



HAL
open science

Etude magnéto-optique de (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te

Stéphane Marcet

► **To cite this version:**

Stéphane Marcet. Etude magnéto-optique de (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00081752

HAL Id: tel-00081752

<https://theses.hal.science/tel-00081752>

Submitted on 26 Jun 2006

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

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

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1

Spécialité : physique

présentée et soutenue publiquement par

MARCET Stéphane

le 23 novembre 2005

Étude magnéto-optique de (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te

Composition du jury

<i>Président :</i>	Jean-Claude PORTAL
<i>Rapporteurs :</i>	Jan GAJ Anadi BHATTACHARJEE
<i>Examineur :</i>	Shinji KURODA
<i>Directeurs de thèse :</i>	Joël CIBERT David FERRAND

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF « nanophysique et semi-conducteurs » du Laboratoire de Spectrométrie Physique et à l'Institute of Materials Science de l'université de Tsukuba au Japon, dans le laboratoire des professeurs Koki Takita et Shinji Kuroda. C'est dans le cadre du collège doctoral franco-japonais que cette collaboration et mon de séjour d'une année ont pu être réalisés.

Je souhaite tout d'abord remercier Jean-Claude Portal qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses conseils lors de mon parcours universitaire qui m'ont permis de réaliser cette thèse et de découvrir un pays qui m'a fasciné : le Japon. J'exprime aussi toute ma gratitude envers Anadi Bhattacharjee et Jan Gaj qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Le Si Dang et Koki Takita pour m'avoir offert la possibilité de réaliser un travail de recherche dans leurs équipes. Je voudrais bien sûr remercier Joël Cibert pour avoir proposé et dirigé cette thèse mais aussi pour son enseignement de la rigueur scientifique et le partage de son expérience. Je lui suis très reconnaissant de son soutien et de la confiance qu'il m'a accordée. Je remercie également chaleureusement David Ferrand pour son aide et son soutien pour les mesures spectroscopiques. Merci pour ta patience et ta bonne humeur qui n'ont jamais failli.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance envers Henri Mariette pour sa gentillesse et ses connaissances qu'il a su me transmettre, ainsi qu'à tous les épitaxieurs qui se sont succédés : Shinji Kuroda, David Halley et Eirini Sarigiannidou.

Je remercie Edith Bellet-Almaric pour son enseignement et son aide pour les mesures de diffraction de rayons X. J'exprime aussi ma reconnaissance envers Etienne Gheeraert et Etienne Bustaret du LEPES pour m'avoir donné la possibilité de travailler dans leur laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Du côté japonais, je remercie Kuroda sensei pour sa gentillesse et son aide, à la fois scientifique et administrative mais aussi pour avoir su me faire partager ses connaissances de l'histoire du Japon. Je remercie aussi Ozaki san avec qui j'ai beaucoup apprécié de travailler mais aussi pour nos discussions qui m'ont permis de mieux appréhender et comprendre le Japon et sa culture. Je remercie aussi tous les étudiants du groupe.

Je remercie toutes les personnes qui ont aidé à la bonne marche de ce travail par leurs conseils : Ronald Cox, Pierre Edel, Lucien Besombes, Fabrice Donatini ainsi que tous les membres du laboratoire, permanents, thésards et post-doc qui ont contribué à la bonne ambiance de ce laboratoire.

A mes parents, qui m'ont toujours soutenu

Table des matières

Introduction générale	1
Spectroscopie magnéto-optique de semiconducteurs magnétiques dilués	5
1 Interactions d'échange $s,p-d$ dans les semiconducteurs magnétiques dilués . . .	5
1.1 Interactions d'échange $s,p-d$	5
1.2 Effet Zeeman	6
1.3 Dichroïsme circulaire magnétique	7
2 Montages expérimentaux de spectroscopie magnéto-optique	8
2.1 (Zn,Cr)Te	8
2.2 (Ga,Mn)N	9
Partie I (Ga,Mn)N	11
Chapitre 1 Croissance et propriétés structurales de (Ga,Mn)N	13
1.1 Croissance	13
1.2 Étude structurale	14
1.2.1 Diffraction de rayons X	15
1.2.2 Spectroscopie d'absorption de rayons X	16
1.2.3 Observations par sonde de Castaing	17
1.2.4 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	17
1.3 Bilan	19
Chapitre 2 Étude spectroscopique à 1,4 eV	21
2.1 Absorption à 1,4 eV	21
2.2 Luminescence de la transition interne du Mn	26
2.3 Raie zéro-phonon sous champ magnétique	28
2.3.1 Configuration Faraday	29
2.3.2 Dichroïsme circulaire magnétique en configuration Faraday	35
2.3.3 Configuration Voigt	36

2.3.4	Bilan et discussion	38
2.4	Modèle	39
2.4.1	Études antérieures des ions $3d^4$	39
2.4.2	Modèle simple avec une distortion Jahn-Teller statique tétragonale	44
2.4.3	Application par Wolos <i>et al.</i>	47
2.4.4	Modèle dynamique simple	48
2.4.5	Application du modèle	51
2.4.6	Luminescence	59
2.5	Discussion	61
2.5.1	Effet Jahn-Teller	61
2.5.2	Absorption à 1,475 eV	61
2.5.3	Aimantation	62
2.6	Conclusion	63
Chapitre 3 Spectroscopie pour de fortes concentrations en Mn		65
3.1	Absorption à 1,4 eV	65
3.2	Absorption sous le gap	69
3.3	Discussion	72
3.4	Dichroïsme circulaire magnétique	74
3.4.1	Seuil d'absorption	74
3.4.2	Dichroïsme circulaire magnétique	76
3.5	Aimantation	84
3.5.1	Comparaison avec les mesures de MCD	84
3.5.2	Comparaison avec le calcul issu du modèle de champ cristallin	86
3.6	Interprétation	89
3.7	Conclusion	91
Partie II (Zn,Cr)Te		93
Chapitre 1 (Zn,Cr)Te		95
1.1	Échantillons	95
1.2	Propriétés magnétiques	99
1.2.1	Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué	99
1.2.2	Aimantation en fonction de la température	104
1.2.3	Inverse de la susceptibilité en fonction de la température	105
1.2.4	Bilan des mesure magnétiques	106
1.3	Mesures Magnéto-optiques : comportement général	107

1.3.1	Absorption dans l'infrarouge	107
1.3.2	Transmission dans le visible	108
1.3.3	Dichroïsme circulaire magnétique	110
1.3.4	Bilan des mesures magnéto-optiques	112
1.4	x=0,01	112
1.5	x=0,17	115
1.6	x=0,41	118
1.7	Conclusion	119
Chapitre 2 (Zn,Cr)Te :N		121
2.1	Échantillons	121
2.2	Mesures électriques	123
2.3	Mesures magnéto-optiques	128
2.3.1	Transmission	128
2.3.2	Mesures magnétiques et magnéto-optiques	130
2.4	Conclusion	135
Annexe : Échantillons de (ZnCr)Te		137
Conclusion et perspectives		139
Résumé		143
Bibliographie		145

Introduction générale

Depuis les débuts de l'électronique avec la découverte du transistor en 1948, le traitement de l'information est réalisé par la manipulation de la charge des porteurs dans les semiconducteurs. D'autre part, le stockage des données est réalisé à l'aide de matériaux magnétiques élaborés à partir de métaux.

Un nouveau domaine de l'électronique, l'électronique de spin, combinant la charge et le spin des porteurs est apparu en 1988 avec la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR) [1]. Une variation de la résistance de matériaux magnétiques soumis à un champ magnétique est mis en évidence. Cet effet est maintenant exploité dans les têtes de lecture et d'écriture des disques durs et des mémoires MRAM.

Une application de l'électronique de spin avec des semiconducteurs a été proposée en 1990 par Datta et Das avec le transistor à effet de champ ou spin-FET [2] (figure 1). Un courant d'électron polarisé en spin est injecté par une électrode ferromagnétique. Une tension de grille V_G induit une précession de spin dans un canal conducteur. La seconde électrode collecte les électrons s'ils ont la même polarisation que les spins majoritaires du matériau ferromagnétique utilisé. Ce composant n'a pas encore été réalisé car un problème n'a pas été résolu : l'injection de spin polarisé dans un semiconducteur.

L'injection à partir de métaux ferromagnétiques a deux inconvénients majeurs :

- la différence de conductivité entre les deux matériaux
- le problème de compatibilité avec la technologie des semiconducteurs.

Une autre possibilité existe : l'injection à partir de semiconducteurs magnétiques dilués où quelques pourcents d'atomes magnétiques sont introduits en substitution. Le fort couplage entre ces impuretés et les porteurs du semiconducteur entraîne un courant polarisé en spin.

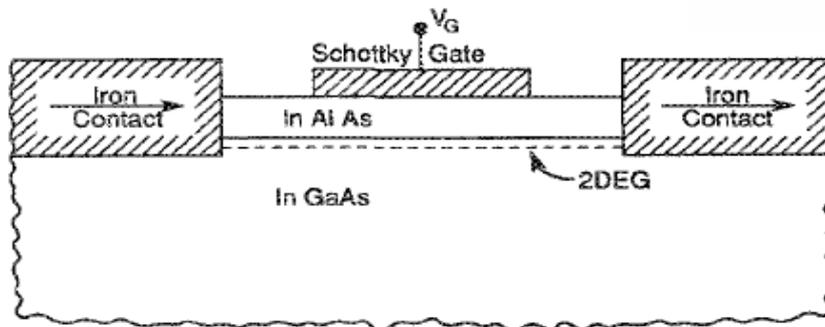


FIG. 1: Transistor à effet de champ proposé par Datta et Das [2]

Ohno *et al.* [3] ont montré avec (Ga,Mn)As en 1999 qu'il est possible de rendre ces matériaux ferromagnétiques.

Cependant, un problème persiste : la plus haute température de Curie de ces matériaux a été mesurée dans (Ga,Mn)As à 173 K [4]. Le défi majeur de l'électronique de spin basée sur les semiconducteurs magnétiques dilués est d'atteindre des températures de Curie supérieures à la température ambiante en vue d'applications à grande échelle.

Dietl *et al.* [5] ont prédit, à partir de calculs basés sur le modèle de champ moyen que les semiconducteurs à grand gap GaN et ZnO de type p ($p=3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dopés avec 5% de Mn dans la configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) auraient des propriétés ferromagnétiques induites par les trous au-delà de 300 K.

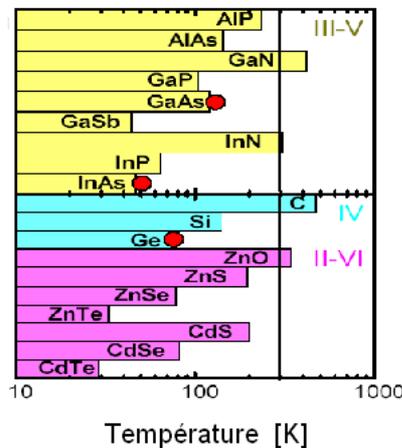


FIG. 2: Températures de Curie estimées à partir du modèle de champ moyen par Dietl *et al.* [5] avec $[\text{Mn}]=5\%$ et $p=3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Des propriétés ferromagnétiques à température ambiante ont déjà été reportées pour (Ga,Mn)N [6, 7, 8] avec une température de Curie extrapolée jusqu'à 940 K [8]. Ces résultats sont très controversés car des propriétés paramagnétiques sont aussi observées [9, 10]. La présence d'inclusion de phase secondaire telle que GaMn_3N ou Mn_xN_y responsables des propriétés ferromagnétiques n'est pas exclue [11, 12, 13].

Des calculs ab-initio ont été réalisés sur (Zn,Cr)Te. Ils prédisent :

- des interactions de super-échange ferromagnétiques [14]
- des interactions de double échange ferromagnétiques [15, 16]

D'autre part, un comportement ferromagnétique avec une température de Curie de 275 K sur des couches minces de (Zn,Cr)Te dopées à 20% a été mis en évidence expérimentalement [17, 18]. Ces couches étant très résistives, le ferromagnétisme induit par des porteurs peut être exclu. Les mécanismes responsables de ces propriétés n'ont pas encore été compris.

Ma thèse s'est développée autour de l'étude magnéto-optique de deux matériaux : (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te.

La première partie du mémoire constitue une introduction aux semiconducteurs magnétiques dilués et aux méthodes de caractérisation magnéto-optique utilisées.

La seconde partie présente l'étude réalisée sur (Ga,Mn)N au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble. Un premier chapitre résume les conditions de croissance et les caractérisations structurales. Ensuite, l'étude spectroscopique de l'absorption du Mn à 1,4 eV pour des couches très faiblement dopées est décrite. Cela a permis de déterminer la configuration du Mn grâce au développement d'un modèle de champ cristallin appliqué à Mn^{3+} . Nous avons amélioré le modèle précédemment élaboré sur (Ga,Mn)N [19] en introduisant une distorsion Jahn-Teller tétragonale dynamique.

Le dernier chapitre de cette partie est consacré à l'étude spectroscopique pour des dopages plus forts. Le couplage entre les spins des Mn et des porteurs est mis en évidence par des mesures de dichroïsme circulaire magnétique. Des mesures d'aimantation montre un comportement de type paramagnétique. Nous essayons de reproduire ces données avec le calcul de champ cristallin développé pour les mesures de spectroscopie. Néanmoins, le modèle n'est pas suffisant pour expliquer les propriétés magnétiques. Nous avons alors introduit la contribution d'interactions entre Mn.

La dernière partie développe l'étude sur (Zn,Cr)Te réalisée à l'Institute of Materials Science de l'université de Tsukuba au Japon où j'ai passé un an. Le premier chapitre est consacré au (Zn,Cr)Te non codopé. Les conditions de croissance et les caractérisations structurales sont brièvement expliquées. La seconde partie développe les études magnétiques et magnéto-optiques qui montrent un comportement ferromagnétique. Nous nous consacrons plus particulièrement aux évolutions des propriétés magnétiques en fonction de la concentration en Cr en développant les résultats obtenus sur une couche faiblement dopée à 1% puis deux échantillons fortement concentrés à 17 et 41%.

Pour améliorer les propriétés électriques et connaître l'influence des porteurs sur le magnétisme, certains échantillons ont été codopés avec de l'azote (dopand de type p). Le second chapitre de cette partie décrit les études électriques et magnéto-optiques sur ces couches.

Spectroscopie magnéto-optique de semiconducteurs magnétiques dilués

Le premier paragraphe de ce chapitre présente brièvement les interactions magnétiques entre les ions de transition et le semiconducteur hôte et leurs effets sur les bandes d'énergie. Nous expliquons ensuite l'effet Zeeman géant ou comment accéder expérimentalement à ce couplage.

Dans la seconde partie, les méthodes expérimentales de spectroscopie magnéto-optique utilisées sont décrites.

1 Interactions d'échange $s,p-d$ dans les semiconducteurs magnétiques dilués

1.1 Interactions d'échange $s,p-d$

La structure de bande d'un semiconducteur magnétique dilué (DMS) est la même que celle du semiconducteur hôte. Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont formés respectivement par les orbitales p des anions et les orbitales s des cations. Les ions de transition substituent les cations et participent aussi à l'hybridation sp^3 .

Il y a deux types d'interaction entre les électrons d des ions de transition et les électrons du semiconducteur hôte.

- une interaction d'échange ferromagnétique provenant du potentiel d'interaction en $1/r$ qui tend à aligner les spins des électrons des bandes à ceux des états d des ions de transition
- une hybridation des orbitales d des ions de transition et p des électrons de la bande de valence. L'hybridation $d-s$ est interdite par symétrie en centre de zone de Brillouin.

Le terme α de couplage $s-d$ n'est composé que de la première interaction décrit, dans un modèle simple avec une interaction entre un électron et le spin localisé de l'impureté magnétique dans l'approximation de la fonction enveloppe, par :

$$H = -\alpha \vec{s} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1)$$

avec \vec{s} et \vec{r} le spin et la position des électrons des bandes et \vec{S} et \vec{R} le spin et la position des ions de transition. Cette approximation néglige la dépendance en \vec{k} du couplage qui a été mis en évidence par Ginter *et al.* [20].

Pour un ion d^4 , en plus du couplage spin-spin, il y a des termes contenant le degré de liberté orbitale mais ce couplage est annulé par l'effet Jahn-Teller qui agit sur l'orbite [21].

Cette interaction est beaucoup plus faible que le terme β d'hybridation $p-d$. Les termes ferromagnétiques sont positifs.

1.2 Effet Zeeman

Un champ magnétique externe entraîne une levée de dégénérescence des bandes de valence et de conduction du semiconducteur. Dans un DMS, cette levée de dégénérescence est beaucoup plus grande car l'effet du champ magnétique est amplifié par le moment magnétique des ions de transitions et les interactions $s,p-d$.

Structure blende de zinc

La bande de conduction se sépare en deux niveaux sous l'effet d'un champ magnétique :

$$E_c^\uparrow = E_g - \frac{1}{2}x_{eff}N_0\alpha \langle S_z \rangle \quad (2)$$

$$E_c^\downarrow = E_g + \frac{1}{2}x_{eff}N_0\alpha \langle S_z \rangle \quad (3)$$

avec E_g l'énergie du gap, $\langle S_z \rangle$ la composante de spin moyenne dans la direction du champ magnétique externe des ions magnétiques et N_0 le nombre de cations par unité de volume. x_{eff} représente la concentration effective en ions magnétiques c'est-à-dire en excluant les paires de premiers voisins qui sont bloquées en singulet par une forte interaction antiferromagnétique. Il y a 12 sites voisins équivalents pour un ion magnétique en substitution dans un crystal blende de zinc ou wurtzite, d'où : $x_{eff}=x(1-x)^{12}$ pour x faible.

La bande de valence se sépare en quatre niveaux :

$$E_v(J_z = -\frac{3}{2}) = +\frac{1}{2}x_{eff}N_0\beta \langle S_z \rangle \quad (4)$$

$$E_v(J_z = -\frac{1}{2}) = +\frac{1}{6}x_{eff}N_0\beta \langle S_z \rangle \quad (5)$$

$$E_v(J_z = \frac{1}{2}) = -\frac{1}{6}x_{eff}N_0\beta \langle S_z \rangle \quad (6)$$

$$E_v(J_z = \frac{3}{2}) = -\frac{1}{2}x_{eff}N_0\beta \langle S_z \rangle \quad (7)$$

Nous considérons ici le spin des trous de la bande de valence.

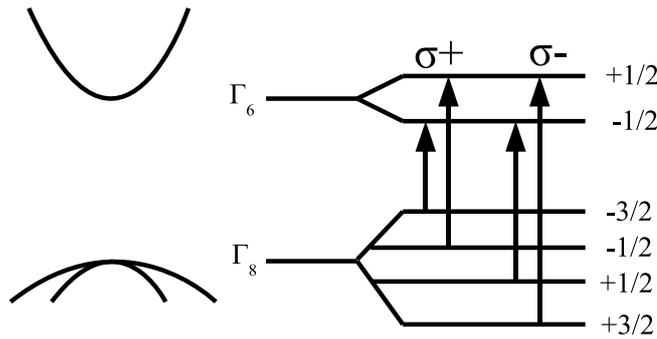


FIG. 1: Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et transitions optiques autorisées pour la structure blende de zinc.

Dans ces équations, nous avons négligé l'effet Zeeman normal. L'ordre des niveaux dépend des signes de α et β . La figure 1 montre un cas où α est positif et β négatif comme dans la plupart des DMS. Les transitions optiques bande à bande en polarisation $\sigma+$ et $\sigma-$ autorisées sont représentées. L'énergie des transitions est différente pour les deux polarisations. Cette anisotropie entraîne un dichroïsme circulaire magnétique (MCD).

Structure wurtzite

Dans la structure wurtzite, la séparation des niveaux de la bande de conduction est identique. Par contre, les niveaux de la bande de valence sont séparés entre la bande A , B et C .

Le mélange entre les bandes B et C entraîne une non linéarité de l'écartement Zeeman et donne une force d'oscillateur entre la bande C et la bande de conduction. Celle-ci est plus faible : $I_C/I_A=0,3$ dans GaN d'après Campo *et al.* [22].

La figure 2 montre ces niveaux d'énergie et les transitions optiques autorisées, avec a le coefficient de couplage entre les bandes B et C [23].

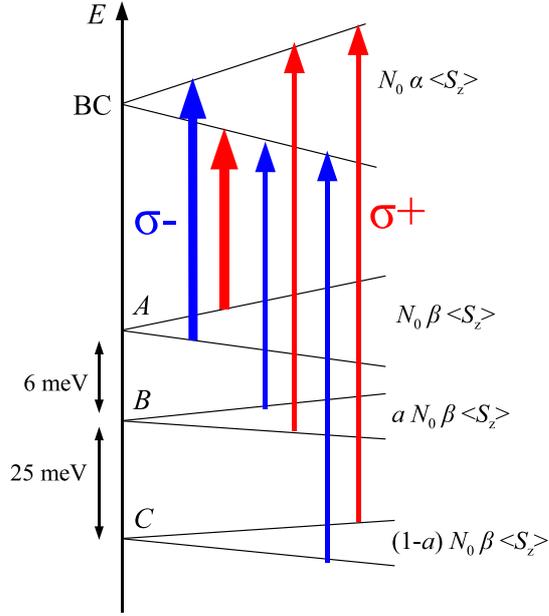


FIG. 2: Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et transitions optiques autorisées pour la structure wurtzite. Les énergies de séparation des bandes sont celles de GaN.

1.3 Dichroïsme circulaire magnétique

Sans champ magnétique et sans tenir compte des réflexions multiples aux interfaces, la lumière transmise est :

$$I = I_0 \exp(-k(E)L) \quad (8)$$

avec I_0 l'intensité incidente, $k(E)$ le coefficient d'absorption à l'énergie E et L l'épaisseur de la couche.

Supposons que le champ magnétique déplace seulement le seuil d'absorption sans modifier la forme du spectre. La lumière transmise en polarisation $\sigma+$ et $\sigma-$ s'écrit :

$$I_{\sigma+} = I_0 \exp(-k(E + \frac{\Delta E}{2})L) \quad (9)$$

$$I_{\sigma-} = I_0 \exp(-k(E - \frac{\Delta E}{2})L) \quad (10)$$

avec ΔE l'écart Zeeman effectif qui correspond à la différence d'énergie entre les polarisations $\sigma+$ et $\sigma-$.

Le dichroïsme circulaire magnétique est défini par :

$$MCD = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}} \quad (11)$$

En utilisant les expressions 9 et 10, à condition que l'absorption reste faible, que la forme du seuil d'absorption ne varie pas avec le champ magnétique et que l'absorption varie linéairement avec l'énergie :

$$MCD = -\frac{dk(E)L}{dE} \frac{\Delta E}{2} \quad (12)$$

Une expression souvent utilisée est, d'après [24] :

$$MCD = -\frac{45}{\pi} \frac{dk(E)}{dE} \Delta E \quad [deg \text{ cm}^{-1}] \quad (1^\circ \text{ correspond à } 7,16\%) \quad (13)$$

Si le signal MCD est dû au déplacement de l'absorption $\sigma+/\sigma-$ sans changement de forme, il est alors proportionnel à la fois à l'écart Zeeman effectif ΔE et à la dérivée du coefficient d'absorption en champ nul.

2 Montages expérimentaux de spectroscopie magnéto-optique

2.1 (Zn,Cr)Te

Les mesures MCD sur (Zn,Cr)Te sont réalisées avec une lampe tungstène ou une lampe Xénon et un monochromateur avec un réseau à 1200 traits par mm. Un photomultiplicateur (PM) est utilisé en détection. L'acquisition en sortie du PM se fait par une technique de détection synchrone (figure 3).

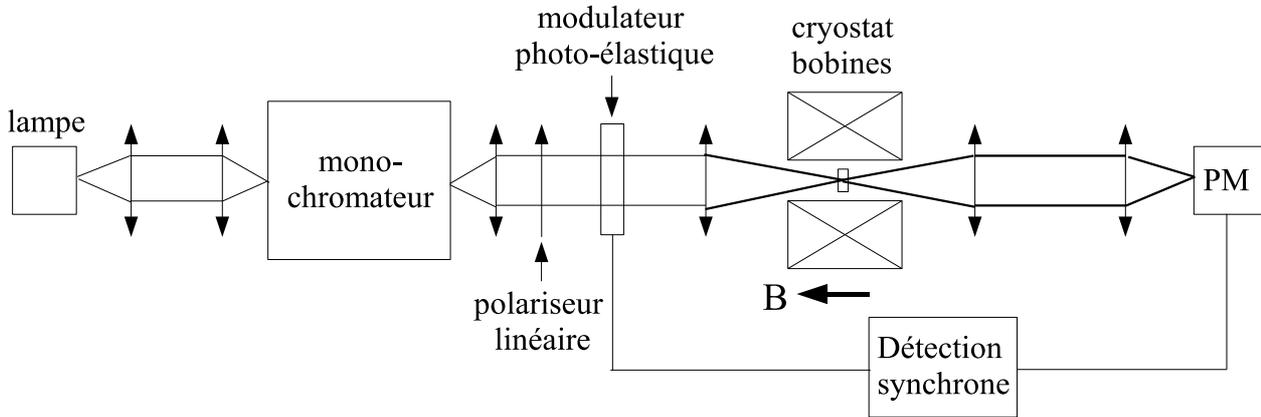


FIG. 3: *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de MCD sur (Zn,Cr)Te.*

Pour les mesures de transmission, la référence est un modulateur mécanique. La lumière n'est pas polarisée, nous mesurons alors $I_{\sigma+} + I_{\sigma-}$.

Pour les mesures de dichroïsme, la polarisation de la lumière est modulée par la combinaison d'un polariseur linéaire et d'un modulateur photo-élastique à 50 kHz. En sortie du PM, nous mesurons la différence $I_{\sigma+} - I_{\sigma-}$.

L'échantillon est placé dans un cryostat dont la température peut être contrôlée entre 1,7 et 300 K.

Le champ magnétique est généré par une bobine supraconductrice immergée dans l'hélium liquide et pouvant appliquer jusqu'à 7 T. Toutes les mesures sont réalisées avec le champ magnétique perpendiculaire au plan des couches.

2.2 (Ga,Mn)N

Transmission dans le visible

Les mesures de transmission entre 1,4 et 3,5 eV sont réalisées en utilisant une lampe Xénon, un monochromateur (HR460 Jobin Yvon) de 46 cm avec un réseau blasé à 1800 traits par mm. L'acquisition en sortie du PM se fait par une technique de détection synchrone avec un modulateur mécanique comme référence (figure 4). L'échantillon est placé à 1,7 K. Cette température est obtenue en pompant sur le bain d'hélium pour ne pas être gêné par les bulles.

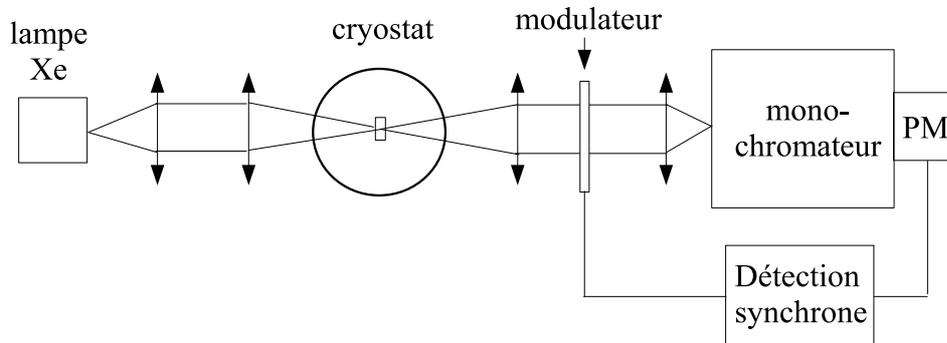


FIG. 4: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de transmission entre 2 et 3,5 eV.

Transmission à 1,4 eV sans champ magnétique

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Études des Propriétés Électroniques des Solides de Grenoble (LEPES). Nous utilisons un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , une lampe tungstène et un détecteur silicium.

MCD

Les mesures de dichroïsme circulaire magnétique sont réalisées avec deux méthodes utilisant une modulation et une détection différentes :

Modulateur photo-élastique : les techniques de modulation et de détection sont les mêmes que pour l'étude de (Zn,Cr)Te. Le monochromateur est placé juste avant la détection. Le cryostat permet de contrôler la température entre 1,7 et 300 K et d'appliquer un champ magnétique perpendiculaire à la couche jusqu'à 11 T. Son axe optique est vertical (figure 5).

Des mesures de transmission à 1,41 eV sont réalisées avec le même montage optique avec une lampe tungstène sans polarisation de la lumière.

Babinet-soleil : le même cryostat et monochromateur sont utilisés. La polarisation se fait avec un polariseur linéaire et un babinet-soleil dont le retard est ajustable (figure 6). Nous le réglons manuellement de manière à avoir un retard de $\pm 90^\circ$, soit une polarisation $\sigma+$ ou $\sigma-$. La détection

se fait avec une caméra CCD (CCD 3000 Jobin Yvon) dont la taille des pixels est $26 \times 26 \mu\text{m}$. Nous mesurons ainsi la lumière transmise en polarisation $\sigma+$ et $\sigma-$ séparément.

Le signe de la polarisation $\sigma+$ et $\sigma-$ est repéré en mesurant un puits de $(\text{Cd,Mn})\text{Te}$ dont le signe du dichroïsme est connu.

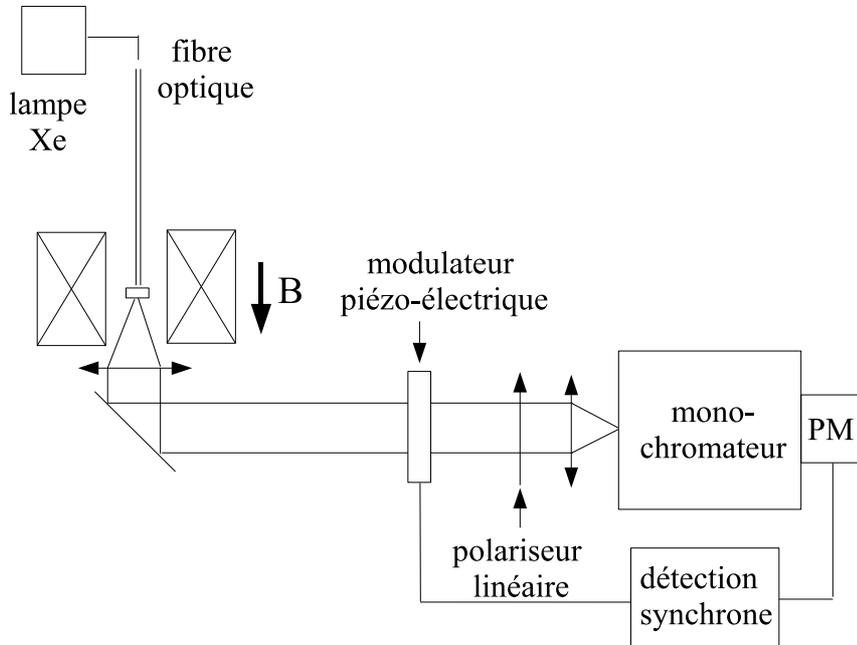


FIG. 5: *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de MCD avec un modulateur photo-élastique.*

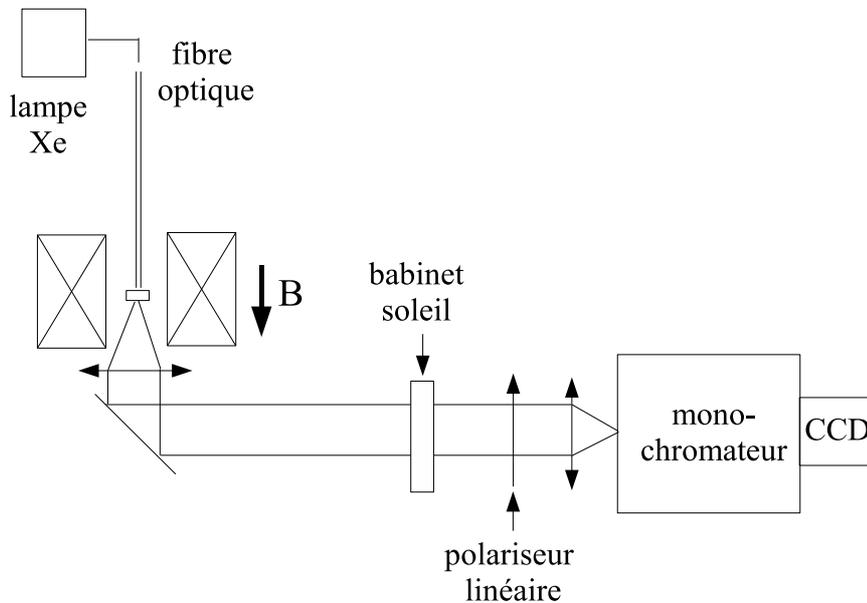


FIG. 6: *Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de MCD avec un babinet-soleil.*

Première partie

(Ga,Mn)N

Chapitre 1

Croissance et propriétés structurales de (Ga,Mn)N

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord brièvement les différentes conditions de croissance des couches de (Ga,Mn)N.

Dans une seconde partie, nous observons l'incorporation du Mn afin de contrôler le dopage et d'éviter les inclusions de phase secondaire. Pour cela, des mesures de diffraction de rayons X, de spectroscopie d'absorption de rayons X, de sonde de Castaing et de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ont été réalisées.

1.1 Croissance

Les couches de (Ga,Mn)N wurtzites sont élaborées par épitaxie par jets moléculaires à 700 °C sur une couche tampon de GaN de 2 μm . Celle-ci est réalisée par dépôt en phase vapeur par organo-métalliques (MOCVD) sur un substrat de Al_2O_3 (figure 1.1). Certaines couches sont épitaxiées sur une couche tampon d'AlN pour les études optiques près du gap. L'azote provient d'une source plasma. La croissance a été réalisée par S. Kuroda, D. Halley et E. Sarigiannidou.

La composition en Mn est systématiquement vérifiée par des mesures de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) en utilisant une couche de (Ga,Mn)N implantée comme référence.

Les conditions de croissance ont été intensivement étudiées [25, 26, 27]. Il apparaît que l'incorporation du Mn dépend fortement du rapport des flux Ga/N et des flux des cations $\Phi_{\text{Mn}}/(\Phi_{\text{Ga}}+\Phi_{\text{Mn}})$ (figure 1.2)

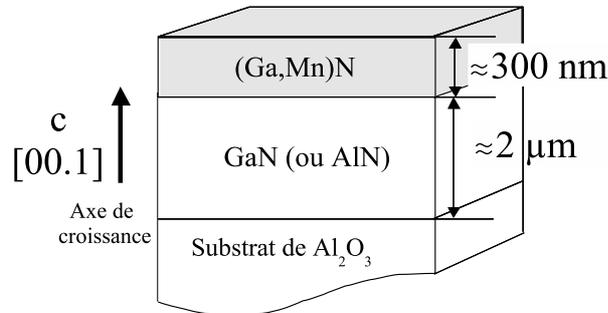


FIG. 1.1: Structure des échantillons de (Ga,Mn)N.

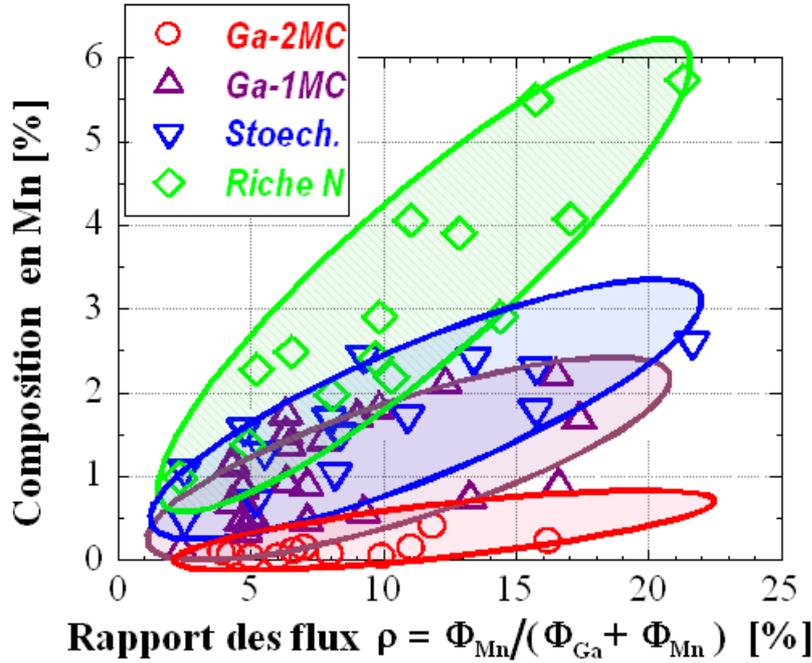


FIG. 1.2: Composition en Mn en fonction des conditions de croissance.

Pour un fort excès de Ga, la surface est stabilisée par 2 mono-couches de Ga (Ga-2MC). La croissance est alors insensible aux faibles variations de température et de flux. L'incorporation du Mn est faible dans ces conditions : elle ne dépasse pas 0,3%.

Pour un flux de Ga plus faible, la surface est recouverte par une mono-couche de Ga (Ga-1MC). Pour un flux encore un peu plus faible, nous arrivons à des conditions de croissance stoechiométriques. Il est difficile de les distinguer car elles sont très sensibles à de petites variations de flux. L'incorporation du Mn est plus élevée : jusqu'à 3%.

Pour des flux de Ga encore plus faibles, nous arrivons à des conditions de croissance riche N où un dopage jusqu'à 6% a pu être obtenu.

1.2 Étude structurale

Les couches de $(Ga,Mn)N$ ont une structure wurtzite. Les atomes de Mn se placent en substitution des atomes de Ga (figure 1.3).

Nous avons voulu vérifier que le Mn s'incorpore bien en sites substitutionnels du Ga sans former d'inclusion de phase secondaire. Nous présentons dans cette partie les études structurales.

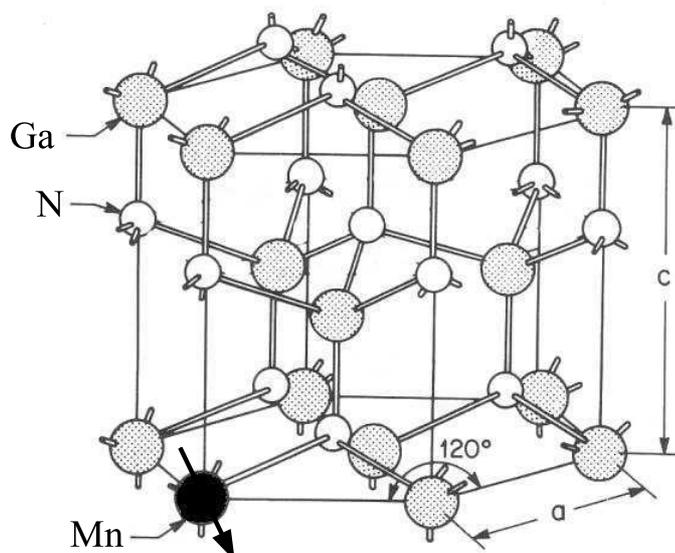


FIG. 1.3: Structure wurtzite. Les atomes de Mn se placent sur les sites des Ga.

1.2.1 Diffraction de rayons X

Sur certains diagrammes de diffraction de rayons X, nous pouvons observer des pics supplémentaires à ceux de GaN et Al_2O_3 dus à l'apparition d'inclusions de phase secondaire de GaMn_3N ou Mn_4N . Ces composés ayant la même structure perovskite et presque le même paramètre de maille [28], il est impossible de les distinguer.

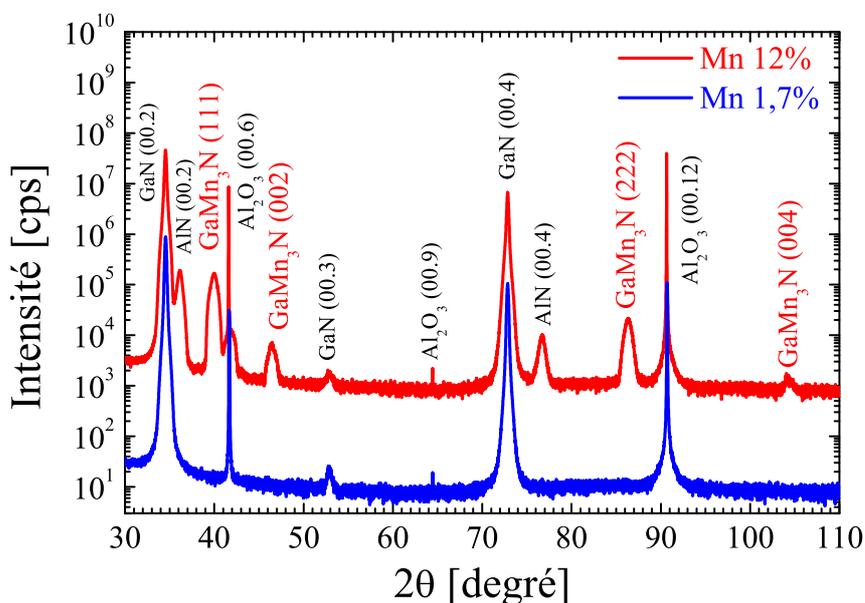


FIG. 1.4: Diagramme de diffraction d'une couche dopée à 1,7% ne contenant pas d'inclusion de phase secondaire et d'une couche dopée à 12% présentant des pics supplémentaires.

L'absence d'inclusion de phase secondaire a été vérifiée par diffraction de rayons X sur toutes les couches décrites dans ce travail.

1.2.2 Spectroscopie d'absorption de rayons X

Nous avons mesuré nos couches et des poudres de $GaMn_3N$ et Mn_4N par spectroscopie d'absorption de rayons X (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) au seuil K du Mn au European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble [29, 30]. L'exploitation des résultats a été réalisée par X. Biquard. Ces mesures sondent l'environnement local autour du Mn.

Une couche dopée à 0,3% ne présentant pas de pic supplémentaire en diffraction de rayons X a été mesurée. Ses oscillations EXAFS sont très bien reproduites avec un calcul où les Mn sont en sites substitutionnels du Ga, avec une distortion de 2% de la distance Mn-N (figure 1.5).

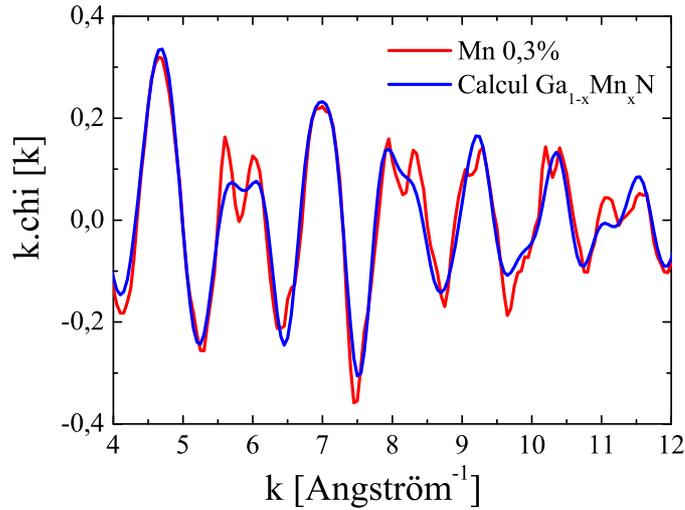


FIG. 1.5: Oscillations EXAFS d'une couche dopée à 0,3% et simulation reproduisant ces oscillations avec tous les Mn en substitution.

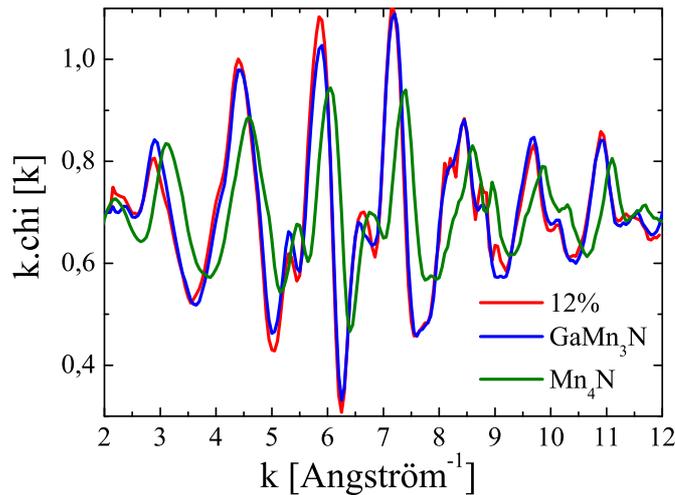


FIG. 1.6: Oscillations EXAFS d'une couche dopée à 12% et de deux poudres de $GaMn_3N$ et de Mn_4N .

La couche dopée à 12% mesurée en diffraction de rayons X (figure 1.4) a été mesurée en EXAFS. Les oscillations sont similaires à celles de la poudre de $GaMn_3N$ mais très différentes

de celles de Mn_4N (figure 1.6). Ces deux composés se différencient car l'environnement local autour du Mn est différent. Nous avons donc pu déterminer que les inclusions sont composées de GaMn_3N .

1.2.3 Observations par sonde de Castaing

Pour connaître l'homogénéité de l'incorporation du Mn, des mesures par sonde de Castaing ont été réalisées sur une couche dopée à 5%, sans inclusion d'après les mesures de diffraction de rayons X. Nous mesurons le rayonnement X induit par bombardement électronique. La position et l'intensité des raies donnent la concentration des espèces. Nous sondons toute l'épaisseur de la couche avec une résolution de $5 \times 5 \mu\text{m}$. L'azote étant un élément trop léger pour être observé, nous ne pouvons pas obtenir de valeur absolue de la concentration en Mn.

Sur la figure 1.7, nous voyons qu'il n'y a pas de variation de composition sur de longues distances. Les différences de dopage localisées sont dues aux bruits de la mesure. La concentration en Mn est bien homogène.

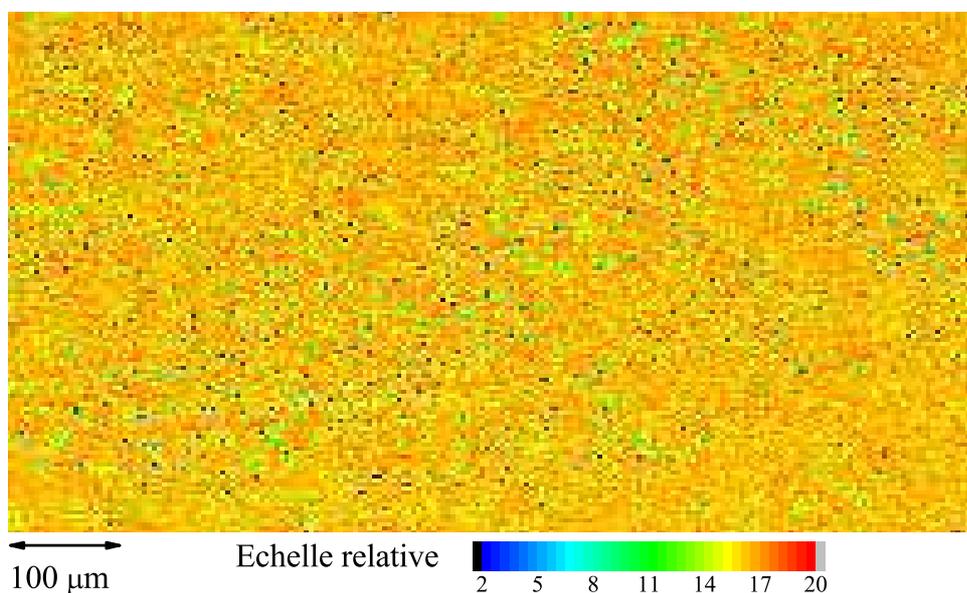


FIG. 1.7: Mesures par sonde de Castaing d'une couche dopée à 5%.

1.2.4 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

La même couche dopée à 5% a été mesurée par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) et par émission de rayons X induite par particules chargées (Particule Induced X-Ray Emission, PIXE) par S. Kuroda au Japan Atomic Energy Research Institute. Ces mesures permettent de sonder les atomes en sites interstitiels.

Les deux mesures sont obtenues simultanément sous un faisceau de $^4\text{He}^+$ de 2 MeV. L'énergie et la direction des ions rétrodiffusés renseignent sur les différentes espèces et leurs positions dans la couche (RBS). L'interaction entre les ions incidents et les atomes de la couche entraîne l'émission d'un rayonnement X dont l'énergie dépend de la masse atomique (PIXE).

Sur la figure 1.8(a), les mesures de PIXE selon la direction $\langle 00.1 \rangle$ sur le Ga et le Mn ont la même allure. Le creux sur la mesure de RBS sur le Mn est un peu plus profond que celui de la mesure de PIXE (figure 1.8(b)). Cela montre qu'une fraction dominante des atomes de

Mn, environ 95%, sont en sites substitutionnels (ou dans des sites interstitiels qui ne sont pas observables dans cette direction).

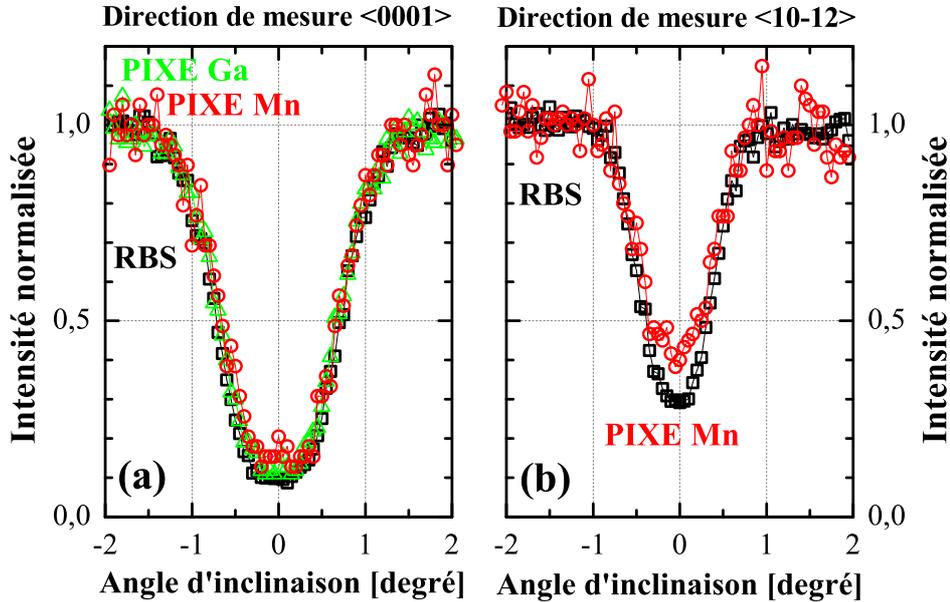


FIG. 1.8: Mesures de RBS et de PIXE (a) sur le Ga et le Mn dans la direction $\langle 00.1 \rangle$ (b) sur le Mn dans la direction $\langle 10-12 \rangle$ (mesures de S. Kuroda).

Des mesures de PIXE et de RBS sur le Mn ont alors été réalisées dans une autre direction : perpendiculaire au plan $(11\bar{1}0)$ (figure 1.9). Les creux sont similaires quand le faisceau est parallèle au plan $(11\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Cela montre que presque tous les Mn sont incorporés en sites substitutionnels dans la phase diluée. Cette couche étant très concentrée, nous pensons que cette conclusion s'applique aussi à tous les autres échantillons.

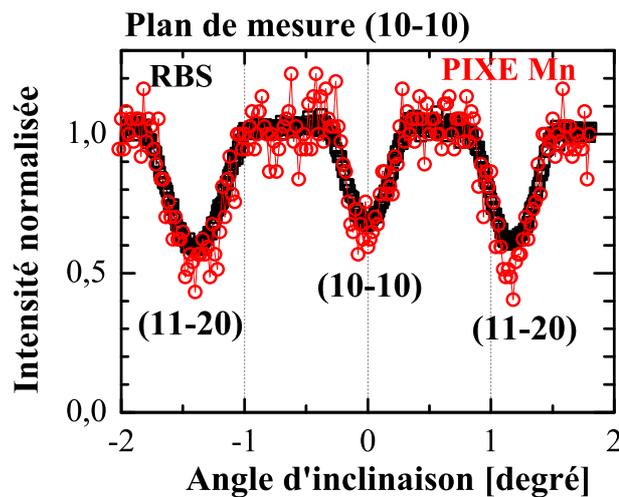


FIG. 1.9: Mesures de RBS et de PIXE sur le Mn dans les directions perpendiculaires aux plans $[10-10]$ et $[11-20]$ (mesures de S. Kuroda).

1.3 Bilan

Nous pouvons maintenant contrôler l'incorporation du Mn et éviter l'apparition de phase secondaire en fonction des conditions de croissance. Nous sommes limités par la sensibilité de nos mesures : il est possible que les couches contiennent de très petites inclusions non détectées.

Nous réussissons à élaborer des couches avec des compositions jusqu'à 6% sans inclusion décelable. D'après les mesures de RBS et de PIXE, le Mn est incorporé majoritairement en sites substitutionnels du Ga. Les mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) le confirment.

C'est sur ce type d'échantillon que les mesures de spectroscopie ont été réalisées, après contrôle systématique par diffraction de rayons X et mesure de la composition par SIMS.

Chapitre 2

Étude spectroscopique à 1,4 eV

Dans ce chapitre, nous étudions l'absorption et l'émission à 1,4 eV de couches très faiblement dopées (<1%). Nous observons ensuite cette absorption sous champ magnétique en configuration Faraday et Voigt .

Dans une seconde partie, nous développons le modèle de champ cristallin pour le Mn^{3+} dans GaN pour expliquer cette absorption et son comportement sous champ magnétique. Nous discutons ensuite de la validité du modèle et des paramètres utilisés. Enfin, nous calculons l'aimantation pour des ions Mn^{3+} sans interaction à partir de ce modèle, et nous comparons ce résultat à des données expérimentales.

