

4.6. Propriétés magnétiques des films de (Zn,M)O

Nous connaissons et maîtrisons déjà la procédure d'incorporation du Co ou du Mn dans le ZnO pour former le (Zn,Co)O ou le (Zn,Mn)O. Il est nécessaire d'en étudier les propriétés magnétiques. Pour cela, nous avons recouru à des collaborations avec le *Forschungszentrum Jülich GmbH*, en Allemagne et avec l'institut de physique de l'académie polonaise des sciences (*IFPAN*), à Varsovie. Ces laboratoires sont équipés pour des mesures magnétiques par diffusion de faisceaux de neutrons polarisés (*polarized neutrons reflectometry, PNR*) ou par résonance paramagnétique électronique (*electron paramagnetic resonance, EPR*). Ces techniques sont d'usage courant dans la détermination des propriétés magnétiques des semi-conducteurs dilués [1-5].

Le réflectomètre HADAS du réacteur de recherche de Jülich (FRJ-2) a été utilisé avec une longueur d'onde des neutrons qui est fixée à 4,52 angströms pour analyser le système (Zn,Co)O. Aucun ordre ferromagnétique n'a été observé sur le (Zn,Co)O préparé au LPME puis envoyé à Jülich pour des mesures magnétiques. Il a été déduit du signal magnétique observé que le système était paramagnétique. Notons toutefois que cette technique de caractérisation exige des échantillons de dimensions supérieures à 1 cm² est donc n'est pas adaptée à l'analyse de nos échantillons, lesquels sont nettement plus petits. Nous ne détaillerons donc pas ces observations dans ce chapitre. Nous allons brièvement présenter des résultats obtenus par EPR, technique qui convient mieux aux dimensions de nos échantillons.

4.6.1. Technique et procédure expérimentale

Les échantillons de (Zn,M)O ont été préparés suivant la procédure décrite au chapitre 2 (M = Co ou Mn). En effet, ils sont obtenus par diffusion thermique d'un film mince de M d'environ 1 nm d'épaisseur déposé sur un monocristal de ZnO.

Le (Zn,Mn)O a été préparé à l'*IFPAN*. Directement après, il a été mis à l'air pour des mesures par microscopie électronique à balayage (*SEM: scanning electron microscopy*) qui certifie la présence du Mn dans le ZnO. Les mesures magnétiques ont été faites par *EPR* au laboratoire de Pavlo Aleshkevych.

La résonance paramagnétique électronique *EPR* ou encore résonance de spin électronique (*electron spin resonance, ESR*) est une technique de mesure physique locale permettant d'obtenir des informations sur la nature des espèces magnétiques en présence, sur leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles.

Son principe est basé sur l'excitation des spins des électrons. En effet chaque électron possède un moment magnétique de spin m_s décrit par un nombre quantique $s = 1/2$. En présence d'un champ magnétique externe $\mathbf{B}_0$, le moment magnétique lié au spin de l'électron s'aligne parallèlement ($m_s = -1/2$) ou antiparallèlement ($m_s = +1/2$) à $\mathbf{B}_0$. Chaque état correspond à une énergie spécifique, l'état parallèle étant celui de basse énergie. L'écart énergétique entre les deux états est directement proportionnel à l'intensité du champ magnétique et est donné par $\Delta E = g_e \mu_B B_0$, où g_e est le facteur de Landé pour l'électron et μ_B le magnéton de Bohr. Un électron non apparié peut passer d'un état à l'autre par absorption ou par émission de radiation $h\nu$ si $h\nu = g_e \mu_B B_0$: c'est l'équation de base de la technique *EPR*.

Dans les mesures *EPR*, on varie le champ magnétique (*resp.* la fréquence du rayonnement) en gardant constante la fréquence du rayonnement (*resp.* l'intensité du champ magnétique) jusqu'à ce que l'énergie de la transition, ΔE , corresponde à l'énergie du rayonnement (micro ondes).

La plupart des applications utilisant cette technique concerne des espèces paramagnétiques. Cependant, les interactions entre les spins en présence ne se limitent pas nécessairement à des interactions paramagnétiques, mais peuvent être, surtout dans des composés magnétiquement concentrés, ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques.

