique dans le ZnO, ce que confirment les mesures par KXSW. Le LEED a montré que la couche de MnO qui se stabilise sur le ZnO pour une gamme de températures comprises entre 500 et 660 K présente une reconstruction de surface $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$. Au début de la formation de la phase $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ la cristallinité de surface change également et une reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ se stabilise sur le (Zn,Mn)O formé par diffusion.

A partir d'un modèle basé sur l'atténuation expérimentale des intensités XPS après diffusion, nous avons évalué un coefficient de diffusion d'environ $Dt \sim 1.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ des atomes de Mn dans le ZnO.

Il convient de mentionner ici que les réactions d'interfaces observées sont très dépendantes de l'orientation de la face du substrat en interaction avec l'adsorbat dans le cas du système Mn/ZnO. En effet, l'oxydation et la diffusion du film de Mn évaporé ont conduit à la formation de la phase d'oxyde stable de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ sur (Zn,Mn)O(000 $\bar{1}$) mais cela n'a pas été observé dans le cas de (Zn,Mn)O (0001). De plus, suivant l'épaisseur du film de Mn, la diffusion peut être limitée par les phases d'oxydes stables en surface comme on l'a observé par AES et LEED. Il est ainsi

nécessaire d'avoir une quantité suffisante de métal adsorbé pour saturer cette phase d'oxyde qui précède la le processus diffusion.

Les échantillons cristallins de (Zn,M)O obtenus n'ont révélé aucun ordre magnétique attribuable au ferromagnétisme suivant les mesures préliminaires faites par PNR et EPR à température ambiante sur ces films minces.

Plus généralement, nous avons montré que la combinaison des techniques : la spectroscopie électronique et d'ondes stationnaires basées sur les sources de rayonnement synchrotron (HAXPES, XANES, KXSW), la spectroscopie Auger, la diffraction d'électrons de basse énergie et la microscopie à effet tunnel, permet une analyse détaillée des processus complexes (physiques et chimiques) qui sont induits par l'interaction du film mince métallique avec $\text{ZnO}(000\bar{1})$ et par le recuit de ces interfaces. Le fait que les propriétés électroniques soient dépendantes de la taille des îlots métalliques constituant le film, l'évolution catalytique de certaines interfaces vers les phases d'oxydes stables et la stratification des couches sont des connaissances importantes du point de vue technologique. En effet, la mise en évidence de ces différentes propriétés d'interfaces permettrait un progrès dans la tendance actuelle de fabriquer des composants électroniques à l'échelle nanométrique basés sur les oxydes. Du point de vue des connaissances fondamentales, nous avons fourni des outils qui permettent d'expliquer le processus de substitution des atomes de Zn par ceux de Co ou de Mn incorporé dans la maille de ZnO.