2.1 Absorption à 1,4 eV

L'absorption des couches de (Ga,Mn)N dans le proche infrarouge, entre 1,1 et 1,9 eV a été mesurée à 5, 100 et 300 K au Laboratoire d'Études des Propriétés Électroniques des Solides de Grenoble (LEPES). Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , une lampe tungstène et un détecteur silicium ont été utilisés. La direction de propagation de la lumière est parallèle à l'axe c (axe de croissance).

La figure 2.1 montre les mesures brutes de transmission à 5, 100 et 300 K d'une couche dopée à 0,45%. A 5 K, des structures entre 1,4 et 1,5 eV sont visibles. Celles-ci s'élargissent avec une augmentation de la température : à 100 K et 300 K, seule une bande large apparaît. A 300 K, elle se confond facilement avec les oscillations dues aux interférences de Fabry-Pérot. Malgré les trois couches qui composent les échantillons, une seule fréquence d'oscillation est observée. Elle correspond à l'épaisseur de GaN et (Ga,Mn)N. La fréquence des oscillations dans le substrat de Al_2O_3 est trop élevée, à cause de son épaisseur, pour être observée. L'indice de réfraction de (Ga,Mn)N n'étant pas modifié pour les faibles concentrations en Mn, il n'y a pas de réflexion à l'interface des couches de GaN et (Ga,Mn)N.

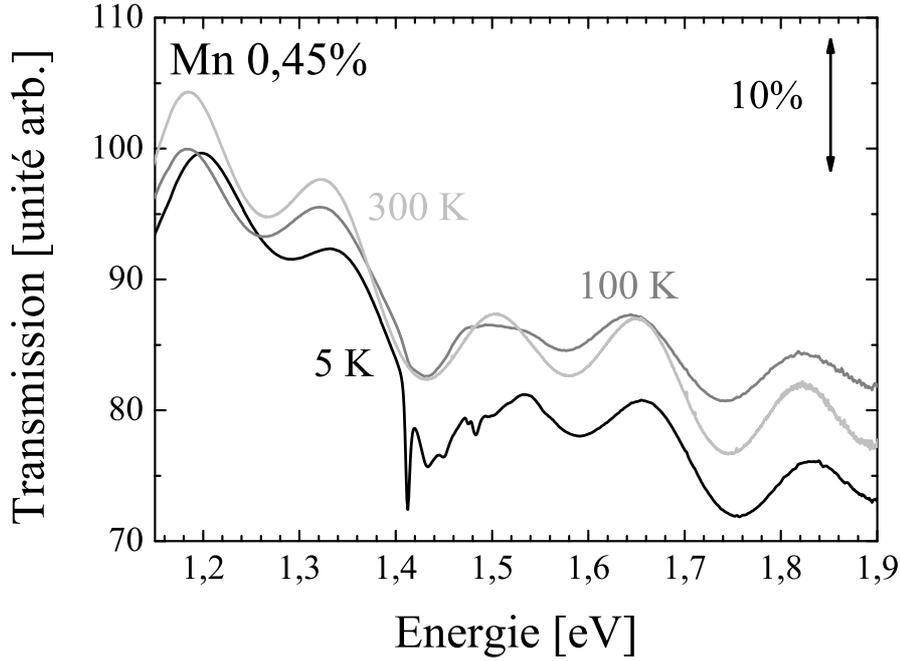


FIG. 2.1: Mesures brutes de transmission à 5, 100 et 300 K dans le proche infrarouge d'une couche dopée à 0,45%.

Les oscillations ont été enlevées numériquement (figure 2.2). Elles sont périodiques en fonction de $2ne/\lambda$ avec e l'épaisseur de la couche et n l'indice de réfraction de GaN dont la valeur, mesurée à température ambiante, est [31] :

$$n^2 = 2,27^2 + \frac{304,7^2}{\lambda^2 - 294^2} \quad (\lambda \text{ est exprimée en nm}) \quad (2.1)$$

La transmission est tracée en fonction de $2n/\lambda$. L'épaisseur e est introduite comme paramètre ajustable car nous ne connaissons pas précisément sa valeur. Elle est de l'ordre de $2,3 \mu\text{m}$, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche tampon de GaN (environ $2 \mu\text{m}$) et de la couche de (Ga,Mn)N de 300 nm. Une fonction sinusoïdale $f(2n/\lambda)\sin(2ne/\lambda+\phi)+g(2n/\lambda)$ de fréquence $2ne/\lambda$ et de phase ϕ reproduit les oscillations. $f(2n/\lambda)$ et $g(2n/\lambda)$ sont deux polynômes dont le degré et les coefficients sont ajustés pour reproduire l'allure de la transmission. Le rapport de la mesure de transmission sur la fonction sinusoïdale donne la transmission en ne tenant compte que de l'absorption à 1,4 eV. Nous nous affranchissons ainsi des pertes de lumière par diffusion et réflexion.

L'absorption étant très faible, nous devons parfaitement reproduire les oscillations. Nous privilégions la zone d'absorption (à l'intérieur du carré sur la figure 2.2) au détriment des oscillations à plus faibles et plus hautes énergies. Nous n'arrivons pas à reproduire les oscillations sur une gamme d'énergie plus grande, sans doute à cause d'une mauvaise estimation de l'indice de réfraction.

L'absorption a été calculée dans cette plage d'énergie (figure 2.3) mais il reste un fond continu que l'on soustrait manuellement. Ces oscillations ont été supprimées deux fois par la même méthode de façon indépendante (courbe rouge et magenta). Nous voyons l'incertitude induite sur la forme des bandes larges d'absorption. Par contre, la position, l'amplitude et la forme des pics fins ne sont pas affectées.

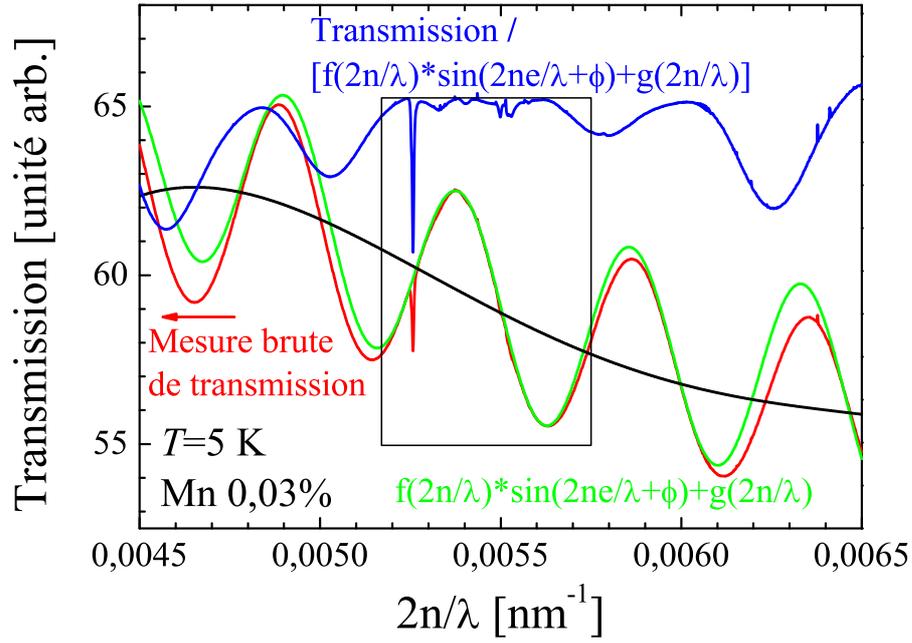


FIG. 2.2: Mesure brute de transmission à 5 K d'une couche dopée à 0,03% (en rouge), fonction sinusoïdale reproduisant les oscillations (en vert), allure des polynômes f et g (en noir) et rapport des courbes rouges et vertes (en bleu). Le carré montre la partie proche de l'absorption où les oscillations sont bien reproduites.

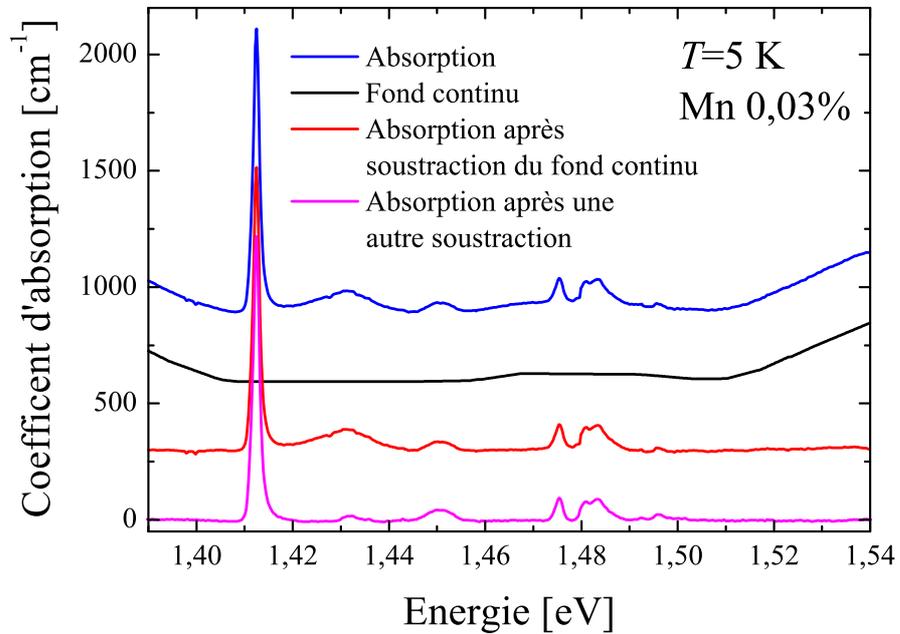


FIG. 2.3: Un fond continu (en noir) est soustrait à l'absorption calculée à partir des données de transmission après avoir supprimé les oscillations (en bleu), le résultat est la courbe rouge. La courbe magenta représente les mêmes données dont les oscillations ont été supprimées par la même méthode de façon indépendante. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.

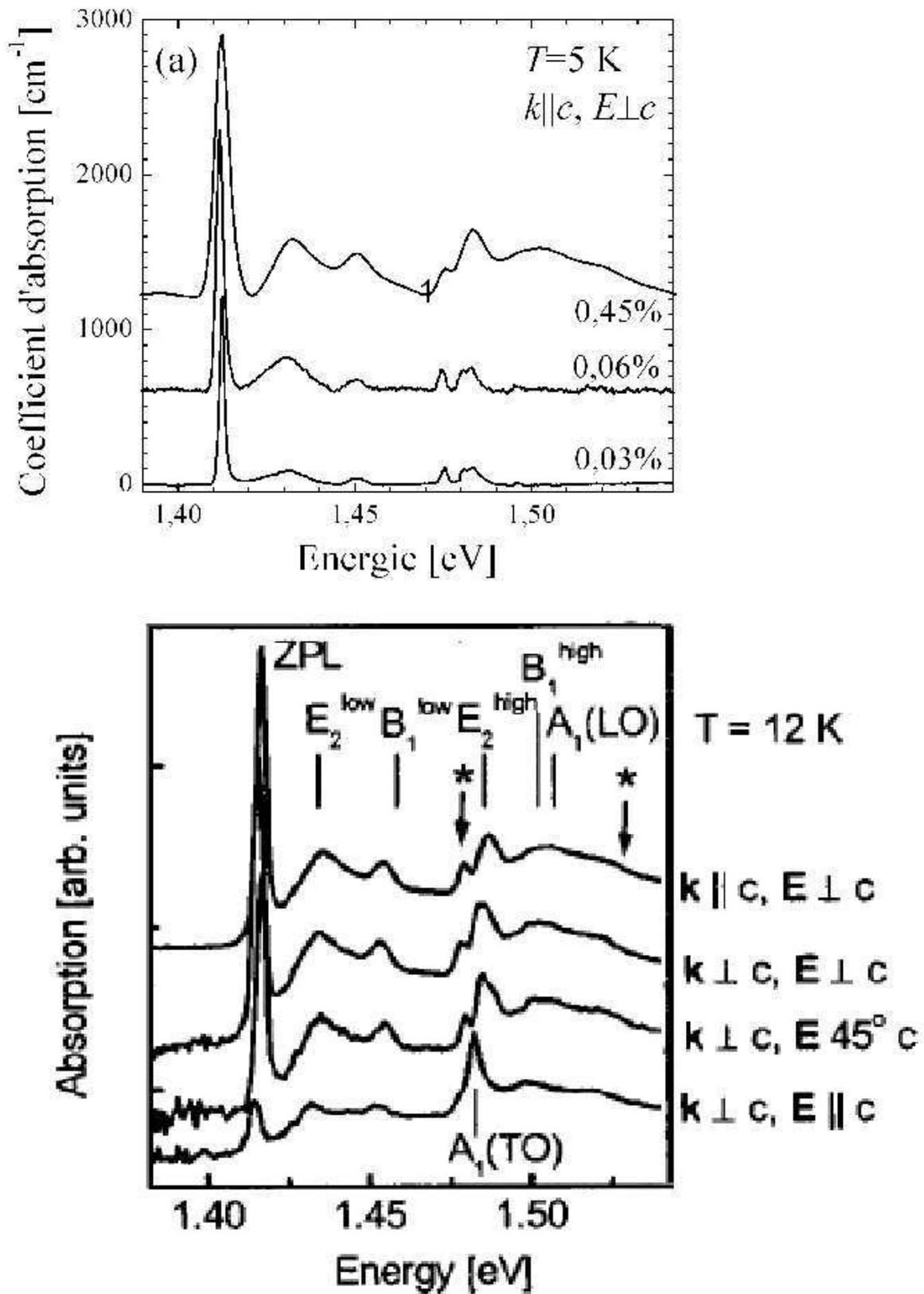


FIG. 2.4: (a) Coefficient d'absorption à 5 K dans le proche infrarouge mesuré par spectroscopie FTIR pour des couches de $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$ dopées entre 0,03% et 0,45%, (b) absorption mesurée par Wolos et al. [19] sur un échantillon de $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}:\text{Mg}$ dopé à 0,009%

La figure 2.4(a) montre le coefficient d'absorption entre 1,39 et 1,54 eV à 5 K pour des couches dopées à 0,03, 0,06 et 0,45% après avoir enlevé les oscillations dues aux interférences de Fabry-Pérot. Lors des mesures des transitions internes des ions magnétiques, nous nous attendons à observer plusieurs transitions, appelées répliques phonons, utilisant l'énergie d'un phonon ou d'une vibration locale du cristal. Un pic fin attribué à une transition zéro-phonon apparaît à 1,413 eV, ainsi que des répliques phonons beaucoup plus faibles à plus hautes énergies. L'intensité et la largeur de ces structures augmentent avec le dopage. De plus, elles n'apparaissent pas sur les couches de GaN. Cette absorption est donc bien liée au Mn. On notera la bonne qualité des couches à faible concentration. Nous avons pu résoudre le doublet à 1,482 eV. Wolos *et al.* ont observé la même absorption avec des structures identiques sur des échantillons de (Ga,Mn)N :Mg massifs très dilués (figure 2.4(b)).

Les phonons E_2^{low} , $E_1(TO)$, E_2^{high} et $A_1(LO)$ ont été attribués grâce à des mesures de spectroscopie Raman réalisées par M. Ashgar au LEPES [32] (figure 2.5). Les phonons B_1^{low} et B_1^{high} sont silencieux en Raman mais leurs énergies ont été déterminées par des mesures de diffusion inélastique de rayons X sur GaN [33] et par des calculs ab-initio [34]. Ces attributions sont en accord avec celles de Wolos *et al.* [19] (figure 2.4(b)).

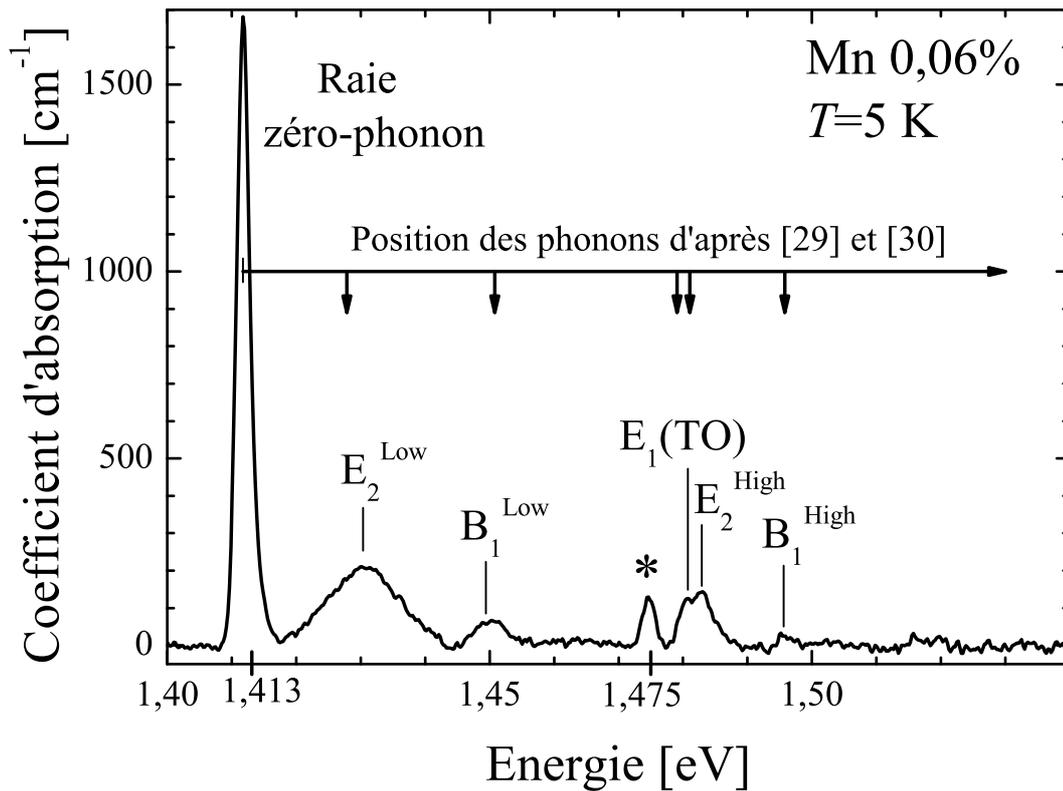


FIG. 2.5: Coefficient d'absorption à 5 K d'une couche dopée à 0,06%.

Le pic situé à 1,475 eV (marqué par *) a un comportement différent. Il est plus fin que les répliques et son énergie ne correspond à aucun phonon. Il a été observé par Wolos *et al.* [19] mais n'a pas été interprété. Sa finesse suggère une transition zéro-phonon.

2.2 Luminescence de la transition interne du Mn

Nous avons voulu observer l'émission de cette transition. Des mesures de photoluminescence ont été réalisées avec un montage spectroscopique dispersif. La source d'excitation est un laser HeCd à 325 nm délivrant 20 mW, focalisé sur une tache de diamètre $100 \times 100 \mu\text{m}$. Aucune émission n'a pu être détectée.

Nous avons alors mesuré ces couches en cathodoluminescence. Une émission structurée vers 1,4 eV n'a pu être observée que sur un seul échantillon. (figure 2.6). Cette mesure ponctuelle apparaît sur toute la couche. Bien que le fond continu ainsi que la largeur des raies soient différents sur certains points de l'échantillon (spectres b et d), nous considérons les trois spectres a, c et e de la figure 2.6 comme représentatifs de l'émission de la couche.

En cathodoluminescence, un tiers de l'énergie du faisceau d'électrons incidents crée des paires électrons-trous, le reste est dissipé sous forme de chaleur. Pour une tension d'accélération de 4 kV et un seuil d'absorption à 3,5 eV, un électron incident crée donc 400 paires électron-trous. Un courant de 27 nA correspond à un flux de 2×10^{11} électrons par seconde. Il y a alors 8×10^{13} paires électrons-trous créées par seconde. Un miroir parabolique collecte la lumière émise avec un angle solide d'environ π Sr.

Le laser HeCd utilisé en photoluminescence a une puissance de 1 mW. Cela correspond à un flux de 10^{15} photons par seconde soit 10^{15} paires électrons-trous créées par seconde. La lumière émise est collectée avec un angle solide de $2,5 \times 10^{-3}$ Sr.

La mesure de cathodoluminescence permet de collecter 100 fois plus de photons par seconde. Une excitation plus forte mais une moins bonne collection de la lumière ne nous permet pas d'observer la photoluminescence avec ce montage optique.

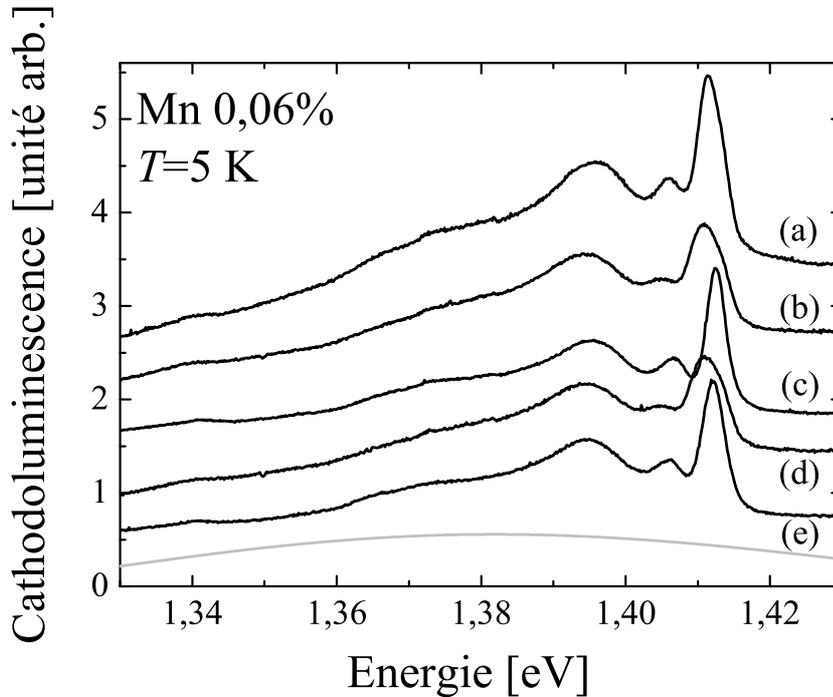


FIG. 2.6: Spectres de cathodoluminescence à 5 K en différentes positions sur la couche dopée à 0,06% ($E_b=4$ kV, $I_b=27$ nA, $1 \mu\text{m}^2$). La courbe grise montre l'allure du fond continu qui sera soustrait.

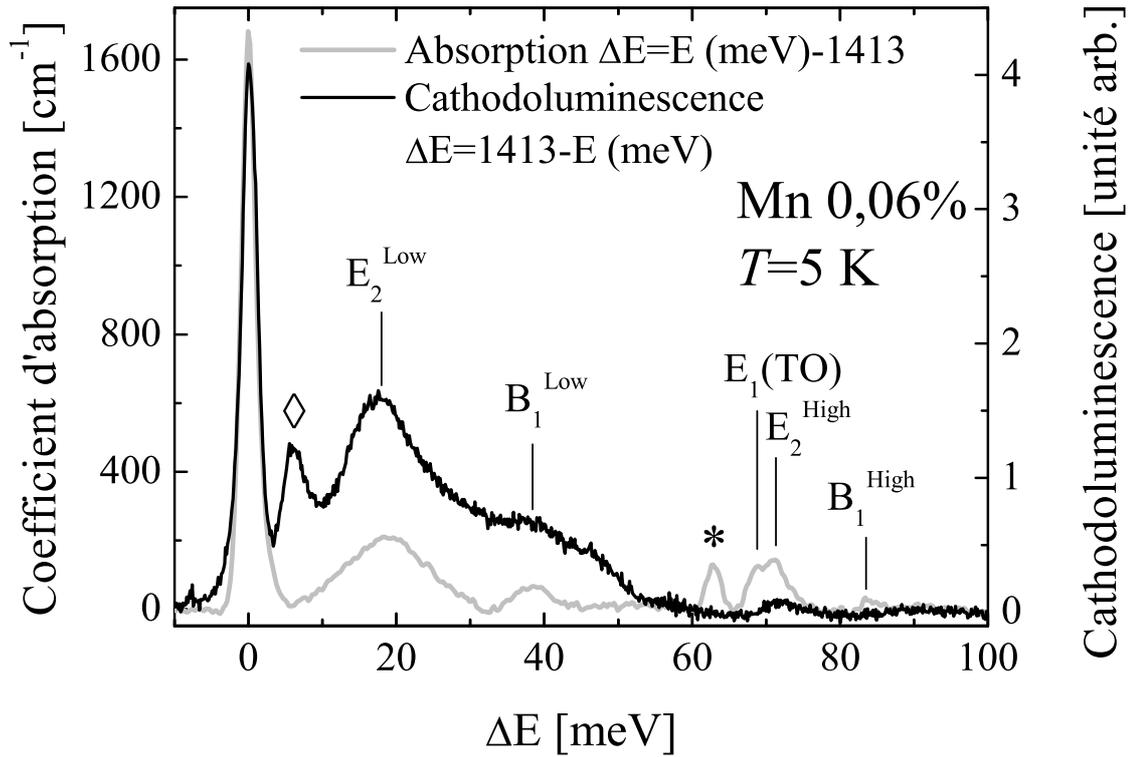


FIG. 2.7: Spectres de cathodoluminescence et d'absorption à 5 K d'une couche dopée à 0,06%. L'échelle des abscisses représente la différence d'énergie par rapport à l'énergie de la raie zéro-phonon.

Sur la figure 2.7, les mesures d'absorption et de cathodoluminescence sont superposées. L'énergie de la raie zéro-phonon qui a la même largeur et la même position dans les deux types de mesure est prise comme référence. Un fond continu a été soustrait au spectre de cathodoluminescence (figure 2.6) et l'échelle horizontale est inversée.

Les répliques phonons se situent à la même distance de la raie zéro-phonon. C'est donc bien la même transition qui est observée.

Deux différences apparaissent :

- La raie d'absorption à 1,475 eV (marquée par *) n'apparaît pas en émission. Cela confirme l'hypothèse d'une transition zéro-phonon vers un niveau d'énergie plus élevé, et non une réplique phonon
- Une raie supplémentaire (marquée par ◇) apparaît en émission à 1,407 eV. Ce n'est pas une réplique phonon car elle n'est pas observée en absorption. Cela montre la présence d'un niveau d'énergie non peuplé lors des mesures d'absorption, situé à environ 6 meV au dessus du niveau fondamental.

Les transitions zéro-phonon observées et les niveaux d'énergie mis en jeu sont résumés sur la figure 2.8.

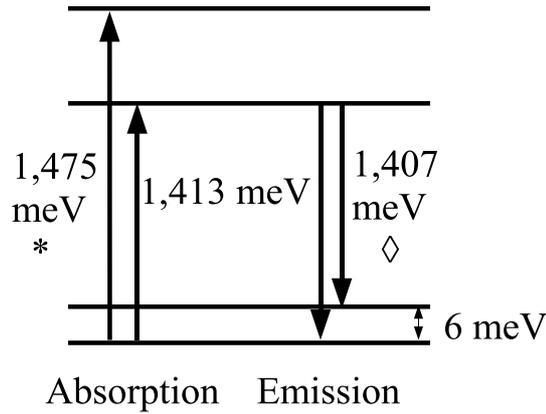


FIG. 2.8: Niveaux d'énergie mis en jeu lors des transitions zéro-phonon en absorption et en émission.

2.3 Raie zéro-phonon sous champ magnétique

Nous voulons observer la dépendance en champ magnétique de cette absorption. Pour éviter les interactions entre Mn et pour avoir les raies les plus fines, des couches avec des concentrations très faibles sont sélectionnées.

Le vecteur d'onde de la lumière est orienté parallèlement à l'axe c dans les deux configurations Faraday et Voigt, c'est-à-dire avec le champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière (figure 2.9). En configuration Faraday, l'absorption de la raie zéro-phonon de ces couches a été mesurée entre 1,7 et 30 K jusqu'à 11 T. Les mesures sont réalisées avec un montage de spectroscopie utilisant un monochromateur avec un réseau à 600 traits par mm travaillant à l'ordre 2 pour augmenter la résolution, une lampe tungstène et une caméra CCD. Des mesures en configuration Voigt et Faraday ont été réalisées à 1,7 et 4,2 K jusqu'à 22 T, sur le même échantillon, avec un autre montage optique dispersif au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble (LCMI) par M. Sadowski. Ces montages optiques ne sont pas assez sensibles pour pouvoir observer les répliques phonons. Dans la suite de ce chapitre, nous ne nous intéressons qu'à la raie zéro-phonon à 1,413 eV.

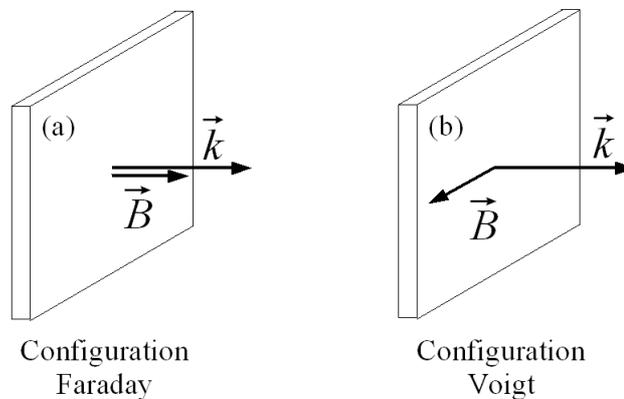


FIG. 2.9: Positions relatives du vecteur d'onde de la lumière et du champ magnétique pour les configurations Faraday (a) et Voigt (b).

2.3.1 Configuration Faraday

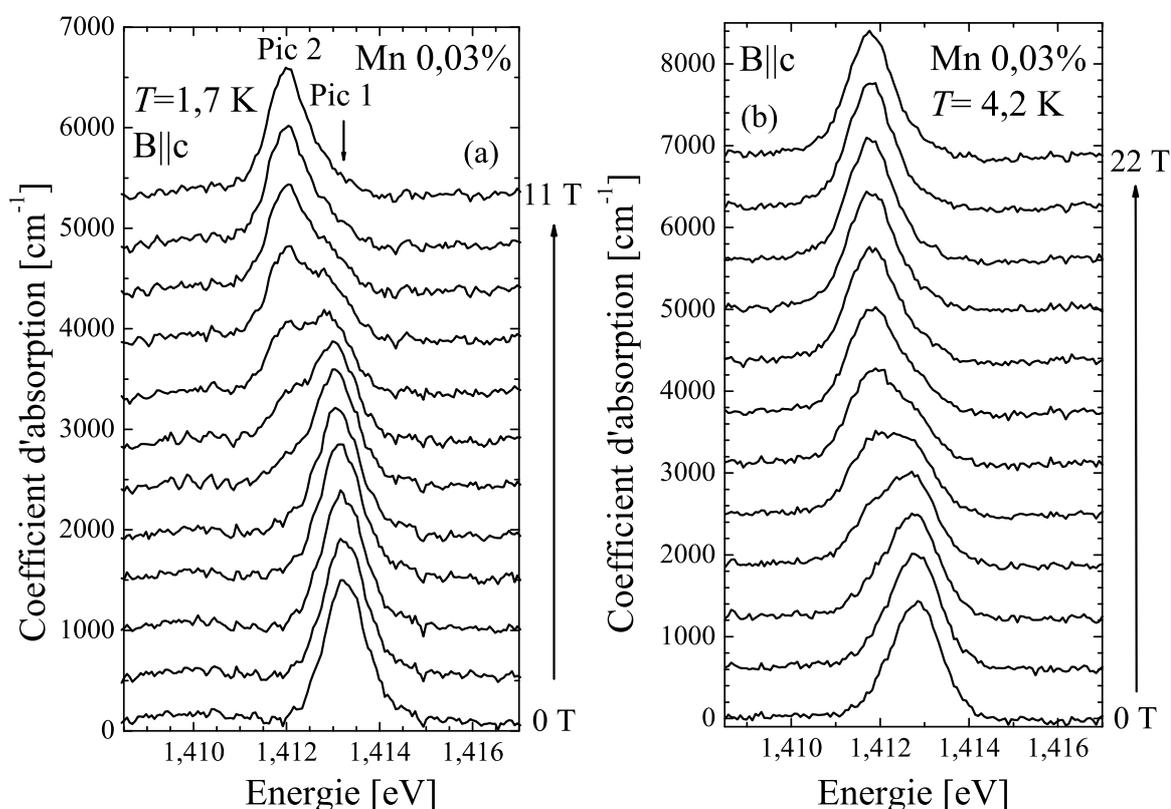


FIG. 2.10: Raie zéro-phonon dans la configuration Faraday ($k \parallel c$, $B \parallel k$) mesurée par spectroscopie dispersive (a) à 1,7 K de 0 à 11 T par pas de 1 T (LSP) (b) à 4,2 K de 0 à 22 T par pas de 2T (mesures de M. Sadowski, LCMI).

La figure 2.10 montre l'absorption à 1,7 K jusqu'à 22 T de la raie zéro-phonon dans la configuration Faraday.

A 1,7 K, au dessus de 5 T, un second pic (pic 2) apparaît. Son intensité augmente avec le champ magnétique tandis que le pic 1 diminue. A 10 K, le pic 2 est observé dès 0 T comme épaulement du pic 1 (figure 2.11). A 11 T, ils ont la même intensité.

L'intensité et la position des deux pics entre 1,7 K et 30 K ont été déterminées en décomposant l'absorption en deux raies gaussiennes. Nous avons fixé la largeur du pic 1 déterminée à 0 T pour chaque température (0,9 meV à 1,7 K).

La figure 2.12 montre un exemple à 10 K à 7 T. Au-dessus de 30 K, les raies sont trop élargies pour être résolues mais confirment l'évolution qualitativement (figures 2.13).

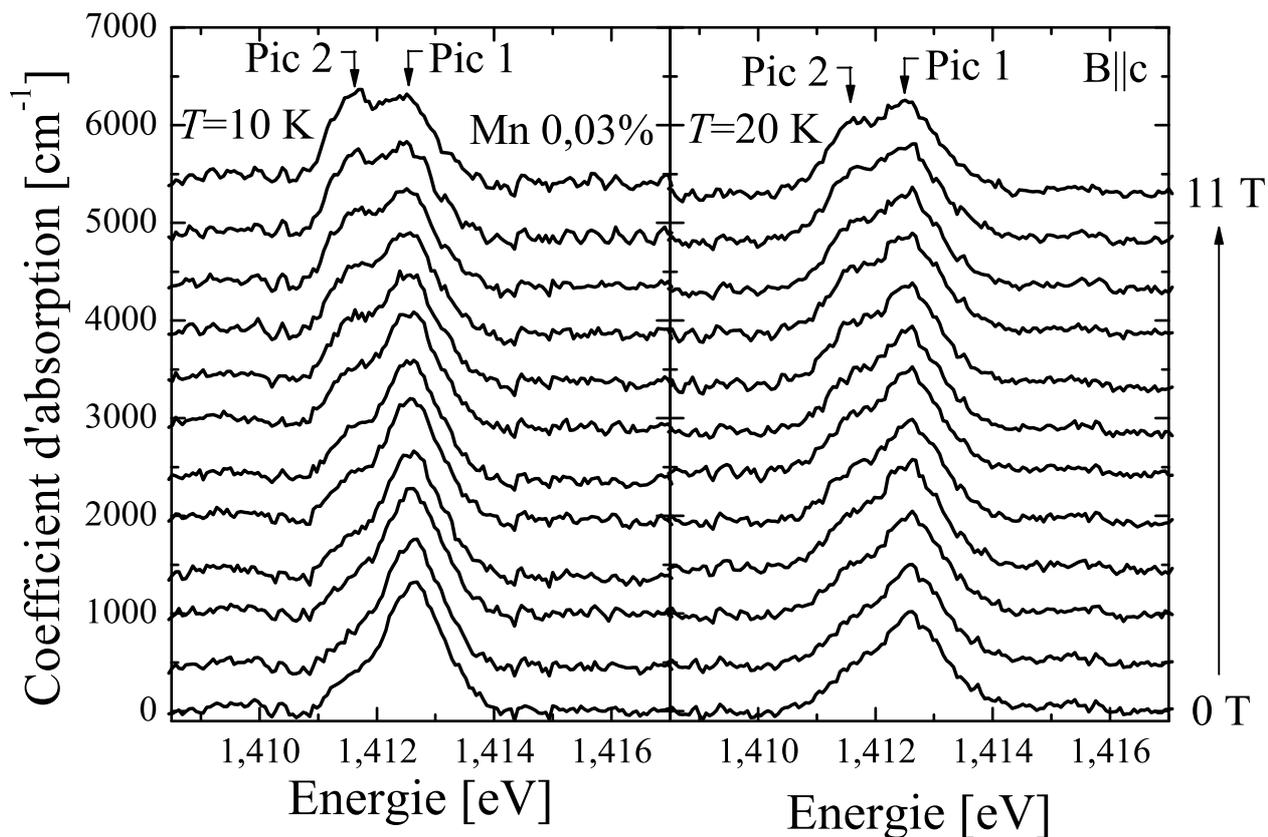


FIG. 2.11: Raie zéro-phonon dans la configuration Faraday ($k \parallel c$, $B \parallel k$) à 10 et 20 K de 0 à 11 T par pas de 1 T.

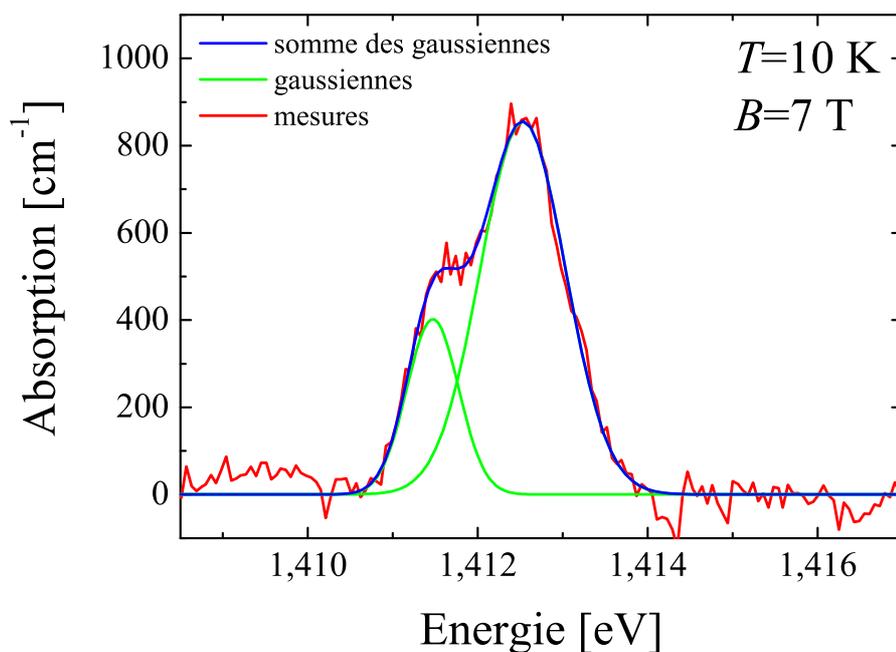


FIG. 2.12: Absorption à 10 K à 7 T et décomposition en deux raies gaussiennes.

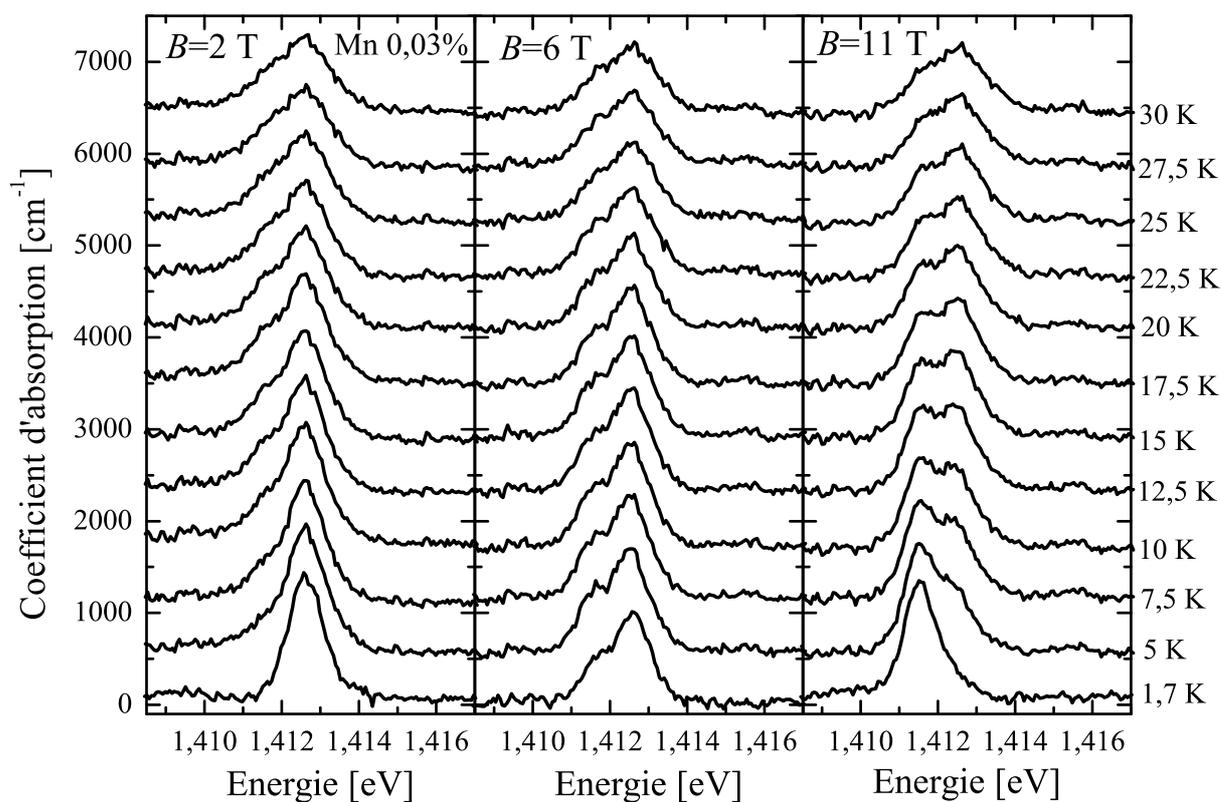


FIG. 2.13: Raie zéro-phonon à 2, 6 et 11 T dans la configuration Faraday ($k \parallel c$, $B \parallel k$) mesurée par spectroscopie dispersive de 1,7 K à 30 K.

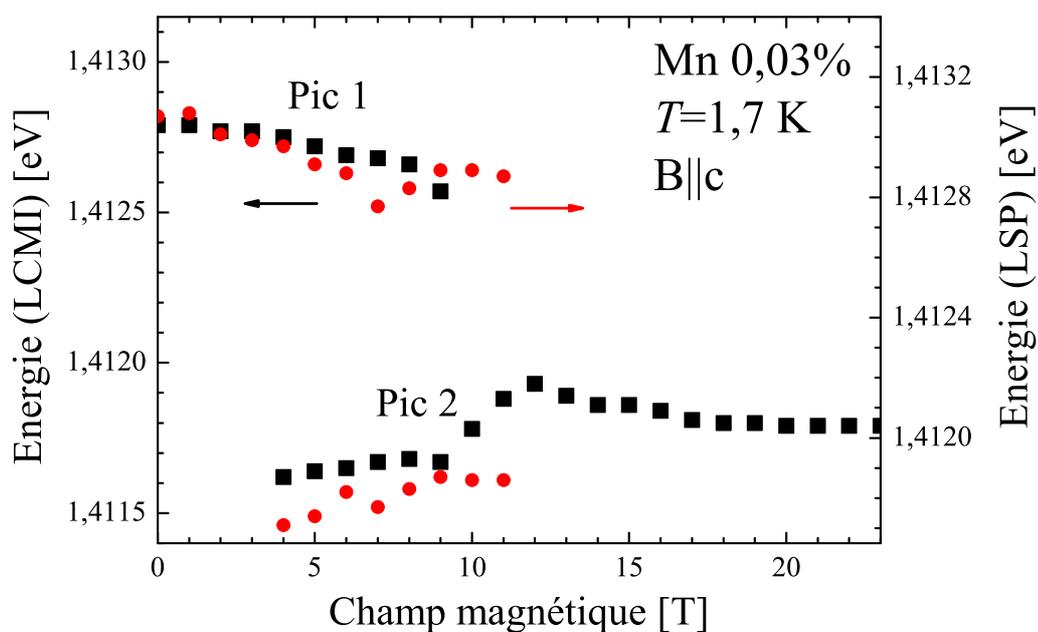


FIG. 2.14: Position de la raie zéro-phonon dans la configuration Faraday à 1,7 K jusqu'à 11 T pour nos mesures et jusqu'à 22 T pour les mesures de M. Sadowski, LCMI.

La figure 2.14 montre la position des deux pics d'après nos mesures et celles de M. Sadowski réalisées au LCMI. Le décalage s'explique par un étalonnage différent du monochromateur. Nous pouvons déterminer la position du pic 2 à plus faible champ grâce à une meilleure résolution donnant des raies moins larges. Les résultats sont compatibles et montrent la même évolution en champ.

La figure 2.15(a) montre le rapport de l'intensité intégrée des deux pics en fonction de l'inverse de la température. Nous faisons l'hypothèse que les transitions 1 et 2 ont deux niveaux initiaux différents. En faisant passer par les points à basse température de la figure 2.15 une courbe proportionnelle à $e^{-E_A(B)/kT}$ (figure 2.15(b)), nous en déduisons l'énergie d'activation E_A en fonction du champ magnétique. Celle-ci donne l'écart entre les deux niveaux initiaux. Les points à haute température ne sont pas exploitables. Le comportement linéaire observé montre les transitions 1 et 2 sont thermiquement activées respectivement à fort et faible champ.

Nous déduisons l'allure des niveaux d'énergie mis en jeu lors des transitions optiques (figure 2.16). Le niveau initial du pic 1 est pris comme référence. Les niveaux finaux sont placés grâce aux énergies de transition.

Le rapport des intensités ne varie presque pas avec la température à 6 T (figures 2.13 et 2.15). Les deux niveaux n'étant pas peuplés thermiquement, ils sont donc à la même énergie. Le rapport des intensités est alors de 4. De plus, sur la figure 2.15(a), les courbes de chaque champ magnétique convergent vers 4 à haute température. Cela donne le rapport des forces d'oscillateur entre les deux transitions. Néanmoins, le point de convergence des courbes proportionnelles à $e^{E_A/KT}$ varie autour de 4 (figure 2.15(b)). Cela montre que ce modèle est trop simple.

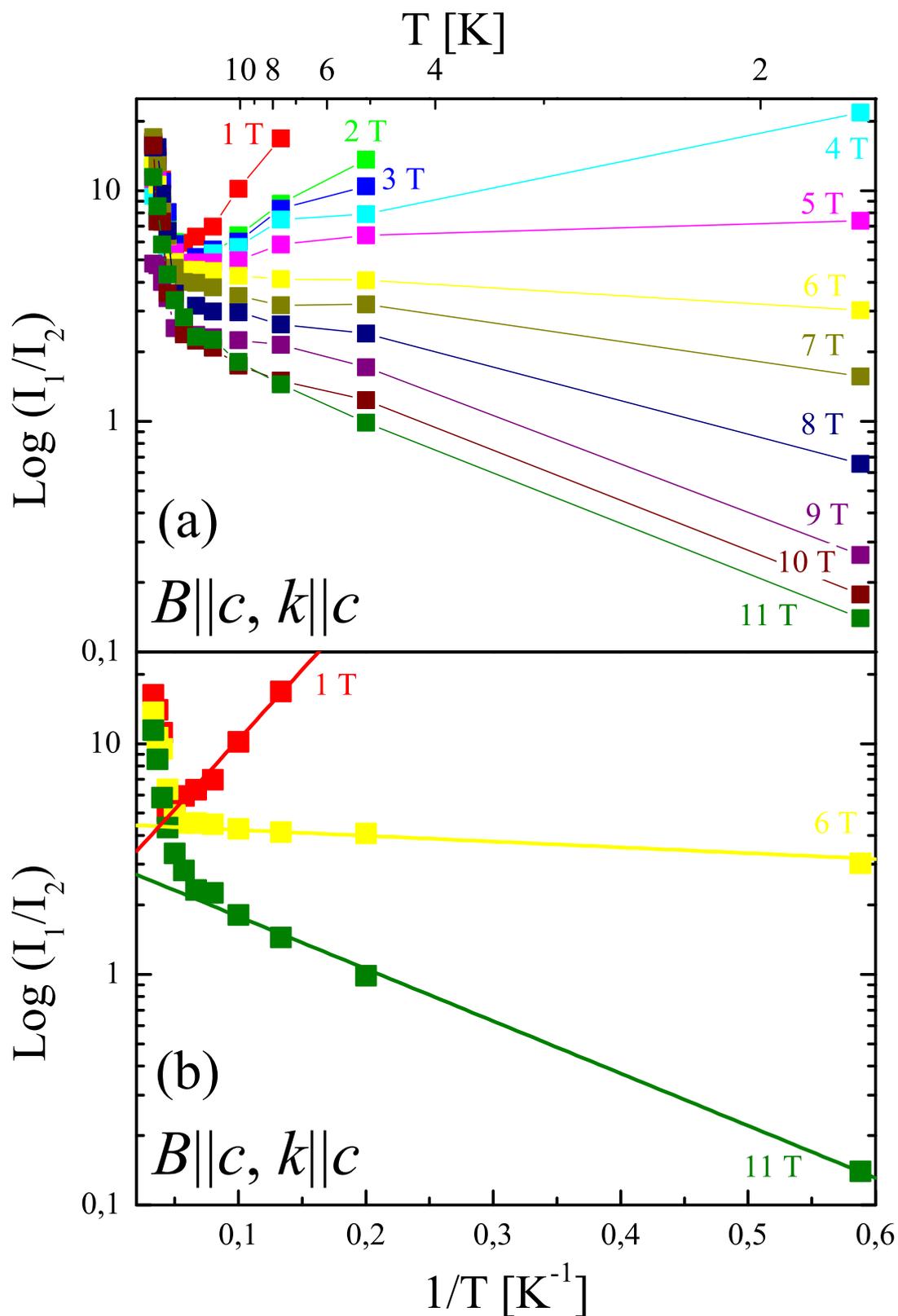


FIG. 2.15: (a) Rapport de l'intensité intégrées des deux raies observées dans la configuration Faraday en fonction de l'inverse de la température (b) mêmes rapports à 1, 6 et 11 T avec la courbe proportionnelle à $e^{-E_A/kT}$ (droites).

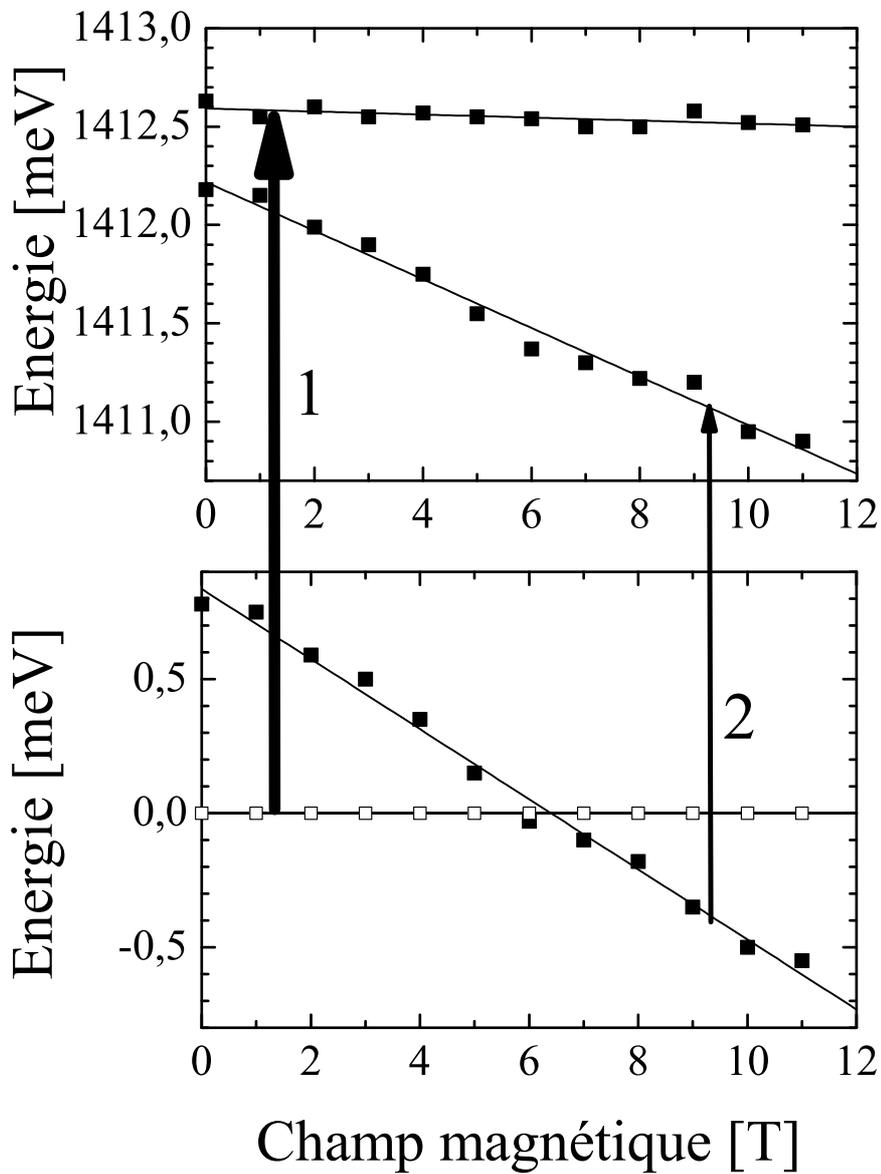


FIG. 2.16: Niveaux d'énergie mis en jeu lors des transitions optiques dans la configuration Faraday, déterminés par l'énergie des transitions et l'énergie d'activation déduite de la pente des courbes $\log(I_1/I_2)$. Les carrés blancs représentent le niveau de référence.