Le spectre mesuré sur le système (Zn,Mn)O a été obtenu par un spectromètre du type Bruker EMX qui travaille à une fréquence constante (9,38 GHz) pouvant être maintenu à une température choisie dans la gamme de 3,8 K à 300 K grâce à un cryostat à flux d'hélium de type Oxford. Dans cette expérience il était maintenu à la température ambiante. La modulation du champ magnétique se fait à 100 kHz et la détection synchrone a été utilisée pour l'acquisition de la variation de la puissance de microondes absorbées (correspondant au passage d'un électron non apparié d'un état

de basse énergie vers un état de haute énergie). Ainsi, les spectres correspondent à la dérivée première de l'absorption en fonction du champ magnétique. Les échantillons sont collés sur un support rotatif pour la mesure de la variation angulaire du spectre EPR.

4.6.2. Paramagnétisme dans le système (Zn,Mn)O

Le Mn a été incorporé thermiquement dans le ZnO comme le montrent les spectres de dispersion d'énergie de rayons X (*Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX*) de la Figure 1b correspondant à un profil sur l'image SEM de la Figure 1a suivant la flèche.

En effet, tous les spectres du seuil K de Zn et de O sont constants mais celui de Mn présente un plateau quand on passe de la zone non recouverte (ZnO) vers la zone recouverte ((Zn,Mn)O).

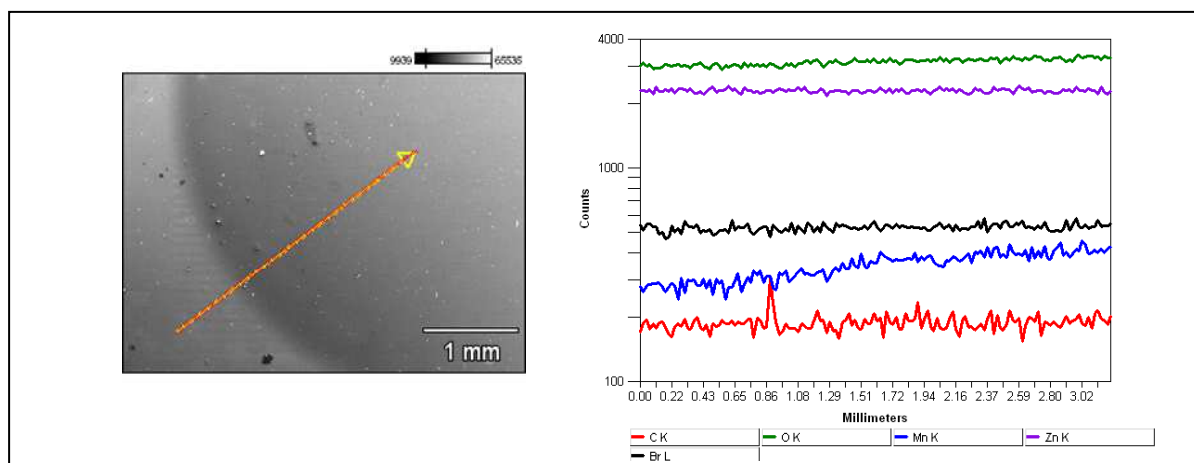


Figure 1 : Image SEM (a) et spectres (b) d'éléments présents en surface partant de ZnO vers (Zn,Mn)O. Les profils du panneau de droite correspondent à la trace indiquée par la flèche du panneau de gauche (Paramètres : tension accélératrice : 15,0 kV; agrandissement : 30; détecteur : UltraDry).

La Figure 2 montre le résultat des mesures EPR. Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante avec le champ magnétique perpendiculaire à la surface (Figure 2(a)) ou parallèle à la surface (Figure 2(b)). Cela signifie que dans le premier cas le vecteur champ magnétique externe est parallèle à l'axe *c* de la maille élémentaire du ZnO et dans le deuxième cas il lui est perpendiculaire.

Les spectres EPR représentent la dérivée première de la puissance du faisceau microondes absorbées par les ions Mn^{2+} et qui induisent différentes transitions

électroniques en fonction de l'amplitude du champ magnétique. Quand l'ion Mn^{2+} occupe un site de basse symétrie, la présence du champ cristallin induit un éclatement de structures. Le manganèse possède cinq électrons non appariés et donc un moment de spin total $S=5/2$. On a ainsi 2S c'est-à-dire cinq structures fines correspondant aux transitions $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ et $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ [6,7]. Le pic central correspond à la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Chaque pic du spectre EPR du Mn^{2+} présente six structures hyperfines à cause de l'interaction du spin des électrons non appariés avec le noyau ^{55}Mn de spin $I=5/2$. Dans notre cas, quand le champ appliqué est perpendiculaire, respectivement parallèle à la surface, les composantes hyperfines résultant de cette interaction sont constitués des structures distinctes, respectivement en chevauchement.

Ils sont représentés par les traits équidistants en rouges sur la Figure 2. Dans le deux géométries le signal de surface en rouge se superpose au signal de volume indiqué en bleu. Le spectre met donc en évidence deux informations : le paramagnétisme de surface différent de celui de volume.

On observe un déplacement des pics selon que le champ extérieur est perpendiculaire ou parallèle à la surface de l'échantillon. Par exemple, quand le champ appliqué est perpendiculaire à la surface, le pic central correspondant à la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ est observé pour $H = 3384,9$ Oe correspond à un facteur de Landé g d'environ 2,00. Dans la géométrie du champ parallèle à la surface, la transition est observée pour $H = 3108,2$ Oe et le facteur de Landé correspondant vaut 2,16. Ces valeurs sont proches de celle d'un électron libre ($g = 2.00$) et en accord avec celles obtenues pour le Mn^{2+} dans d'autres systèmes [8,9]. Les propriétés de certains systèmes sont indépendantes de l'orientation dans le champ magnétique. On dit alors que ces propriétés sont isotropes. Dans le cas contraire les propriétés sont anisotropes, ce qui est le cas ici. La valeur de g donne une information sur la structure électronique de l'élément et sur son environnement local. Les relatives variations observées ici permettent de dire que le Mn^{2+} est dans deux environnements différents : celui de la surface rendu amorphe par exposition à l'air et celui de volume, toujours cristallin.