2.3.2 Dichroïsme circulaire magnétique en configuration Faraday

Des mesures de dichroïsme circulaire magnétique (MCD) en configuration Faraday ont été réalisées avec le montage décrit dans le chapitre Spectroscopie magnéto-optique de semiconducteurs magnétiques dilués (figure 2.17). Ce signal MCD est très faible : inférieur à 0,3% à 11 T.

La figure 2.18 montre la transmission de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ et le signal MCD à 1,7 K à 11 T. Le dichroïsme positif se situe à une énergie un peu plus faible que le maximum du pic 2. La partie négative se situe à la même énergie que le pic 1.

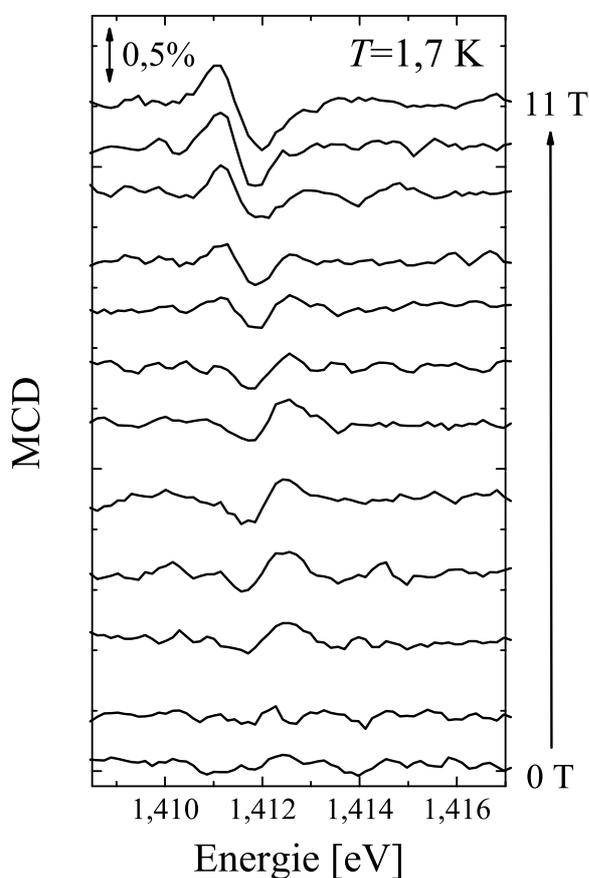


FIG. 2.17: Mesure de MCD à 1,7 K dans la configuration Faraday ($k \parallel c$, $B \parallel k$) de 0 à 11 T par pas de 1 T (mesures de D. Ferrand).

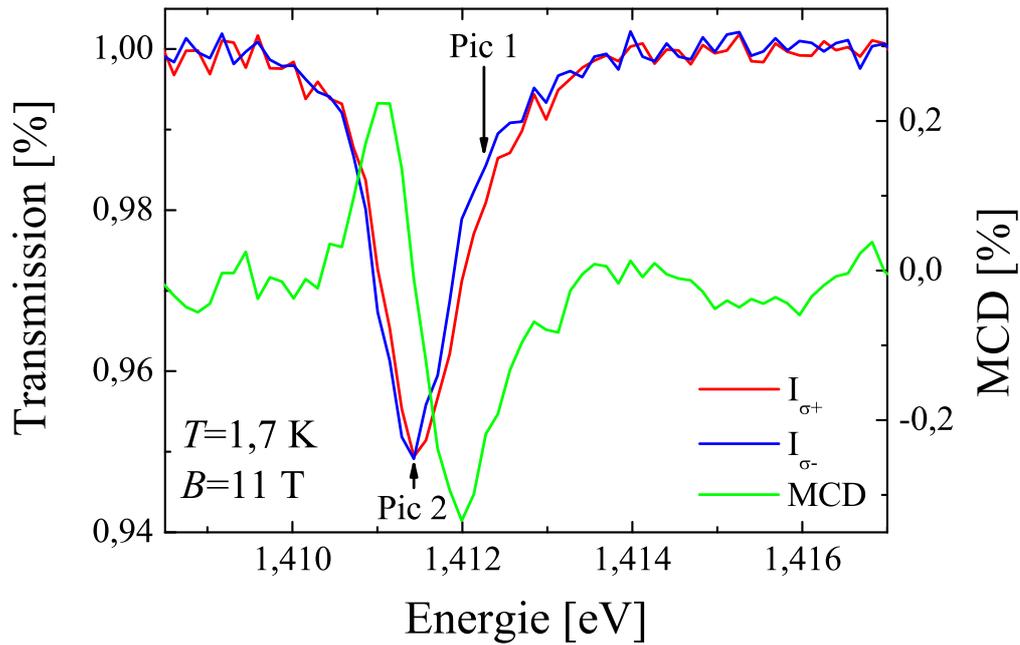


FIG. 2.18: Transmissions de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ et MCD à 1,7 K à 11 T (mesures de D. Ferrand).

2.3.3 Configuration Voigt

Au Laboratoire de Spectrométrie Physique, le cryostat avec les bobines allant jusqu'à 11 T ne permet pas de travailler en configuration Voigt. Nous avons utilisé un cryostat ne pouvant appliquer que 5 T. Nous observons un faible déplacement de l'absorption vers les faibles énergies mais pas d'apparition d'un second pic (figures 2.19(a) et 2.20).

Ces mesures ont alors été réalisées au LCMI par M. Sadowski jusqu'à 22 T (figure 2.19(b)). La raie se déplace légèrement vers les faibles énergies à faible champ en accord avec nos données (figure 2.20). L'augmentation du champ au-delà de 5 T n'a aucune influence sur l'absorption.

Cela suggère qu'il n'y a pas de croisement du niveau fondamental dans cette configuration.

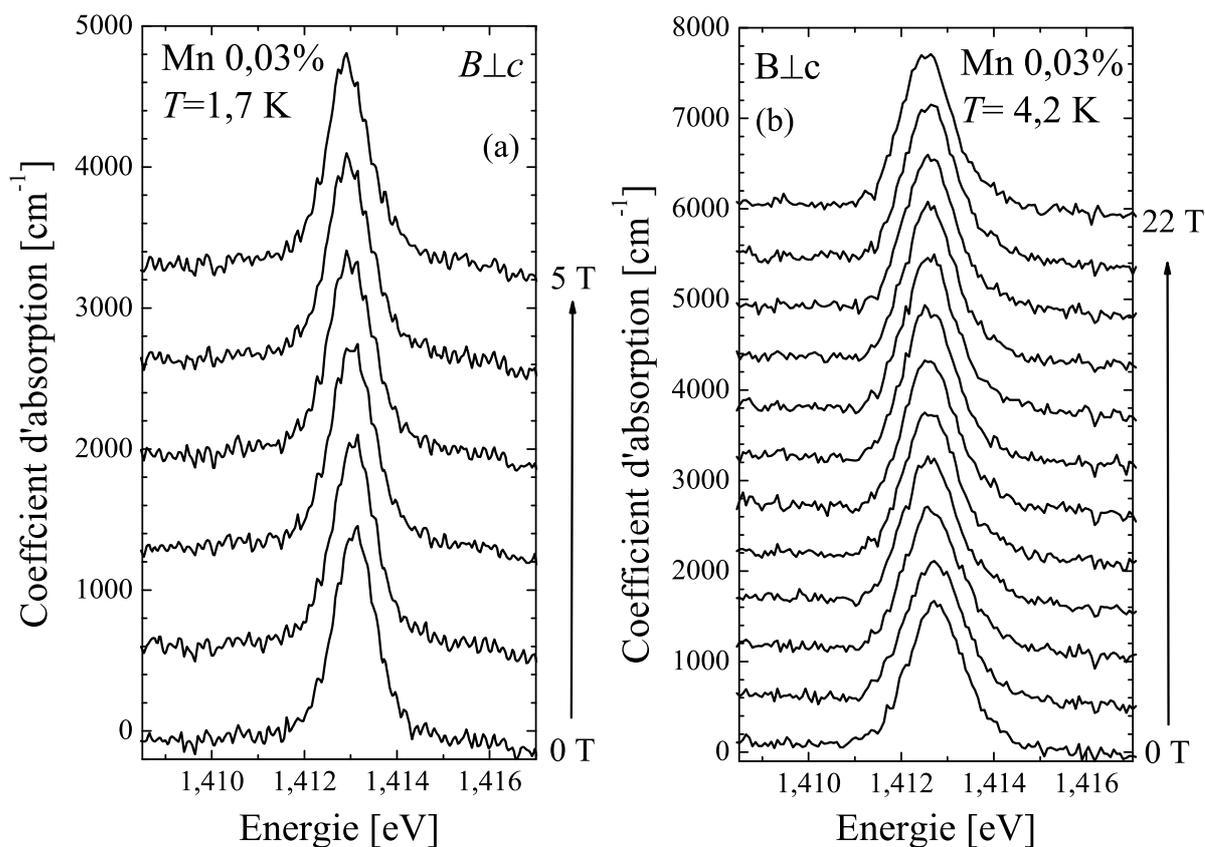


FIG. 2.19: Raie zéro-phonon dans la configuration Voigt ($k \parallel c$, $B \perp k$) mesurée par spectroscopie dispersive (a) à 1,7 K de 0 à 5 T par pas de 1 T (LSP) (b) à 4,2 K de 0 à 22 T par pas de 2 T (mesures de M. Sadowski, LCMI).

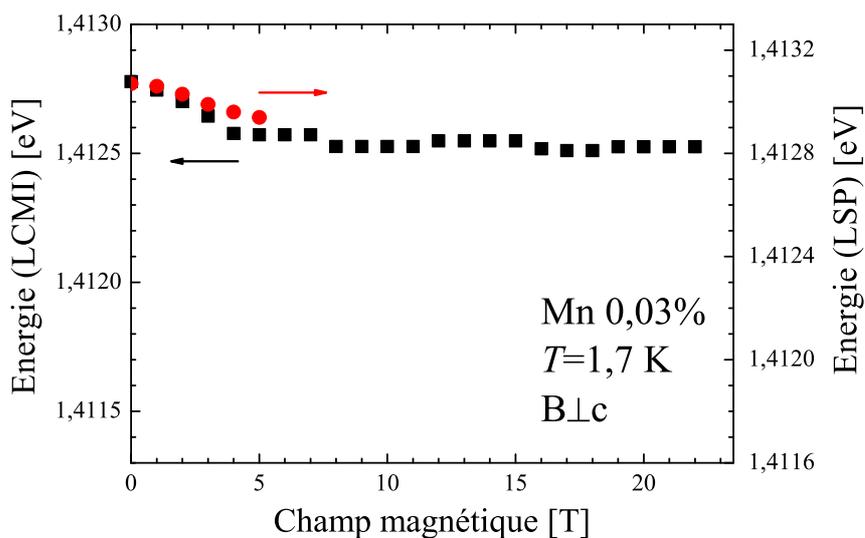


FIG. 2.20: Position de la raie zéro-phonon dans la configuration Voigt à 1,7 K jusqu'à 5 T pour nos mesures et jusqu'à 22 T pour les mesures de M. Sadowski, LCMI.

2.3.4 Bilan et discussion

Les mesures de cathodoluminescence et d'absorption vers 1,4 eV et de spectroscopie Raman ont permis d'attribuer les structures observées à basse température à des transitions zéro-phonon et des répliques phonons.

Les mesures d'absorption de la raie zéro-phonon à 1,413 eV ont mis en évidence une anisotropie des propriétés magnétiques. Il y a un croisement de deux états de spin dans le niveau fondamental dans la configuration Faraday vers 6 T. Le rapport des forces d'oscillateur des deux transitions est de 4. La polarisation circulaire magnétique de cette transition reste inférieure à 0,3%.

Dans la configuration Voigt, une seule transition est observée : il n'y a pas de croisement.

Korotkov *et al.* [35] ont d'abord attribué l'ensemble de cette absorption à une transition de la bande de valence vers le niveau d'ionisation $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ dans le gap. Avec des mesures de photoconductivité, Graf *et al.* [36] ont réfuté l'hypothèse d'une photoionisation faisant intervenir les bandes de valence ou de conduction du semiconducteur et attribué cette absorption à une transition interne des niveaux $3d$ de l'accepteur neutre A^0 (Mn^{3+} ou $\text{Mn}^{2+} + \text{trou}$). Graf *et al.* [36], sur des couches minces très diluées épitaxiées par jets moléculaires, et Wolos *et al.* [37], sur des échantillons massifs de $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}:\text{Mg}$, ont montré par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) l'absence de Mn^{2+} . Leurs mesures de photo-RPE suggèrent fortement la présence de Mn^{3+} dans la configuration $3d^4$. Le Mn^{2+} a un spectre très caractéristique en RPE tandis que le Mn^{3+} n'est pas observable.

Wolos *et al.* [19] ont donné une interprétation de leurs spectres d'absorption (figure 2.4(b)) en s'appuyant sur un modèle antérieur de l'absorption du Cr^{2+} dans les semiconducteurs II-VI [38], il s'agit en effet de la même configuration $3d^4$.

Mais des différences sont observées entre Mn^{3+} dans GaN et son équivalent Cr^{2+} ($3d^4$) dans les semiconducteurs II-VI. La bande vibronique est dominante dans les spectres d'absorption du Cr^{2+} (figure 2.21) [38], tandis que les répliques phonons sont beaucoup plus faibles que la raie zéro-phonon dans $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$. L'aire intégrée de la raie zéro-phonon divisée par l'aire intégrée des répliques phonons ou de la bande vibronique est de l'ordre de 10^{-4} pour le Cr^{2+} dans les II-VI et de 0,4 pour $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$.

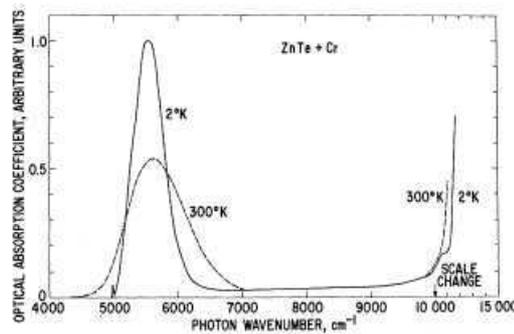


FIG. 2.21: Absorption du Cr^{2+} dans ZnTe massif mesurée par Vallin *et al.* [38].

La section efficace intégrée est définie par :

$$\frac{1}{N_0 x_{\text{Mn}}} \int k(E) dE \quad (2.2)$$

avec $N_0 x_{\text{Mn}}$ la composition en Mn et $k(E)$ le coefficient d'absorption mesuré à l'énergie E pour de la lumière non polarisée. Cette valeur pour la raie zéro-phonon ($1,1 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ eV}/\text{Mn}$) est

plus élevée de trois ordres de grandeur que pour les ions de Cr^{2+} ($3,7 \times 10^{-27} \text{ m}^2 \text{ eV/Cr}$ dans ZnSe) [38]. Cependant, l'aire intégrée totale divisée par la concentration en Mn ou en Cr est du même ordre de grandeur : la plus grande partie de l'absorption est contenue dans la raie zéro-phonon dans $(\text{Ga,Mn})\text{N}$ et dans la bande vibronique pour le Cr^{2+} dans les II-VI.

2.4 Modèle

2.4.1 Études antérieures des ions $3d^4$

Dans le modèle à quatre électrons, les niveaux d des ions de transition sont séparés par le champ cristallin tétraédrique en un triplet fondamental 5T_2 et un doublet 5E .

Le couplage de ces états avec le crystal donne lieu à un couplage aux modes de vibration du crystal et des déformations locales. Cela se traduit par un effet Jahn-Teller sur le site de l'impureté et l'apparition des répliques phonons observées en absorption et en émission.

Dans le cas d'un triplet T_2 dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique, les distortions peuvent avoir la symétrie E (distortion tétragonale suivant les axes du cube) ou T_2 (distortion trigonale suivant les diagonales du cube).

Les fonctions d'onde vibroniques $|\Psi\rangle$ pour décrire ce triplet sont le produit des fonctions d'onde électroniques $|\psi_{el}\rangle$ avec les fonctions d'onde vibrationnelles $|\psi_{vib}\rangle$:

Dans le cas d'un couplage au mode E , il y a deux modes de distortion décrit par deux coordonnées normales q_θ et q_ϵ agissant par les opérateurs U_θ et U_ϵ dans la base xy , yz et xz :

$$U_\theta = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad U_\epsilon = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Les états xy , yz et xz sont les états propres du triplet 5T_2 et x , y et z sont les axes d'ordre 4 de la symétrie tétraédrique.

Le Hamiltonien vibrationnel s'écrit [39] :

$$H_{vib} = \frac{q_\theta^2 + q_\epsilon^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2}(q_\theta^2 + q_\epsilon^2) + V(q_\theta U_\theta + q_\epsilon U_\epsilon) \quad (2.4)$$

avec V le coefficient de couplage Jahn-Teller dans la base choisie, μ la masse réduite et ω la fréquence du mode de vibration.

Les opérateurs U_θ et U_ϵ étant diagonaux, une résolution indépendante de la partie vibrationnelle est possible. Chaque état est alors un état propre du triplet correspondant à un puits de potentiel avec une déformation suivant un axe d'ordre 4 de la symétrie tétraédrique (figure 2.22).

Le couplage abaisse la position d'équilibre de ces niveaux de la même énergie E_{JT} donné par $E_{JT} = V^2/2\mu\omega^2$ (figure 2.23). Ces positions d'équilibre, donc les déformations q_θ et q_ϵ , sont différentes pour les trois fonctions d'onde.

La séparation des niveaux augmente avec la déformation alors que le recouvrement des fonctions d'onde diminue.

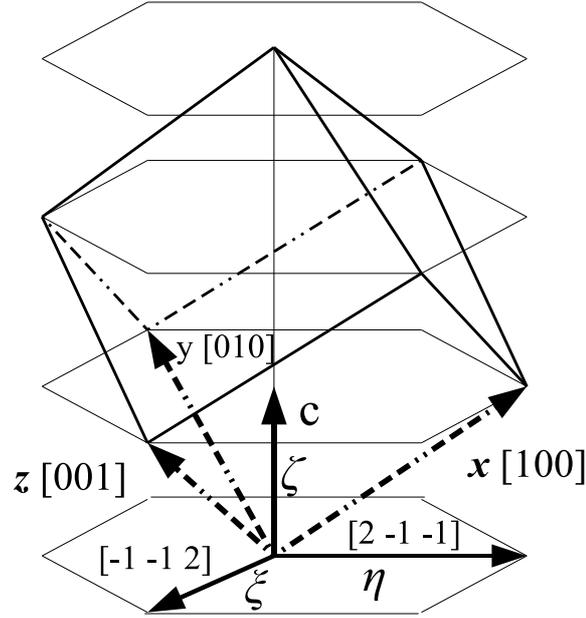


FIG. 2.22: Schéma des trois axes de distortion Jahn-Teller par rapport à l'axe c .

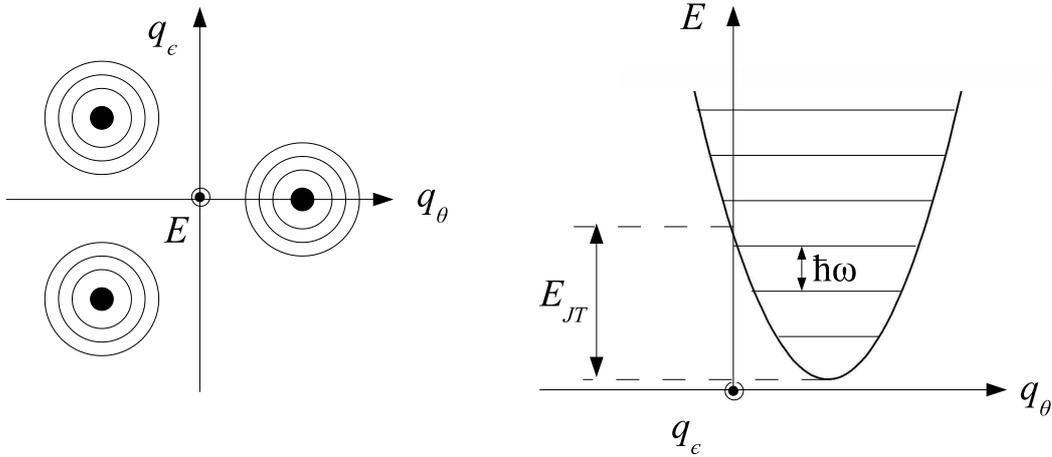


FIG. 2.23: Potentiels d'énergie des trois états vibroniques du niveau 5T_2 couplé au mode E en fonction de q_θ et q_ϵ .

Le facteur de Huang-Rhys S permet de quantifier ce déplacement :

$$S = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}. \quad (2.5)$$

avec $\hbar\omega$ les fréquences des phonons du semiconducteur ou des vibrations locales de l'impureté.

La probabilité de transition par effet tunnel entre les puits est proportionnelle à $e^{-3S/2}$ [39].

Si cette probabilité n'est pas négligeable, l'état de l'ion est une superposition des trois états vibroniques : c'est l'effet Jahn-Teller dynamique.

Il existe un cas extrême utilisé pour simplifier le problème. Si la probabilité de transition entre les puits est nulle ($S \gg 1$) ou si une distribution des déformations locales du cristal stabilise un des puits, l'ion reste au fond d'un potentiel vibronique ; c'est l'effet Jahn-Teller statique. Cette

approximation permet de traiter les autres termes (le couplage spin-orbite, l'effet d'un champ magnétique externe) en perturbations.

Ham [39] a montré qu'une distortion Jahn-Teller diminue le moment orbital. Cela se traduit par une réduction des opérateurs non-diagonaux du moment orbital (distortion trigonale, couplage spin-orbite, moment magnétique orbital) par le coefficient $e^{-3S/2}$ [39]. Les opérateurs diagonaux (couplage spin-orbite au second ordre, moment magnétique de spin) ne sont pas réduits. Le calcul des facteurs de réduction est rappelé plus loin dans la partie décrivant le modèle dynamique simple. Ce calcul est possible dans l'approximation du couplage Jahn-Teller statique. Pour justifier cette simplification, Ham [39] et Abragam et Bleaney [40] considèrent que dans le cas plus réaliste d'un couplage Jahn-Teller modéré, le système se comporte comme s'il n'y avait pas d'effet Jahn-Teller hormis les facteurs de réduction sur les termes diagonaux.

Le couplage au mode T_2 est plus compliqué. Trois coordonnées normales q_ξ , q_η et q_ζ et trois opérateurs

$$U_\xi = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad U_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad U_\zeta = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

permettent de décrire le mode de distortion trigonale.

Le Hamiltonien vibrationnel s'écrit [39] :

$$H_{vib} = \frac{q_\xi^2 + q_\eta^2 + q_\zeta^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2}(q_\xi^2 + q_\eta^2 + q_\zeta^2) + V(q_\xi U_\xi + q_\eta U_\eta + q_\zeta U_\zeta) \quad (2.7)$$

Les opérateurs U_ξ , U_η et U_ζ n'étant pas diagonaux, il est impossible de trouver trois fonctions d'onde vibroniques étant des combinaisons linéaires fixes de xy , yz et xz

Dans l'approximation de l'effet Jahn-Teller statique, le calcul classique identifie quatre minimums de potentiel correspondant chacun à une distortion dans une des quatre directions $\langle 111 \rangle$.

Le calcul quantique montre :

- un triplet de même symétrie que le triplet initial qui est une superposition des quatre états correspondant aux quatre directions de déformations
- un singulet de symétrie A_1 à plus haute énergie.

La diminution du couplage V pour atteindre une distortion Jahn-Teller dynamique diminue l'écart d'énergie entre le triplet et le singulet.

De même qu'en couplage au mode E , des facteurs de réduction s'appliquent aux éléments non-diagonaux du moment orbital : distortion tétragonale, couplage spin-orbite et moment magnétique. Aucune réduction ne s'applique aux coefficients diagonaux.

Par symétrie, le doublet 5E ne peut être couplé qu'à un mode E [41]. Il y a deux modes de distortion décrit par deux coordonnées normales q_θ et q_ϵ agissant par les opérateurs U_θ et U_ϵ dans la base $\sqrt{3}(x^2-y^2)$ et $2x^2-y^2-z^2$:

$$U_\theta = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix} \quad U_\epsilon = \begin{pmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Comme pour l'état 5T_2 couplé au mode T_2 , les matrices ne commutent pas. Il est alors impossible de trouver deux fonctions d'onde vibroniques étant des combinaisons linéaires fixes de $\sqrt{3}(x^2-y^2)$ et $2x^2-y^2-z^2$.

D'après Ham [41], l'effet de la distortion Jahn-Teller n'apparaît que dans les facteurs de réduction des opérateurs non diagonaux du spin.

Le Cr^{2+} a été étudié dans des semiconducteurs II-VI cubiques (ZnTe, CdTe, CdS, ZnSe et ZnS) [38] (tableau 2.1).

	E_{JT} (meV)	$\hbar\omega$ (meV)	S
ZnTe	66,3	5,21	12,7
CdTe	58,3	3,47	16,8
ZnSe	68,7	6,12	11,2
ZnS	71,8	8,99	8

TAB. 2.1: Valeurs de E_{JT} , $\hbar\omega$ et S pour le Cr^{2+} d'après Vallin *et al.*[38].

Dans ces matériaux, E_{JT} est grand tandis que l'énergie des phonons est faible. La distortion dans ces matériaux est alors très forte : $S \gg 1$.

Le premier modèle a été développé par Vallin *et al.* [38] avec l'approximation d'une distortion Jahn-Teller statique tétragonale dans le triplet fondamental.

Il est impossible d'obtenir une information sur l'intensité de l'effet Jahn-Teller dans l'état excité comme pour l'état 5T_2 . Vallin *et al.* ont pris une distortion Jahn-Teller nulle.

Ce modèle était suffisant compte-tenu des données expérimentales qui montrent une faible raie zéro-phonon et une bande vibronique beaucoup plus importante.

Plus récemment, Bevilacqua *et al.* [42] ont étudié le Cr^{2+} dans ZnS et ZnSe. Des mesures de spectroscopie mieux résolues ont permis d'observer un doublet de raies aussi bien en émission qu'en absorption.

Le modèle simple développé par Vallin *et al.* [38] reproduit mal ces données. Un modèle plus élaboré a été développé en prenant en compte :

- un couplage aux modes E et T_2 dans l'état 5T_2
- un couplage au mode E dans l'état 5E

Dans l'état excité, l'effet de la distortion Jahn-Teller est peu critique. Tous les niveaux restent dans une fourchette de 0,4 meV. Cela contribue à la structure interne des raies qui sont composées de plusieurs transitions.

En ne prenant qu'un couplage du niveau fondamental au mode E comme dans le modèle développé par Vallin *et al.* [38], les données expérimentales sont mal reproduites.

Par contre, avec seulement un couplage au mode T_2 , il y a un bon accord entre le calcul et les mesures d'absorption et d'émission.

L'ajustement des facteurs de réduction permet d'obtenir E_{JT} , soit l'intensité du couplage. La figure 2.24 montre la diminution du couplage spin-orbite à cause des coefficients de réduction qui se traduit par un rapprochement des niveaux d'énergie de l'état 5T_2 en fonction de l'énergie Jahn-Teller pour un couplage au mode T_2 .

Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau 2.2.

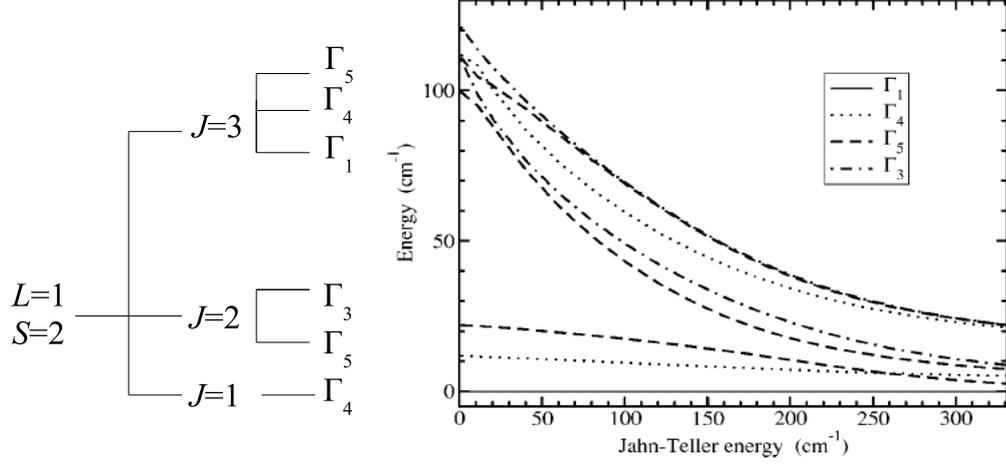


FIG. 2.24: Niveaux d'énergie de l'état 5T_2 en fonction de E_{JT} pour un couplage au mode T_2 pour un pseudo moment orbital $L=1$ et un spin $S=2$ (figure prise dans [42]).

	$\hbar\omega$ (meV)	E_{JT}^E (meV)	$E_{JT}^{5T_2}$ (meV)	S
ZnS	12,4	46	32	2,6
ZnSe	9	33	22	2,4

TAB. 2.2: Paramètres de Bevilacqua *et al.* [42] utilisés pour le calcul de champ cristallin de Cr^{2+} dans ZnS et ZnSe.

Le Cr^{2+} a aussi été étudié dans GaAs [43] où il existe deux types de centre :

- le Cr^{2+} isolé décrit avec une distortion Jahn-Teller statique tétragonale (mode E)
- le Cr^{2+} avec un abaissement de symétrie trigonale dans la direction $\langle 111 \rangle$ attribué à la présence d'un défaut. Cette distortion réduit le couplage au mode E . Ce type de centre est décrit par un effet Jahn-Teller dynamique.

Les ions de transitions ont aussi été étudiés dans des structures wurtzites. Cette symétrie se traduit par un abaissement de symétrie selon l'axe $\langle 111 \rangle$ du cube.

Les observations du Cr^{2+} dans CdS de Vallin *et al.* [38] et de Herbich *et al.* [44] ont été expliquées par une distortion Jahn-Teller statique tétragonale.

Par contre, les études des ions de transitions Fe^{3+} , Co^{2+} et Cu^{2+} dans ZnO concluent toutes sur un effet Jahn-Teller dynamique [45, 46].

Enfin, Wolos *et al.* [19] ont étudié le Mn^{3+} dans GaN. Ils développent leur modèle de champ cristallin à partir de celui de Vallin *et al.* [38] avec un effet Jahn-Teller statique tétragonale.

Dans le modèle que nous développons dans les paragraphes suivants, nous trouvons à partir de nos données expérimentales un facteur de réduction $e^{-3S/2}=0,1$ soit $S \simeq 1,5$. Dans GaN, l'énergie des phonons, $\hbar\omega=20$ meV est plus grande que dans les II-VI. Nous en déduisons $E_{JT}=30$ meV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs données par Bevilacqua *et al.* [42] pour Cr^{2+} dans ZnS et ZnSe.

La configuration du Mn^{3+} dans GaN (figure 2.25(a)) est différente de celle de Cr^{2+} dans

ZnTe (figure 2.25(b)). S étant plus faible de presque un ordre de grandeur, l'approximation d'une distortion Jahn-Teller statique n'est pas justifiée.

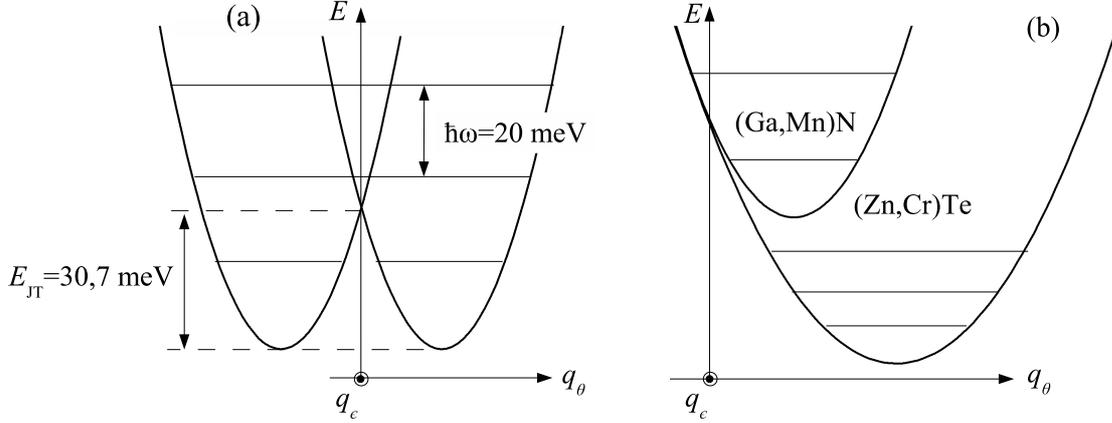


FIG. 2.25: (a) Potentiels d'énergie des états vibroniques du triplet fondamental de Mn^{3+} dans GaN (b) comparaison des potentiels d'énergie d'un état vibronique du triplet fondamental de Mn^{3+} dans GaN et de Cr^{2+} dans ZnTe.

2.4.2 Modèle simple avec une distortion Jahn-Teller statique tétragonale

Nous expliquons dans ce paragraphe le modèle développé par Vallin *et al.* [38] pour les structures cubiques et utilisé par Wolos *et al.* [19] en ajoutant un champ cristallin hexagonal pour tenir compte de la structure wurtzite.

Le Hamiltonien complet s'écrit :

$$H = H_{CC} + H_{JT} + H_{Tr} + H_{SO} + H_Z \quad (2.9)$$

avec

- H_{CC} le champ cristallin tétraédrique
- H_{JT} la distortion Jahn-Teller statique tétragonale qui crée trois types de centre A, B et C avec une distortion suivant $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ (figure 2.26)
- H_{Tr} le champ cristallin hexagonal pour prendre en compte la symétrie wurtzite
- H_{SO} le couplage spin-orbite
- H_Z le terme de Zeeman représentant l'effet du champ magnétique

Les trois premiers Hamiltoniens s'écrivent avec les opérateurs de Stevens O [40] :

$$H_{CC} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) \quad (2.10)$$

$$H_{JT} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \quad (2.11)$$

$$H_{Tr} = \tilde{B}_2^0 \tilde{O}_2^0 + \tilde{B}_4^0 \tilde{O}_4^0 \quad (2.12)$$

où B_l^k et \tilde{B}_l^k sont des constantes.

Les opérateurs de Stevens O_l^k sont écrits dans la base pour laquelle l'axe $\langle 100 \rangle$ est l'axe de quantification. Les opérateurs \tilde{O}_l^k de la distortion trigonale selon $\langle 111 \rangle$ sont réécrits dans la base où l'axe $\langle 100 \rangle$ est l'axe de quantification.

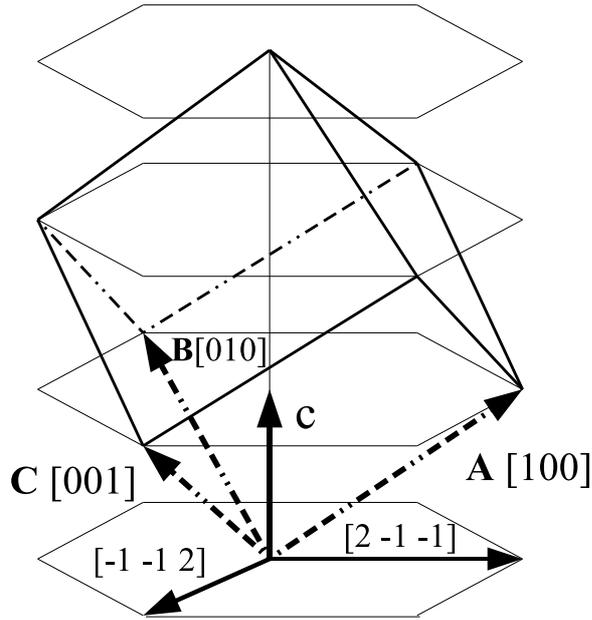


FIG. 2.26: Schéma des trois axes de distortion Jahn-Teller par rapport à l'axe c .

Les deux autres Hamiltoniens sont :

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.13)$$

$$H_Z = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B} \quad (2.14)$$

avec λ une constante, \vec{L} l'opérateur de moment orbital, \vec{S} l'opérateur de spin, μ_B le magnéton de Bohr et \vec{B} le champ magnétique.

L'ordre des Hamiltoniens suit la décroissance des forces d'interactions.

L'ion libre $3d^4$ en symétrie sphérique est un quintuplet 5D avec, d'après la règle de Hund, un moment orbital $L=2$ et un spin $S=2$.

Chaque fonction d'onde $|\Psi\rangle$ est le produit d'une orbitale $|\phi\rangle$ et d'un état de spin $|\chi\rangle$: $|\Psi\rangle = |\phi\rangle |\chi\rangle$.

Les fonctions de spin sont de la forme $|\chi\rangle = |S_z\rangle$ avec $S_z = 2, 1, 0, -1, -2$.

Pour la représentation de la partie orbitale, nous avons choisi les cinq fonctions qui diagonalisent le Hamiltonien de champ cristallin tétraédrique H_{CC} . Celui-ci lève la dégénérescence du niveau 5D en un triplet orbital fondamental 5T_2 et un doublet orbital 5E . Les fonctions orbitales sont, avec l'axe de quantification suivant $\langle 100 \rangle$, pour l'état 5T_2 :

$$|t_0\rangle = \frac{|2\rangle - |-2\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.15)$$

$$|t_+\rangle = |1\rangle, \quad (2.16)$$

$$|t_-\rangle = |-1\rangle \quad (2.17)$$

et pour l'état 5E :

$$|e_+\rangle = \frac{|2\rangle + |-2\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.18)$$

$$|e_-\rangle = |0\rangle. \quad (2.19)$$

Les énergies correspondantes sont :

$$E(t_0) = E(t_+) = E(t_-) = -48B_4, \quad (2.20)$$

$$E(e_+) = E(e_-) = 72B_4. \quad (2.21)$$

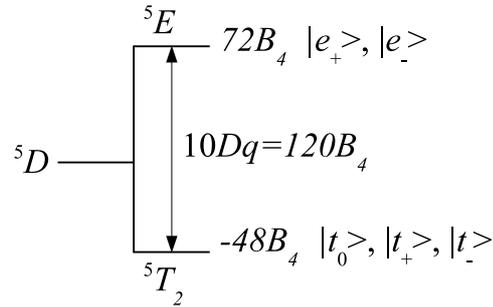


FIG. 2.27: Niveaux d'énergie et fonctions d'onde d'un ion Mn^{3+} dans un champ cristallin tétraédrique.

L'énergie de champ cristallin définie par $\Delta = 10Dq$ correspond à $120B_4$ (figure 2.27).

L'effet Jahn-Teller et la distortion trigonale lèvent certaines dégénérescences orbitales suivant les paramètres choisis. Le couplage spin-orbite et l'effet Zeeman lèvent toutes les dégénérescences de spin restantes.

Par symétrie, l'hybridation entre les états d et les orbitales des ligands étant différente suivant les états 5T_2 et 5E [47], deux paramètres différents sont introduits : λ_{TT} et λ_{TE} définis par :

$$\langle \Psi_T | H_{SO} | \Psi_T \rangle = \lambda_{TT} \langle \Psi_T | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Psi_T \rangle \quad (2.22)$$

$$\langle \Psi_T | H_{SO} | \Psi_E \rangle = \lambda_{TE} \langle \Psi_T | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Psi_E \rangle \quad (2.23)$$

avec Ψ_E et Ψ_T les fonctions d'onde des états 5E et 5T_2 . Il n'y a pas de couplage entre les états E .

Pour décrire les transitions dipolaires électriques, les règles de sélection sur la partie orbitale données par [48] (tableau 2.3) et la règle de conservation du spin sont appliquées. L'occupation thermique des niveaux initiaux est prise en compte.

	e_+	e_-
t_0	$-\sigma_+$	$+\sigma_-$
t_+	0	$+2\sigma_+$
t_-	$+2\sigma_-$	0

TAB. 2.3: Éléments de matrice du dipôle électrique entre les niveaux 5T_2 et 5E pour la lumière polarisée σ_+ et σ_- par rapport à l'axe c . Les constantes σ_+ et σ_- étant égales, nous les prendrons alors égales à 1.

Le moment magnétique dans la direction γ d'un ion Mn^{3+} se calcule à partir du Hamiltonien :

$$M_\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n \langle \phi_i | \vec{L}_\gamma + 2\vec{S}_\gamma | \phi_i \rangle \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_{i=1}^n \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.24)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, i se réfère au i^{me} état propre ϕ_i avec l'énergie E_i .

Tous les niveaux thermiquement peuplés sont sommés soit les cinq états de spin du singulet orbital fondamental ($n=5$).

Les trois centres A, B et C, représentant chacun une direction de distortion différente (figure 2.26), ont un moment magnétique différent. Leur contribution est proportionnelle à la probabilité de trouver un ion Mn dans un tel centre à un champ magnétique donné. D'après McCabe *et al.* [49], l'équilibre thermique du système est atteint. L'aimantation est calculé par :

$$\langle M_\gamma \rangle = \frac{Z_A \langle M \rangle_\gamma^A + Z_B \langle M \rangle_\gamma^B + Z_C \langle M \rangle_\gamma^C}{Z} \quad (2.25)$$

avec Z_m les fonctions de partition des centres ($m=A, B$ ou C) :

$$Z_m = \sum_i \exp(-E_i^m/k_B T) \quad (2.26)$$

$$Z = Z_A + Z_B + Z_C \quad (2.27)$$

2.4.3 Application par Wolos *et al.*

Nous avons refait le calcul de Wolos *et al.* [19] en reprenant leurs paramètres (tableau 2.4).

Champ tétraédrique	B_4	11,4375 meV
Distortion	B_4^0	-1,05 meV
Jahn-Teller	B_2^0	$5B_4^0$
Distortion	\tilde{B}_4^0	-0,56 meV
trigonale	\tilde{B}_2^0	4 meV
Couplage	λ_{TT}	6,5 meV
spin-orbite	λ_{TE}	10 meV

TAB. 2.4: Paramètres utilisés dans le modèle de champ cristallin pour le calcul de Wolos *et al.* [19].

Dans leur modèle, la distortion Jahn-Teller sépare le niveau 5T_2 en un singulet fondamental et un doublet dont la dégénérescence est levée par la distortion trigonale. La dégénérescence dans l'état 5E n'est pas levée par les distortions (figure 2.28).

Les états de spin du singulet orbital fondamental sont écartés de 1,2 meV et l'énergie des états excités est supérieure de 113 meV. Ces niveaux d'énergie ne permettent pas d'expliquer la transition zéro-phonon observée à 1,406 eV en cathodoluminescence (niveau à 7 meV au dessus du niveau fondamental).

De plus, nos données expérimentales sous champ magnétique ne sont pas reproduites par ce calcul. La finesse des raies d'absorption de nos couches nous donnent une meilleure précision (figure 2.29). A 0 T, nous observons une raie unique avec une largeur de 1 meV alors que le modèle de [19] donne deux raies séparées par environ 0,9 meV. Ces deux transitions sont représentées sur la figure 2.28. Avec une largeur de raie de 2,5 meV, le spectre calculé reproduit bien les mesures de Wolos *et al.* qui ont des raies beaucoup plus larges.

Ne connaissant pas les valeurs des forces d'oscillateur, nous ne pouvons pas obtenir de valeur absolue pour le coefficient d'absorption. Nous avons normalisé le calcul avec une largeur de raie de 0,8 meV et la mesure à 11 T puis nous avons gardé les mêmes échelles.

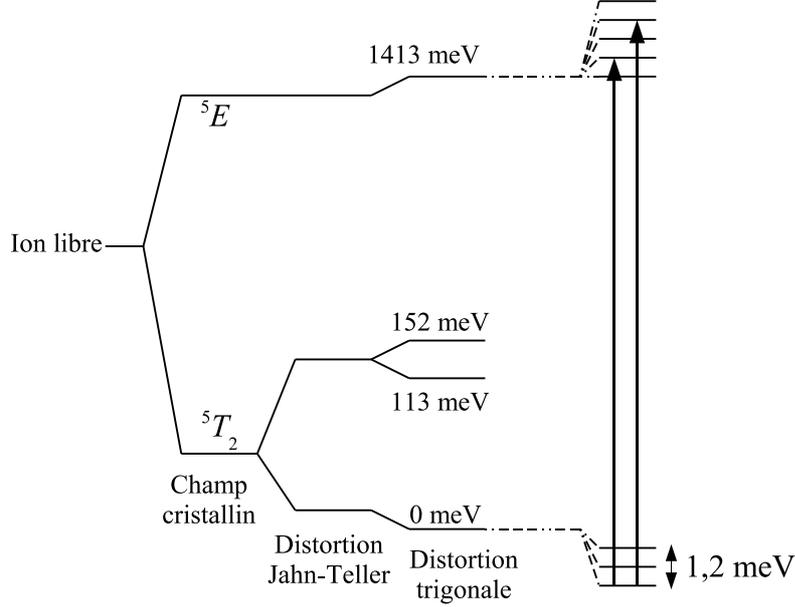


FIG. 2.28: Niveaux d'énergie calculés dans [19] en tenant compte du champ cristallin, de la distortion Jahn-Teller et de la distortion trigonale. Les flèches indiquent les transitions optiques à 0 T.

2.4.4 Modèle dynamique simple

Suite à la discussion sur les études précédentes des ions $3d^4$, nous avons développé un modèle dynamique simple.

Nous avons gardé le même Hamiltonien de champ cristallin tétraédrique H_{CC} qui lève la dégénérescence entre un triplet fondamental 5T_2 et un doublet 5E . Les fonctions orbitales sont, avec l'axe de quantification suivant $\langle 100 \rangle$, pour l'état 5T_2 :

$$|t_0 \rangle = \frac{|2 \rangle - |-2 \rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.28)$$

$$|t_+ \rangle = |1 \rangle, \quad (2.29)$$

$$|t_- \rangle = |-1 \rangle \quad (2.30)$$

et pour l'état 5E :

$$|e_+ \rangle = \frac{|2 \rangle + |-2 \rangle}{\sqrt{2}}, \quad (2.31)$$

$$|e_- \rangle = |0 \rangle. \quad (2.32)$$

Ces deux niveaux subissent une distortion Jahn-Teller dynamique. Pour simplifier le modèle, nous ne considérons qu'une distortion tétragonale. Nous n'appliquons pas le Hamiltonien Jahn-Teller H_{JT} défini au paragraphe précédent car la distortion Jahn-Teller ne lève aucune dégénérescence. Son effet apparaîtra dans les facteurs de réduction.

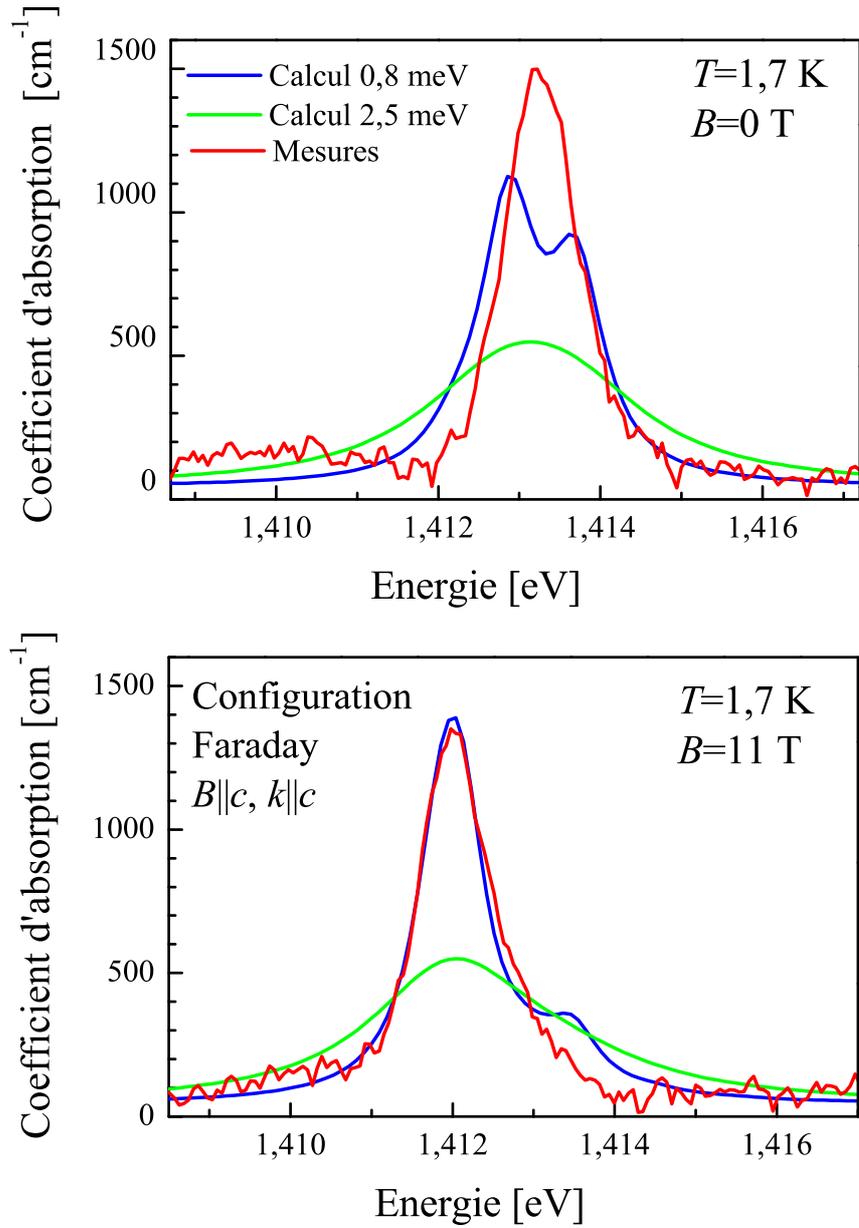


FIG. 2.29: Raie zéro-phonon à 1,7 K sous 0 T et 11 T mesurée sur nos couches (en rouge) et calculée par le modèle de Wolos et al. avec une largeur de raie de 0,8 meV (en bleu) et avec la largeur mesurée de 2,5 meV (en vert).

Nous gardons le même Hamiltonien de champ hexagonal H_{Tr} , dont l'effet devrait être réduit par la distortion.

Pour le couplage spin-orbite, nous utilisons le principe du calcul de Ham [39] : un Hamiltonien effectif est écrit à l'intérieur de chaque multiplet.

Le couplage spin-orbite étant linéaire en \vec{L} , le coefficient de réduction entre les états du triplet vibronique s'applique :

$$H_{SO} = \lambda' \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{avec } \lambda' = \lambda e^{-3S/2} \quad (2.33)$$

Les éléments diagonaux du couplage spin-orbite au second ordre via les états vibrationnels sont :

$$\sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} \sum_{n,m} \frac{\alpha < 0, 0 | < \alpha | \lambda L_\gamma S_\gamma | \beta > | n, m >_\beta \beta < n, m | < \beta | \lambda L_\gamma S_\gamma | \alpha > | 0, 0 >_\alpha}{-(n+m)\hbar\omega} \quad (2.34)$$

$$= \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} \sum_{n,m} \frac{| \alpha < 0, 0 | n, m >_\beta |^2}{-(n+m)\hbar\omega} \lambda^2 < \alpha | L_\gamma S_\gamma | \beta > < \beta | L_\gamma S_\gamma | \alpha > \quad (2.35)$$

avec $\alpha, \beta, \gamma = \xi, \eta, \zeta$ et $|n, m\rangle_\alpha$ les fonctions d'onde vibrationnelles de ψ_α .

D'après Ham [39], nous obtenons :

$$- \frac{e^{-3S} G(3S)}{\hbar\omega} \lambda^2 (L_x^2 S_x^2 + L_y^2 S_y^2 + L_z^2 S_z^2) \quad (2.36)$$

avec $e^{-3S} G(3S) = 0,28$ pour $S = 1,5$.

$G(3S)$ est une fonction définie par :

$$G(3S) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3S^n}{n \times n!} \quad (2.37)$$

Les éléments non diagonaux s'écrivent :

$$\sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} \sum_{n,m} \frac{\alpha < 0, 0 | < \alpha | \lambda L_\gamma S_\gamma | \beta > | n, m >_\beta \beta < n, m | < \beta | \lambda L_\alpha S_\alpha | \beta > | 0, 0 >_\beta}{-(n+m)\hbar\omega} \quad (2.38)$$

$$= \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} \sum_{n,m} \frac{\alpha < 0, 0 | n, m >_\beta \beta < n, m | 0, 0 >_\gamma}{-(n+m)\hbar\omega} < \alpha | L_\gamma | \beta > < \beta | L_\alpha | \gamma > S_\gamma S_\alpha \quad (2.39)$$

D'après Ham [39], nous obtenons :

$$- \frac{e^{-3S} G(3S/2)}{\hbar\omega} \lambda^2 (L_x L_y S_x S_y + L_y L_x S_y S_x + L_x L_z S_x S_z + L_z L_x S_z S_x + L_z L_y S_z S_y + L_y L_z S_y S_z) \quad (2.40)$$

avec $e^{-3S} G(3S/2) = 0,037$ pour $S = 1,5$.

Le couplage spin-orbite dans le doublet 5E est plus difficile à calculer. Nous utilisons alors le Hamiltonien donné par Vallin *et al.* [47] et défini dans le modèle utilisé par Wolos *et al.* :

$$< \Psi_T | H_{SO} | \Psi_E > = \lambda_{TE} < \Psi_T | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Psi_E > \quad (2.41)$$

Le couplage est nul au premier ordre.

Le Hamiltonien complet s'écrit :

$$H = H_{CC} + H_{Tr} + H_{SO \text{ eff}} + H_{SO \text{ eff}}^{(2)} + H_{Z \text{ eff}} \quad (2.42)$$

avec

- H_{CC} le champ cristallin tétraédrique
- $H_{Tr\ eff}$ le champ cristallin hexagonal effectif pour tenir compte de la symétrie wurtzite
- $H_{SO\ eff}$ le couplage spin-orbite effectif
- $H_{SO\ eff}^{(2)}$ le couplage spin-orbite effectif au second ordre
- $H_{Z\ eff}$ le terme de Zeeman effectif

Pour le champ cristallin tétraédrique et hexagonal, nous reprenons les mêmes Hamiltoniens 2.10 et 2.12 avec les opérateurs de Stevens O [40] :

$$H_{CC} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4), \quad (2.43)$$

$$H_{Tr} = \tilde{B}_2^0 \tilde{O}_2^0 + \tilde{B}_4^0 \tilde{O}_4^0, \quad (2.44)$$

Le couplage spin-orbite s'écrit dans le triplet 5T_2 , d'après 2.33, 2.36 et 2.40 :

$$H_{SO\ eff} = \lambda'(\vec{L} \cdot \vec{S}) = \lambda_{TT} \langle \Psi_T | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Psi_T \rangle, \quad (2.45)$$

$$H_{SO\ eff}^{(2)} = \rho_{eff}(L_x L_y S_x S_y + L_y L_x S_y S_x + L_x L_z S_x S_z + L_z L_x S_z S_x + L_z L_y S_z S_y + L_y L_z S_y S_z) \quad (2.46)$$

$$+ d_{eff}(L_x^2 S_x^2 + L_y^2 S_y^2 + L_z^2 S_z^2), \quad (2.47)$$

dans le doublet 5E , d'après 2.23 :

$$H_{SO\ eff}^{(2)} = \lambda_{TE} \langle \Psi_T | \vec{L} \cdot \vec{S} | \Psi_E \rangle. \quad (2.48)$$

Pour prendre en compte la diminution du moment orbital dans le Hamiltonien Zeeman, nous ajoutons un coefficient de réduction $e^{-3S/2}$:

$$H_{Z\ eff} = \mu_B(e^{-3S/2} \vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B} \quad (2.49)$$

2.4.5 Application du modèle

Nous appliquons ce modèle pour reproduire nos mesures de spectroscopie.

Le champ cristallin tétraédrique est ajusté de manière à expliquer la raie zéro-phonon à 1,413 eV.

Ensuite, nous appliquons une distortion trigonale de manière à obtenir un niveau excité à 6 meV au dessus du niveau fondamental pour expliquer la raie à 1,407 eV observée en émission. Cela entraîne une levée de dégénérescence du niveau 5T_2 en un singulet fondamental et un doublet.

Les paramètres du couplage spin-orbite au premier et second ordre dans le triplet 5T_2 sont fixés pour obtenir un croisement du niveau fondamental vers 7 T.

Le paramètre de couplage spin-orbite au second ordre dans le doublet 5E est ajusté pour obtenir un ordre de grandeur correct pour les mesures de MCD.

Les paramètres utilisés sont indiqués dans le tableau 2.5.

La figure 2.30 montre les niveaux d'énergie après l'application du champ cristallin et de la distortion Jahn-Teller et trigonale.

Le paramètre atomique λ est connu dans l'ion libre de Mn^{3+} : $\lambda=11,24$ meV [50]. Nous avons déterminé le facteur de réduction $e^{-3S/2}$ avec le rapport $\lambda_{TT}/\lambda=0,1$. nous prenons alors comme Hamiltonien Zeeman :

$$H_Z = \mu_B(0,1 \vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B} \quad (2.50)$$

Champ tétraédrique	B_4	11,722 meV
Champ trigonal	\tilde{B}_4^0	-0,065 meV
	\tilde{B}_2^0	0,093 meV
Couplage spin-orbite du 5T_2	λ_{TT}	1,1 meV
	ρ_{eff}	0,6 meV
	d_{eff}	0,02 meV
du 5E	λ_{TE}	4,5 meV

TAB. 2.5: Paramètres utilisés pour le modèle de champ cristallin dans notre calcul.

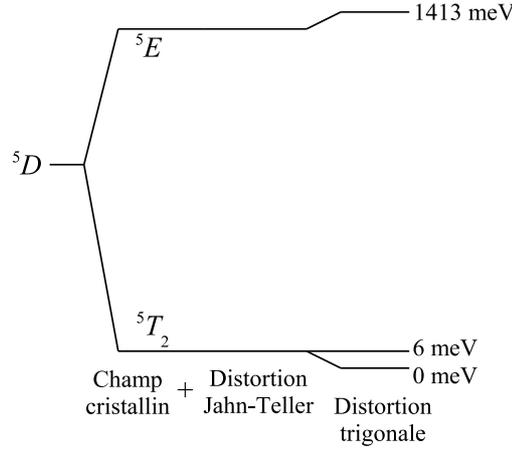


FIG. 2.30: Niveaux d'énergie calculés avec notre jeu de paramètres en tenant compte du champ cristallin, de la distortion Jahn-Teller et trigonale.

La figure 2.31 montrent les niveaux d'énergie du quintuplet de spin de l'état orbital fondamental et les niveaux de spin de l'état excité 5E avec le champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Ces niveaux d'énergies sont comparés avec le modèle phénoménologique développé au chapitre 2.3.1 (figure ??).

Les transitions dipolaires électriques sont calculées comme dans le cas d'une distortion Jahn-Teller statique (tableau 2.3).

L'aimantation d'un ion Mn^{3+} est calculée à partir de :

$$M_\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n \langle \phi_i | e^{-3S/2} \vec{L}_\gamma + 2\vec{S}_\gamma | \phi_i \rangle \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_{i=1}^n \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.51)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, i se réfère au i^{me} état propre ϕ_i avec l'énergie E_i et $e^{-3S/2}=0,1$. Nous sommes sur les cinq niveaux peuplés thermiquement ($n=5$).

A cause de la distortion dynamique, l'état fondamental est une superposition des trois fonctions vibroniques c'est-à-dire des centres A, B et C. Ces derniers ne sont plus distincts car aucun ion n'est dans un centre donné. L'aimantation n'est alors plus calculée en sommant la contribution de chaque centre comme en 2.25.

Nous calculons alors la raie zéro-phonon sous champ magnétique dans les configurations Faraday et Voigt. Nous avons donné une forme gaussienne avec une largeur de 0,8 meV aux raies calculées pour les mesures faites au Laboratoire de Spectrométrie Physique et de 1,1 meV pour celles faites au LCMI. Ces largeurs correspondent à celles utilisées lors de la décomposition des pics d'absorption en deux raies gaussiennes.

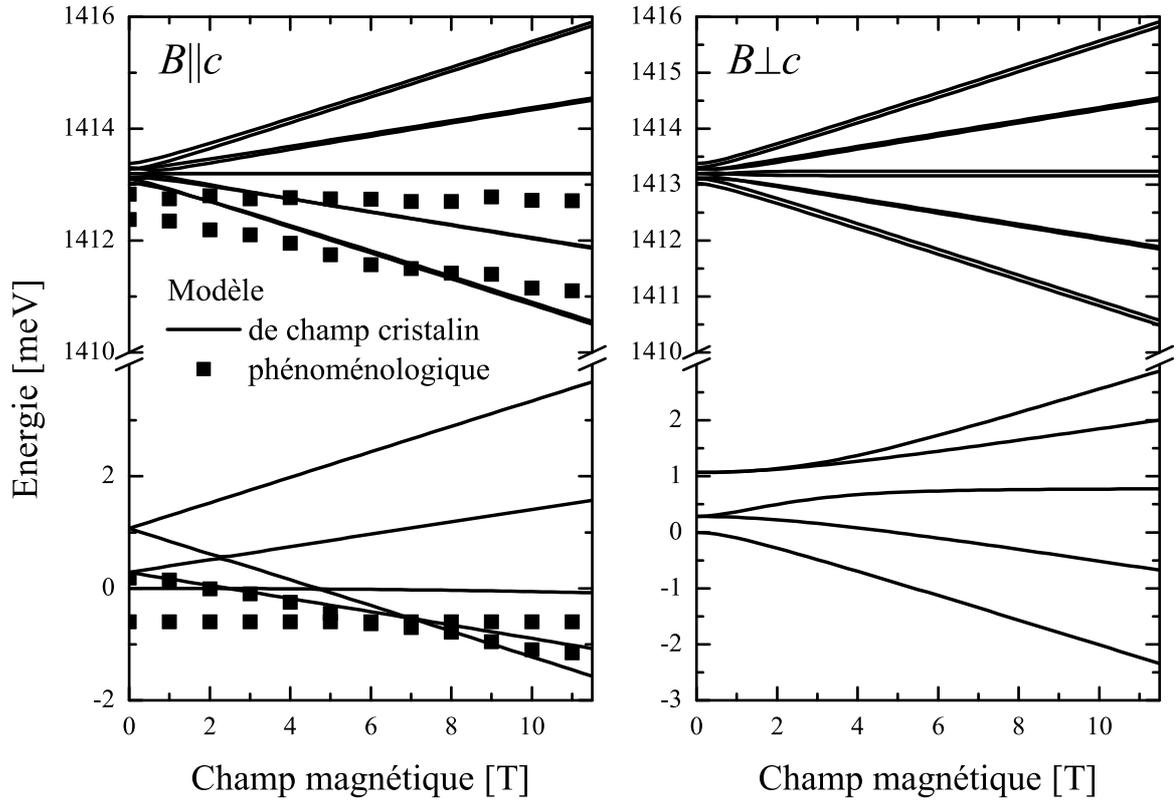


FIG. 2.31: Niveaux d'énergie déterminés phénoménologiquement (carrés) et calculés d'après le modèle de champ cristallin (lignes) du quintuplet fondamental et du niveau 5E jusqu'à 11 T avec le champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe c .

Configuration Faraday

Avec notre modèle, nous arrivons à bien reproduire les données expérimentales en configuration Faraday à 1,7 K (figures 2.32 et 2.33). Ne connaissant pas la valeur absolue des forces d'oscillateur, nous ne pouvons pas calculer une valeur absolue de l'absorption. Sur la figure 2.33, nous avons ajusté le calcul et la mesure à 0 T puis nous avons gardé les mêmes échelles pour les autres champs magnétiques.

Le pic 2 apparaît bien grâce à un croisement du niveau fondamental (figure 2.31).

A 10 K, les mesures d'absorption sont moins bien reproduites (figures 2.34 et 2.35).

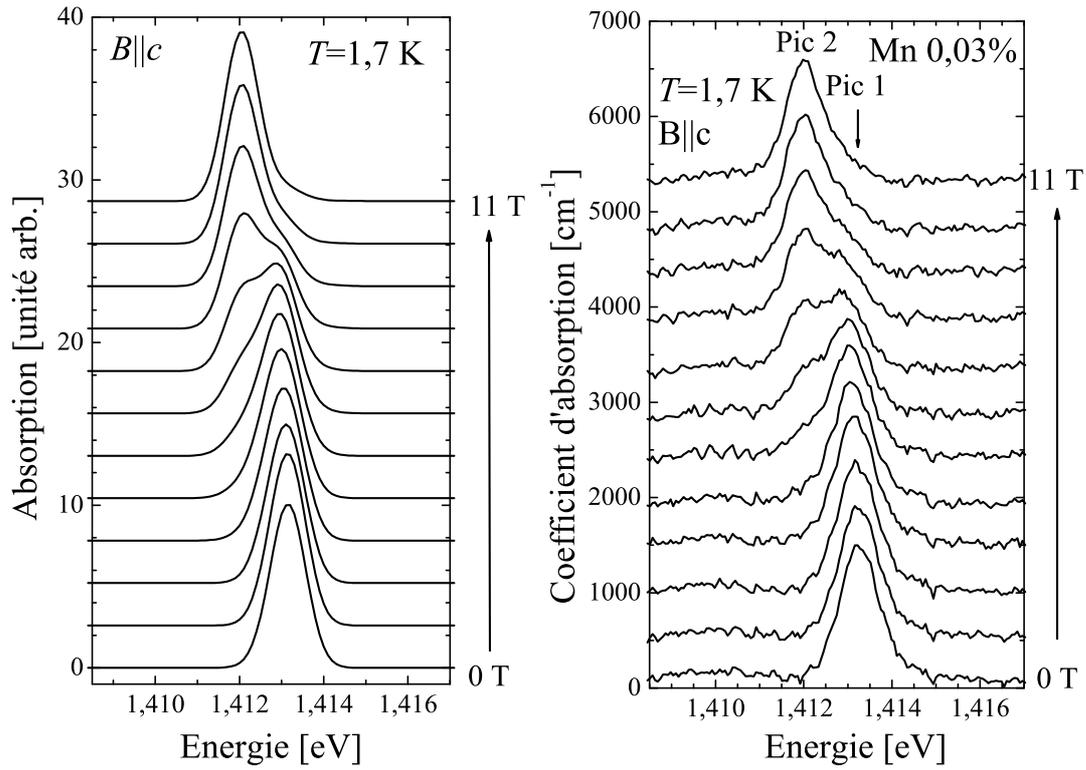


FIG. 2.32: Absorption de la raie zéro-phonon calculée (à gauche) et mesurée (à droite) à 1,7 K en configuration Faraday jusqu'à 11 T, par pas de 1 T.

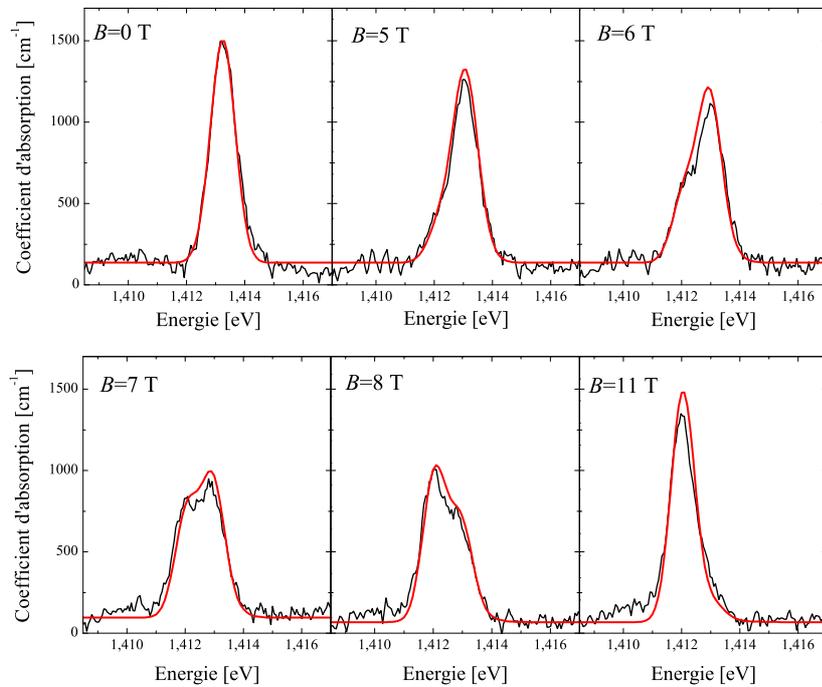


FIG. 2.33: Absorption de la raie zéro-phonon mesurée (en noir) et calculée (en rouge) à 1,7 K en configuration Faraday à 0, 5, 6, 7, 8 et 11 T.

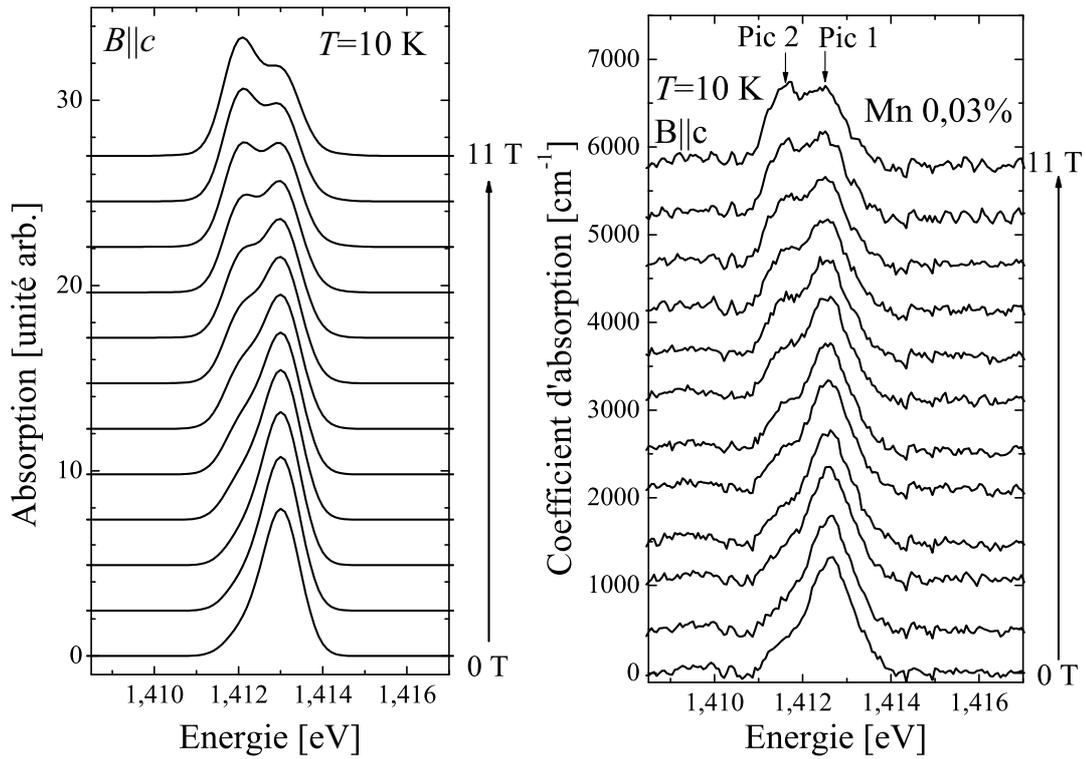


FIG. 2.34: Absorption de la raie zéro-phonon calculée (à gauche) et mesurée (à droite) à 10 K en configuration Faraday jusqu'à 11 T, par pas de 1 T.

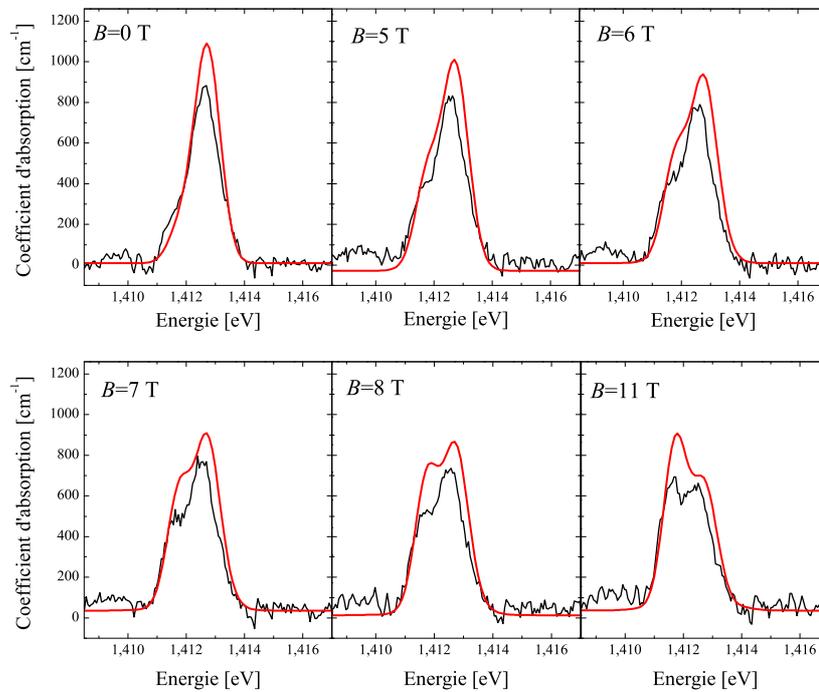


FIG. 2.35: Absorption de la raie zéro-phonon mesurée (en noir) et calculée (en rouge) à 10 K en configuration Faraday à 0, 5, 6, 7, 8 et 11 T.

La figure 2.36 montre les transitions optiques mises en jeu à 0, 5 et 11 T. Les cinq niveaux du bas, entre -2 et 3 meV, montrent le multiplet du niveau fondamental. Les niveaux du haut, entre 1410 et 1415 meV représentent les dix états excités. Le peuplement thermique des niveaux initiaux est pris en compte. A 1,7 K, seuls les trois niveaux les plus bas sont peuplés.

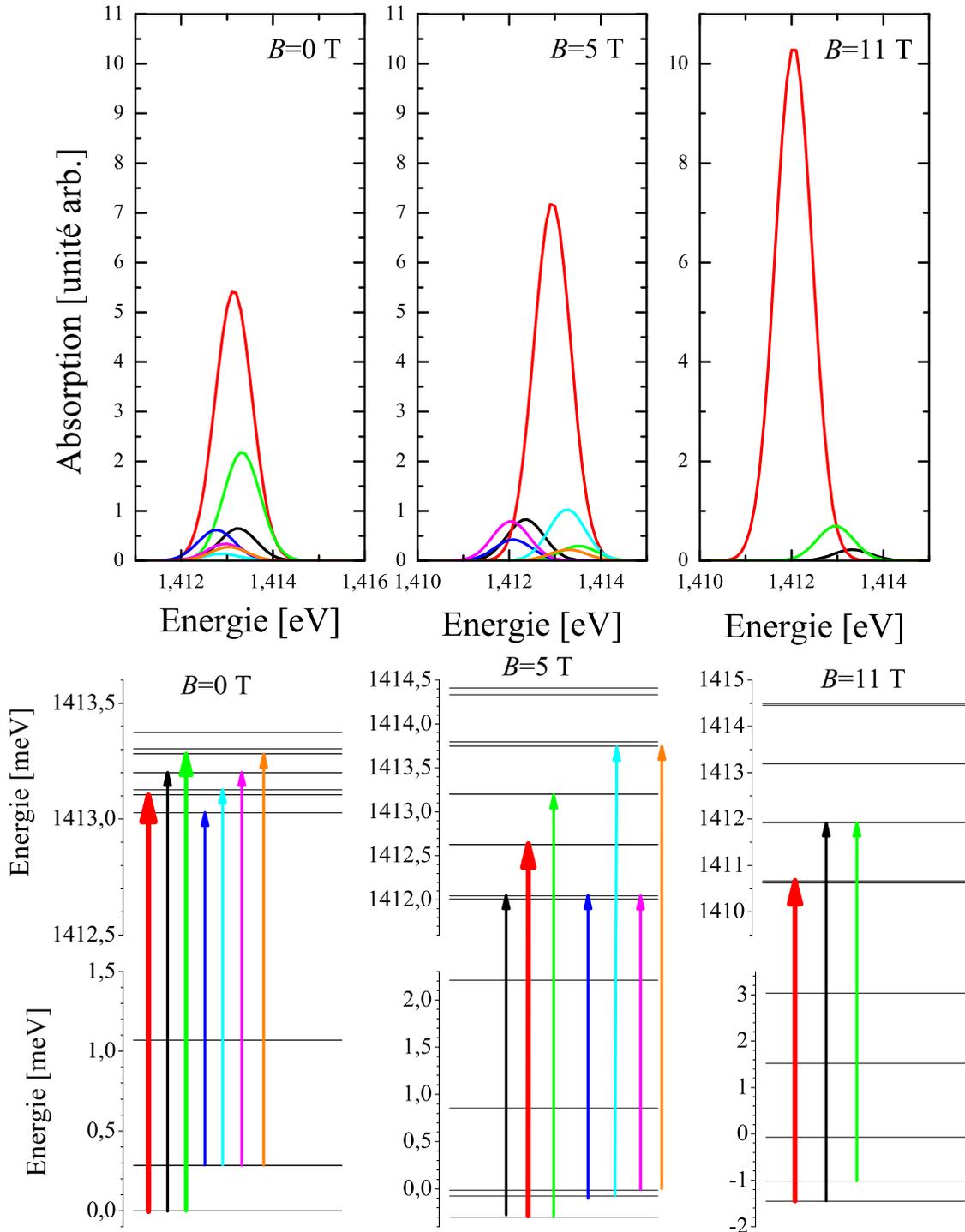


FIG. 2.36: Absorptions de chaque transition optique et niveaux d'énergies mis en jeu à 0, 5 et 11 T à 1,7 K dans la configuration Faraday.

MCD en configuration Faraday

A faible champ, le résultat du calcul ne reproduit pas nos données expérimentales (signes opposés et intensités différentes) (figures 2.37(a) et (b)) mais ressemble beaucoup plus à celles de Wolos *et al.* [19] (figure 2.37(c)). Les différences entre les deux résultats expérimentaux pourraient provenir de contraintes différentes entre les couches minces et les cristaux massifs.

Notre modèle explique bien nos mesures aux champs supérieurs à 8 T. La figure 2.38 montre que le dichroïsme à 11 T ne semble pas provenir d'un déplacement de l'absorption avec la polarisation de la lumière mais d'un changement d'intensité.

La figure 2.39 montre le calcul de l'absorption de chaque transition en lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ et les niveaux d'énergie mis en jeu.

A 11 T, le dichroïsme s'explique par la transition b qui est complètement polarisée et par la faible polarisation de la transition a (figure 2.39). A champs plus faibles, plus de transitions sont mises en jeu et le signal MCD provient de plusieurs d'entre elles.

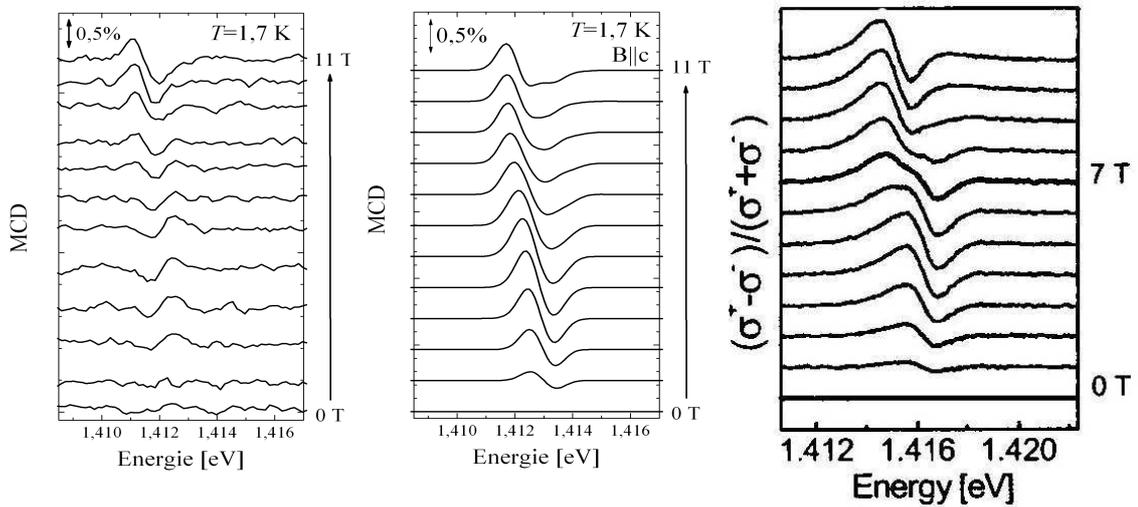


FIG. 2.37: (a) mesures MCD sur nos couches minces (mesures de D. Ferrand) (b) calcul du signal MCD (c) mesures MCD de Wolos *et al.* [19] à 1,7 K en configuration Faraday jusqu'à 11 T, par pas de 1 T.

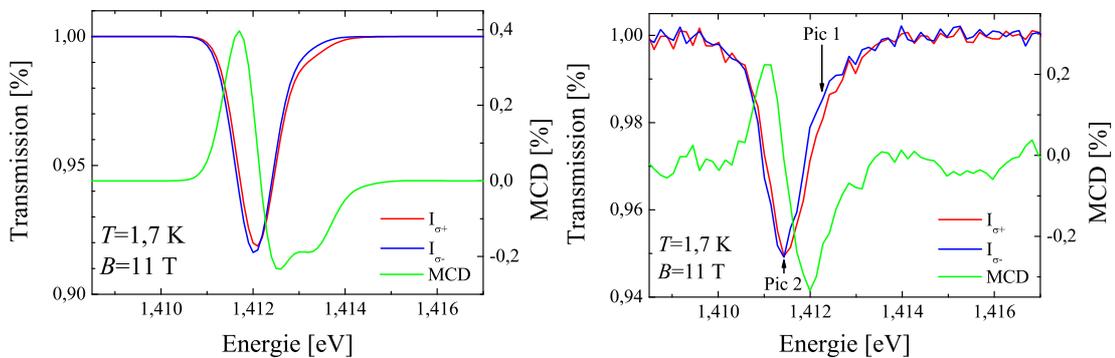


FIG. 2.38: Transmissions de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ et MCD à 1,7 K à 11 T calculés (à gauche) et mesurés (à droite) (mesures de D. Ferrand).

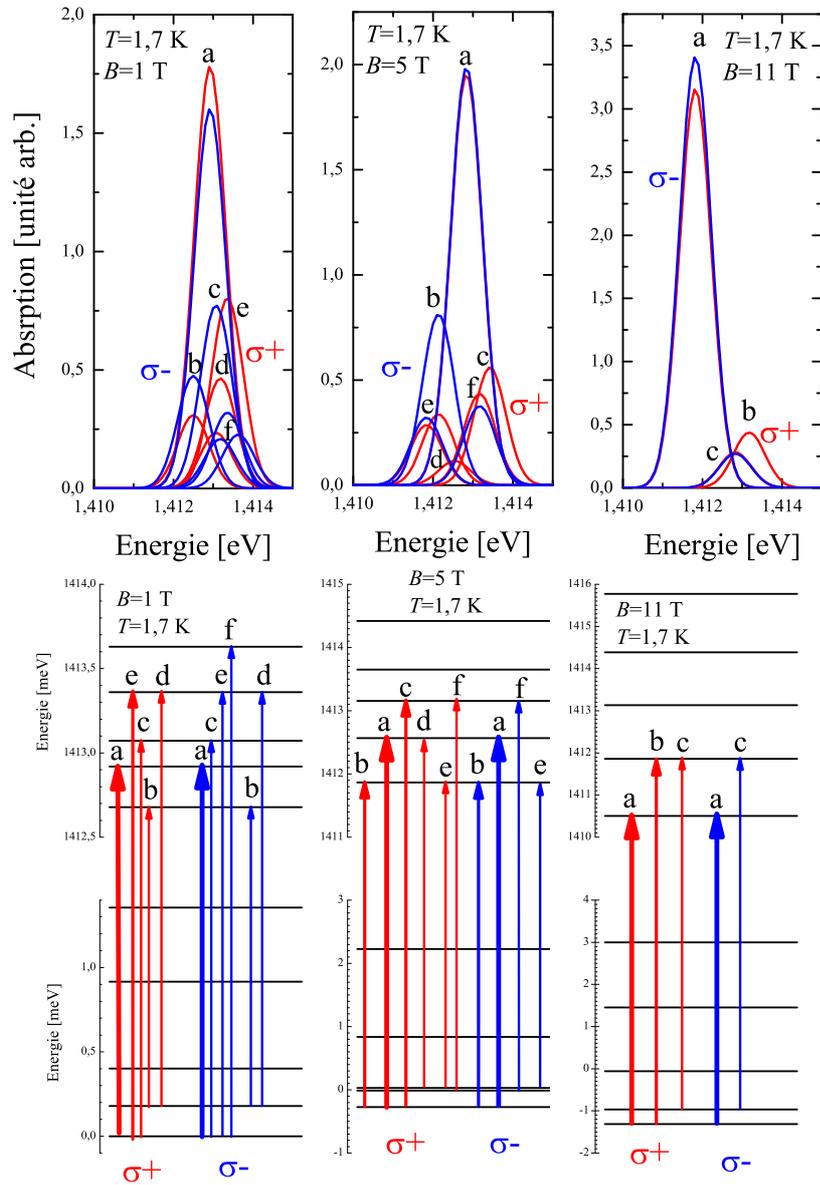


FIG. 2.39: Absorption de la lumière polarisée σ^+ (en rouge) et σ^- (en bleu) et niveaux d'énergie mis en jeu lors des transitions optiques à 1, 5 et 11 K.

Configuration Voigt

Avec notre modèle, nous arrivons à bien reproduire la forme et la position des données expérimentales en configuration Voigt à 4,2 K (figures 2.40 et 2.41). Cependant, l'évolution de l'intensité en fonction du champ correspond mal.

Il n'y a pas de croisement du niveau fondamental dans cette configuration (figure 2.31).

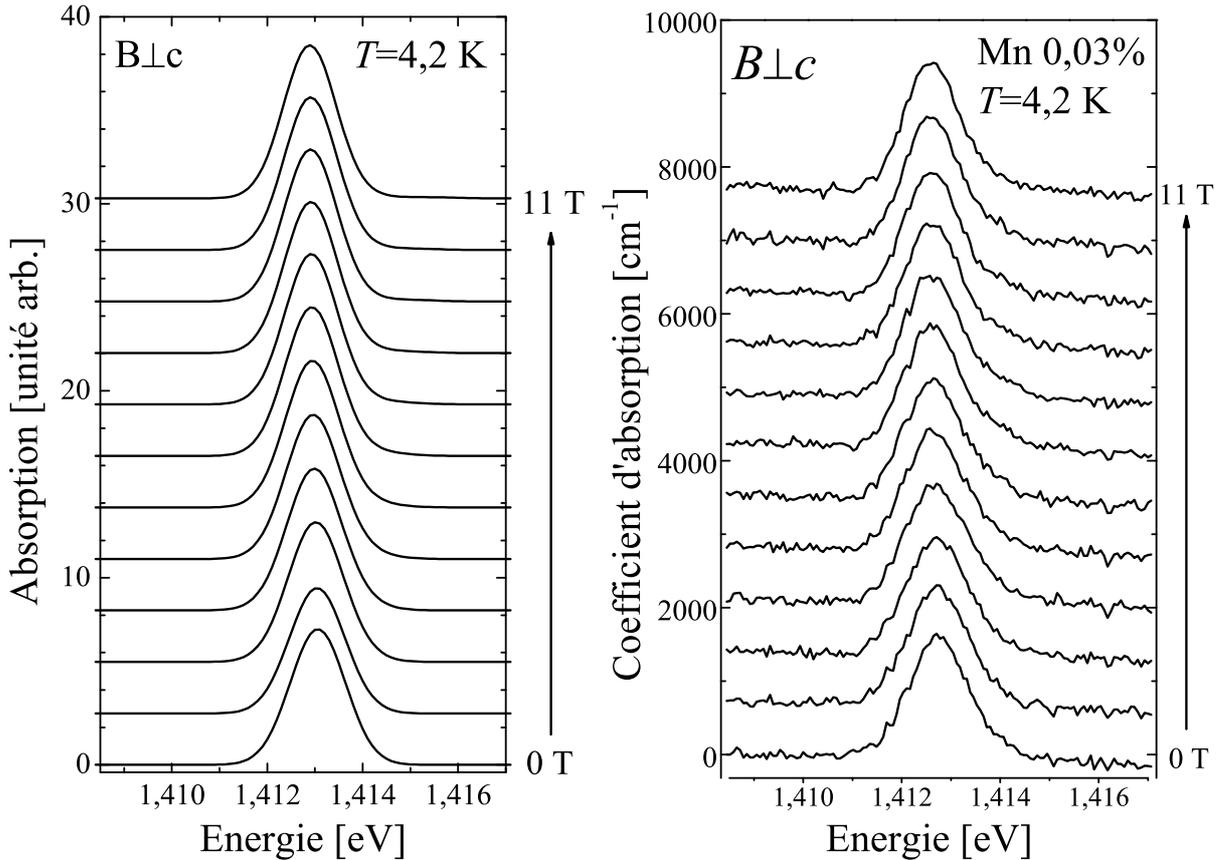


FIG. 2.40: Absorption de la raie zéro-phonon calculée (à gauche) et mesurée (à droite) à 1,7 K en configuration Voigt jusqu'à 11 T, par pas de 1 T.

2.4.6 Luminescence

La figure 2.42 montre la mesure de cathodoluminescence et le calcul des deux raies zéro-phonon. Pour ce calcul, nous avons pris en compte les quinze niveaux de l'état 5T_2 et les dix niveaux de l'état 5E . Le calcul a été fait à 100 K car la température de l'échantillon augmente sous le faisceau d'électrons. Cela correspond à une occupation thermique équivalente dans les dix niveaux initiaux.

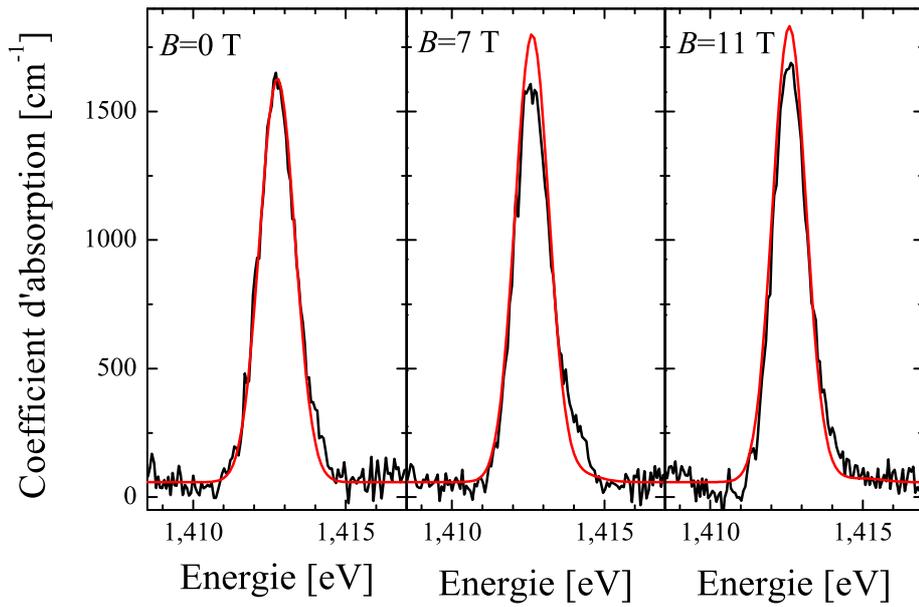


FIG. 2.41: Absorption de la raie zéro-phonon mesurée (en noir) et calculée (en rouge) calculée à 1,7 K en configuration Voigt à 0 et 11 T.

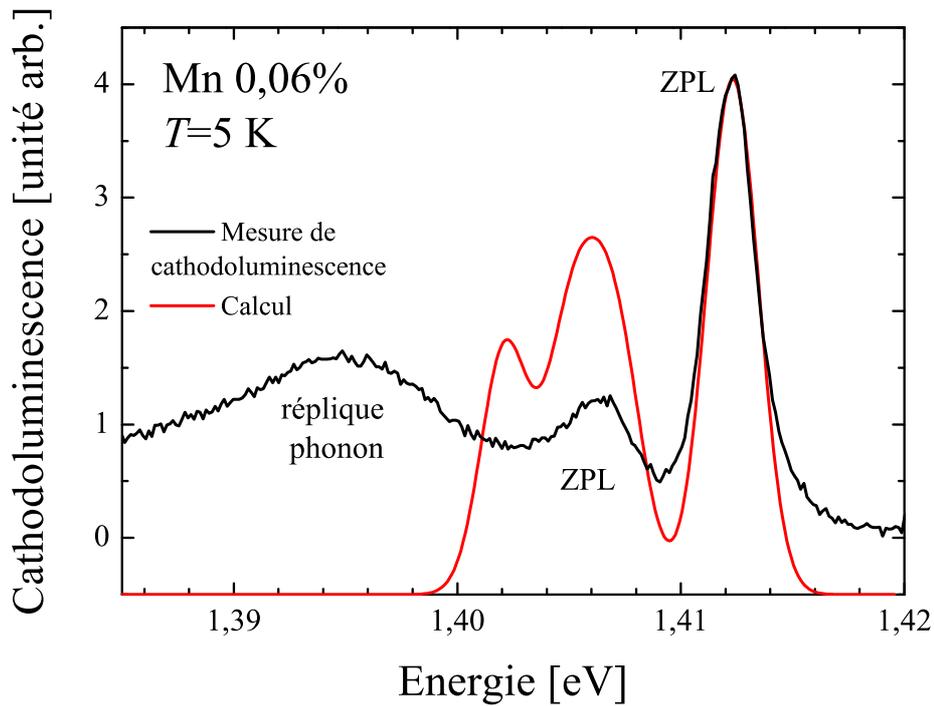


FIG. 2.42: Mesure de cathodoluminescence à 5 K et calcul de l'émission.

Le calcul et la mesure sont normalisés à 1,413 eV.

La largeur de la raie à 1,413 eV est bien reproduite. Par contre, l'intensité et la largeur de la raie à 1,407 eV ne correspondent que très imparfaitement.

2.5 Discussion

2.5.1 Effet Jahn-Teller

Grâce au rapport $\lambda_{TT}/\lambda=0,1$, nous avons déterminé un facteur de Huang -Rhys pour nos échantillons : $S=1,5$. Sa faible valeur justifie de développer un modèle dynamique.

Nous avons alors défini un Hamiltonien de couplage spin-orbite effectif et des facteurs de réduction sur le moment orbital.

Cependant, nous avons fait deux approximations :

- sur le couplage exclusif au mode de distortion E
- sur les Hamiltoniens effectifs.

Nous calculons ρ et d à partir de $S=1,5$ et des équations 2.36, 2.40 et 2.46 :

- $\rho=-0,28\lambda^2/\hbar\omega=-1,77$ meV
- $d=-0,037\lambda^2/\hbar\omega=-0,23$ meV

Or, nous avons pris :

- $\rho_{eff}=0,6$ meV
- $d_{eff}=0,02$ meV

Le couplage spin-orbite au second ordre via le doublet 5E , que nous avons négligé, est de signe opposé. Cela pourrait expliquer ces différences de valeurs.

D'autre part, l'écartement des niveaux excités est de 1,3 meV. Or, Bevilacqua *et al.* [42], en faisant un calcul complet avec les deux types de distortions trouvent un écartement de 0,4 meV.

Cette différence ainsi que l'écart de nos paramètres avec les valeurs calculées de ρ et d montrent que notre modèle n'est pas suffisant. Nos données de spectroscopie sont cependant bien mieux reproduites en introduisant un effet Jahn-Teller dynamique. Néanmoins, il faudrait faire un calcul complet des Hamiltoniens effectifs et en introduisant un couplage au mode de distortion trigonal.

2.5.2 Absorption à 1,475 eV

Avec le modèle développé, nous ne pouvons pas expliquer la raie d'absorption à 1,475 eV. son énergie est trop élevée pour mettre en jeu un niveau de l'état 5E . De plus, sa finesse et son absence en émission indiquent une raie zéro-phonon. Sa faible intensité suggère une transition vers un niveau à plus haute énergie ayant un état de spin différent.

Tanabe et Sugano ont calculé tous les niveaux d'énergie d'un ion d^4 dans un champ cristallin tétraédrique en fonction de $10Dq$ (figure 2.43) [51]. Ce calcul dépend du rapport des paramètres de Racah qui est pris égal à celui de l'ion libre. Ne connaissant pas ce rapport dans nos échantillons nous ne pouvons pas obtenir la position exacte des niveaux d'énergie.

Nous pouvons seulement dire que pour $10Dq \simeq 1,4$ eV, les niveaux d'énergie susceptibles d'être mis en jeu sont les niveaux 3T_1 ou 1A_1 .

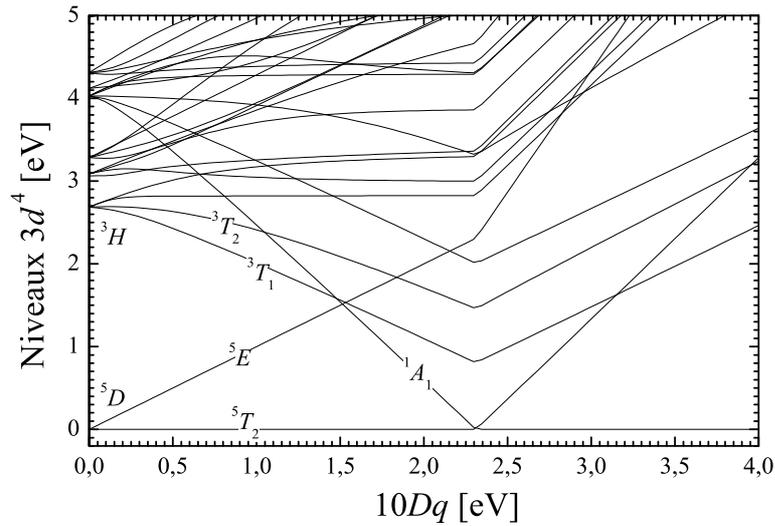


FIG. 2.43: Niveaux d'énergie de la configuration d^4 dans un champ cristallin tétraédrique [51].

2.5.3 Aimantation

Ce modèle permet de calculer l'aimantation sans interaction entre les Mn. Les figures 2.44 et 2.45 montrent l'aimantation calculée avec le champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Ce calcul est comparé aux mesures de Gosk *et al.* [52] sur un échantillon massif dopé à 0,009%. Ce sont les mêmes échantillons que ceux mesurés en optique par Wolos *et al.* [19]. Nous n'avons pas pu mesurer l'aimantation pour des concentrations aussi faibles sur nos couches minces.

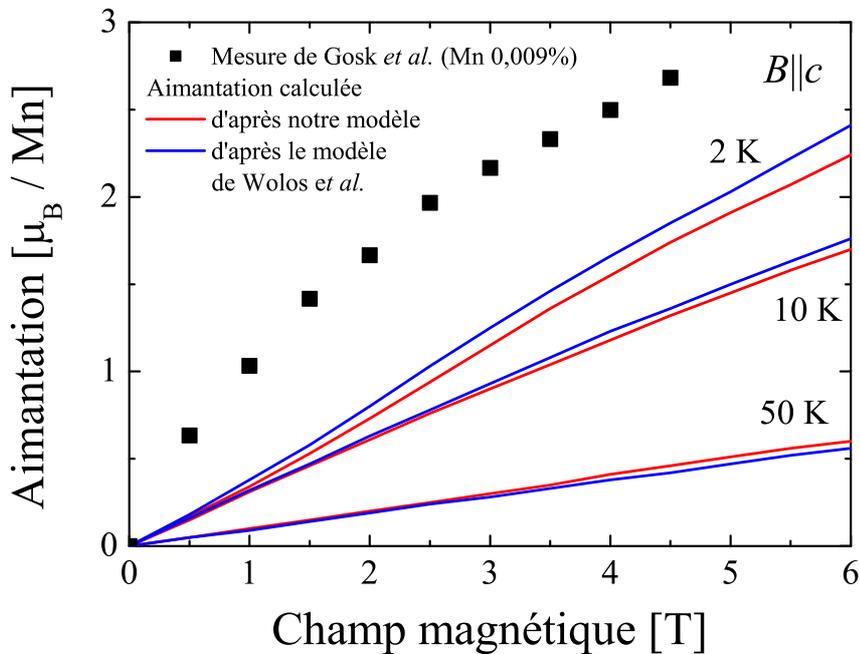


FIG. 2.44: Aimantation mesurée par Gosk *et al.* à 2 K (carrés noirs), aimantation calculé avec notre modèle (en rouge) et le modèle de Wolos *et al.* (en bleu) avec le champ magnétique parallèle à l'axe c .

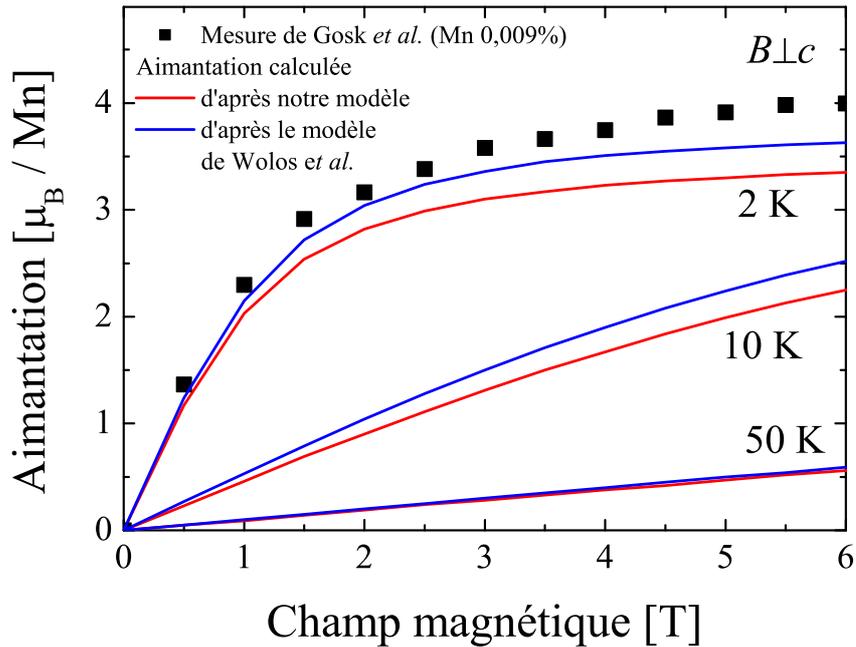


FIG. 2.45: Aimantation mesurée par Gosk *et al.* à 2 K (carrés noirs), aimantation calculée avec notre modèle (en rouge) et le modèle de Wolos *et al.* (en bleu) avec le champ magnétique perpendiculaire à l'axe c .

Les deux aimantations calculées sont très proches l'une de l'autre. Par contre, elles restent très différentes des mesures. Gosk *et al.* [52] expliquent cette différence en considérant qu'une partie des Mn se trouvent sous la forme Mn^{2+} . Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant.

2.6 Conclusion

En développant un modèle de champ cristallin avec un effet Jahn-Teller dynamique avec un couplage au mode E , nous expliquons bien la raie fine d'absorption à 1,41 eV en champ nul et dans les configurations Faraday et Voigt, le dichroïsme circulaire et la présence et la position d'une raie supplémentaire en cathodoluminescence à 1,407 eV.

De plus, nous expliquons assez bien l'évolution en température malgré un problème venant des intensités.

Par contre, nous expliquons mal la largeur et l'intensité de la raie en cathodoluminescence et la valeur des paramètres utilisés ρ_{eff} et d_{eff} .

Notre modèle de l'effet Jahn-Teller est sans doute trop simple. Il faudrait faire un calcul complet avec prenant en compte une distortion trigonale et en améliorant le calcul des Hamiltoniens effectifs.

Nous pouvons calculer l'aimantation d'un ion Mn^{3+} isolé à partir du modèle développé mais nous ne pouvons pas le vérifier car il est impossible de mesurer des couches aussi peu concentrées.

Chapitre 3

Spectroscopie pour de fortes concentrations en Mn

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie à 1,4 eV sur des couches très faiblement dopées.

Nous étudions maintenant l'absorption à 1,4 eV pour des compositions plus élevées en Mn, jusqu'à 6%. Ensuite nous avons mesuré une bande large d'absorption liée au Mn sous le gap entre 2 et 3,5 eV. Dans une troisième partie, nous discutons ces résultats et les mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X en fonction de la valence du Mn. Enfin, nous avons réalisé des mesures de dichroïsme circulaire magnétique pour étudier le couplage entre les spins du Mn et de GaN.

Nous essayons de déterminer le couplage des spins et les propriétés magnétiques avec le modèle de champ cristallin développé au chapitre précédent et un modèle d'excitons simple. Nous discutons ces mesures en fonction de la composition en Mn.

3.1 Absorption à 1,4 eV

L'absorption à 1,4 eV a été mesurée au FTIR de la même façon que dans le chapitre précédent.

Sur les données brutes de transmission (figure 3.1), avec l'augmentation de la concentration en Mn, une bande large d'absorption apparaît en plus des structures. Les oscillations de Fabry-Pérot sont supprimées comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent. Elles sont reproduites par une fonction sinusoïdale $\sin(2ne/\lambda + \phi)$ dont l'amplitude est ajustée par deux polynômes $f(2ne/\lambda)$ et $g(2ne/\lambda)$ d'ordre 2 (figure 3.2). L'absorption étant plus large que pour les faibles concentrations, nous devons reproduire les oscillations sur toute la gamme de mesure. Les résidus d'oscillations restants modifient les contours de l'absorption mais pas l'allure générale.

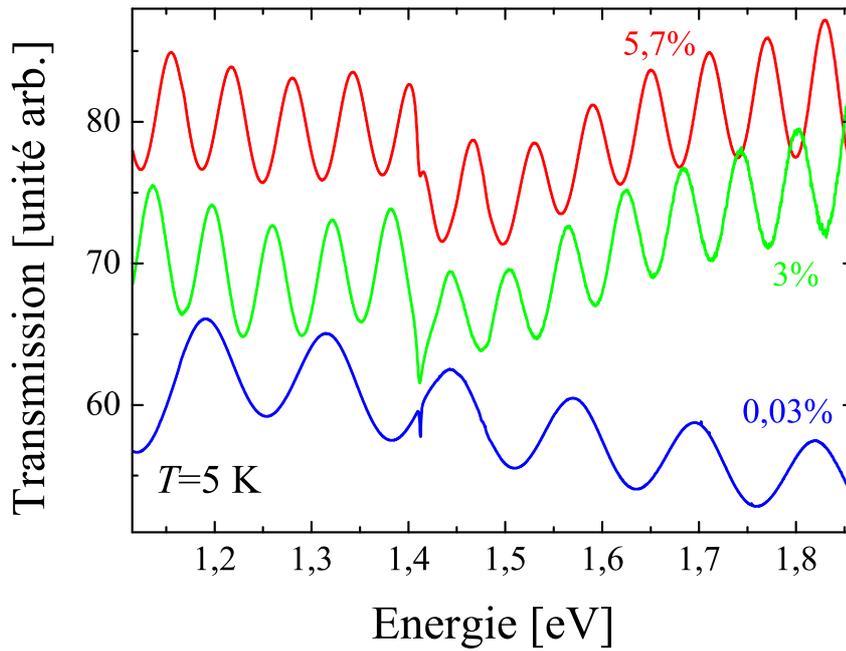


FIG. 3.1: Transmissions à 5 K vers 1,4 eV de couches de $(Ga,Mn)N$ dopées à 0,03%, 3% et 5,7%.