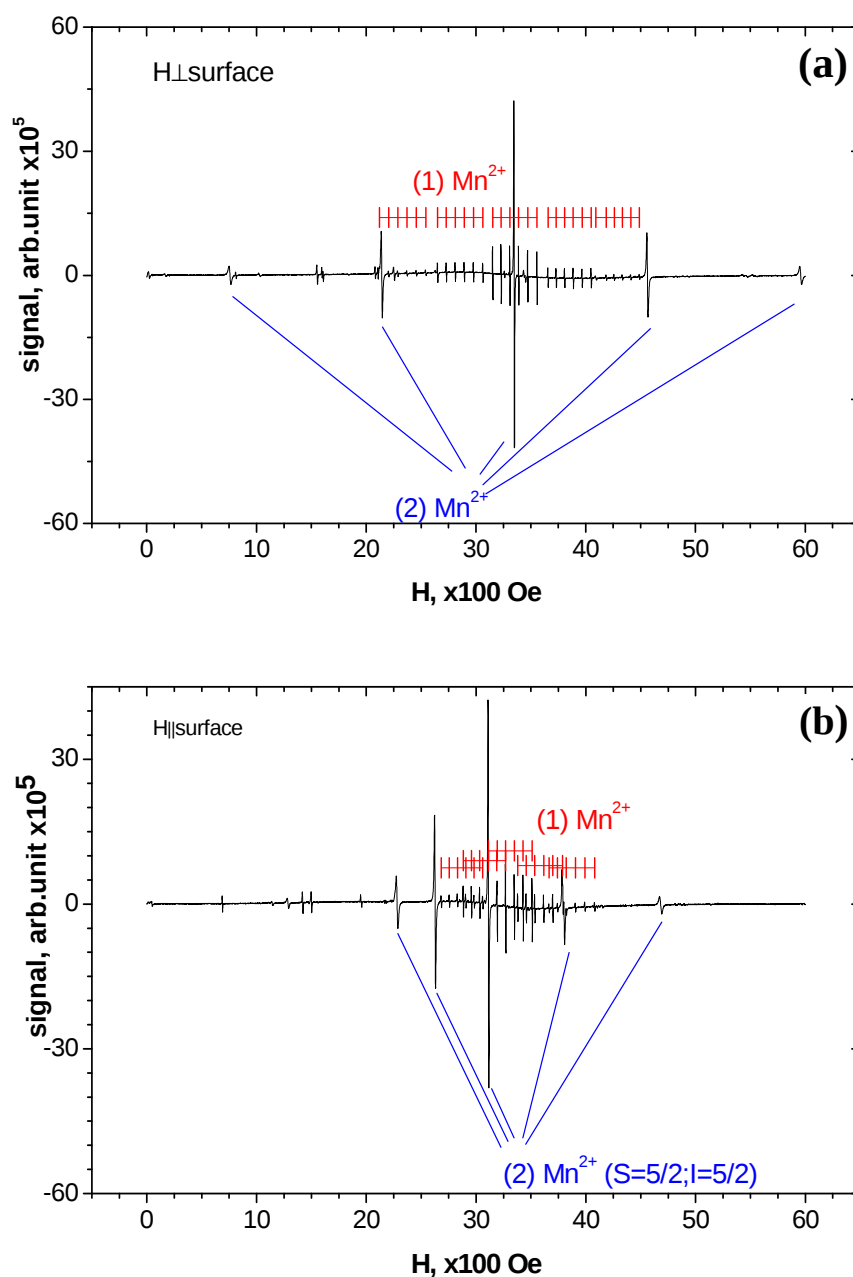


Figure 2: Dérivée première du spectres EPR de (Zn,Mn)O thermiquement fabriqué pour (a) H perpendiculaire à la surface (b) H parallèle à la surface, avec $S = 5/2$ et le spin du noyau $I = 5/2$ pour les ions Mn^{2+} dans la matrice cristalline de ZnO.

4.6.3. Conclusions

Nos échantillons présentent des propriétés paramagnétiques une fois que le M a été incorporé dans le ZnO.

Par réflectométrie de neutrons polarisés il a été déduit que le ZnCoO avait des propriétés paramagnétiques. Par EPR, nous avons aussi montré le caractère

paramagnétique du ZnMnO.

Les propriétés magnétiques varient de la surface au volume. En surface le film est amorphe et en volume un ordre cristallin est observé. Le fait d'avoir une extrême surface amorphe peut s'expliquer par l'exposition de l'échantillon à l'air avant les mesures magnétiques.

Ces mesures restent préliminaires mais importantes. Seule la répétition des mesures en faisant varier les paramètres comme la température, les dimensions des échantillons, les épaisseurs des films peuvent permettre de tirer des conclusions définitives.

Références

-
- [1] H. Kepa, J. Kutner-Pielaszek, A. Twardowski, C. F. Majkrzak, J. Sadowski, T. Story, and T.M. Giebultowicz, *Phys. Rev. B*, **64** (2001), 121302(R).
 - [2] A. Paul, H. Braak, D.E. Bürgler, R. Schreiber, D. Rata, P. Grünberg, C.M. Schneider, and T. Brückel, *Physica B*, **397** (2007), 59.
 - [3] B. Babic-Stojic, D. Milivojevic, J. Blanus, V. Spasojevic, N. Bibic, B. Simonovic, and D. Arandelovic, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008), 235217.
 - [4] V.S. Dang, Y.Y. Song, N.Q. Hoa, S.C. Yu, and Y.G. Yoo, *J. Korean Phys. Soc.*, **52** (2008), 1398.
 - [5] J.A. Weil, J.R. Bolton, and J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).
 - [6] V. Singh, V. Natarajan, and J.-J. Zhu, *Opt. Mater.*, **30** (2007), 468.
 - [7] J. Robblee, *Electron Paramagnetic Resonance*, Berkeley Spectroscopy Club, Inédit (2001).
 - [8] M.P. Espe, J.P. Hosler, S. Ferguson-Miller, G.T. Babcock, and J. McCracken, *Biochemistry*, **34** (1995), 7593.
 - [9] C. Shiyamala, R. Venkatesan, and P.S. Rao, *J. Phys. Chem. Solids*, **64** (2003), 2329.