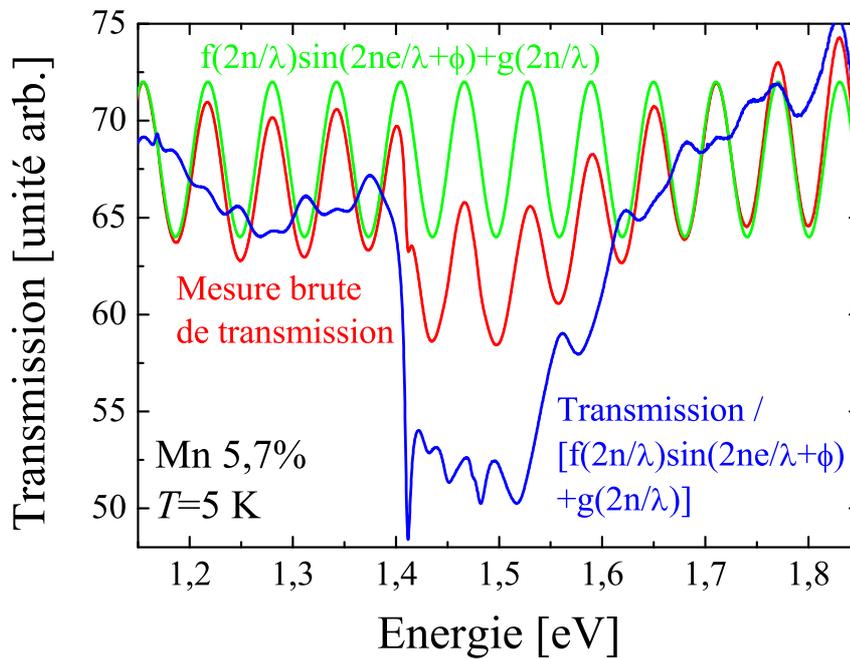


FIG. 3.2: Mesure brute de transmission à 5 K d'une couche dopée à 5,7% (en rouge), fonction sinusoidale reproduisant les oscillations (en vert) et rapport des deux courbes (en bleu).

La figure 3.3 montre les coefficients d'absorption de couches dopées à 0,03, 3, 5,7, et 6%. La bande large devient de plus en plus importante jusqu'à faire disparaître toutes les structures et la raie zéro-phonon.

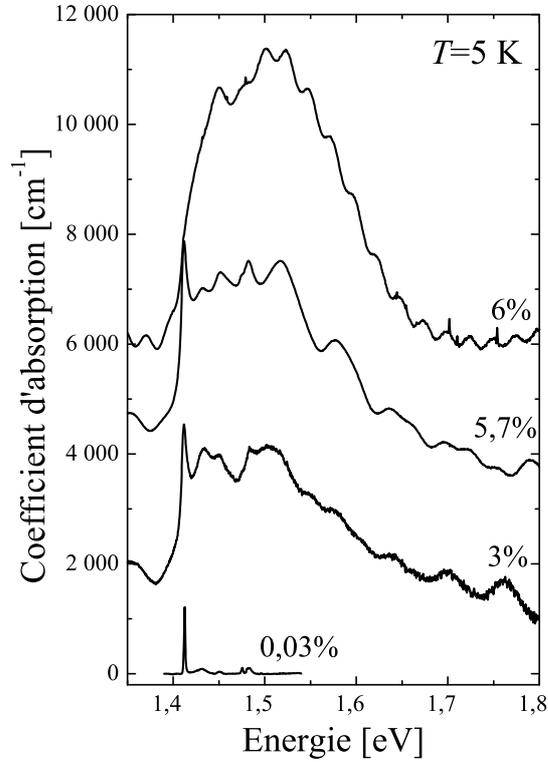


FIG. 3.3: Coefficient d'absorption à 5 K vers 1,4 eV de couches de $(Ga,Mn)N$ dopées à 0,03%, 3%, 5,7% et 6%, épitaxiées sur GaN.

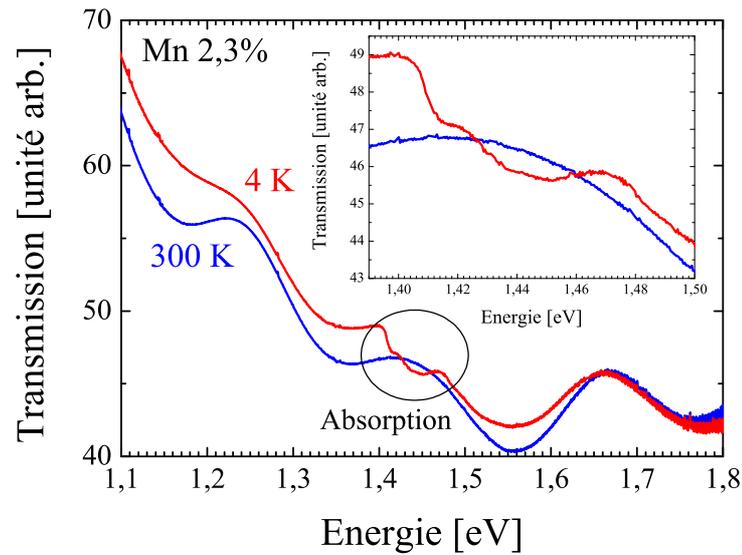


FIG. 3.4: Mesures brutes de transmission à 5 K et 300 K d'une couche dopée à 2,3%, épitaxiée sur une couche tampon d'AlN.

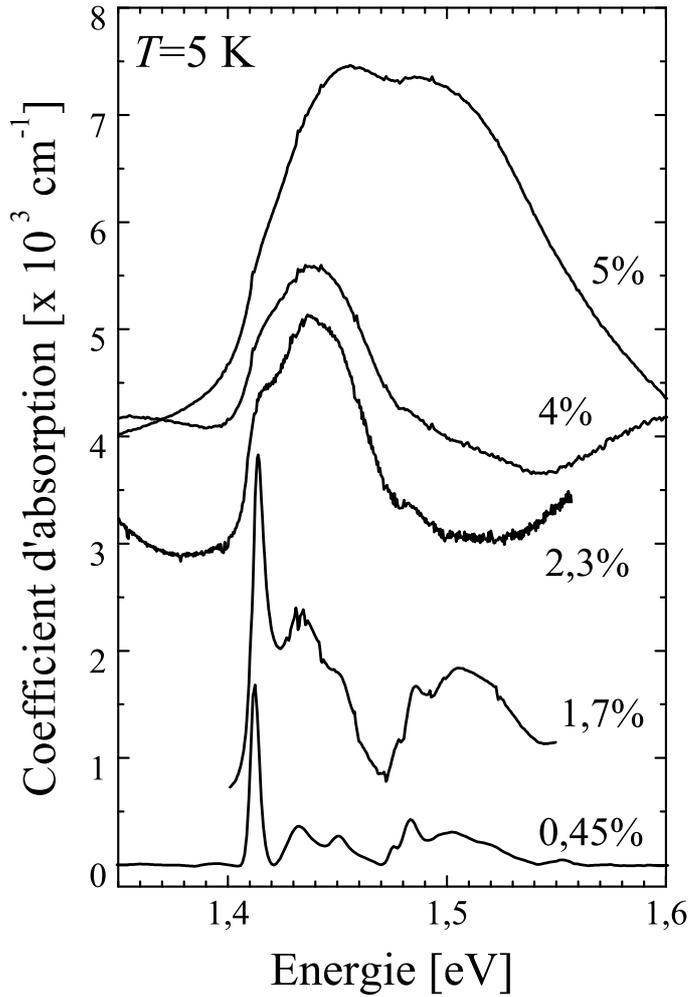


FIG. 3.5: Coefficient d'absorption à 5 K vers 1,4 eV de couches de $(Ga,Mn)N$ épitaxiées sur une couche tampon d'AlN.

Les couches épitaxiées sur une couche tampon d'AlN ne montrent pas une absorption structurée au-delà de 2% mais seulement une bande large (figures 3.4 et 3.5).

Cet élargissement et la disparition des structures peuvent provenir d'interactions entre Mn ou de défauts. Ceux-ci peuvent apparaître sur les couches épitaxiées sur AlN à cause de la différence des paramètres de maille.

La figure 3.6 montre l'aire intégrée de l'absorption entre 1,4 et 1,6 eV en fonction de la composition en Mn :

$$\int k(E)dE \quad (3.1)$$

avec $k(E)$ le coefficient d'absorption en cm^{-1} et E l'énergie incidente en eV.

L'absorption augmente linéairement avec la concentration. Des couches à concentrations intermédiaires ou fortes présentent une absorption plus faible bien que cela puisse provenir en partie d'une sous-estimation de l'aire de la bande large.

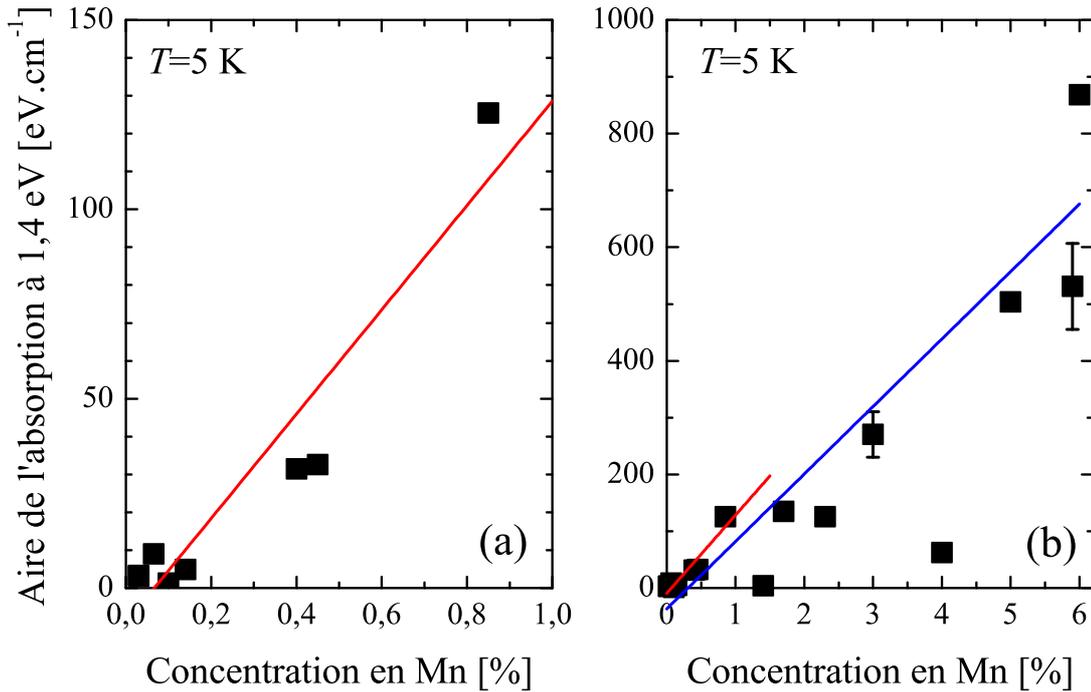


FIG. 3.6: Aire intégrée de la bande d'absorption vers 1,4 eV en fonction de la composition en Mn (a) jusqu'à 1% et (b) jusqu'à 6%. Les deux droites représentent les régressions linéaires pour l'ensemble des couches (en bleu) et celles faiblement dopées ($[Mn] < 1\%$) (en rouge).

3.2 Absorption sous le gap

L'absorption des couches de (Ga,Mn)N dopées jusqu'à 3% a été mesurée également entre 1,8 et 3,7 eV. Une lampe Xenon, un monochromateur dispersif blasé à 1800 traits par millimètre et une caméra CCD ont été utilisés. La direction de propagation de la lumière est parallèle à l'axe c (axe de croissance). Sur les données brutes de transmission, des oscillations dues aux interférences de Fabry-Pérot apparaissent. Une seule fréquence d'oscillation apparaît car le substrat est trop épais et l'indice de réfraction ne varie pas entre GaN et (Ga,Mn)N pour de faibles concentrations.

Les oscillations ont été enlevées numériquement comme cela est expliqué dans le chapitre précédent (figure 3.7). Une fonction sinusoïdale de fréquence $2ne/\lambda$ et de phase ϕ reproduit les oscillations. L'amplitude est ajustée par un polynôme $f(2n/\lambda)$ proportionnel à la transmission.

Sur la figure 3.7, nous voyons que les oscillations sont bien reproduites malgré un déphasage près du gap à cause d'une mauvaise estimation de l'indice de réfraction (qui est mesuré à température ambiante, et qui peut varier fortement près du gap à cause du dopage en Mn).

La figure 1.21 montre une bande large d'absorption entre 2,1 eV et le gap à 3,5 eV. Elle est responsable de la couleur orange des couches pour les compositions supérieures à 1%.

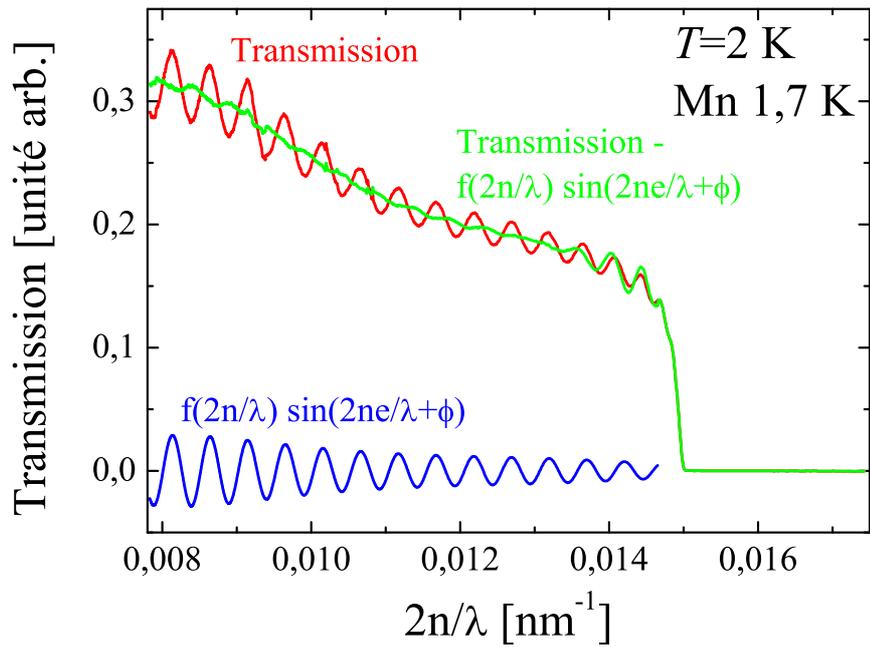


FIG. 3.7: Mesure de transmission à 2 K pour une couche dopée à 1,7% avant (en rouge) et après (en vert) soustraction des interférences de Fabry-Pérot reproduites par une fonction sinusoïdale (en bleu).

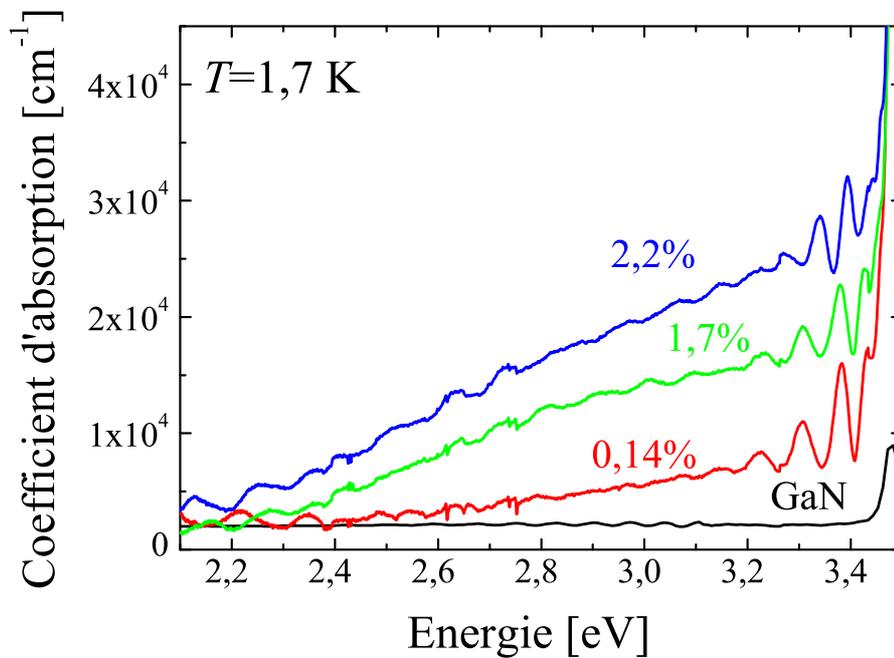


FIG. 3.8: Coefficient d'absorption sous le gap pour différentes concentrations en Mn.

L'aire intégrée de cette bande d'absorption a été reportée en fonction de la composition en Mn et des conditions de croissance (figure 3.9). Une augmentation linéaire en dessous de 1% est observée, puis les données deviennent très dispersées. Il devient difficile de déterminer l'évolution en fonction du dopage et l'influence des conditions de croissance.

La figure 3.10 montre l'aire intégrée de la raie zéro-phonon en fonction de l'aire intégrée de la bande d'absorption sous le gap. Les deux aires sont proportionnelles pour les faibles concentrations : elles mettent bien en jeu le même centre. Pour des dopages plus forts, la dispersion des données empêche d'observer une tendance.

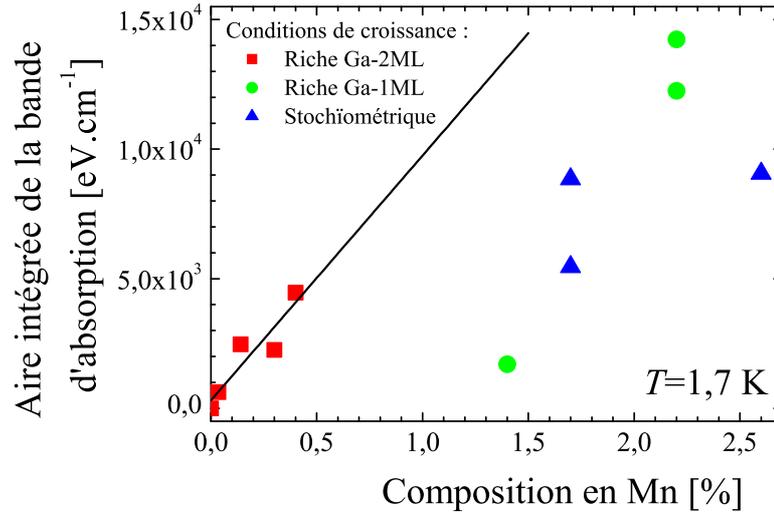


FIG. 3.9: Aire intégrée du coefficient d'absorption entre 2 et 3,42 eV en fonction de la composition en Mn.

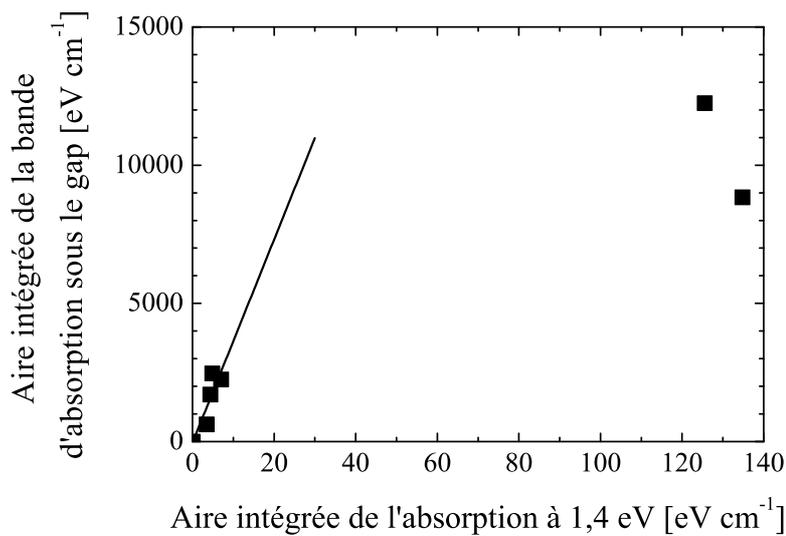


FIG. 3.10: Aire intégrée de la raie zéro-phonon en fonction de la bande large sous le gap pour des mesures réalisées sur les mêmes couches.

3.3 Discussion

L'intensité de la raie zéro-phonon augmente linéairement avec la concentration en Mn jusqu'à 1%. Pour de plus fortes concentrations, une bande large apparaît jusqu'à faire disparaître les structures. L'intensité totale de l'absorption augmente linéairement avec le dopage. Les couches épitaxiées sur AlN montrent une bande large sans structure au-delà de 2%.

Cet élargissement peut être dû à des défauts cristallins qui sont plus importants sur AlN à cause de la différence des paramètres de maille. De plus, des interactions entre Mn peuvent élargir les structures.

L'origine de l'absorption sous le gap a déjà été discutée en fonction de la nature du Mn :

- Des mesures de RPE de Wolos *et al.* sur des échantillons massifs de (Ga,Mn)N avec une faible densité de Mn, de l'ordre de 0,01%, ont révélé la configuration Mn^{2+} [37]. La valence du Mn dans des échantillons de (Ga,Mn)N :Mg devient 3+ d'après des mesures de RPE et de photo-RPE. La section efficace de l'absorption augmente alors d'un ordre de grandeur.
- Graf *et al.* [53] ont montré par l'analyse de mesures de RPE la configuration Mn^{3+} dans des couches minces de (Ga,Mn)N épitaxiées par jets moléculaires avec des concentrations en Mn de l'ordre de 0,2%. Les couches codopées au Si montrent une augmentation de la quantité de Mn^{2+} et une diminution de l'absorption.

Gerstman *et al.*, par des calculs ab-initio [54] et Blinowski *et al.* [14], par *the internal reference rule*, ont prédit que le niveau d'ionisation Mn^{3+}/Mn^{2+} soit situé à 1,7 eV au-dessus de la bande de valence (figure 3.11). Selon ce modèle et [36, 37], l'absorption observée est une transition entre ce niveau d'ionisation et la bande de valence ou la bande de conduction. Les transitions à partir de la bande de valence et les niveaux d ne sont possibles à cette énergie que dans le cas de l'accepteur neutre Mn^{3+} , les états d étant pleins pour Mn^{2+} .

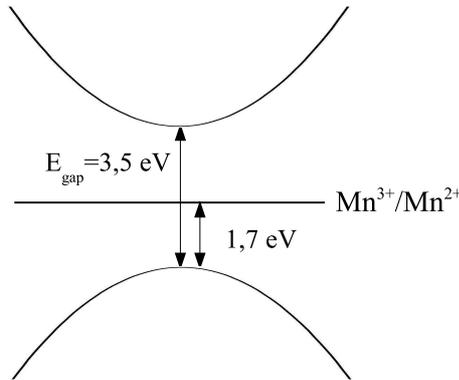
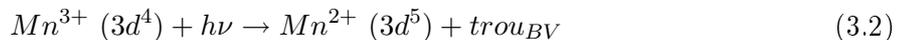


FIG. 3.11: Le niveau d'ionisation Mn^{3+}/Mn^{2+} est prédit à 1,7 eV au dessus de la bande de valence. L'absorption est une transition de la bande de valence vers les états $3d$ du Mn.

Pour nos couches, à 2,75 eV, le coefficient d'absorption est 10^4 cm^{-1} pour 2,2% de Mn par (figure 1.21), soit une section efficace de $2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Selon [37, 55], cette valeur élevée est typique d'une transition autorisée entre les états d du Mn et les états p de la bande de valence. Les transitions entre les états d et s de la bande de conduction sont interdites en présence d'un centre d'inversion mais un couplage $p-d$ les autorise dans un environnement tétraédrique. Malgré cela, la section efficace serait alors inférieure d'au-moins un ordre de grandeur.

La transition est :



Pour expliquer le seuil d'absorption à 2,1 eV, une énergie de relaxation d'environ 0,4 eV est attribuée aux distortions de la maille cristalline qui accompagne le changement de configuration $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

L'intensité de cette absorption est proportionnelle à l'absorption à 1,41 eV.

La valence d^4 du Mn est confirmée par des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil K du Mn (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) vers 6540 eV. Celles-ci ont été réalisées au European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble (figure 3.12). L'exploitation des résultats a été faite par A. Titov et X. Biquard [56].

Deux pics apparaissent vers 6540 eV. Ces mesures consistent en l'observation des transitions des électrons $1s$ de cœur vers les niveaux $3d$ du Mn. Ces transitions sont autorisées grâce à un couplage entre les états d et p du Mn. Une ou deux transitions vers les états de spin des niveaux $3d$ sont possibles selon la valence du Mn (figure 3.13). Si ces états contiennent 5 électrons ou plus, les niveaux de spin haut sont pleins : une seule transition est possible. Par contre, si la valence du Mn est inférieure à 5, deux transitions vers les deux états de spin sont possibles. Les mesures confirment une valence inférieure à 5. La corrélation avec une analyse de la structure de bande révèle la valence $3+$ pour le Mn.

L'intensité relative des deux pics, donc la valence, ne varie pas avec la concentration.

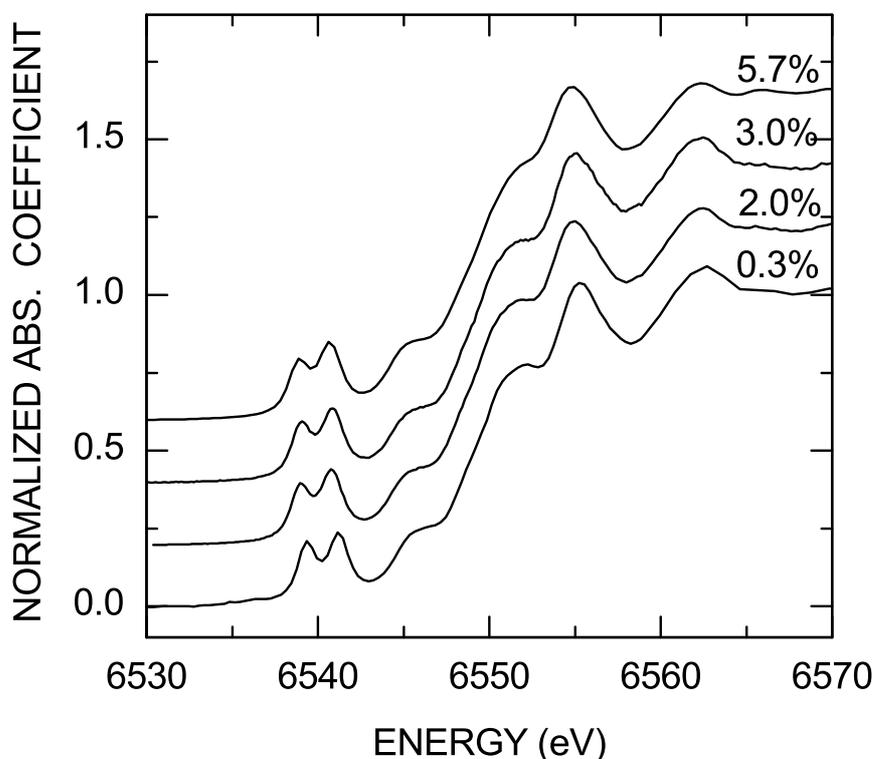


FIG. 3.12: Coefficient d'absorption normalisé au seuil K du Mn pour différentes concentrations [56].

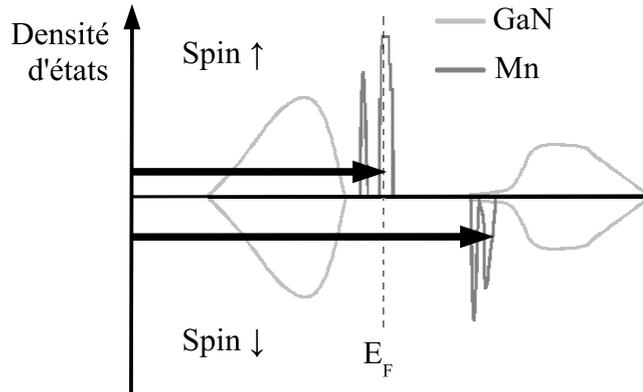


FIG. 3.13: Transitions observées en XANES. La transition vers les niveaux de spin haut n'a pas lieu si le niveau de Fermi est au-dessus des états de spin haut du Mn, c'est-à-dire si sa valence est égale ou supérieure à 5.

3.4 Dichroïsme circulaire magnétique

Nous avons voulu mesurer le couplage entre les spins du Mn et du semiconducteur hôte $N_0(\alpha-\beta)$. Pour cela, nous avons mesuré le dichroïsme circulaire magnétique en bord de bande. Pour se soustraire de l'absorption de la couche tampon, les couches de (Ga,Mn)N sont épitaxiées sur une couche d'AlN, et non de GaN.

3.4.1 Seuil d'absorption

La figure 3.14 montre la lumière transmise au seuil d'absorption du gap pour une couche dopée à 1,7%, et le spectre de la lampe Xénon. Le rapport de ces deux spectres donne la transmission (figure 3.15). Dans l'encart, nous pouvons voir qu'une très faible quantité de lumière, moins de 1%, est transmise au-dessus du gap.

Pour positionner le seuil d'absorption, nous prenons comme critère 50% de transmission. Sa position en énergie augmente avec le dopage (figure 3.16). Le seuil d'absorption est de moins en moins raide à cause d'une diminution de la qualité du cristal. Les oscillations qui apparaissent sur les couches les plus dopées : 2,3, 4 et 5% sont dues aux interférences de Fabry-Pérot dans la couche d'AlN. Elles sont bien reproduites avec une épaisseur de 2500 μm qui correspond à l'épaisseur de la couche tampon et à un indice de réfraction égal à 2,1 [57].

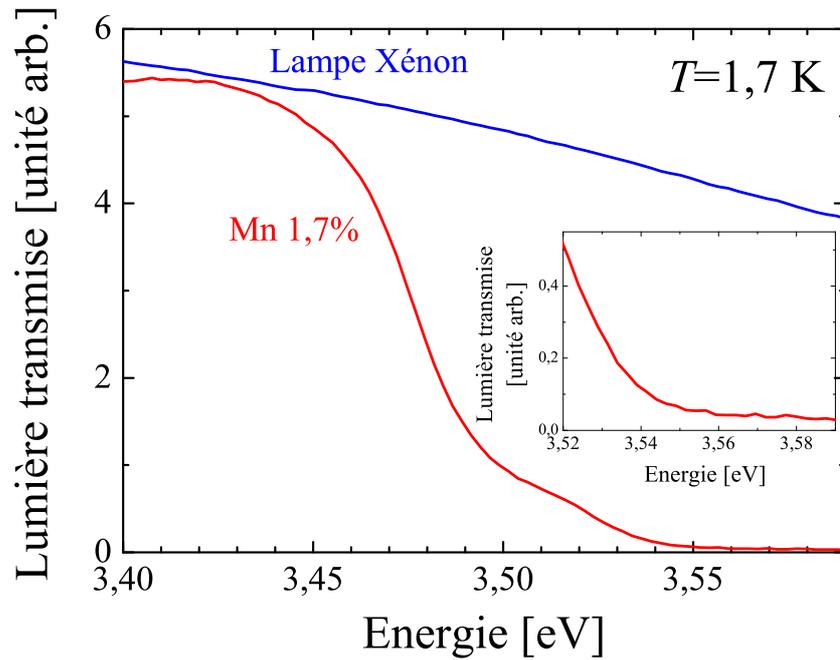


FIG. 3.14: Lumière non polarisée transmise à 1,7 K avec de la lumière non polarisée pour une couche dopée à 1,7% (en rouge) et spectre de la lampe Xénon (en bleu). L'encart montre la lumière transmise sous la gap.

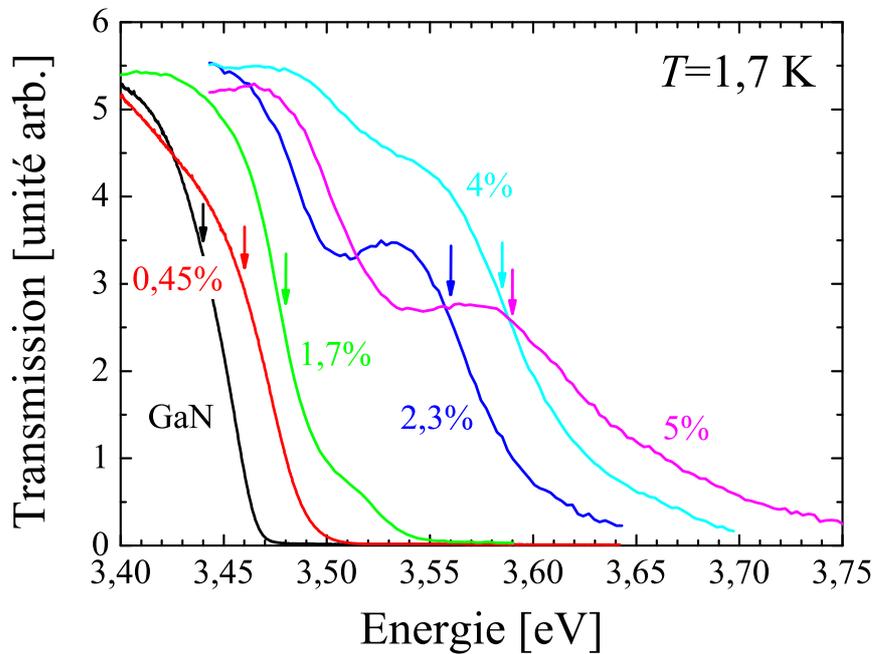


FIG. 3.15: Transmission de la lumière non polarisée à 1,7 K avec pour différents dopages en Mn. Les flèches indiquent une transmission de 50%.

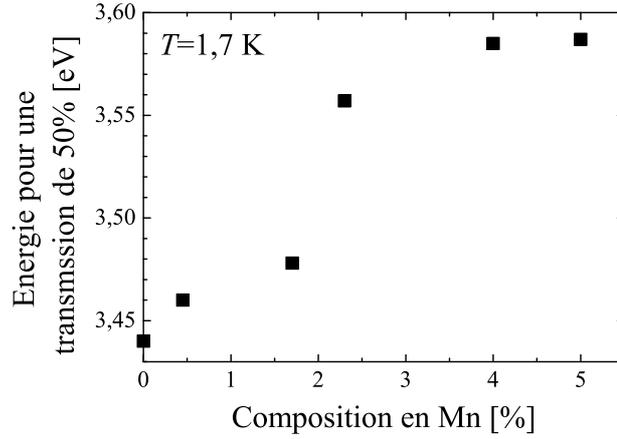


FIG. 3.16: Énergie pour laquelle il y a 50% de transmission en fonction de la composition en Mn.

3.4.2 Dichroïsme circulaire magnétique

Les excitons ne sont pas visibles sur les mesures de réflectivité et aucun dichroïsme n'apparaît même pour les couches les plus diluées (figure 3.17). Nous avons alors mesuré le dichroïsme circulaire en transmission. Nous avons utilisé les montages décrits dans le chapitre Spectroscopie magnéto-optique de semiconducteurs magnétiques dilués page 8.

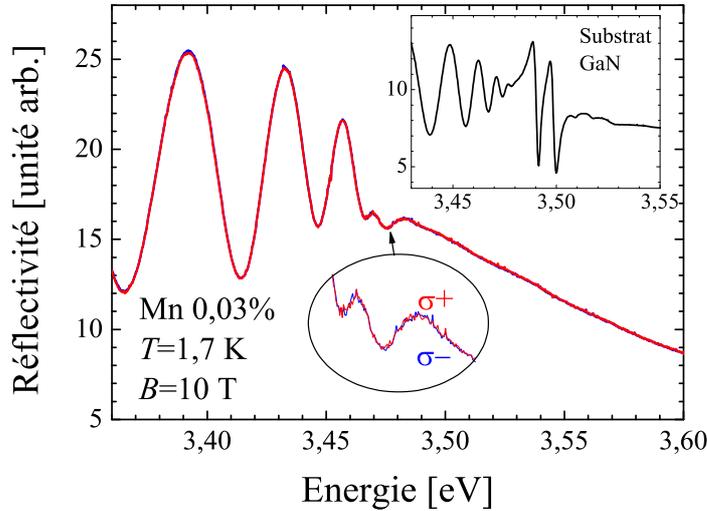


FIG. 3.17: Réflectivité à 1,7 K de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ à 10 T d'une couche dopée à 0,03%. L'encart montre la réflectivité de la couche tampon de GaN où les excitons sont visibles.

La figure 3.18 montre la transmission à 1,7 K sous 3 T de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ d'une couche dopée à 1,7%. Près du seuil d'absorption, la transmission est différente entre les deux polarisations : un excès de lumière en polarisation $\sigma+$ est observé.

La polarisation circulaire P est définie par :

$$P = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}} \quad (3.3)$$

avec $I_{\sigma+}$ et $I_{\sigma-}$ les intensités transmises de la lumière polarisée respectivement $\sigma+$ et $\sigma-$.

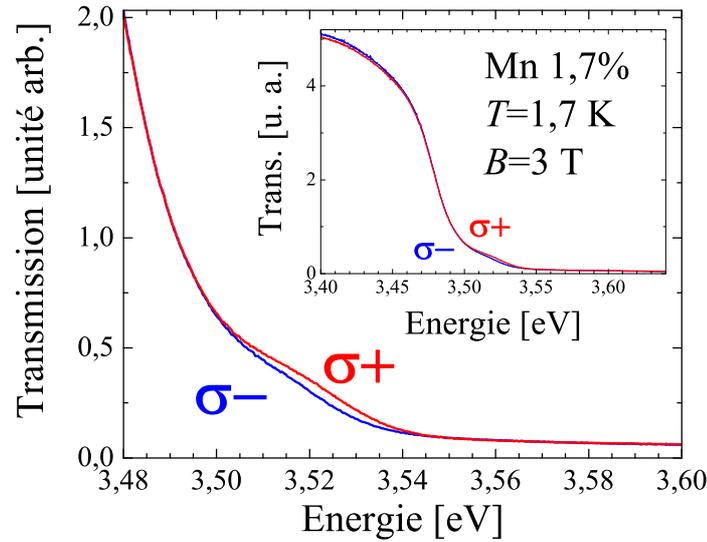


FIG. 3.18: Mesures de transmission à 1,7 K sous 3 T de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ d'une couche dopée à 1,7%.

La figure 3.19 montre la polarisation à 1,7 K à 11 T de plusieurs couches avec différentes concentrations en Mn. Le signal est un pic situé au seuil d'absorption qui se décale vers les plus hautes énergies avec la composition en Mn comme le seuil d'absorption (figure 3.21). La position du gap mesurée en MCD est plus précise qu'en transmission car on s'affranchit de l'influence des oscillations et du GaN épitaxié avant la couche de (Ga,Mn)N. Julier *et al.* [58] ont calculé la position des excitons dans GaN qui peut varier de 60 meV en fonction de la contrainte résiduelle des couches. Cette variation, beaucoup plus grande que celle que nous trouvons, environ 15 meV, supporte l'hypothèse que la variation de la position du gap est dû aux contraintes et non une augmentation réelle.

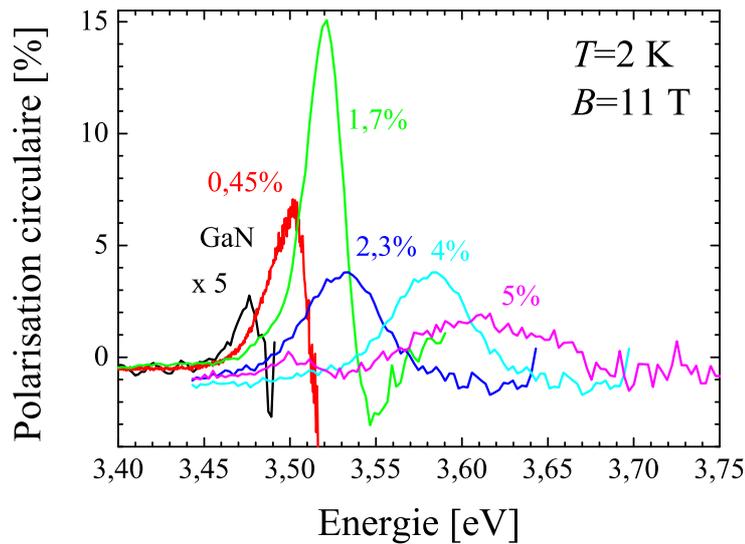


FIG. 3.19: MCD à 1,7 K sous 11 T pour différentes concentrations en Mn.

A plus faible énergie, dans la bande d'ionisation, il n'y a pas de dichroïsme (figure 3.20). Le pic du signal MCD s'élargit avec la concentration en Mn et son intensité diminue. Nous trouvons le signe du dichroïsme opposé à celui mesuré par Ando [24].

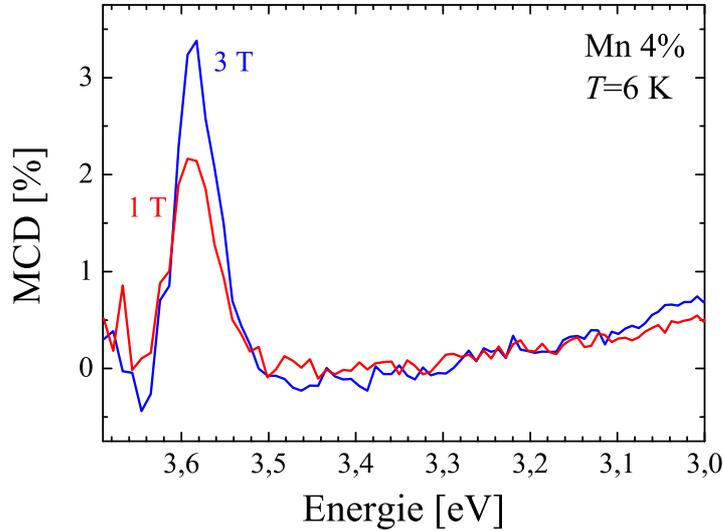


FIG. 3.20: MCD au gap et dans la bande d'ionisation à 6 K sous 1 et 3 T d'une couche dopée à 4%.

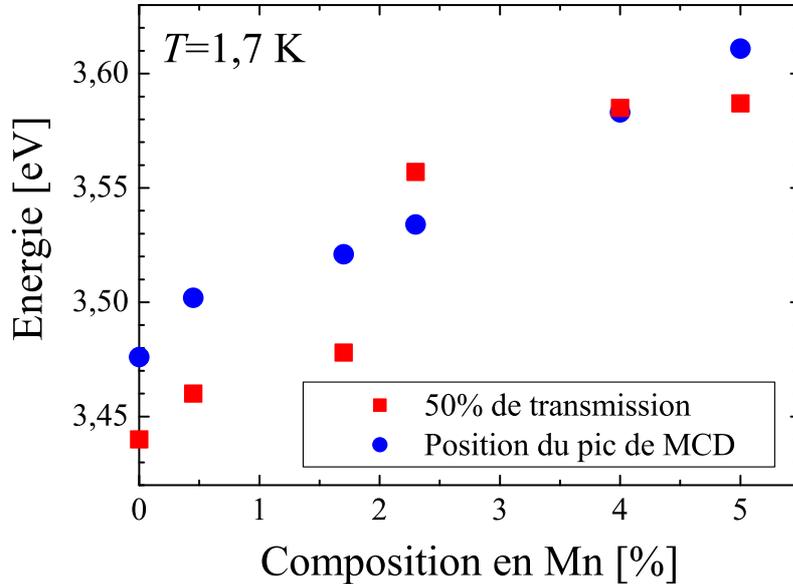


FIG. 3.21: Position du pic de MCD à 1,7 K sous 11 T (en bleu) et énergie pour laquelle il y a 50% de transmission (en rouge).

Le signal MCD étant proportionnel à la dérivée du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de la lumière incidente et de l'écart Zeeman effectif ΔE , un seuil d'absorption moins raide entraîne un signal MCD plus faible pour une même valeur de ΔE . Les formes du seuil d'absorption et du pic MCD sont constantes en fonction du champ magnétique (figure 3.22).

Nous pouvons alors déduire l'énergie Zeeman ΔE en ajustant la polarisation P avec l'équation :

$$P = -\frac{d \ln(T(E))}{dE} \frac{\Delta E}{2} \quad (3.4)$$

avec $T(E)$ la transmission de la lumière non polarisée en champ nul à l'énergie incidente E (figure 3.15). Cela permet de s'affranchir de l'influence de l'évolution du seuil d'absorption avec x .

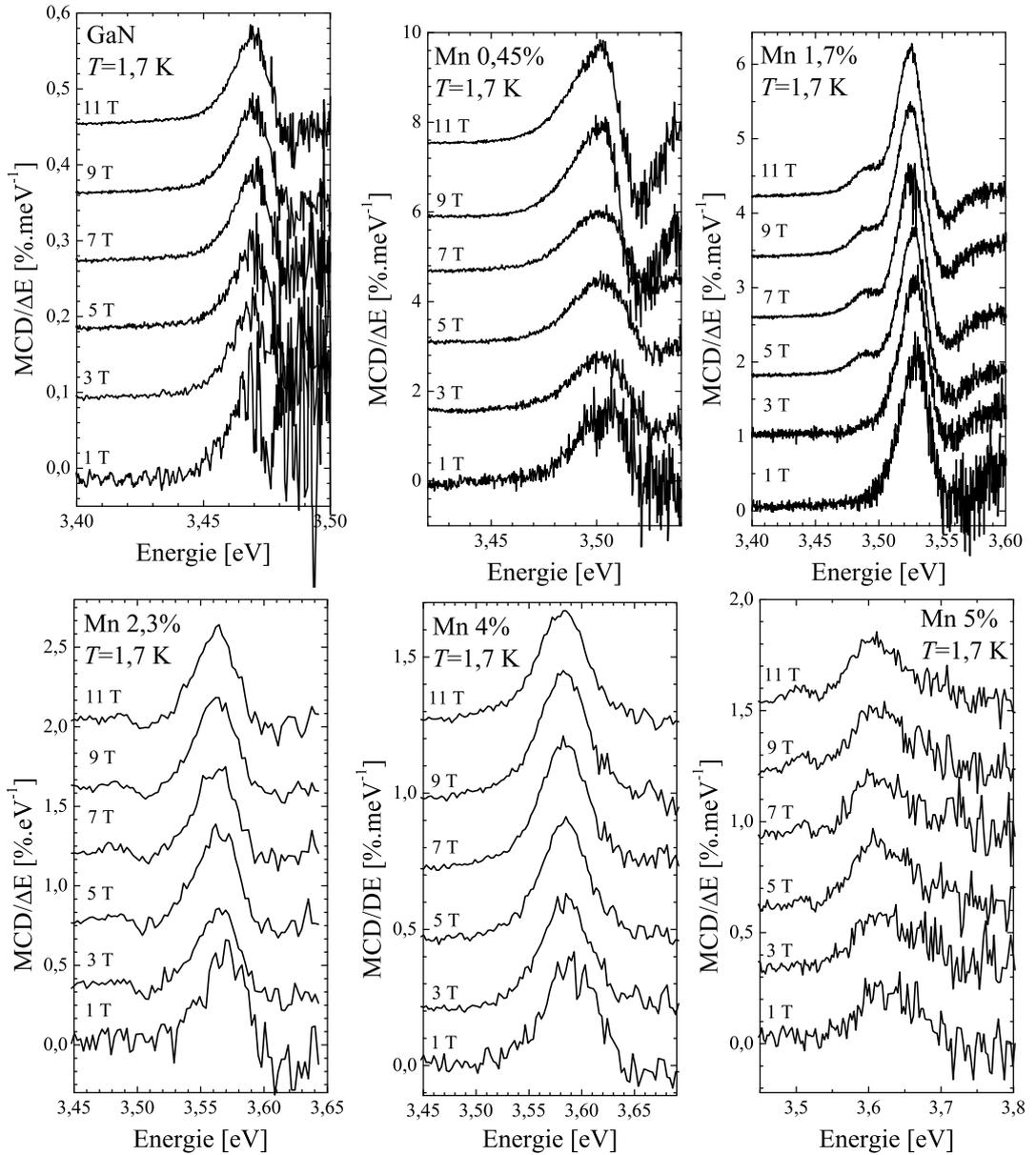


FIG. 3.22: Polarisation divisée par l'écart Zeeman effectif ΔE à 1,7 K.

La dérivée de la transmission est ajustée au degré de polarisation par le coefficient ΔE (figure 3.23).

Le pic de GaN se retrouve sur toutes les courbes à plus faible énergie, éventuellement un peu décalé. Il n'est pas résolu à 0,45%. Ce ne sont pas des interférences.

Le pic à plus faible énergie pour les couches dopées à 1,7, 2,3, 4 et 5% provient d'une couche de GaN épitaxiée avant celle de (Ga,Mn)N. Il n'est pas résolu à 0,45%.

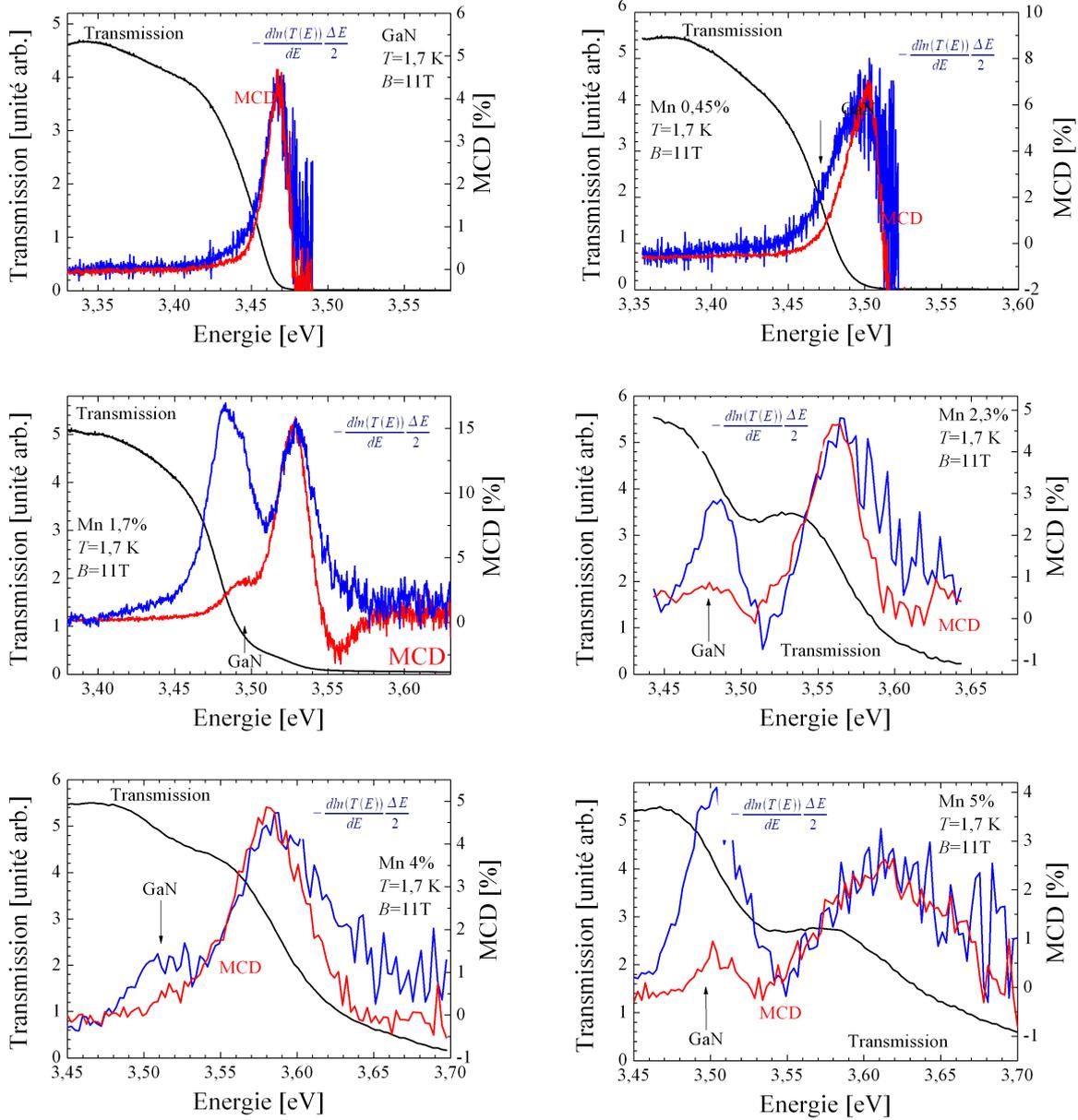


FIG. 3.23: MCD à 1,7 K sous 11 T (en rouge), dérivée du logarithme de la transmission multipliée par $-\Delta E/2$ (en bleu) et transmission (en noir).

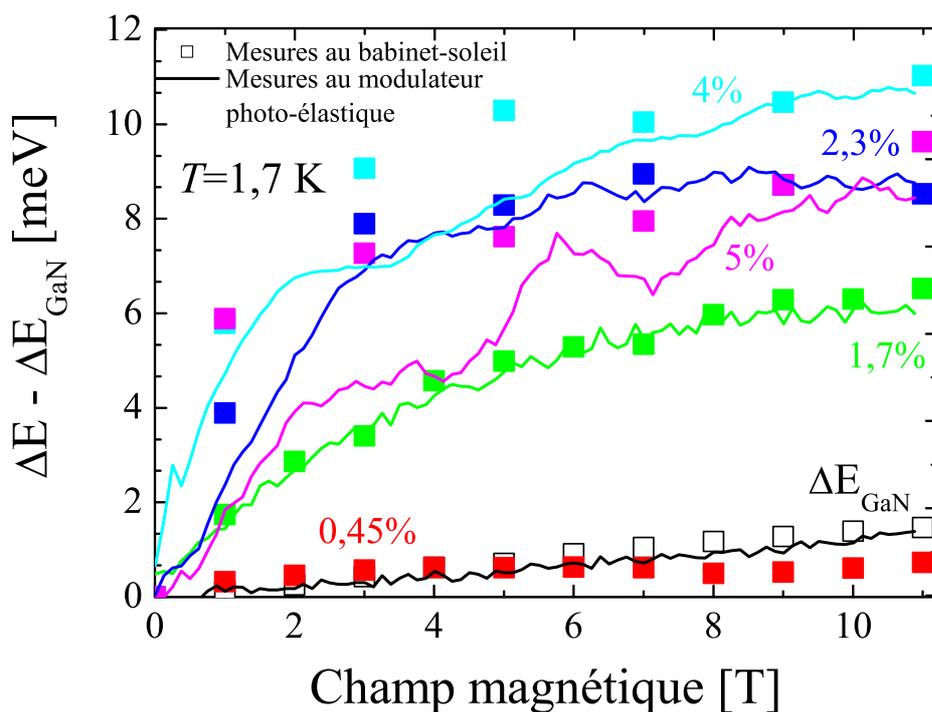


FIG. 3.24: Écart Zeeman effectif ΔE à 1,7 K jusqu'à 11 T pour différentes concentrations en Mn et écart Zeeman effectif ΔE_{GaN} pour une couche de GaN (carrés ouverts).

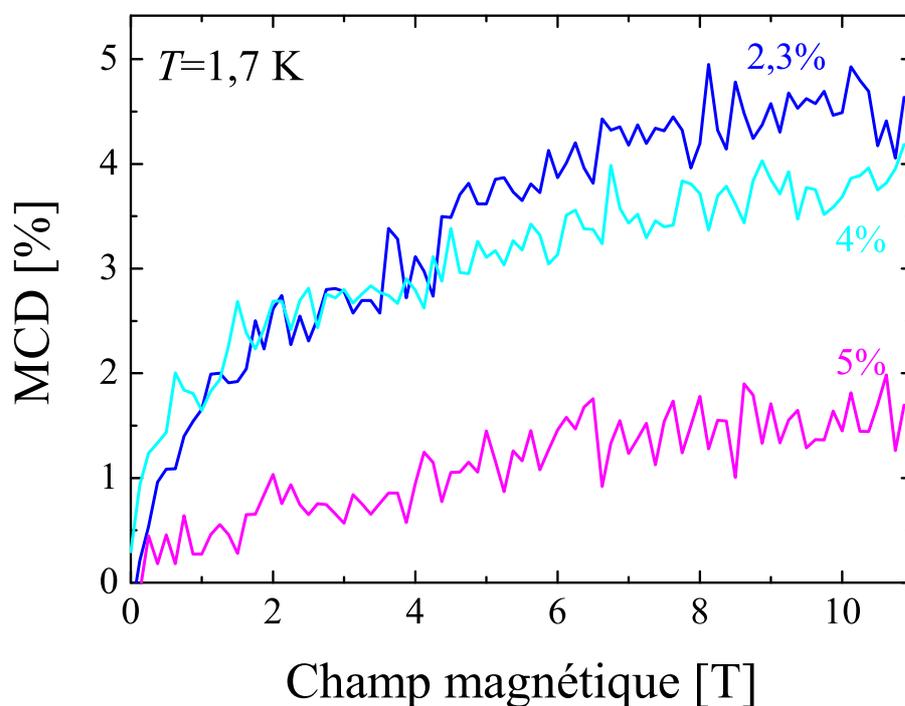


FIG. 3.25: Mesures brutes de MCD pour les couches dopées à 2,3, 4 et 5%.

La figure 3.24 montre l'écart Zeeman effectif ΔE . Les mesures réalisées avec un modulateur photo-élastique sont étalonnées à partir des mesures faites avec le babinet-soleil.

Le signal de la couche de GaN est linéaire et ne dépend pas de la température. Cela correspond au signal d'un semiconducteur non magnétique. La figure 3.25 montrent les données brutes des mesures MCD pour les couches les plus concentrées. Les accidents des courbes des échantillons dopés à 4 et 5% sont dus aux bruits de la mesure.

Pour les couches de (Ga,Mn)N, ΔE est plus fort et ne dépend pas linéairement du champ magnétique. Malgré l'affranchissement de l'influence de la forme du seuil d'absorption, l'écart Zeeman effectif n'est pas proportionnelle à la composition en Mn mais a la même dépendance que x_{eff} jusqu'à 4% (figure 3.26).

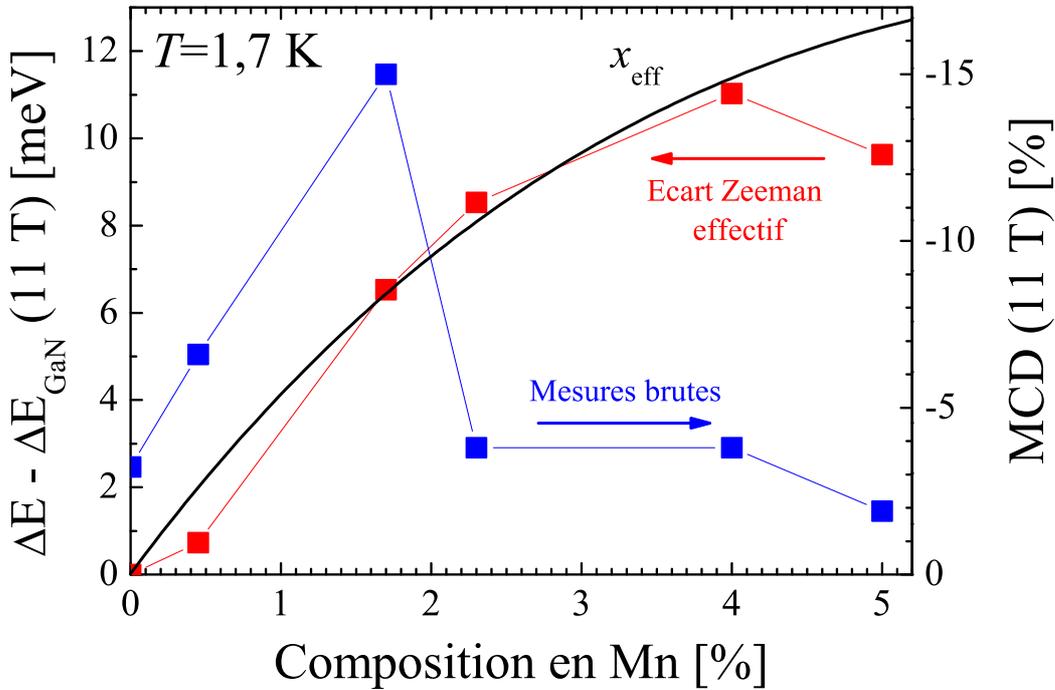


FIG. 3.26: Écart Zeeman effectif ΔE , polarisation MCD à 11 T et concentration effective en ion Mn isolé x_{eff} à 1,7 K en fonction de la composition en Mn.

La figure 3.27 montre les mesures MCD à 1,7 K normalisées à 11 T et superposées au calcul de l'aimantation. Les pentes à l'origine des mesures MCD sont plus raides et ne dépendent pas linéairement de la concentration en Mn.

La figure 3.28 montre la dépendance en température de la couche dopée à 1,7%. Le dichroïsme est nul au-dessus de 80 K. Nous observons un comportement paramagnétique sans hystérésis.

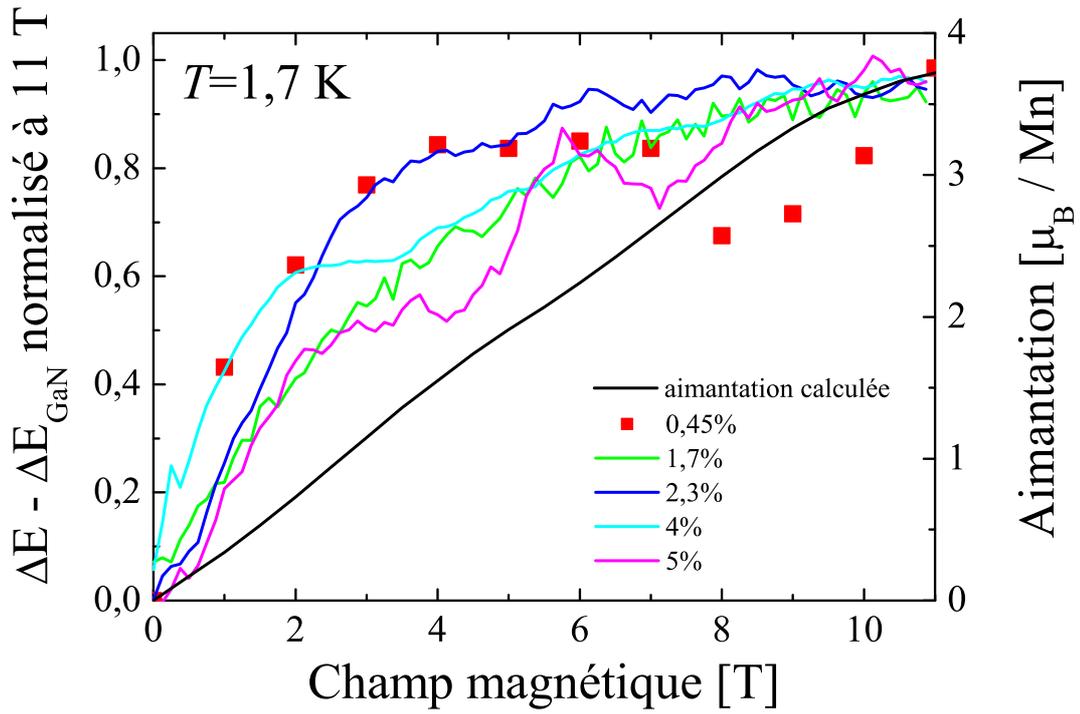


FIG. 3.27: Énergie Zeeman ΔE à $1,7 \text{ K}$ normalisée à 11 T et aimantation calculée.

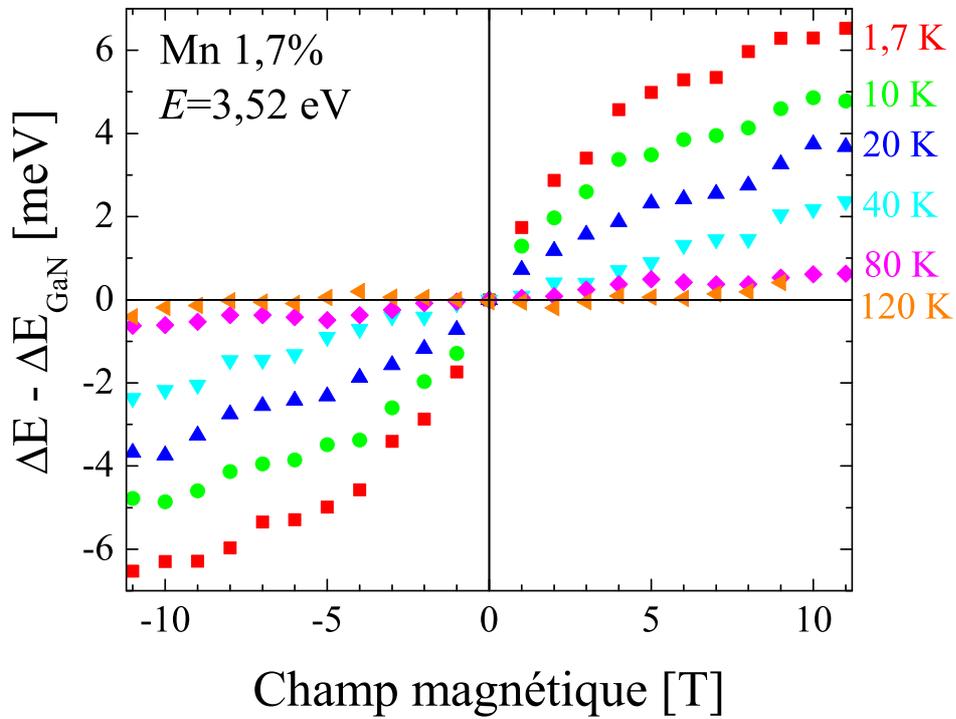


FIG. 3.28: Énergie Zeeman ΔE jusqu'à 11 T entre $1,7 \text{ K}$ et 120 K de la couche dopée à $1,7\%$.

3.5 Aimantation

3.5.1 Comparaison avec les mesures de MCD

L'aimantation parallèle et perpendiculaire à l'axe c de deux couches mesurées en MCD dopées à 1,7% et 2,3% a été mesurée avec un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) par R.M. Galera au laboratoire Louis Néel de Grenoble.

Le signal MCD de la couche dopée à 1,7% a presque la même dépendance en température et en champ magnétique que les mesures d'aimantation (figure 3.29). La pente du signal MCD est un peu plus faible à basse température à faible champ magnétique. Cette correspondance prouve que les mesures d'aimantation sondent bien les propriétés de la phase diluée.

La différence entre les deux types de mesure s'accroît avec la couche dopée à 2,3% (figure 3.30).

Nous pouvons expliquer cette différence par des zones plus concentrées en Mn. Celles-ci montrent une pente plus raide en aimantation mais leurs signaux MCD sont absorbés par les zones moins concentrées qui ont un seuil d'absorption à une énergie plus faible. Pour la couche dopée à 1,7%, cette différence reste faible, les variations de concentration restent petites et n'ont pas été observées par sonde de Castaing. Par contre, lors de l'épitaxie de la couche dopée à 2,3%, il y a eu des arrêts de croissance qui ont pu donner de fortes variations de concentration dans l'épaisseur de la couche. Cet échantillon n'a pas été observé par sonde de Castaing, nous ne connaissons pas la répartition du Mn.

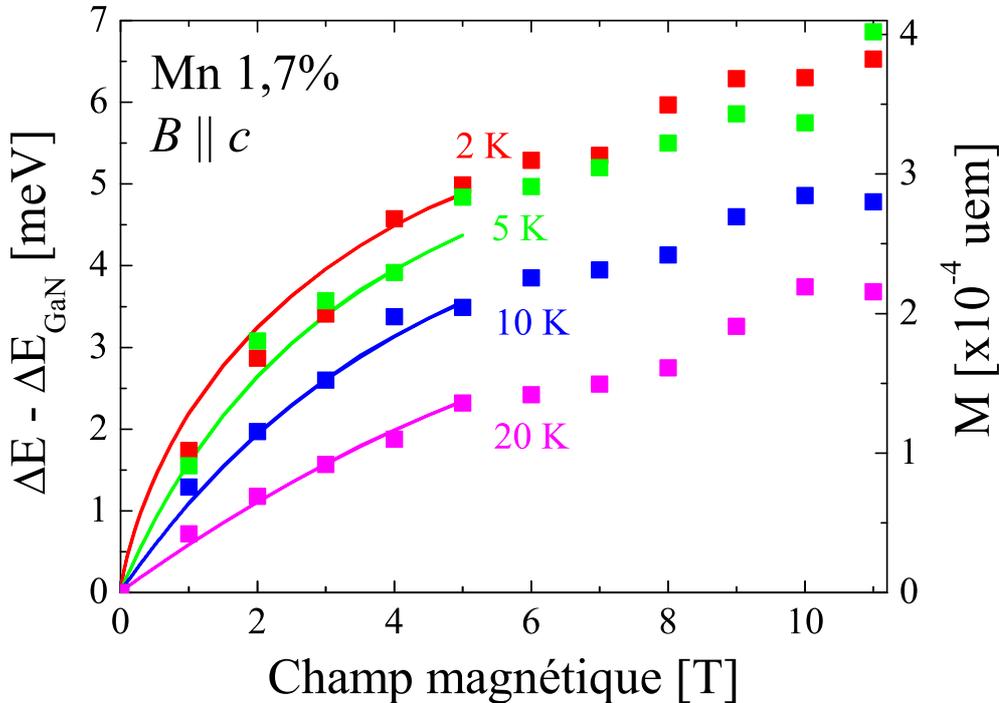


FIG. 3.29: Énergie Zeeman ΔE (points) et aimantation (lignes) jusqu'à 11 T à 1,7, 5, 10 et 20 K de la couche dopée à 1,7%.

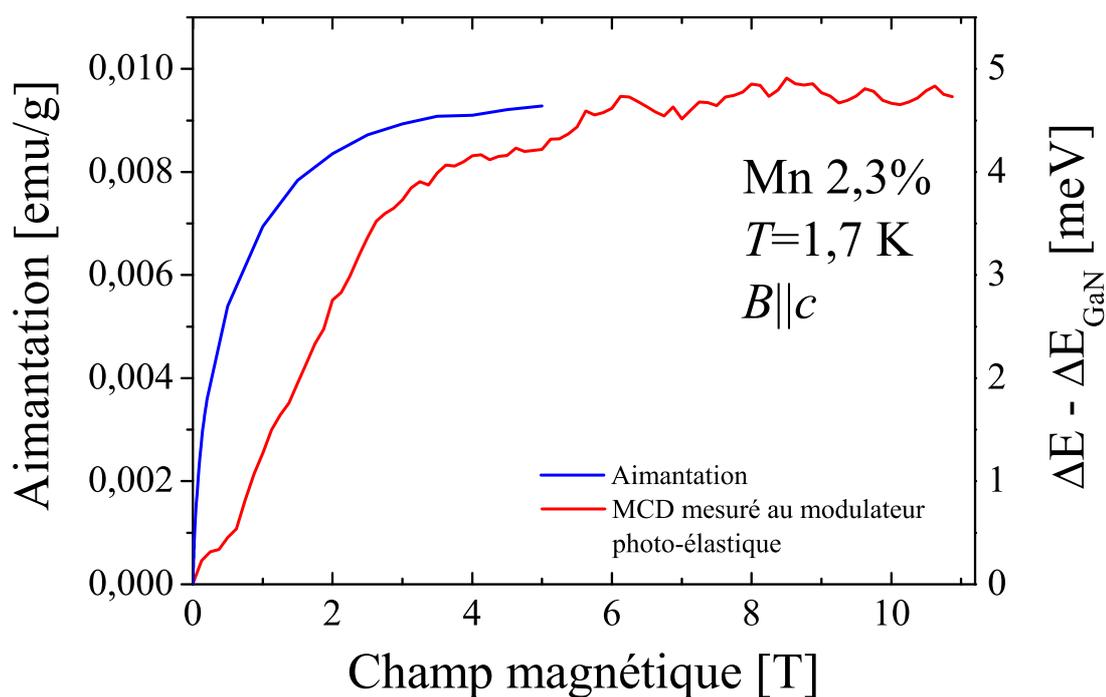


FIG. 3.30: Énergie Zeeman ΔE et aimantation jusqu'à 11 T à 1,7 K de la couche dopée à 2,3%.

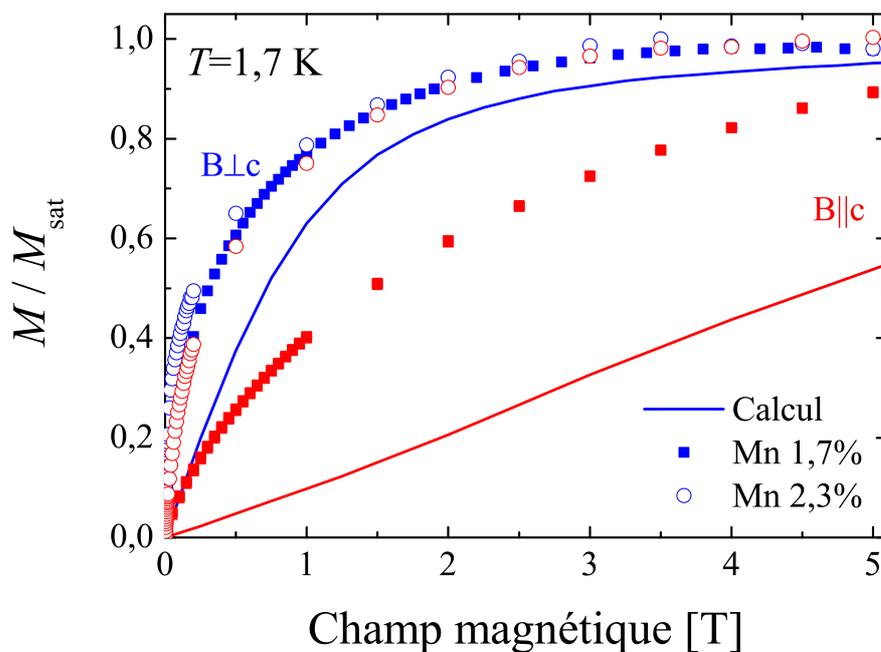


FIG. 3.31: Mesures d'aimantation à 2 K de couches dopées à 1,7 et 2,3% et calcul de l'aimantation pour un ion Mn^{3+} isolé.

3.5.2 Comparaison avec le calcul issu du modèle de champ cristallin

Mn³⁺ isolé

La figure 3.31 montre les résultats à 2 K pour deux couches dopées à 1,7 et 2,3%. L'axe d'aimantation facile est perpendiculaire à l'axe c . La couche dopée à 2,3% est presque isotrope.

A cause de la contribution diamagnétique du substrat, il y a une forte incertitude sur la valeur absolue de l'aimantation mesurée. Elle est alors normalisée par rapport à la valeur à saturation de l'aimantation mesurée dans le plan.

Sur la même figure est représenté le calcul de l'aimantation pour des ions Mn³⁺ isolés dans les deux orientations. L'anisotropie est beaucoup plus forte et la susceptibilité est plus petite à faible champ.

Le modèle ne reproduit pas les données expérimentales.

Mn³⁺ isolé avec des orientations aléatoires

Des mesures de dichroïsme linéaire ont été réalisées au seuil d'absorption K du Mn. Ces mesures ont révélé du désordre dans l'orientation des ions magnétiques : l'axe trigonal de certains Mn est parfois orienté dans le plan.

Pour tenir compte de cette observation, nous pouvons calculer l'aimantation en mélangeant les deux orientations : parallèle et perpendiculaire à l'axe c . Nous pouvons voir que cela ne pourrait pas reproduire nos données d'aimantation dans le plan : la susceptibilité calculée à champ faible sera toujours plus faible.

Mn³⁺ + Mn²⁺

Pour expliquer l'aimantation de leurs échantillons massifs très peu concentrés, Gosk *et al.* [52] ont ajouté la présence de Mn²⁺, entre 10 et 25% suivant les jeux de paramètres qu'ils utilisent. Cette hypothèse est confirmée par des mesures de RPE qui montrent qu'environ 10% des Mn sont dans la configuration $3d^5$. Cela a aussi été observé sur des couches minces par Graf *et al.* [53].

S'il y a effectivement du Mn²⁺ dans nos couches, cela pourrait expliquer la diminution avec le Mn de l'absorption à 1,41 eV. La limite supérieure de la proportion de Mn²⁺ est donnée par le rapport de l'absorption observée à celle attendue si elle augmentait comme pour les faibles concentrations, soit environ 40% pour la couche dopée à 1,7% (différence entre la mesure et la courbe rouge sur la figure 3.6).

La figure 3.32 montre les mesures d'aimantation et le calcul dans le cas extrême, avec 40% de Mn²⁺.

Même dans cette configuration, le calcul ne reproduit pas les données expérimentales. Nous ne pouvons pas expliquer nos résultats par une proportion de Mn dans la configuration d^5 .

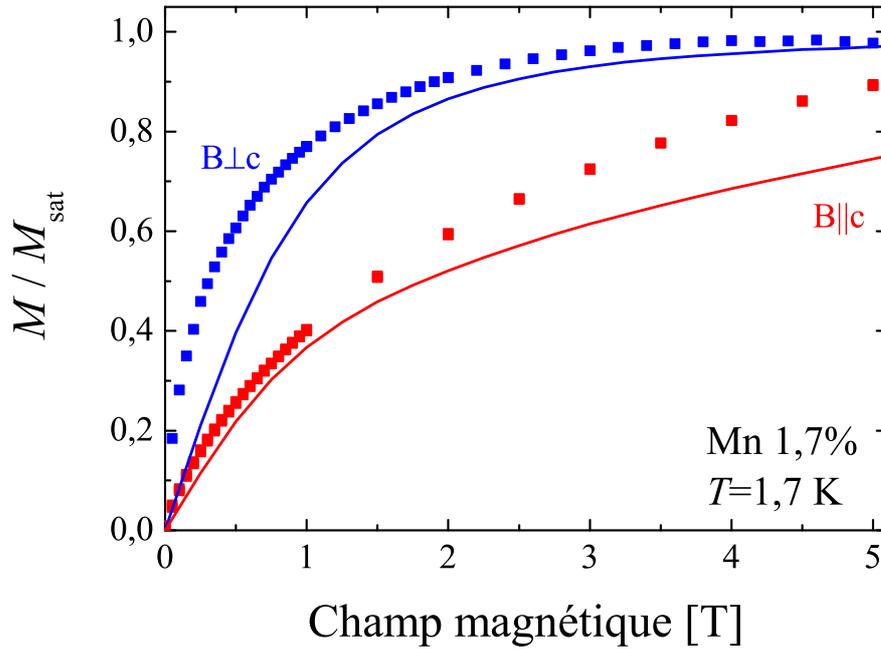
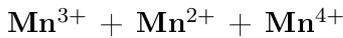


FIG. 3.32: Mesures d'aimantation à 2 K d'une couche dopée à 1,7% et calcul de l'aimantation avec 60% de Mn^{3+} et 40% de Mn^{2+} .



L'hypothèse précédente n'est pas justifiée à cause des mesures de XANES. Celles-ci montrent une conservation de la valence du Mn sur la partie de la couche mesurée mais ce ne sont pas des mesures locales sur un ion. Nous ne pouvons alors pas distinguer les configurations Mn^{3+} et ($Mn^{2+} + Mn^{4+}$). Une partie des Mn pourrait être dans les configuration d^3 et d^5 .

Or, l'aimantation de V^{2+} (d^3) dans CdS et CdSe [59] a été mesurée. L'anisotropie des propriétés magnétiques est inversée : l'axe facile d'aimantation est parallèle à l'axe c . Une partie des Mn dans la configuration d^3 ne pourrait pas expliquer nos résultats d'aimantation.

Spin effectif

A faible champ, pour un spin isotrope, l'aimantation est donnée par :

$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = \frac{\mu_B}{3k_B T} (S + 1) B \quad (3.5)$$

Nous en déduisons le spin effectif de l'ordre de $S=10$ à 2 K pour $[Mn]=1,7\%$. Il y a donc des interactions entre Mn à prendre en compte pour pouvoir reproduire nos données expérimentales à ce dopage. Pour cela, nous introduisons un champ moléculaire $H_m = \lambda M$ dans le calcul de l'aimantation.

Nous déduisons H_m par la différence entre le champ magnétique calculé et mesuré pour une aimantation donnée (figure 3.33).

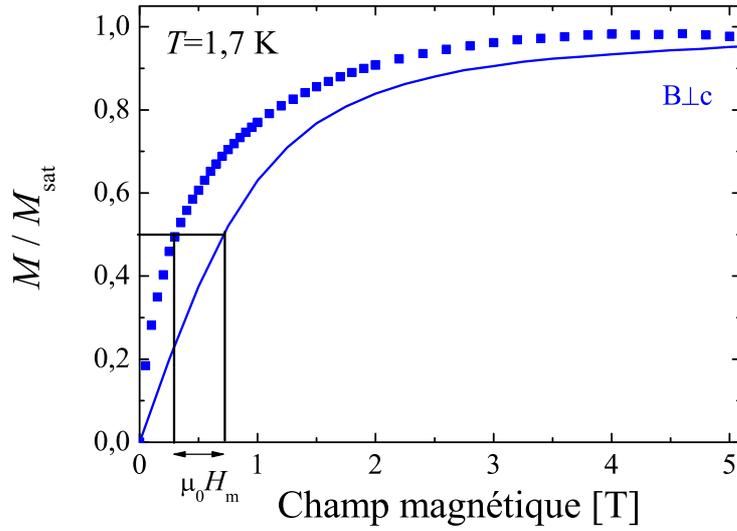


FIG. 3.33: Mesure et calcul d'aimantation à 2 K d'une couche dopée à 1,7% et représentation de H_m pour une aimantation donnée.

H_m dépend linéairement de l'aimantation pour les faibles champs (figure 3.34) et diverge près de la saturation. Nous déduisons $\lambda=0,2$ T/ (μ_B/Mn) de la partie linéaire. Cela correspond à $T_C=0,13$ K.

L'aimantation parallèle à l'axe c n'arrive pas à saturation. Il est alors difficile de normaliser ces données avec le calcul et d'en déduire une valeur de λ . Nous introduisons alors un champ moléculaire identique dans les deux directions.

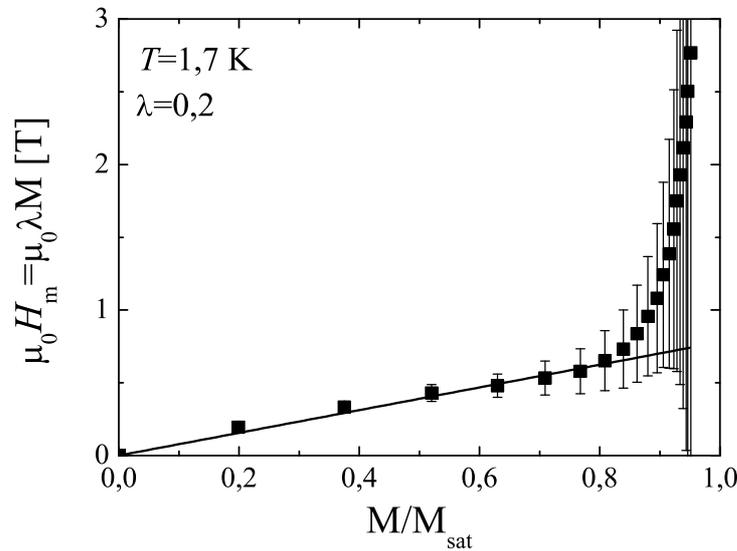


FIG. 3.34: Champ moléculaire déterminé par la différence entre l'aimantation mesurée d'une couche dopée à 1,7% et l'aimantation calculée d'un Mn^{3+} isolé.

La figure 3.35 montre ce calcul en prenant le champ magnétique effectif $\mu_0(H+0,2M)$ avec M l'aimantation de la couche.

L'aimantation dans le plan est beaucoup mieux reproduite avec ce calcul. Par contre, il y a toujours un problème de courbure de l'aimantation parallèle à l'axe c .

Le champ moléculaire est un modèle très simple pour prendre en compte les interactions entre Mn. Il faudrait développer un modèle plus élaboré.

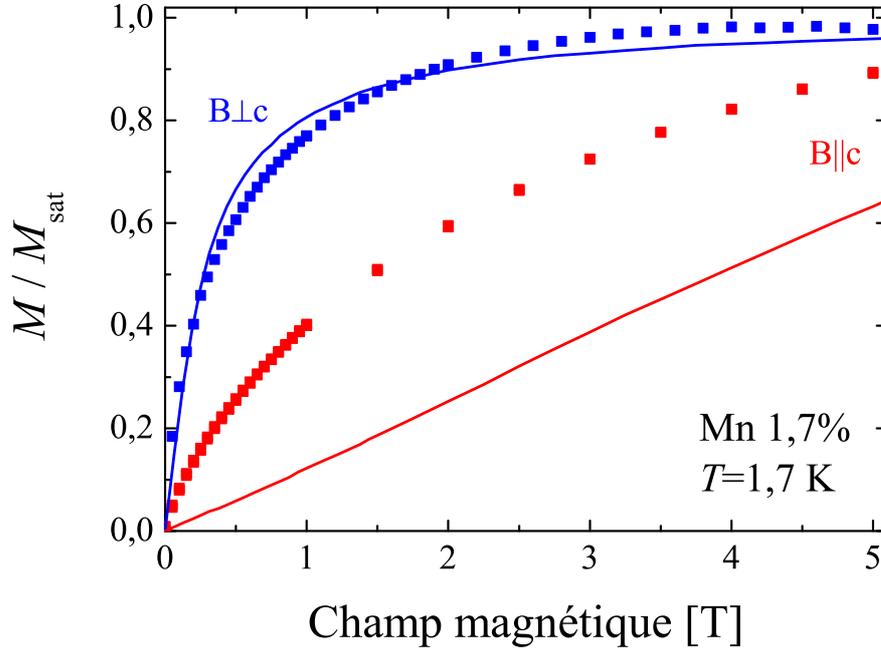


FIG. 3.35: Mesures d'aimantation à 2 K d'une couche dopée à 1,7% et calcul de l'aimantation avec un champ moléculaire ($B_{eff} = \mu_0(H + 0,3M)$).

3.6 Interprétation

Nous avons développé un modèle très simple pour essayer de comprendre les mesures de MCD.

L'écartement Zeeman est, pour les excitons A et B non couplés :

$$\delta E_A = N_0(\alpha - \beta)x_{eff} \langle S_z \rangle \quad (3.6)$$

$$\delta E_B = N_0(\alpha - \beta)x_{eff} \langle S_z \rangle \quad (3.7)$$

Nous avons calculé l'énergie des excitons avec le modèle et les paramètres de Julier *et al.* [58]. Les fonctions d'onde sont de la forme $|L, \sigma_h, \sigma_e\rangle$. Nous prenons le Hamiltonien :

$$H_{ex} = E_c + \begin{pmatrix} \Delta_2 - \frac{\gamma}{2} & -\Delta_2 & -\Delta_3 & \gamma & 0 & 0 \\ -\Delta_2 & \Delta_2 - \frac{\gamma}{2} & \Delta_3 & 0 & -\gamma & 0 \\ -\Delta_3 & \Delta_3 & \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{\gamma}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 0 & 0 & \Delta_2 - \frac{\gamma}{2} & -\Delta_2 & -\Delta_3 \\ 0 & -\gamma & 0 & -\Delta_2 & \Delta_2 - \frac{\gamma}{2} & \Delta_3 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta_3 & \Delta_3 & \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$+\frac{1}{2}x_{eff} \langle S_z \rangle \begin{pmatrix} N_0(\alpha - \beta) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & N_0(\alpha - \beta) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N_0(\alpha + \beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -N_0(\alpha - \beta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -N_0(\alpha - \beta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -N_0(\alpha + \beta) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

dans la base $|X, \downarrow, \uparrow\rangle, |iY, \downarrow, \uparrow\rangle, |Z, \uparrow, \uparrow\rangle, |X, \uparrow, \downarrow\rangle, |-iY, \uparrow, \downarrow\rangle$ et $|-Z, \downarrow, \downarrow\rangle$ avec $|\pm 1\rangle = (\mp|X-i|Y\rangle)\sqrt{2}$, $|0\rangle = |Z\rangle$ et E_c l'énergie de la bande de conduction.

Nous prenons les coefficients donnés dans [58] : $\Delta_1=30$ meV (couche très contrainte), $\Delta_2=5,71$ meV, $\Delta_3=5,88$ meV et $\gamma=0,6$ meV. Nous ajustons E_c pour que les excitons se situent à la même énergie que le pic de dichroïsme.

Nous calculons l'énergie des excitons (figure 3.36) et les forces d'oscillateur avec $N_0(\alpha-\beta)=0,5$ eV. En prenant en compte la valeur de $N_0\alpha=0,014$ eV mesurée pour Mn^{2+} dans GaN par Wolos *et al.* [60], alors $N_0(\alpha+\beta)=0,5$ eV $\approx -N_0(\alpha-\beta)=-0,5$ eV.

Nous ne pouvons pas déterminer une valeur absolue l'absorption. Nous l'ajustons de manière à n'observer que le premier exciton, les autres étant absorbés et nous ajoutons 1% de lumière parasite, observée en transmission (figures 3.14 et 3.18). La figure 3.37 montre le calcul de la transmission de la lumière polarisée $\sigma+$ et $\sigma-$ pour $\langle S_z \rangle = 2$.

Nous calculons le MCD (figure 3.37). De même que pour l'absorption, nous ne pouvons pas obtenir de valeur absolue. Le dichroïsme calculé à la même allure que le signal mesuré si l'on ne tient compte que du premier exciton. Ce modèle très simple suggèrerait que le signal MCD provient de l'exciton A. Cela ne permet pas de faire une estimation du couplage $N_0(\alpha-\beta)$. Pour cela, il faudrait mieux comprendre le mélange entre les excitons A et B et tenir compte de l'influence de la couche de GaN.

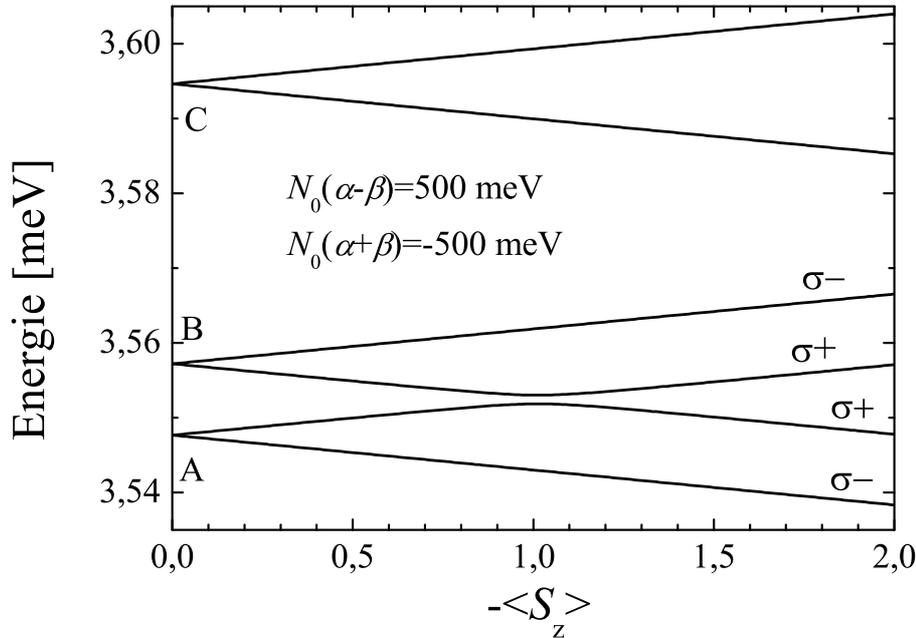


FIG. 3.36: Énergie des excitons sous champ, en fonction de la polarisation de spin avec $x=0,017$.

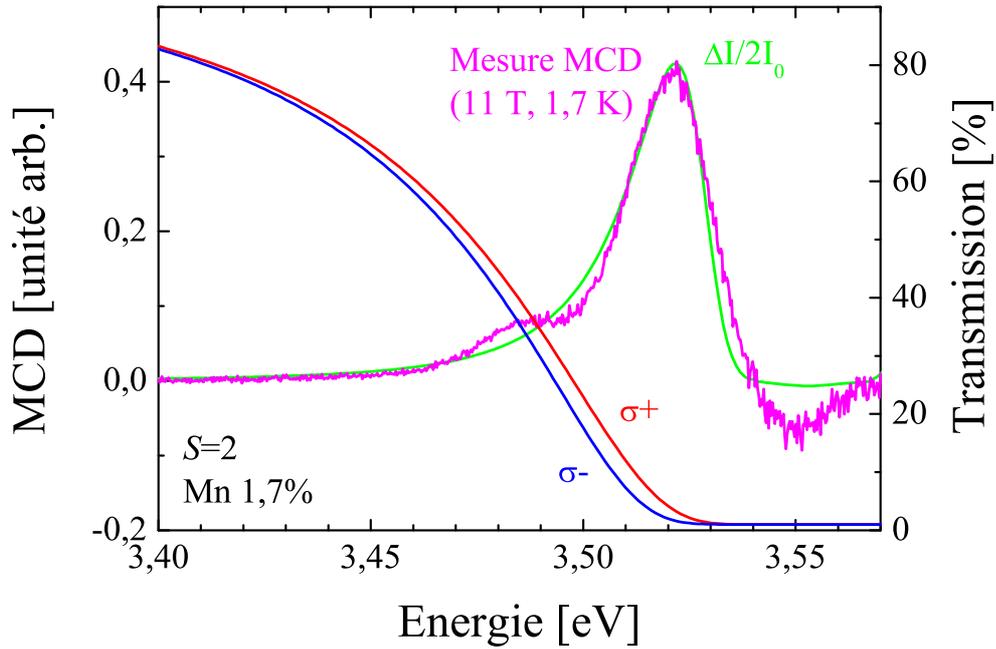


FIG. 3.37: Transmission et MCD calculé et mesuré avec $x=0,017$ à $1,7$ K et 11 T.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré avec les mesures de spectroscopie à $1,4$ eV et de XANES que la valence du Mn ne change pas avec la concentration.

Le niveau d'ionisation $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ dans le gap, à $1,7$ eV au-dessus de la bande de valence, a été observé avec les mesures d'absorption dans le visible.

Nous avons mis en évidence un couplage $s,p-d$ par les mesures de MCD. N'ayant pu observer ce couplage qu'en transmission, nous n'avons pas accès expérimentalement aux énergies des excitons. Notre modèle très simple semble suggérer que le signal MCD proviendrait de l'exciton A mais nous ne pouvons pas estimer les constantes de couplage.

Le MCD est bien en accord avec les mesures d'aimantation. Nous avons calculé l'aimantation à partir du modèle de champ cristallin développé au chapitre précédent. Cependant, il ne permet pas de reproduire les mesures d'aimantation. Le calcul est amélioré en introduisant un champ moléculaire pour prendre en compte les interactions entre Mn. Néanmoins, ce calcul peut encore être amélioré, notamment en simulant correctement les interactions entre Mn. L'aimantation a été mesurée sur deux couches qui montrent une anisotropie différente.

Deuxième partie

(Zn,Cr)Te

Chapitre 1

(Zn,Cr)Te

Nous développons dans ce chapitre les études réalisées sur des couches minces de (Zn,Cr)Te. Dans la première partie, nous décrivons brièvement la croissance et les caractérisations structurales des échantillons. Nous décrivons ensuite les mesures magnétiques : dépendance en champ et en température de l'aimantation et de la susceptibilité, qui mettent en évidence des interactions ferromagnétiques. Nous étudions les propriétés magnéto-optiques mesurées par transmission dans l'infra-rouge et le visible et le dichroïsme circulaire magnétique. En dernière partie de ce chapitre, nous développons la dépendance des propriétés en fonction du dopage en présentant plus précisément les résultats obtenus pour une concentration faible : 1% et deux concentrations fortes : 17 et 41%.

1.1 Échantillons

La croissance des échantillons est réalisée par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de GaAs (100) par N. Ozaki, N. Nishizawa et T. Kumekawa. Une première couche de ZnTe non-dopée de 700 nm est d'abord épitaxiée afin de relaxer les contraintes dues à la différence de paramètres de maille avec le substrat (7,4%). Ensuite, 300 nm de (Zn,Cr)Te sont épitaxiés (figure 1.1). Les deux couches ont une structure cristalline blende de zinc.

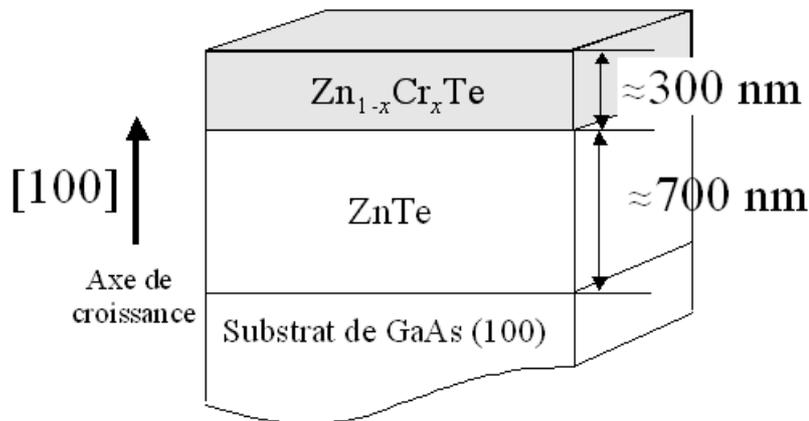


FIG. 1.1: Structure des échantillons de (Zn,Cr)Te.

Une analyse systématique par sonde de Castaing permet de déterminer la concentration en Cr qui varie de 0,1 à 41%. Ces valeurs ont été confirmées sur quelques échantillons par des mesures de SIMS en utilisant une couche de $(Zn,Cr)Te$ implantée comme référence.

Pendant la croissance, la température du substrat est de 300 °C. Le rapport des flux Zn/Te est gardé constant à 0,5. La surface est contrôlée in-situ par la diffraction d'électrons de haute énergie sous incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) (figure 1.2).

Le diagramme de diffraction change en fonction du flux de chrome. Pour les faibles flux correspondants à des concentrations inférieures à 1%, le diagramme RHEED montre les raies de reconstruction de surface (2×1). Avec une augmentation du flux de Cr, les lignes disparaissent pour laisser apparaître des taches. Pour une augmentation encore plus forte, l'image RHEED disparaît. Le diagramme se dégrade aussi avec le temps de croissance. Il y a une transition d'une croissance 2D à une croissance 3D avec l'augmentation du flux de Cr et le temps de croissance.

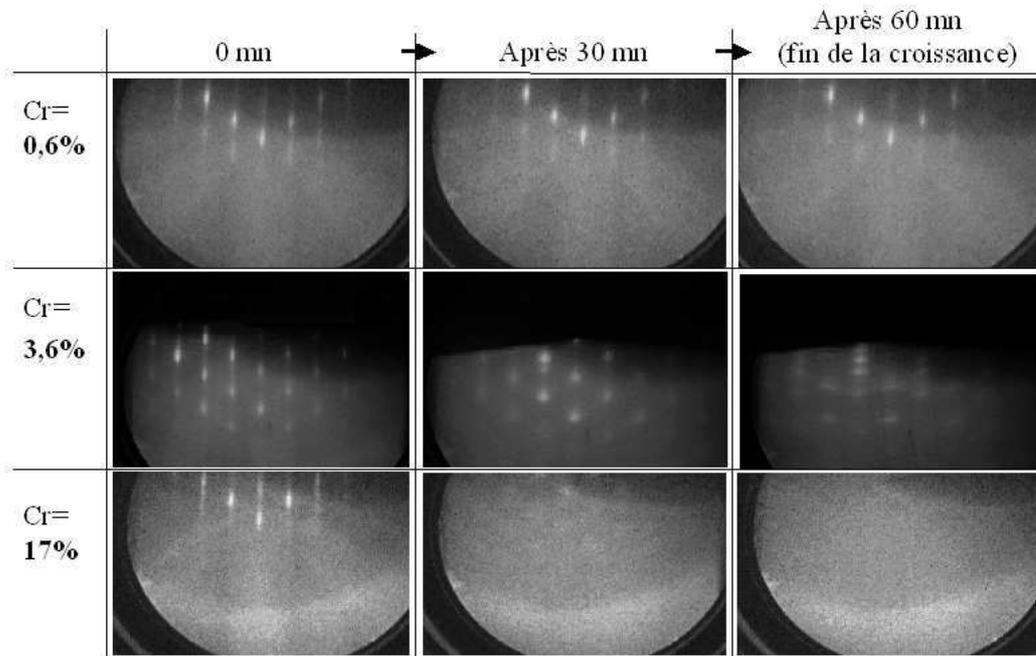


FIG. 1.2: Diagrammes RHEED pendant la croissance (azimut $[011]$) (N. Ozaki).

Le paramètre de maille selon l'axe de croissance a été déterminé par des mesures θ - 2θ de diffraction de rayons X (figure 1.3). Les pics de ZnTe et GaAs sont indexés par les indices de Miller. Les angles de diffraction de $(Zn,Cr)Te$ sont très proches de ceux de ZnTe. Le paramètre de maille a été déterminé par la position du pic à $60,7^\circ$ en prenant celui de GaAs (004) comme référence.

Le fond continu présente des pics à $28, 59, 64, 86$ et 131° qui ne sont pas liés aux échantillons. Il n'y a pas de pic supplémentaire dû à des inclusions de phases secondaires.

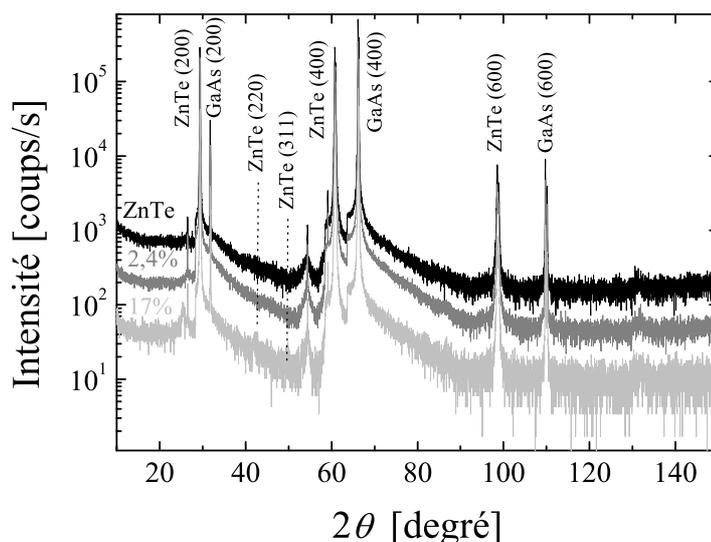


FIG. 1.3: Diagrammes θ - 2θ de diffraction de rayons X de couches de ZnTe et $(\text{Zn},\text{Cr})\text{Te}$ dopées à 2,4 et 17%. Les pics de ZnTe et de GaAs sont indexés par les indices de Miller (N. Ozaki).

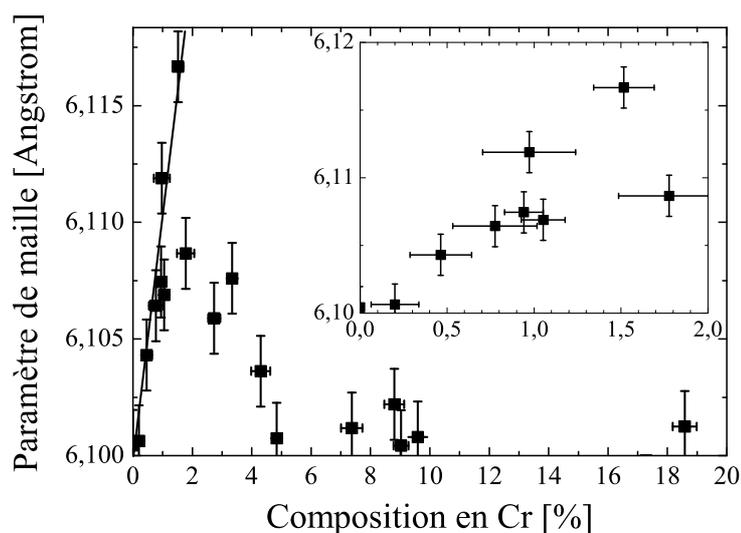


FIG. 1.4: Paramètre de maille de $(\text{Zn},\text{Cr})\text{Te}$ suivant l'axe de croissance en fonction de la composition en Cr. Le paramètre de maille de ZnTe est 6,100 Å (N. Ozaki).

Le paramètre de maille mesuré augmente linéairement avec le dopage jusqu'à 2% et diminue ensuite jusqu'à la valeur de ZnTe (figure 1.4).

Des observations de la qualité du cristal ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET)(figure 1.5). Sur l'image de la couche dopée à 2%, un cristal de structure blende de zinc sans défaut est observé. Pour une concentration plus élevée, $x=0,05$, des fautes d'empilement dans les plans $\langle 111 \rangle$ apparaissent. Pour une composition encore plus forte, à 17%, des macles de quelques nanomètres sont visibles. Aucune inclusion de phase secondaire n'est observée.

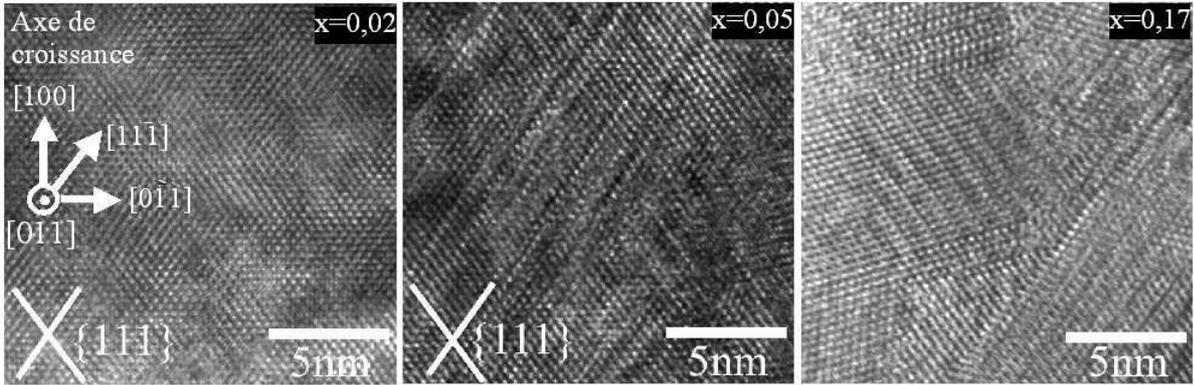


FIG. 1.5: Images de MET de couches de $(Zn,Cr)Te$ avec différentes compositions en chrome. L'interface $(Zn,Cr)Te/ZnTe$ n'apparaît pas (N. Ozaki).

Le changement relatif du paramètre de maille quand le Cr se place en site substitutionnel des cations est [61] :

$$a_{(Zn,Cr)Te} = a_{ZnTe} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \frac{r_{Cr} - r_{Zn}}{d_{Zn-Te}} x_{Cr \text{ substitutionnels}} \right) \quad (1.1)$$

avec x_{Cr} la concentration de Cr en site substitutionnel, r_{Cr} et r_{Zn} les rayons ioniques, respectivement 0,90 Å et 0,88 Å [62]. La distance interatomique entre Zn et Te est $d_{Zn-Te} = 2,62$ Å [63]. $C_{12} = 4,07$ et $C_{11} = 7,13$ sont les coefficients d'élasticité de ZnTe [64].

Nous trouvons $a_{(Zn,Cr)Te} = a_{ZnTe} + 0,05x_{Cr}$. Pour 2% de Cr, le paramètre de maille serait 6,102 Å. Cette variation est trop faible pour expliquer l'augmentation du paramètre de maille.

Expérimentalement, nous trouvons $a_{(Zn,Cr)Te} = a_{ZnTe} + 1,07x_{Cr}$.

Mašek *et al.* [65] ont calculé la variation du paramètre de maille de $(Ga,Mn)As$ avec le Mn en sites interstitiels :

$$a_{(Ga,Mn)As} = a_{GaAs} + 0,02x_{Mn \text{ substitutionnels}} \quad (1.2)$$

$$a_{(Ga,Mn)As} = a_{GaAs} + 1,05x_{Mn \text{ interstitiels}} \quad (1.3)$$

Ce calcul a été confirmé par des mesures expérimentales par Kuryliszyn-Kudelska *et al.* [66].

La variation du paramètre de maille pourrait s'expliquer par l'incorporation du Cr en sites interstitiels. Des mesures de RBS et de PIXE pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse.

La dégradation de la qualité cristalline observée en MET peut entraîner un élargissement du pic de Bragg sur les mesures de diffraction de rayons X. Il alors devient impossible de le distinguer du pic de ZnTe dont on mesure en réalité le paramètre de maille. Cette dégradation pourrait s'expliquer par la saturation de l'incorporation du Cr en site interstitiels.

1.2 Propriétés magnétiques

Nous introduisons ici les mesures d'aimantation réalisées par N. Ozaki. Nous présentons les résultats déjà publiés [67, 68] et discutons des autres. Cette partie permet de mieux comprendre les propriétés magnétiques et de comparer avec les mesures magnéto-optiques présentées dans la partie suivante.

1.2.1 Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

L'aimantation a été mesurée par un magnétomètre à SQUID.

Les mesures avec le champ magnétique parallèle et perpendiculaire au plan de la couche ne montrent que de faibles différences sur le champ coercitif (figure 1.6). Il est difficile de comparer les aimantations à saturation à cause du signal diamagnétique du substrat. Ce signal d'environ 10^{-4} uem à 1 T est plus grand que le signal ferromagnétique qui varie entre 10^{-5} uem pour $x=0,01$ à 10^{-4} uem pour $x=0,17$. Dans la suite de ce chapitre, le champ est toujours appliqué perpendiculairement au plan des couches.

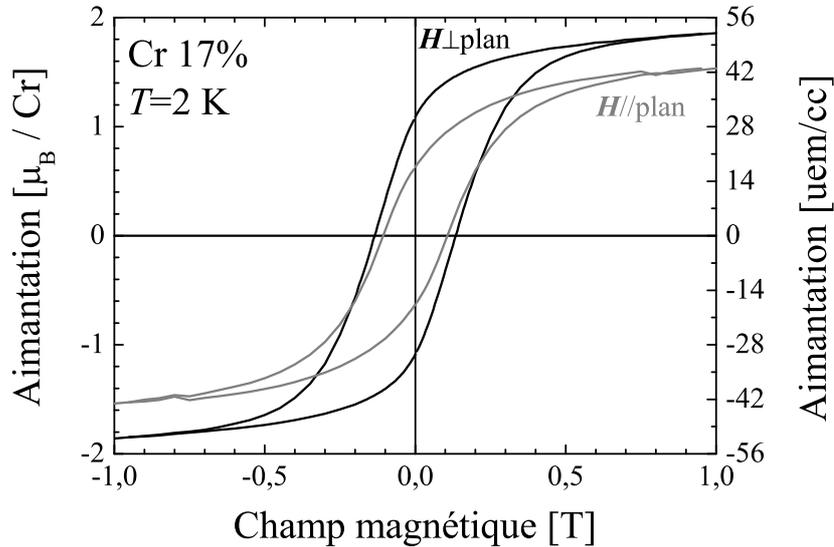


FIG. 1.6: Aimantation d'une couche dopée à 17% mesurée à 2 K avec le champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan de la couche (N. Ozaki).

La figure 1.7 montre les mesures d'aimantation à 2 K pour des échantillons dopés respectivement à 1, 2, 7 et 17%. Le signal diamagnétique du substrat de GaAs a été soustrait.

Ils montrent tous un comportement hystérétique indiquant une phase ferromagnétique. L'aimantation à saturation augmente avec le dopage (figure 1.8). Néanmoins, ramenée au nombre de Cr, elle est très inférieure à $4 \mu_B$, valeur attendue pour l'ion Cr^{2+} en substitution dans les semi-conducteurs II-VI (configuration $3d^4$) [69]. Sa dépendance avec le dopage montre une variation des propriétés entre les faibles et fortes concentrations. En effet, sur les cycles d'aimantation, deux types de comportement apparaissent. Pour les plus faibles concentrations, en-dessous de 5%, il y a une brusque diminution de l'aimantation près de 0 T. Par contre, le cycle d'hystérésis des couches plus fortement dopées ne présente pas cette diminution abrupte et une aimantation rémanente importante est mesurée.

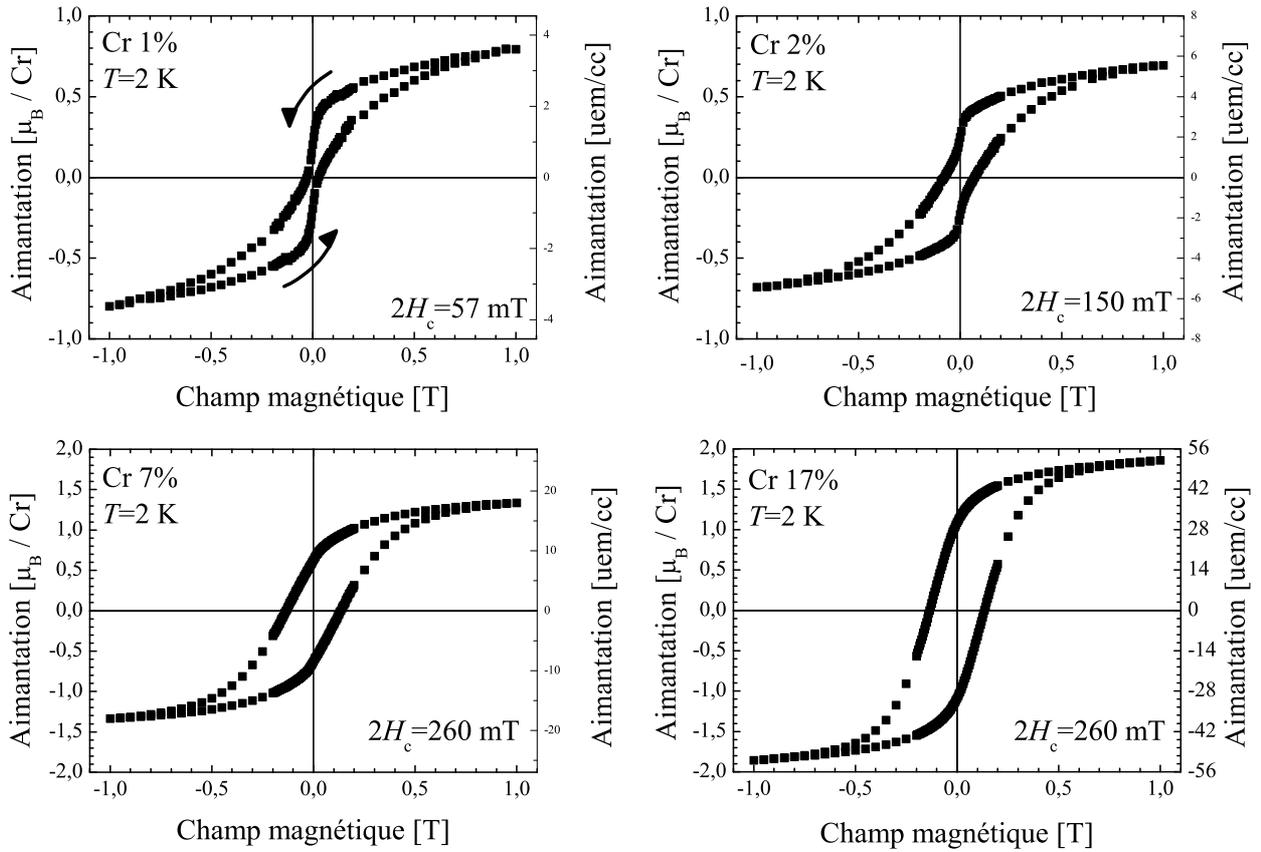


FIG. 1.7: Aimantation à 2 K de couches dopées à 1, 2, 7 et 17% (N. Ozaki).

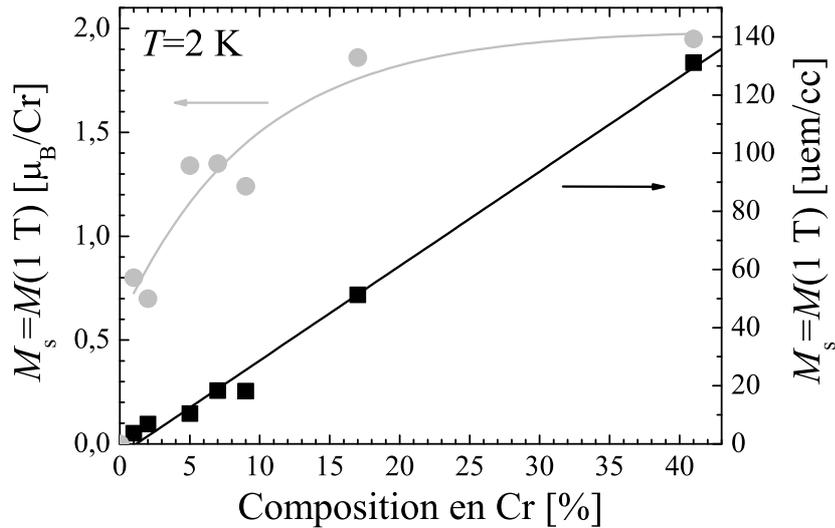


FIG. 1.8: Moment magnétique et aimantation à saturation à 2 K à 1 T en fonction de la composition en Cr (mesures de N. Ozaki).

Pour déterminer la présence d'un ordre ferromagnétique, nous utilisons la méthode des tracés d'Arrott [70] : le carré de l'aimantation M^2 est tracé en fonction de $\mu_0 H/M$ pour chaque température. Pour un système ferromagnétique simple, des droites isothermes sont obtenues. Celle passant par l'origine correspond à la température critique T_c des interactions ferromagnétiques.

Les figures 1.9 et 1.10 montrent les tracés d'Arrott pour des couches dopées à 2, 7 et 17%. Les isothermes présentent une courbure qui apparaît dans des systèmes ferromagnétiques désordonnés [71]. La température critique est déterminée par l'isotherme dont l'asymptote à fort champ passe par l'origine [72]. La température critique T_c ainsi déterminée est supérieure à la température T_r pour laquelle l'aimantation rémanente disparaît (figures 1.11 et 1.12)

Pour justifier cette méthode, nous prenons un système simple où l'aimantation d'un domaine n'a que deux directions possibles \uparrow et \downarrow , l'aimantation rémanente M_r est :

$$M_r = M_s \frac{V_\uparrow - V_\downarrow}{V_\uparrow + V_\downarrow} \quad (1.4)$$

avec M_s l'aimantation à saturation, V_\uparrow et V_\downarrow les volumes des domaines d'aimantation \uparrow et \downarrow .

A T_r , $M_r=0$ car $V_\uparrow=V_\downarrow$. Les domaines sont toujours aimantés mais la résultante macroscopique est nulle.

A T_c , $M_r=0$ car $M_s=0$. Il n'y a plus d'aimantation.

Nous voyons qu'à $T_r < T < T_c$, l'aimantation rémanente est nulle alors qu'il y a encore des interactions ferromagnétiques.

Les tracés d'Arrott réalisés à partir de mesures de magnéto-transports sur des couches de (Ga,Mn)As [72] présentent un comportement similaire : une courbure et $T_c > T_r$. Ces couches sont conductrices et des interactions de type RKKY sont responsables du ferromagnétisme. Or, nos couches sont fortement résistives : les propriétés magnétiques ne peuvent pas avoir la même origine.

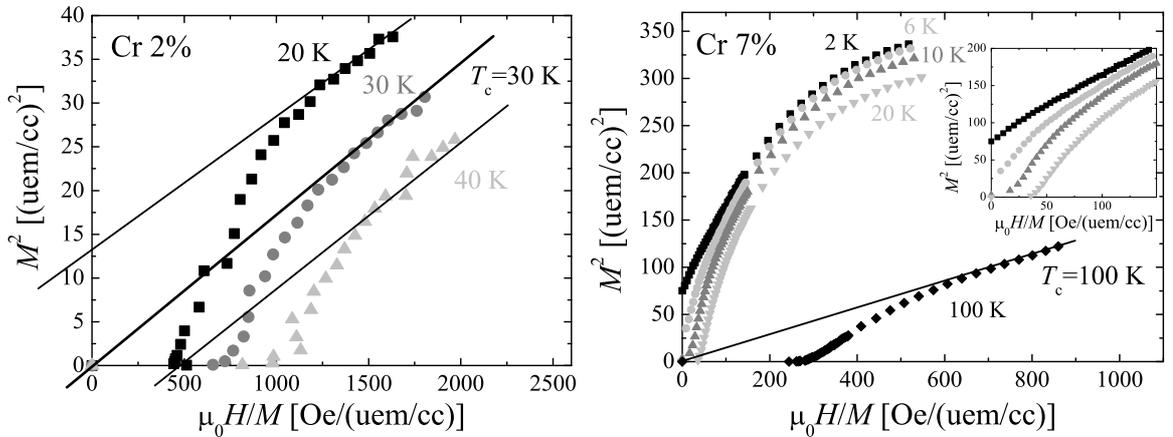


FIG. 1.9: Tracés d'Arrott pour une couche dopée à 2% et 7% (mesures de N. Ozaki).

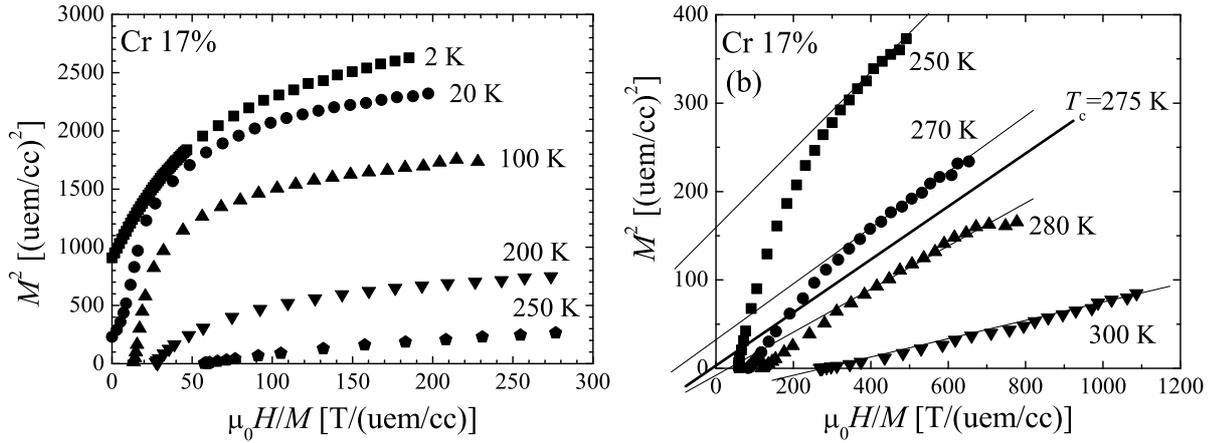


FIG. 1.10: Tracés d'Arrott pour une couche dopée à 17% (mesures de N. Ozaki).

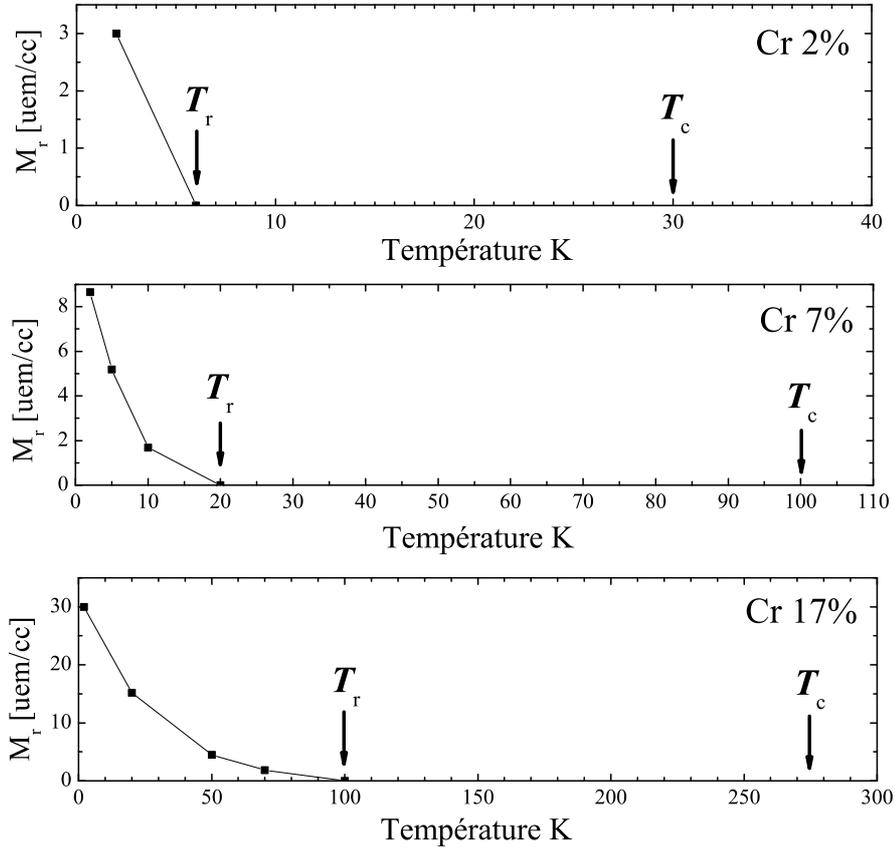


FIG. 1.11: Aimantation rémanente en fonction de la température pour des couches dopées à 2, 7 et 17%. T_c est la température critique déterminée par les tracés d'Arrott (mesures de N. Ozaki).

La température critique augmente avec la concentration en Cr et sature au delà de 20% (figure 1.12). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées par Saito *et al.* [17, 18] qui donnent $T_c=300$ K et $M_S=2,6 \mu_B/\text{Cr}$ pour $x=0,20$.

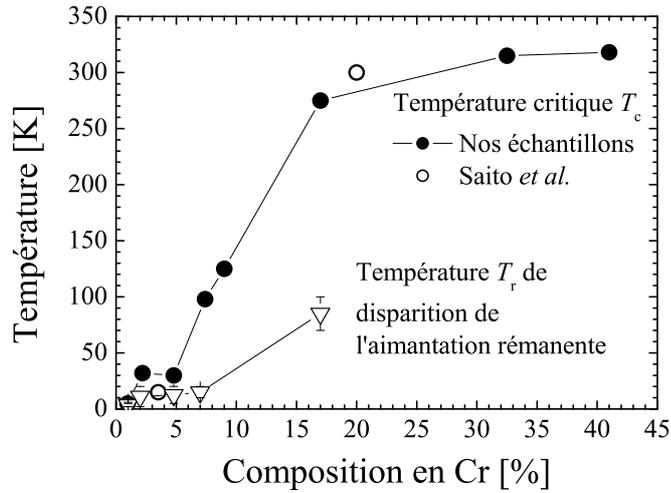


FIG. 1.12: Température critique estimée à partir des tracés d'Arrott et température de disparition de l'aimantation rémanente en fonction de la composition en Cr (mesures de N. Ozaki).

La figure 1.13 montre les cycles d'aimantation d'un échantillon dopé à 7% à différentes températures. Le champ coercitif et l'aimantation rémanente diminuent rapidement avec la température tandis que l'aimantation à saturation à 1 T varie très peu.

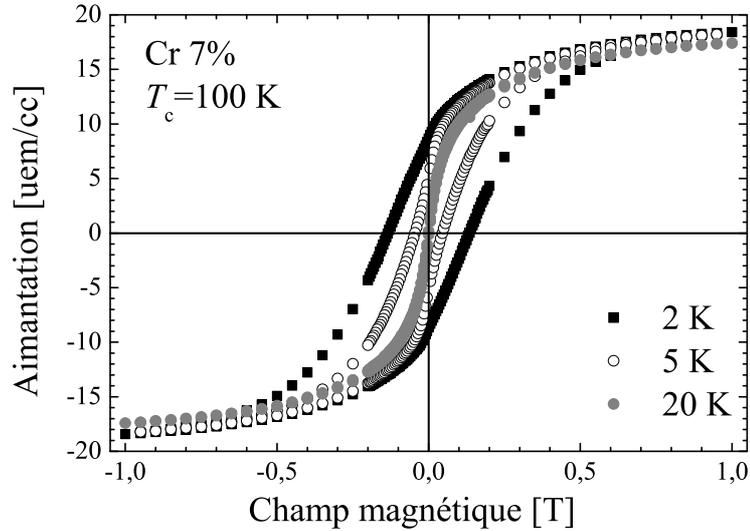


FIG. 1.13: Dépendance en température des courbes M-H d'une couche de $(Zn,Cr)Te$ dopée à 7% (N. Ozaki).

Ces mesures montrent un comportement complexe, suggérant un fort désordre, voire un comportement superparamagnétique. Pour le vérifier, nous avons réalisé des mesures d'aimantation en fonction de la température.

1.2.2 Aimantation en fonction de la température

Deux types de mesures de dépendance en température de l'aimantation ont été réalisés (figure 1.14).

L'échantillon est d'abord refroidi à 2 K en champ nul. Un champ magnétique de 500 Oe est ensuite appliqué. L'aimantation est mesurée lors d'une élévation de la température. C'est la mesure Zero-Field-Cooled (ZFC).

Toujours sous un champ magnétique de 500 Oe, l'aimantation est mesurée lors d'une diminution de la température jusqu'à 2 K. C'est la mesure Field-Cooled (FC).

L'irréversibilité entre les courbes ZFC et FC, ainsi que le pic de la mesure ZFC à la température de blocage T_B sont typiques des systèmes magnétiques désordonnés tel que les systèmes superparamagnétiques ou les verres de spin. T_r correspond environ à la température de séparation des courbes ZFC et FC.

Plusieurs comportements distinguent nos couches des verres de spin conventionnels [71] :

- les deux courbes se séparent à plus haute température que la température de blocage T_B
- la courbe FC continue d'augmenter malgré la diminution de la température en dessous de T_B
- le pic large de la courbe ZFC dû à une distribution de taille des particules ou domaines magnétiques

Nous n'avons cependant pas fait de mesure de la dépendance temporelle de l'aimantation pour pouvoir distinguer un système superparamagnétique d'un verre de spin.

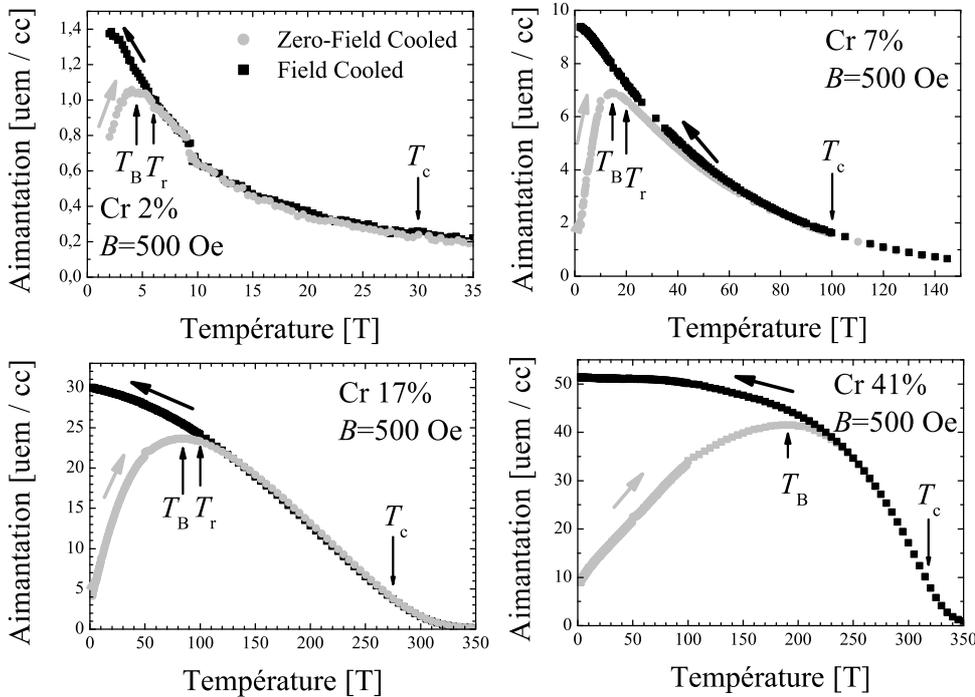


FIG. 1.14: Dépendance en température de l'aimantation à 500 Oe. Les flèches indiquent le sens de la variation de la température. La température critique T_c est déterminée par les tracés d'Arrott (N. Ozaki).

1.2.3 Inverse de la susceptibilité en fonction de la température

La température de Curie-Weiss θ_p a été estimée à partir de la dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ sous un champ magnétique de 500 Oe (figure 1.15). La température de Curie-Weiss est un paramètre caractérisant les interactions magnétiques moyennes sur l'ensemble de la couche.

A partir des pentes pour $T > \theta_p$ où les couches sont paramagnétiques, nous avons estimé un moment magnétique effectif μ_{eff} à partir de la constante de Curie C définie pour un spin isotrope :

$$M = \frac{CH}{T} \quad \text{avec } C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (1.5)$$

avec N le nombre d'atomes par cm^{-3} .

μ_{eff} augmente linéairement avec la composition en Cr jusqu'à 17% puis sature (figure 1.16). Cette valeur reste toujours inférieure à $4 \mu_B / \text{Cr}$ et varie comme l'aimantation à saturation. Cela montre une fois de plus une variation des propriétés magnétiques entre les faibles et fortes concentrations.

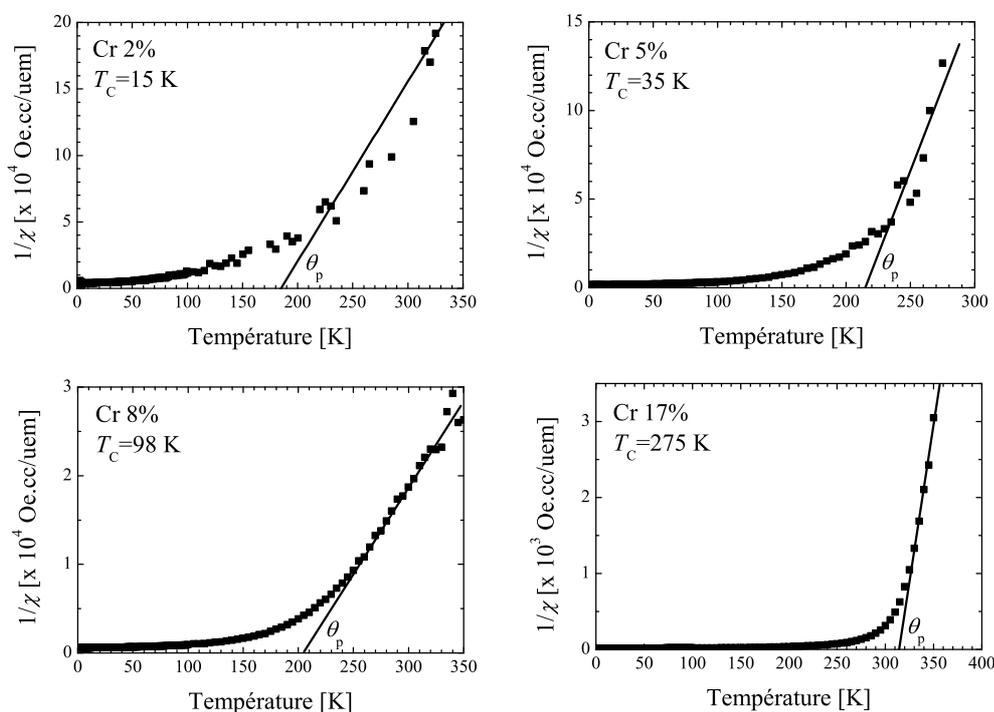


FIG. 1.15: Inverse de la susceptibilité en fonction de la température sous un champ de 500 Oe (N. Ozaki).

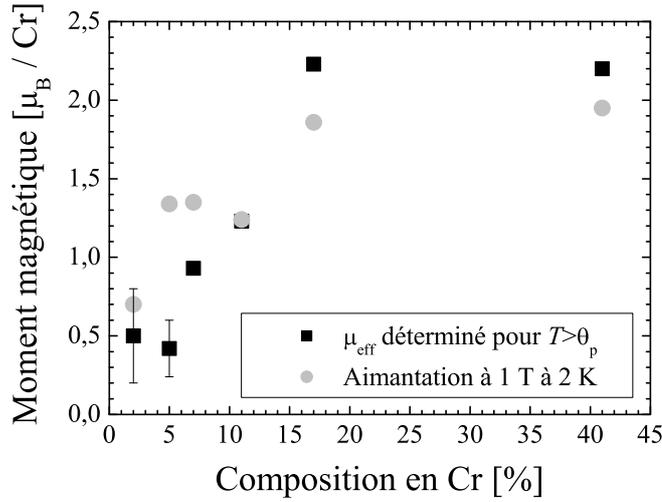


FIG. 1.16: Moment magnétique effectif déduit à $T > \theta_p$ et moment magnétique à saturation à 1 T à 2 K en fonction de la concentration en Cr.

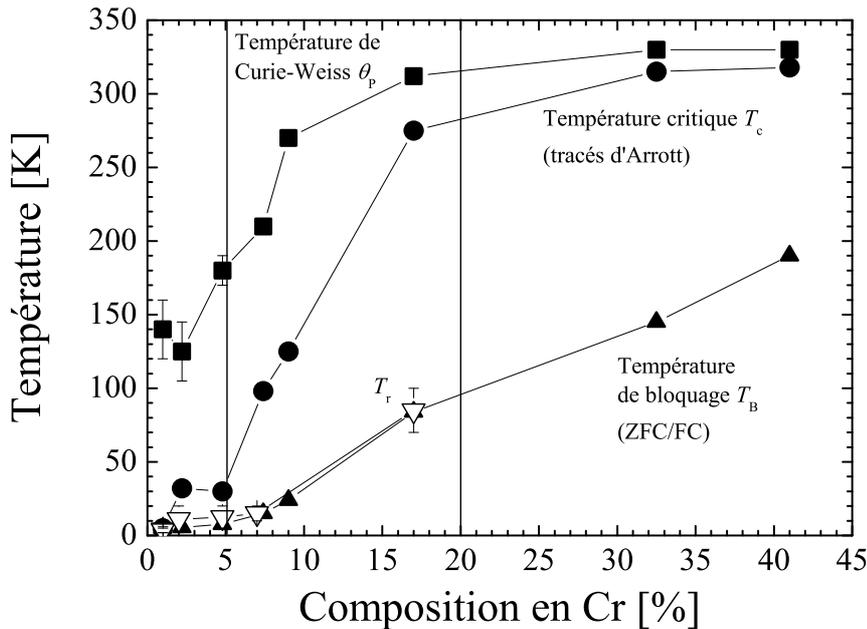


FIG. 1.17: Températures caractéristiques déduites des mesures d'aimantation (mesures de N. Ozaki).

1.2.4 Bilan des mesure magnétiques

Deux point importants ont été observés.

Les formes des cycles d'aimantation, l'aimantation à saturation qui est toujours inférieure à $4\mu_B/\text{Cr}$ et la susceptibilité montrent un comportement différent entre les faibles et les fortes concentrations avec l'aimantation à saturation par Cr, la susceptibilité (figure 1.16) et la forme des cycles d'aimantation (figure 1.7).

D'autre part, pour l'ensemble des couches, plusieurs observations montrent un comportement complexe suggérant un fort désordre :

- la courbure sur les tracés d'Arrott
- la température critique T_c , déduite des tracés d'Arrott, supérieure à la température T_r pour laquelle l'aimantation rémanente disparaît (figure 1.17)
- l'allure des courbes FC et ZFC.

1.3 Mesures Magnéto-optiques : comportement général

1.3.1 Absorption dans l'infrarouge

La configuration naturelle du Cr dans les semiconducteurs II-VI est d^4 . Cela a été vérifiée par Vallin *et al.* par l'observation de la transition interne $d-d$ du Cr^{2+} à 0,6 eV dans des cristaux de ZnTe massifs où la concentration en Cr est faible : 10^{19} cm^{-3} (0,05%) (figure 2.21) [38].

Afin de vérifier la valence du Cr, la transmission des couches a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à 5 K et 300 K.

L'allure de l'absorption est très différente de celle du Mn^{3+} dans GaN. A 2 K, la raie zéro-phonon à 4994 cm^{-1} (0,619 eV) est beaucoup plus faible que la bande vibronique (bande large entre 5000 et 6000 cm^{-1}).

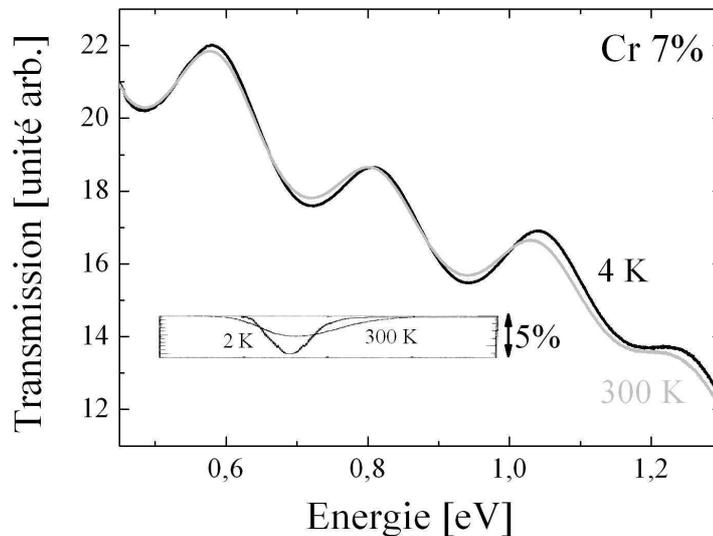


FIG. 1.18: Transmission d'une couche de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ dopée à 7%, mesurée à 4 K et 300 K par FTIR. L'encadré montre à la même échelle la mesure d'absorption de Vallin *et al.* [38].

Vallin *et al.* ont mesuré un large échantillonnage de II-VI dopés au Cr qui ont montré un comportement analogue (même largeur et même dépendance en température). Seule la valeur absolue de l'absorption pour ZnSe est donnée. Faute de données pour ZnTe, nous avons alors repris ces valeurs.

Le coefficient d'absorption de $(\text{Zn,Cr})\text{Se}$ massif est de 10 cm^{-1} à 300 K pour une composition en Cr de 10^{19} cm^{-3} , soit une section efficace de 10^{-18} cm^2 . L'absorption étant une bande large de 125 meV, sa position, sa forme et son intensité ne dépendent pas de la qualité du cristal.

La section efficace doit être du même ordre de grandeur dans des couches minces de $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{Te}$ épitaxiées par jets moléculaires. Pour les concentrations de nos couches, 7% par exemple (figure 1.18), cela donnerait un coefficient d'absorption de 1500 cm^{-1} , soit une transmission de 95%. Les spectres de transmission sont perturbés par les oscillations dues aux interférences de Fabry-Pérot ce qui peut empêcher d'observer des faibles et larges bandes d'absorption. Cependant, une absorption de 5% devrait être observable mais elle n'a pas été détectée.

1.3.2 Transmission dans le visible

La transmission des couches dans le visible a été mesurée par spectroscopie dispersive (figures 1.19 et 1.20). Une lampe Xenon ou une lampe tungstène a été utilisée. La lampe Xenon n'a pas un spectre plat mais présente des pics vers 1,6 eV, ce qui explique l'allure de certains spectres à ces énergies.

La bande interdite de GaAs étant plus petite que celle de ZnTe, il serait alors impossible de mesurer à plus haute énergie que 1,43 eV. Le substrat de GaAs a été supprimé par gravure mécanique et chimique. Celle-ci a pu endommager certaines couches en faisant des trous. Cela explique la lumière transmise au-dessus du gap.

Les spectres de transmission des couches de ZnTe et de $\text{Zn}_{0,09}\text{Cr}_{0,01}\text{Te}$ montrent nettement le seuil d'absorption du gap à 2,39 eV et des oscillations dues aux interférences de Fabry-Pérot. Une augmentation du gap avec le chrome ne serait pas observable à cause de la couche de ZnTe. Pour les concentrations plus élevées, les oscillations disparaissent à cause d'une augmentation de la rugosité des interfaces à la suite de la gravure du substrat. Par exemple, pour la couche dopée à 7%, des oscillations sont observées avant la gravure sur les mesures de transmission dans l'infrarouge (figure 1.18) et disparaissent après la gravure sur les spectres de transmission dans le visible (figures 1.19 et 1.20).

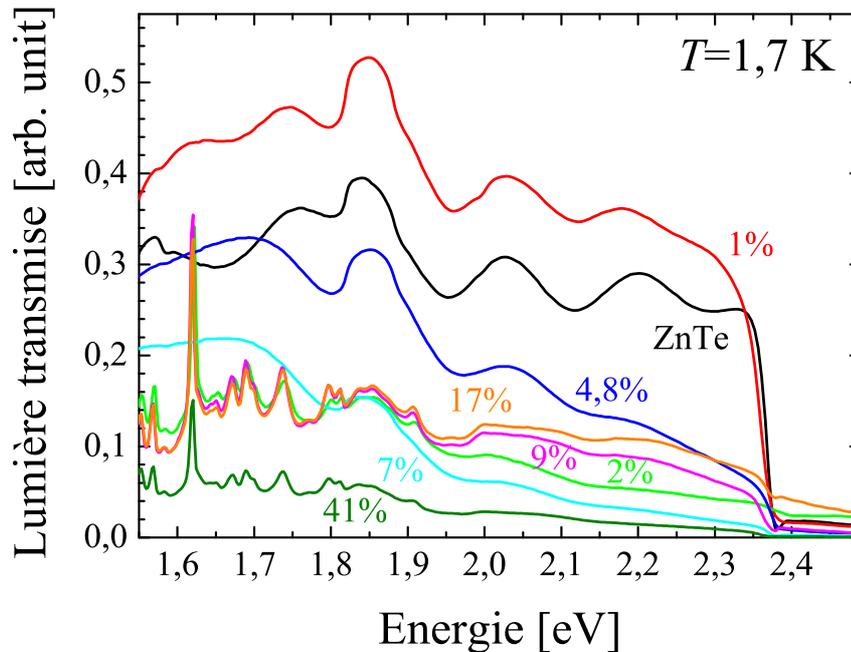


FIG. 1.19: Lumière transmise pour des couches dopées entre 1 et 41%, mesurée à 1,7 K par spectroscopie dispersive.

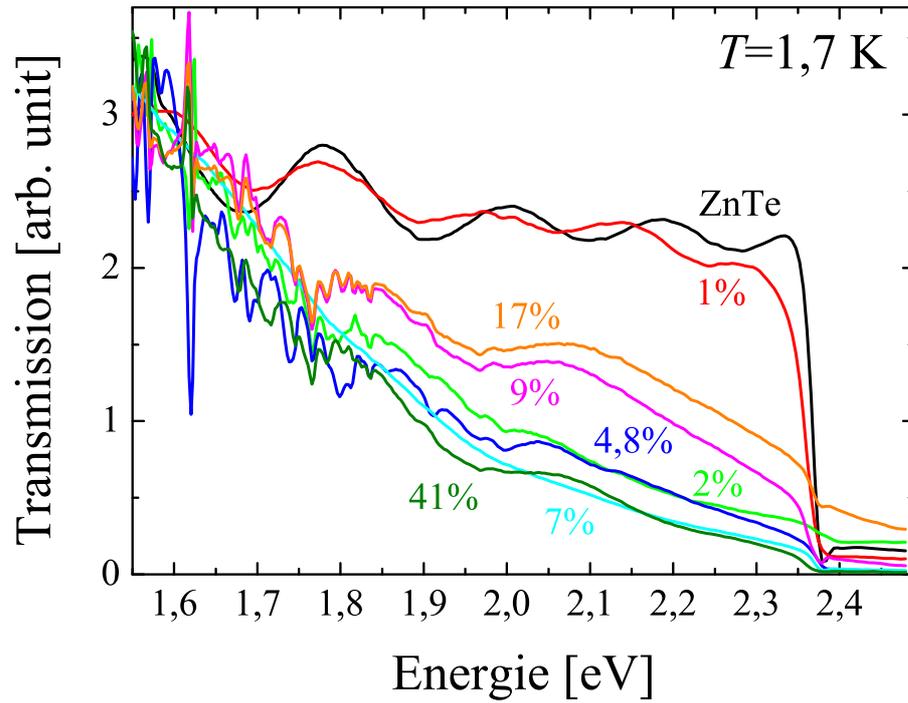


FIG. 1.20: Transmission normalisée à 1,55 eV pour des couches dopées entre 1 et 41%, mesurée à 1,7 K par spectroscopie dispersive.

Pour un semiconducteur intrinsèque, l'absorption est nulle à plus faible énergie que le gap : la transmission ne varie pas avec l'énergie. Or, pour les couches dopées, la transmission présente une pente dans le visible (figure 1.20) et dans l'infrarouge (figure 1.18). Cela pourrait provenir d'une bande d'absorption sous le gap.

La figure 1.21 montre l'absorption à 2,3 eV à 1,7 K. Il est difficile de déterminer une tendance en fonction de la composition en Cr, sans doute à cause de la mauvaise qualité des couches suite à la gravure du substrat.

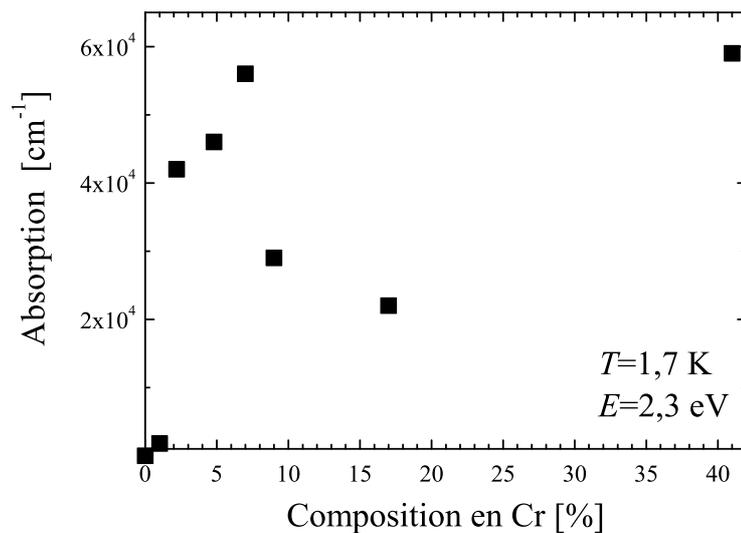


FIG. 1.21: Absorption à 1,7 K à 2,3 K.

1.3.3 Dichroïsme circulaire magnétique

Afin d'étudier l'origine des propriétés magnétiques et les interactions entre le Cr et le ZnTe, le dichroïsme circulaire magnétique a été mesuré. Les données sont beaucoup plus reproductibles que celles de la transmission dans le visible.

Les mesures ont été faites en configuration Faraday, avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan de la couche comme pour les mesures d'aimantation. Le montage et les définitions sont donnés au chapitre Spectroscopie magnéto-optique de semiconducteurs magnétiques dilués.

La bande interdite de GaAs étant plus petite que celle de ZnTe, il serait alors impossible de mesurer le dichroïsme au gap. Les mêmes échantillons que pour les mesures de la transmission dans le visible, sans le substrat de GaAs, ont été utilisés.

Pour une couche de ZnTe, un pic de dichroïsme circulaire apparaît sous champ magnétique à 2,4 eV au gap direct (point critique Γ). Ce dichroïsme a une dépendance linéaire en champ et ne dépend pas de la température (figures 1.22 et 1.23). Cela correspond bien au signal d'un semiconducteur non magnétique.

Avec le dopage en Cr, le dichroïsme devient beaucoup plus intense (figures 1.22 et 1.23). Le signal est une bande large qui est coupée par l'absorption de ZnTe et qui se poursuit sur tout le spectre à plus faible énergie.

Une partie de la lumière est transmise aux énergies plus élevées que le gap à cause de la détérioration des couches lors de la gravure. Cela entraîne un signal de dichroïsme dû au montage expérimental qui s'ajoute à celui de l'échantillon. Les spectres ne sont alors pas centrés autour de 0. Ce décalage varie suivant la longueur d'onde et les échantillons. Pour comparer les mesures de MCD et d'aimantation, ce décalage a été corrigé. Cela explique que le dichroïsme n'est pas nul aux énergies plus élevées que le gap pour les plus fortes concentrations. Le signal MCD au-dessus de 2,4 eV n'est pas significatif.

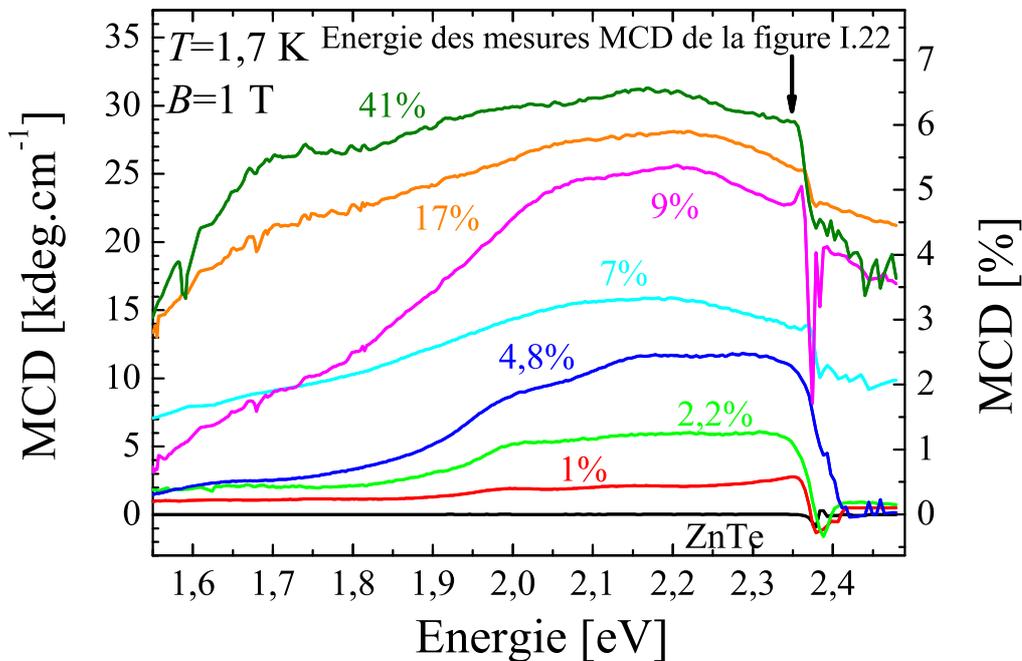


FIG. 1.22: MCD en fonction de l'énergie incidente à 1,7 K sous 1 T pour des couches de $(Zn, Cr)Te$ dopées de 1% à 41%.

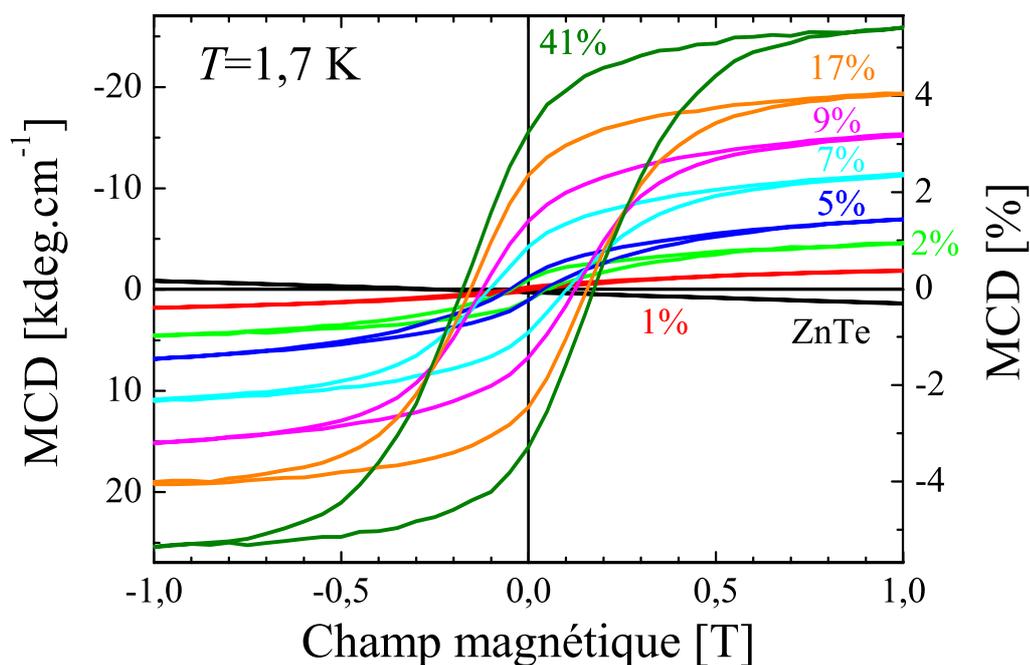


FIG. 1.23: MCD à 2,35 eV à 1,7 K pour des couches de (Zn,Cr)Te dopées de 1% à 41%.

Près de l'énergie de gap, le signal MCD provient des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Par contre, à des énergies plus faibles, d'autres transitions sont mises en jeu. La bande s'élargit avec la concentration en chrome jusqu'à 1,6 eV pour $x=0,41$. Cela accompagne l'hypothèse de l'absorption dans le visible. Par contre, l'intensité de ce signal augmente de façon monotone avec la composition en Cr, à la différence de l'absorption.

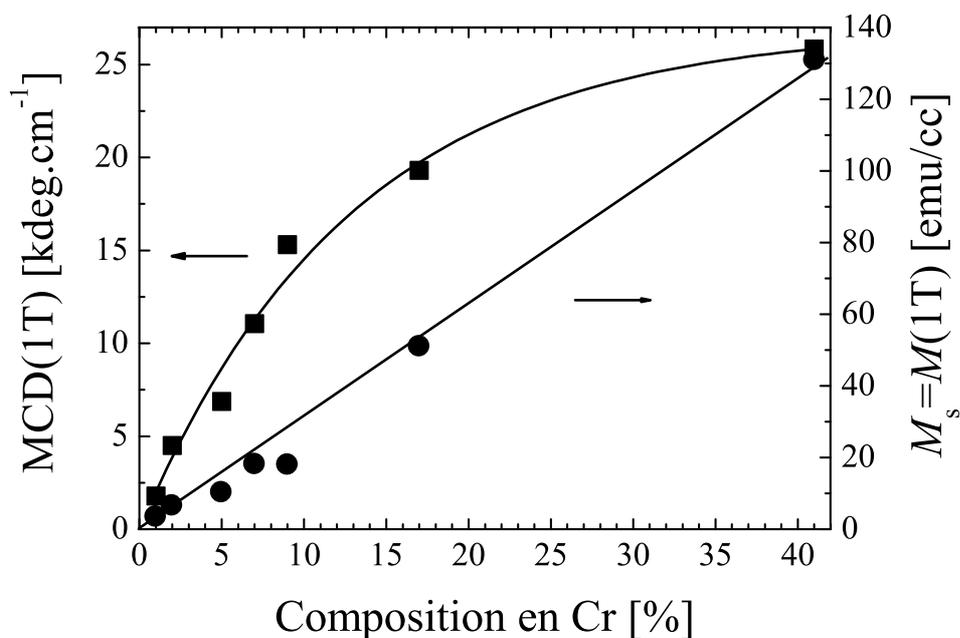


FIG. 1.24: MCD à 2,35 eV et aimantation à saturation à 1 T en fonction du dopage.

La figure 1.23 montre la dépendance en champ magnétique du signal MCD mesuré à une énergie un peu plus faible que le gap à 1,7 K. Il apparaît un cycle d'hystérésis. Comme le signal MCD montre une bande large dont les transitions n'ont pas été attribuées, il est impossible de conclure maintenant sur les propriétés magnétiques de la phase diluée.

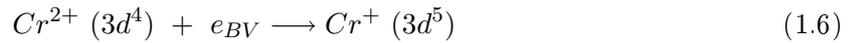
L'intensité du signal à saturation, à 1 T, augmente linéairement avec la concentration en Cr jusqu'à 10% puis a tendance à saturer (figure 1.24). Par contre, l'aimantation à saturation est proportionnelle à la composition en Cr même aux plus fortes concentrations. La saturation peut ne pas être d'ordre spectroscopique et pourrait provenir de la qualité du cristal.

1.3.4 Bilan des mesures magnéto-optiques

Les mesures d'absorption dans l'infrarouge n'ont pas mis en évidence la configuration $3d^4$ à laquelle nous nous attendions.

D'après les calculs ab-initio de Sato *et al.* [15, ?] et de Wang *et al.* [73], les niveaux d du Cr forment une bande large dans le gap, juste au dessus de la bande de valence.

Godlewski *et al.* [74] ont mesuré une bande d'absorption liée au Cr sous le gap entre 1,1 et 2,4 eV sur les cristaux de (Zn,Cr)Te faiblement dopés (10^{18} à 10^{19} cm⁻³). Cette absorption a été attribuée à la transition :



Si nous observons effectivement cette transition, cela confirmerait que le Cr est dans la configuration $3d^4$.

Nos mesures sont difficiles à réaliser à cause du substrat de GaAs. Il est nécessaire de le retirer ce qui entraîne une forte dégradation de certaines couches et de la lumière parasite. Il est alors difficile de rendre ces mesures quantitatives. Nous n'avons ainsi pas pu conclure sur l'origine de cette absorption.

Les mesures de dichroïsme sont beaucoup plus reproductibles. Elles montrent un comportement monotone avec la composition en Cr et un couplage avec les propriétés magnétiques.

Les résultats obtenus sur quelques échantillons vont être décrits plus précisément :

- une concentration faible : 1%
- deux concentrations fortes : 17% et 41%.

1.4 $x=0,01$

Les figures 1.25 et 1.26 montrent les mesures de MCD à 1,7 K pour une couche dopée à 1%.

Les oscillations sur la figure 1.25 sont dues aux interférences de Fabry-Pérot qui correspondent à une épaisseur de 1 μ m et l'indice de réfraction donné par [75]. Pour faciliter la comparaison des spectres, le décalage en 0 a été supprimé.

Les figures 1.27 et 1.28 comparent le signal MCD avec l'aimantation à 1,7 et 20 K.

A 1,7 K, nous constatons une dépendance en champ magnétique différente :

- entre l'aimantation et le signal MCD
- suivant l'énergie de la mesure du signal MCD.

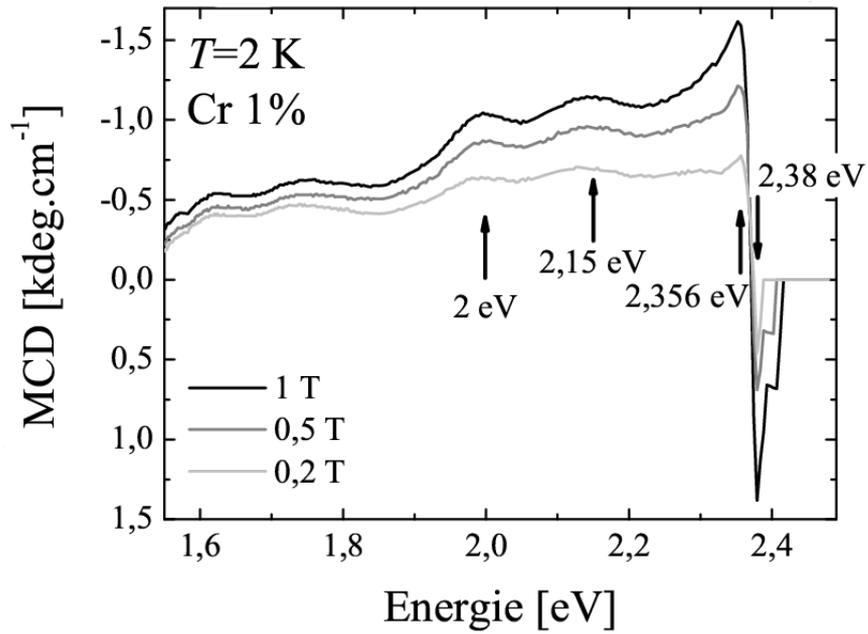


FIG. 1.25: Mesures de MCD pour une couche de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ dopée à 1% à 1,7 K.

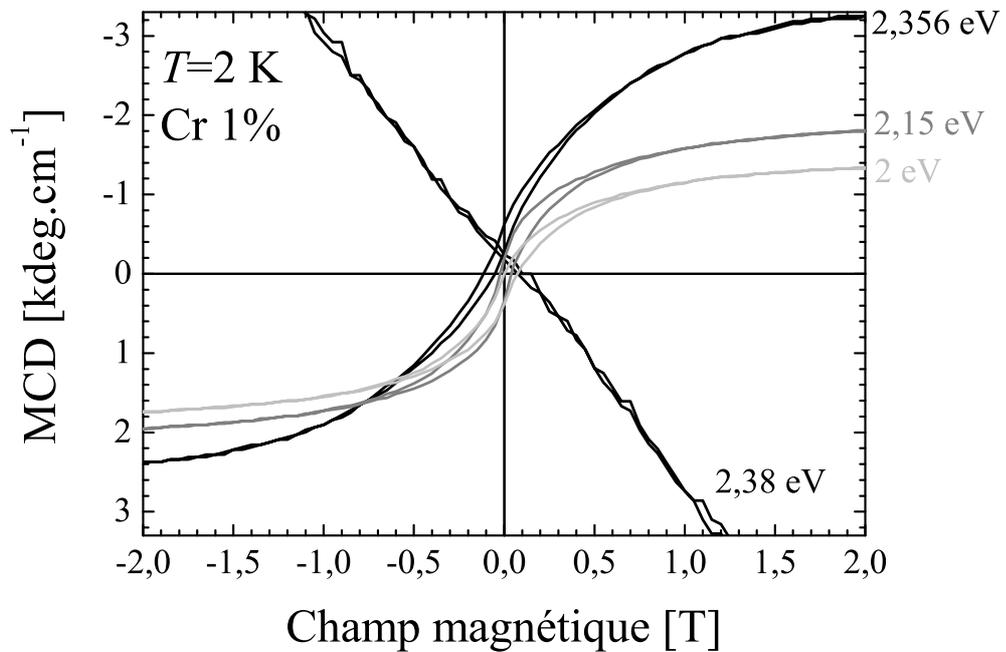


FIG. 1.26: Mesures brutes de MCD pour un film de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ dopé à 1% à 2 K à différentes énergies.

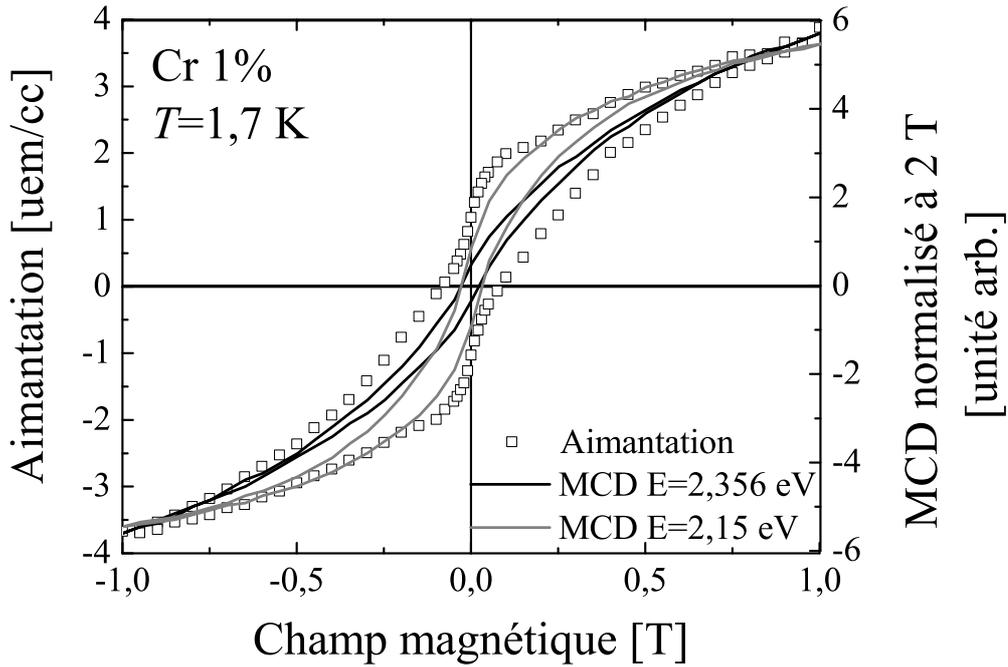


FIG. 1.27: Mesures d'aimantation et de MCD à 1,7 K pour une couche de $(Zn,Cr)Te$ dopée à 1%. Un facteur d'échelle est appliqué aux mesures MCD pour pouvoir les superposer.

A plus haute température, à 20 K, la dépendance en champ magnétique du signal MCD ne dépend plus de la longueur d'onde. De plus, les mesures de MCD et d'aimantation sont bien superposées. La dépendance en température est différente : le signal MCD diminue beaucoup plus vite que l'aimantation.

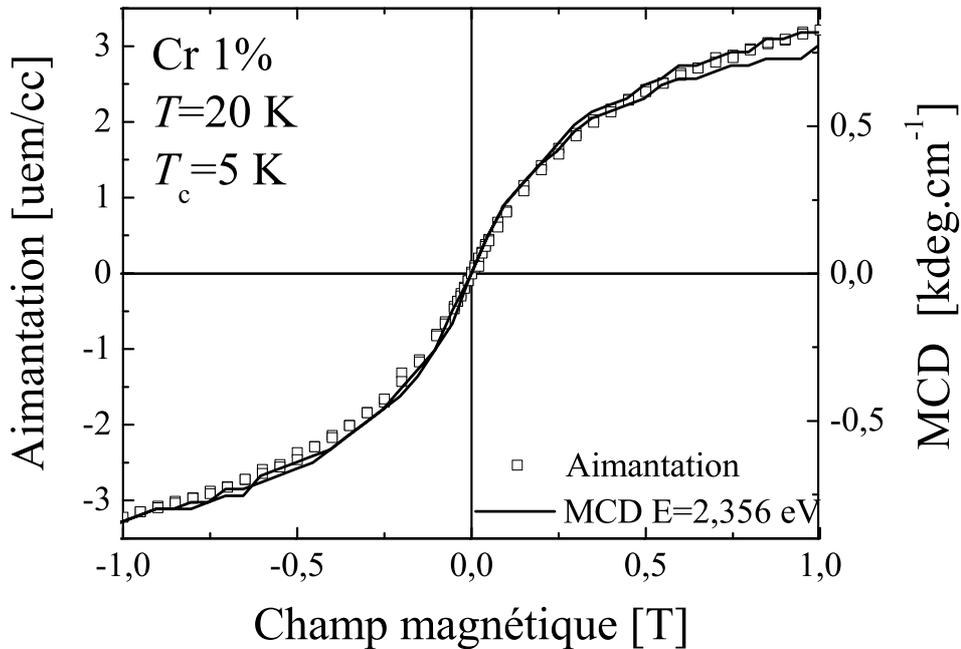


FIG. 1.28: Mesures d'aimantation et de MCD à 20 K pour une couche de $(Zn,Cr)Te$ dopée à 1%.

Le signal à 2,38 eV est linéaire et se trouve à la même énergie que le signal MCD de la couche non dopée. A l'énergie de l'exciton de ZnTe, l'indice de réfraction devient très différent entre ZnTe et (Zn,Cr)Te. L'épaisseur de couche traversée augmente à cause d'un changement des interférences et des réflexions. Cela explique la forte intensité du pic provenant de la couche tampon.

Une droite a été soustraite au signal pris à 2,356 eV pour vérifier si la différence par rapport au signal à 2,15 eV et 2 eV ne provenait pas d'une superposition avec un signal linéaire lié à la couche de ZnTe (figure 1.29). Les signaux ne sont toujours pas superposables.

D'après les mesures d'aimantation et la forme du cycle d'hystérésis, deux types d'interaction semblent intervenir à 1,7 K. Les mesures magnéto-optiques semblent montrer qu'elles entraînent un signal MCD différent à des énergies distinctes. La figure 1.27 montre que le signal MCD à 2,356 eV provient des interactions donnant un cycle d'hystérésis arrondi sur les mesures d'aimantation. Le signal MCD à 2,15 eV est plus carré. Il semble provenir d'une superposition des deux types d'interactions.

Les propriétés magnétiques semblent être composées de deux types d'interaction ayant des températures critiques différentes, la plus basse étant inférieure à 20 K. Un seul type d'interaction semble être observé par les mesures de dichroïsme. A 20 K, le signal MCD ne dépend plus de l'énergie de la lumière incidente et est superposable aux mesures d'aimantation. Il n'y a plus qu'un seul type d'interaction magnétique.

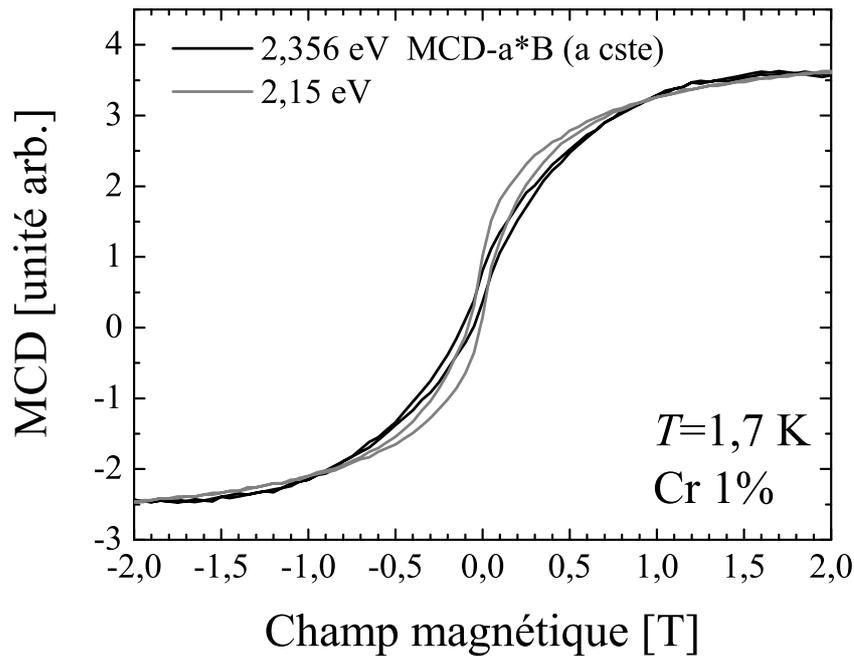


FIG. 1.29: Mesures de MCD pour un film de (Zn,Cr)Te dopé à 1% à 1,7 K. Une droite a été soustraite au signal à 2,356 eV.

1.5 $x=0,17$

La figure 1.30 montre les mesures d'aimantation et de MCD au seuil d'absorption d'une couche dopée à 17%. Les deux types de mesure présentent les mêmes dépendances en champ magnétique et en température (figure 1.31). La diminution plus rapide du signal MCD pourrait

être expliquée par l'effet de la température qui entraîne un seuil d'absorption moins raide. Ne pouvant pas l'observer, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse.

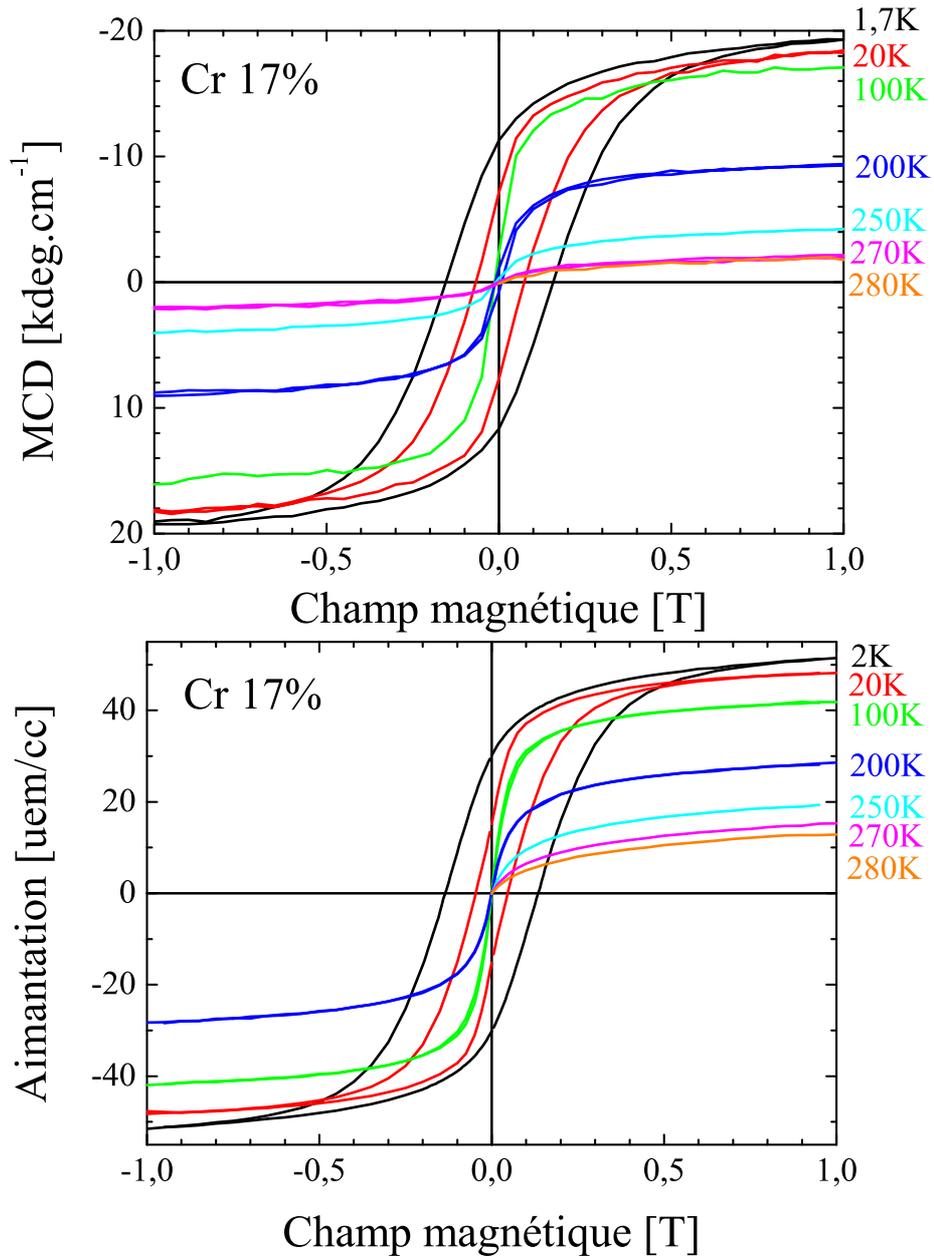


FIG. 1.30: (a) Mesures de MCD au seuil d'absorption et (b) mesures d'aimantation (N. Ozaki) d'une couche de $(Zn, Cr)Te$ dopée à 17%. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de la couche.

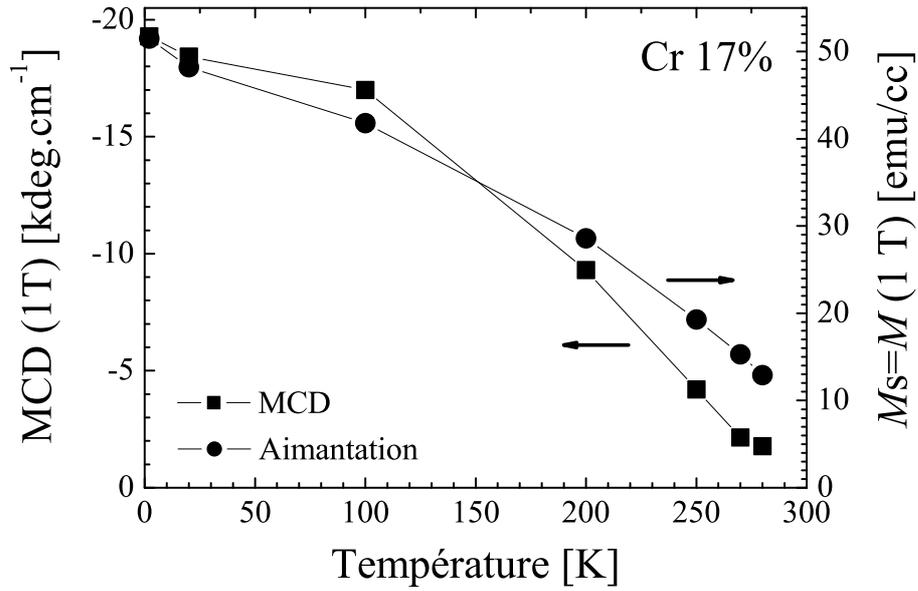


FIG. 1.31: MCD au seuil d'absorption et aimantation à saturation à 1 T d'une couche dopée à 17% en fonction de la température.

Les tracés d'Arrott réalisés à partir des mesures d'aimantation et de MCD donnent la même température critique à 275 K (figure 1.32).

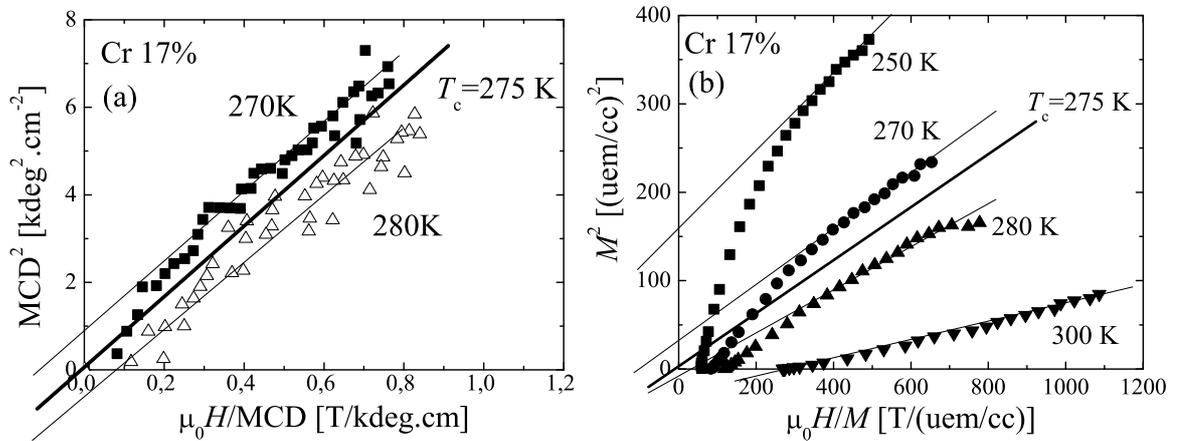


FIG. 1.32: Tracés d'Arrott à partir des mesures (a) de MCD et (b) d'aimantation (N. Ozaki). La température critique est estimée à 275 K.

Par rapport aux couches faiblement dopées, il y a deux différences importantes :

- le signal MCD ne varie plus avec l'énergie de la lumière incidente
- le cycle d'hystérésis des mesures d'aimantation ne présente plus la diminution abrupte vers 0 T.

1.6 $x=0,41$

Des mesures électriques ont été réalisées dans une configuration de type Van der Pauw. Les contacts sont des électrodes d'indium déposées sur la couche. La résistivité diminue avec une augmentation de la concentration en Cr (figure 1.33).

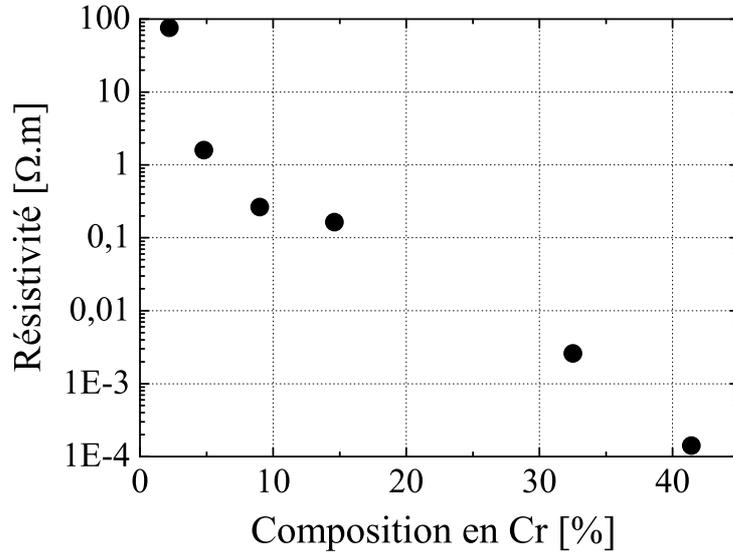


FIG. 1.33: Résistivité des couches de $(Zn,Cr)Te$ mesurée dans la configuration Van der Pauw à température ambiante (N. Nishizawa).

Des mesures de magnéto-résistivité et d'effet Hall n'ont pu être réalisées que sur la couche la plus dopée, à 41% (figure 1.34), les autres étant trop résistives. Le signal de l'effet Hall anormal est très fort et l'effet Hall normal n'est pas mesurable. Cela empêche de déterminer la concentration et le type de porteurs.

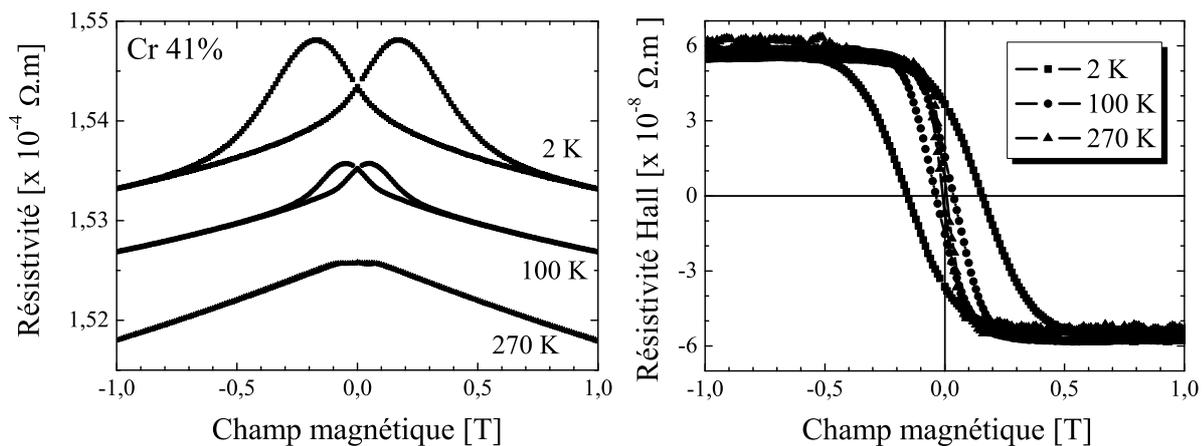


FIG. 1.34: Magnéto-résistivité et résistivité Hall de la couche dopée à 41% (T. Kumekawa).

D'après la figure 1.35, le signal MCD, l'aimantation et l'effet Hall anormal de cette couche à 1,7 K ont la même allure et proviennent donc de la même phase.

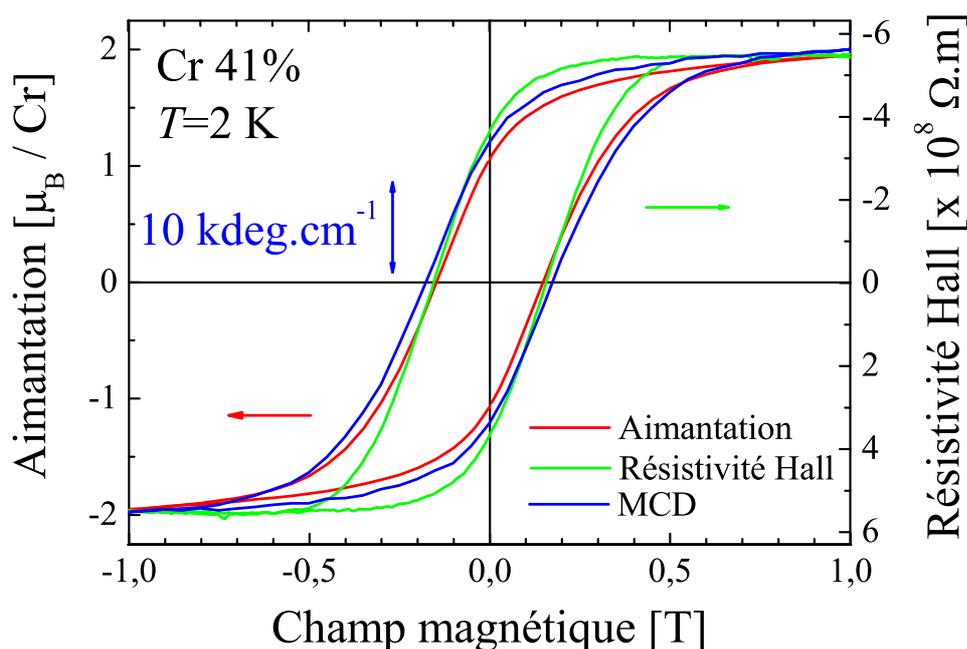


FIG. 1.35: Comparaison des mesures d'aimantation, de résistivité Hall et de MCD à 1,7 K d'un échantillon dopé à 41%.

1.7 Conclusion

A faible concentration, les mesures d'aimantation montrent deux types d'interactions. Chaque interaction entraîne un signal MCD à différentes énergies de photons.

A plus fortes concentrations, à 17%, un seul type d'interaction, observable en MCD, est mis en évidence. De plus, la température critique prévue par le modèle de Sato *et al.* [76] ($T_c=300$ K pour $x=0,20$) est en accord avec nos données expérimentales ($T_c=275$ K).

A 41%, il apparaît des propriétés électriques. Il est possible d'observer un effet Hall anormal. L'effet Hall normal est trop faible pour pouvoir déterminer le type et la concentration de porteur. Le sous réseau des cations dans une structure blende de zinc est cubique faces centrées. D'après [77], le seuil de percolation des premiers voisins est à 19% dans ce type de structure. Ce seuil étant dépassé pour les couches les plus concentrées, des propriétés magnéto-électriques apparaissent grâce à la conductivité dans les niveaux d du chrome.

Pour toute la gamme de concentration, les propriétés magnétiques semblent provenir d'un système désordonné.

Chapitre 2

(Zn,Cr)Te :N

2.1 Échantillons

La croissance des échantillons de (Zn,Cr)Te :N est réalisée par épitaxie par jets moléculaires. Les conditions de croissance restent les mêmes que pour (Zn,Cr)Te. Le dopage azote est réalisé avec une source de N₂ excitée par radio-fréquence pour obtenir un plasma. Le flux d'azote est gardé constant à 0,066 cc/mn et l'excitation plasma se situe entre 100 et 300 W pour modifier le dopage. Une barrière de ZnMgTe est épitaxiée entre les couches de ZnTe et de (Zn,Cr)Te :N pour éviter toute conduction électrique dans la couche tampon (figure 2.1).

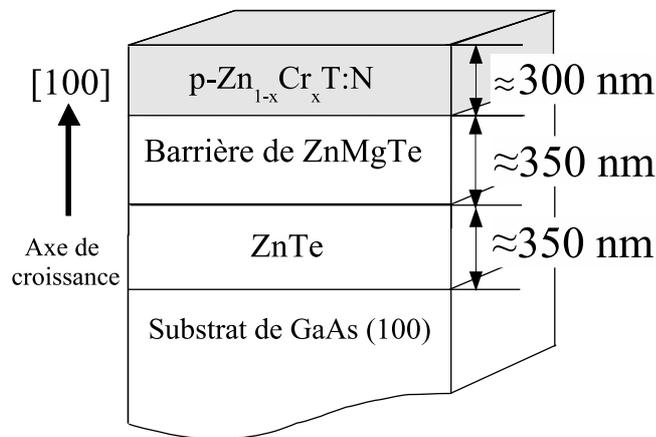


FIG. 2.1: Structure des échantillons de (Zn,Cr)Te :N.

D'après les mesures de diffraction de rayons X et de MET, les couches ont une structure blende de zinc et ne contiennent pas d'inclusion de phase secondaire. La qualité du cristal observée en MET est la même que pour les couches de (Zn,Cr)Te.

Le paramètre de maille a été déterminé par des mesures de diffraction de rayons X θ - 2θ aux angles de Bragg de ZnTe (400) et de GaAs (400) (figures 2.2 et 2.3). Il varie de 6,10 Å à 6,01 Å avec le dopage azote.

Le rayon des ions N (0,70 Å) étant plus petit que celui des ions Te (1,32 Å), cette diminution est attribuée au remplacement substitutionnel des ions Te par les ions N.

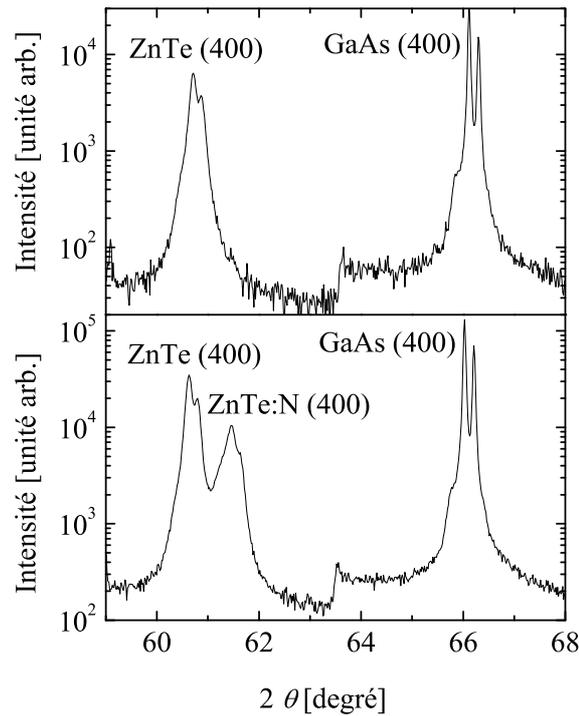


FIG. 2.2: Mesures de diffraction de rayons X sur des couches de $(Zn,Cr)Te :N$. Le décalage du pic de la couche codopée N permet de déterminer le paramètre de maille (N. Ozaki).

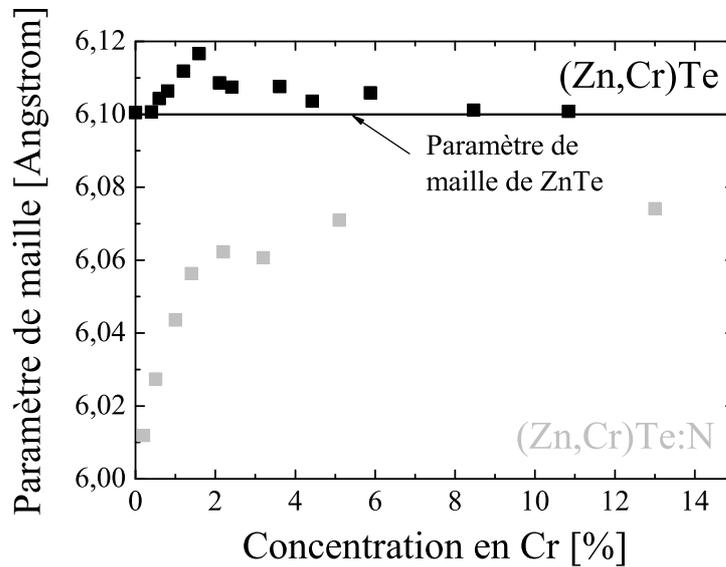


FIG. 2.3: Paramètre de maille des couches de $(Zn,Cr)Te$ et $(Zn,Cr)Te :N$ en fonction de la composition en Cr (N. Ozaki).

Baron *et al.* [61] ont reporté une dépendance linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration d'atomes d'azote en sites substitutionnels $[N_{Te}]$ pour des couches faites par épitaxie par jets moléculaires. En supposant la même dépendance linéaire que pour ZnTe et en négligeant les effets de l'incorporation du Cr, la concentration $[N_{Te}]$ a pu être estimée dans nos

couches de (Zn,Cr)Te :N.

La figure 2.4 montre l'estimation de $[N_{Te}]$ en fonction de la composition en Cr pour des échantillons réalisés dans les mêmes conditions de dopage azote, où seul le flux de Cr est modifié. L'encart montre le rapport des compositions en azote et en Cr.

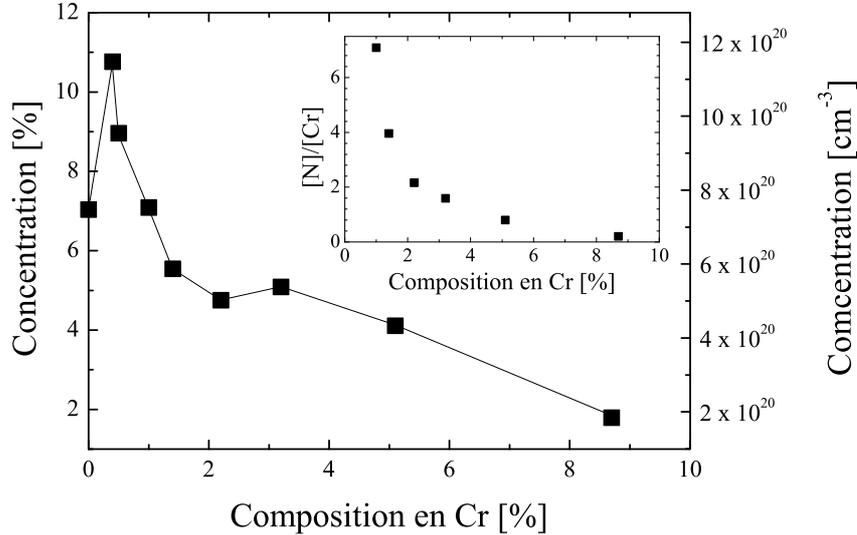


FIG. 2.4: Concentration $[N_{Te}]$ et rapport des compositions en N et Cr (encart) (mesures de N. Nishizawa).

2.2 Mesures électriques

Une conductivité de type p et une concentration en trous ont pu être mesurées grâce à des mesures d'effet Hall normal (figure 2.5). Celles-ci sont réalisées à température ambiante pour s'affranchir de l'effet Hall anormal.

La figure 2.6 montre la concentration en azote et en porteurs. Tandis que $[N_{Te}]$ diminue d'un facteur 10 (figure 2.4), la concentration en porteurs chute de trois ordres de grandeurs.

La figure 2.7 montre la résistivité en fonction de la température. Avec une augmentation de la concentration en Cr, la dépendance en température montre une transition d'un comportement métallique à isolant. Cette transition a lieu entre $p=1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0,01$) et $p=1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0,014$) à 275 K. Ces valeurs sont cohérentes avec la densité critique de Mott $p_c \simeq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'accepteur hydrogéoïde [78].

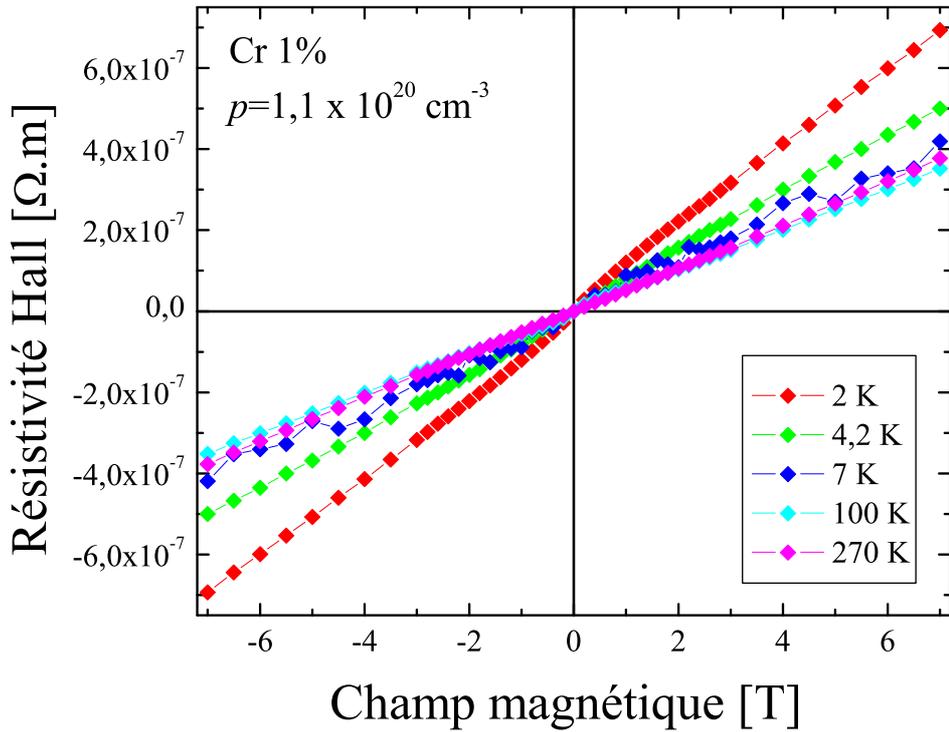


FIG. 2.5: Résistivité Hall mesurée dans la configuration Van der Pauw (N. Nishizawa).

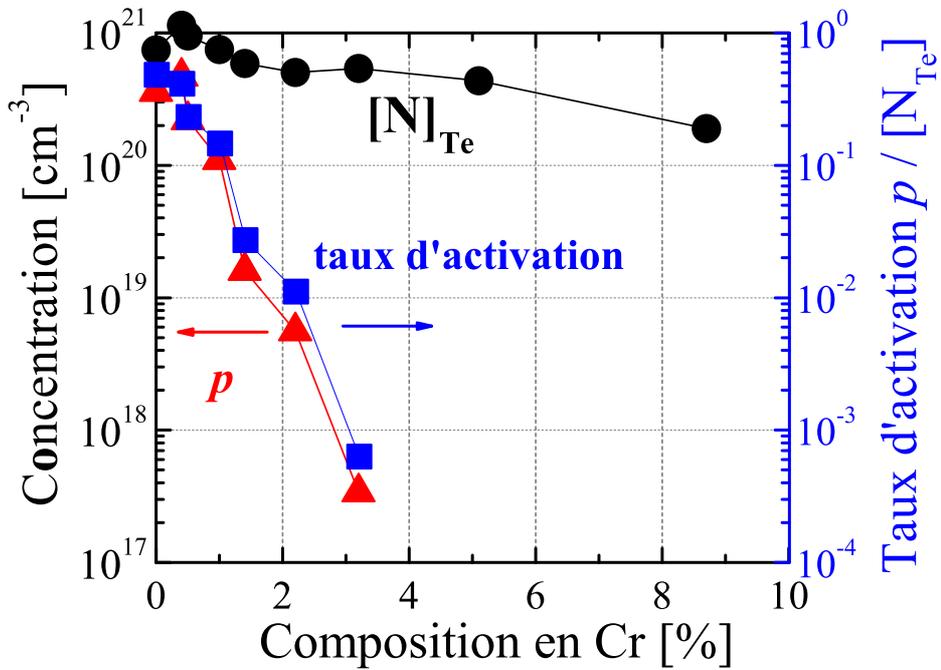


FIG. 2.6: Concentration d'azote $[N_{Te}]$ (cercles), de porteurs p (triangles) et taux d'activation (carrés) en fonction de la composition en chrome (N. Nishizawa).

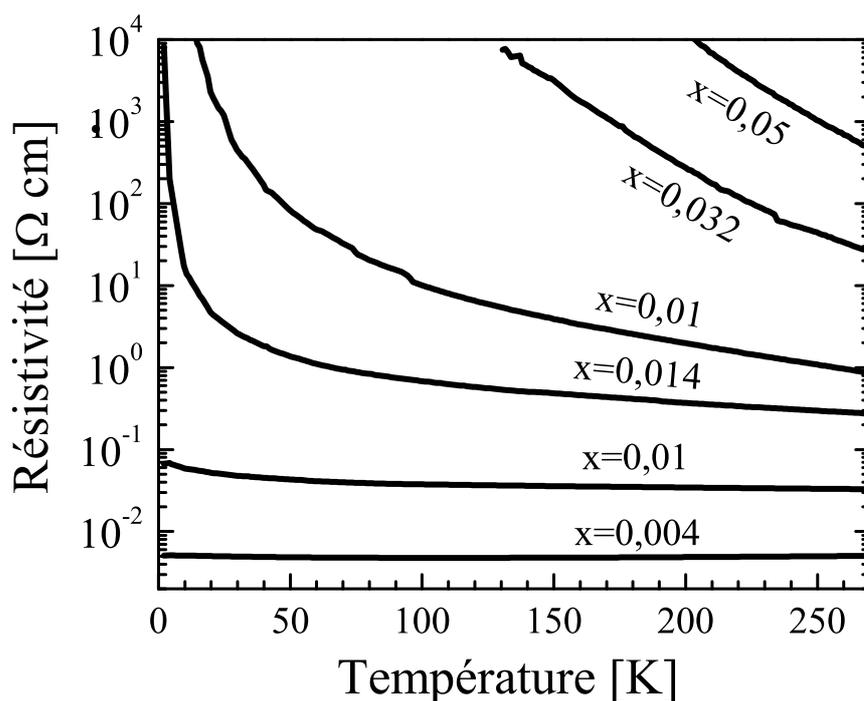


FIG. 2.7: Résistivité en fonction de la température pour différentes compositions en Cr. La transition métal-isolant a lieu entre 1% et 1,4% (N. Nishizawa).

Sur la figure 2.8 a été reportée la résistivité en fonction de l'inverse de la température. L'énergie d'activation ε déduite de la pente des courbes vers 275 K est mentionnée sur le graphe. Cette énergie augmente avec la composition en Cr.

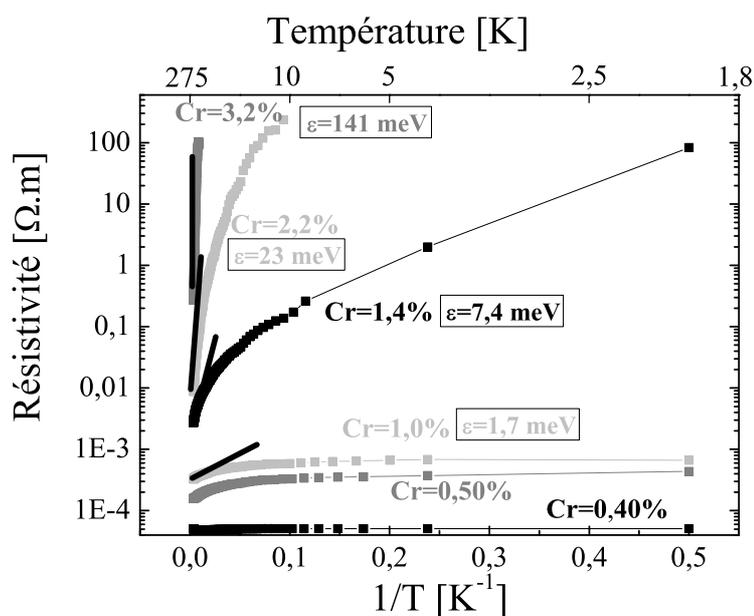


FIG. 2.8: Résistivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions en Cr avec le même dopage azote (N. Nishizawa).

Sur la figure 2.9, pour des échantillons dopés à 1% de Cr mais avec différents dopages à l'azote et un échantillon non codopé comme référence, la concentration en porteurs augmente avec le dopage N tandis que l'énergie d'activation diminue.

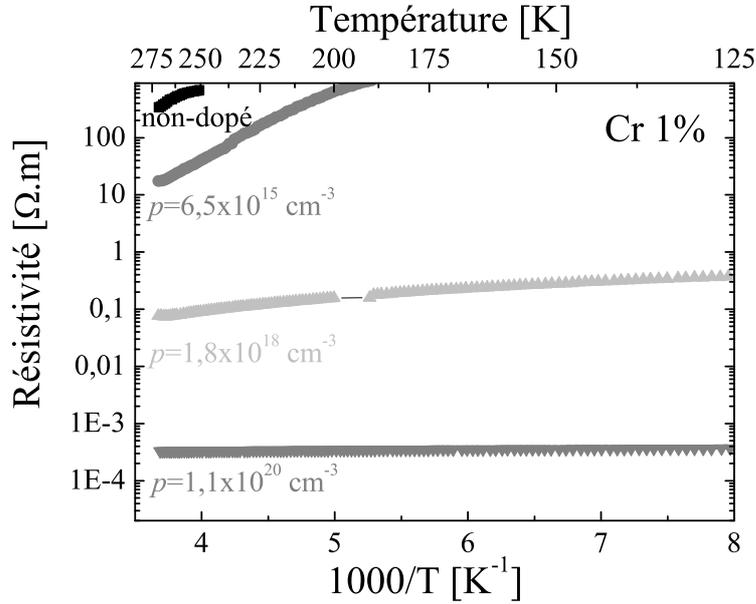


FIG. 2.9: Résistivité en fonction de l'inverse de la température pour des couches dopées à 1% en Cr mais avec différentes concentrations en trous (*N. Nishizawa*).

D'après [79], les azotes forment une bande peu profonde d'accepteurs à 53 de meV au dessus de la bande valence. Le dopage étant très élevé dans nos couches, cette bande s'élargie (figure 2.11(c)).

D'autre part, d'après les calculs ab-initio de Sato *et al.* [76], les états du Cr forment un niveau profond dans le gap (figures et 2.10 et 2.11(a)).

Pour un dopage azote donné, le dopage Cr entraîne une augmentation de l'énergie d'activation (figure 2.8) et une diminution du nombre de porteurs (figure 2.6). Cela suggère une augmentation du niveau de Fermi avec le Cr à cause de la compensation des trous par les électrons des niveaux *d* du Cr (figure 2.4(b)).

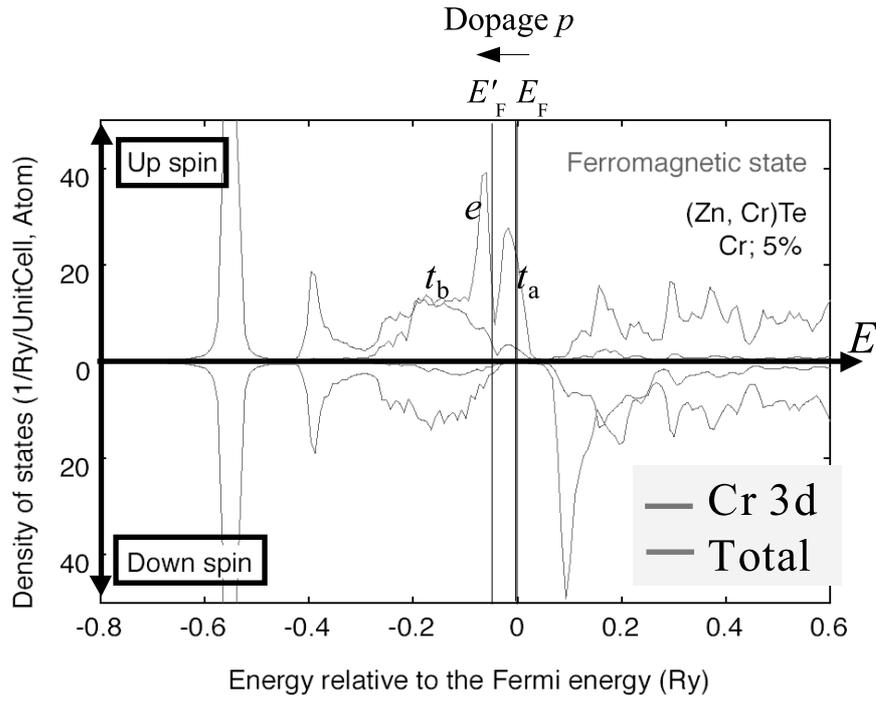


FIG. 2.10: Densité d'état [15] et effet du dopage p sur le niveau de Fermi dans les niveaux d du Cr .

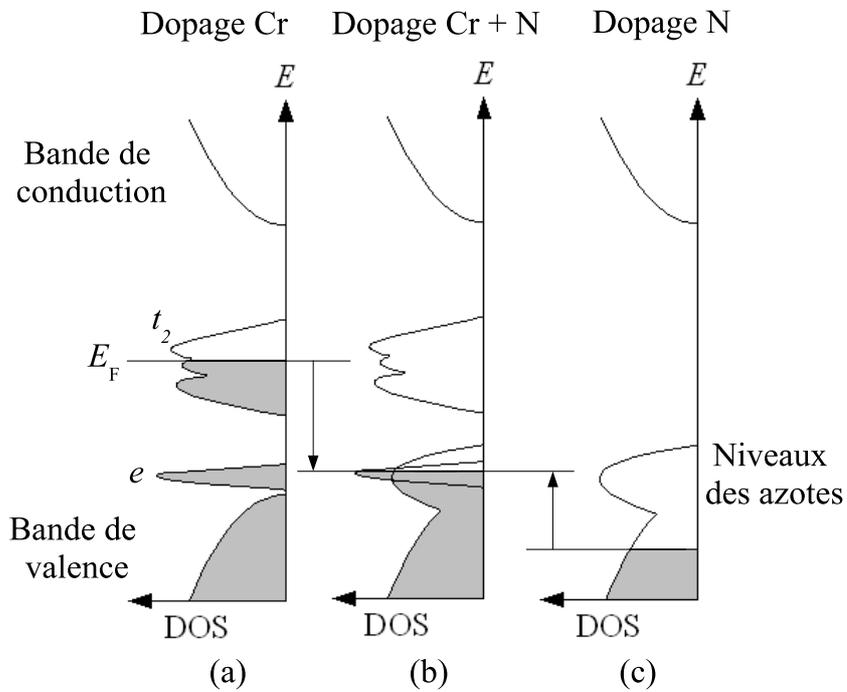


FIG. 2.11: Densités d'états pour (a) $Zn_{1-x}Cr_xTe$ (b) $Zn_{1-x}Cr_xTe_{1-y}N_y$ (c) $ZnTe_{1-y}N_y$

2.3 Mesures magnéto-optiques

2.3.1 Transmission

La transmission des couches de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}:\text{N}$ a été mesurée dans l'infra-rouge. Comme pour les couches de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$, aucune absorption n'a été détectée vers 0,6 eV.

Nous avons aussi mesuré la transmission dans le visible. Pour cela, le substrat de GaAs a été supprimé.

La figure 2.12 montre la transmission pour des couches dopées à 1% de Cr avec différentes concentrations en azote. La figure 2.13 montre les mesures de transmission pour des couples d'échantillon ayant la même concentration en Cr, 2, 5 et 9%, l'un étant codopé à l'azote, l'autre pas. Dans tous les cas, l'absorption entre 1,7 et 2,2 eV diminue avec l'incorporation de l'azote.

Par contre, le codopage entraîne une absorption plus forte entre 2,1 et le seuil d'absorption du gap à 2,39 eV par rapport à l'absorption à plus faible énergie. Les azotes formant une bande peu profonde au-dessus de la bande de valence, cela pourrait provenir d'une transition entre ces niveaux et la bande de conduction. De plus, l'abaissement du niveau de Fermi pourrait expliquer un déplacement vers les hautes énergies de l'absorption (figure 2.14).

L'absorption reste difficilement quantifiable à cause de la mauvaise qualité des couches après la gravure du substrat.

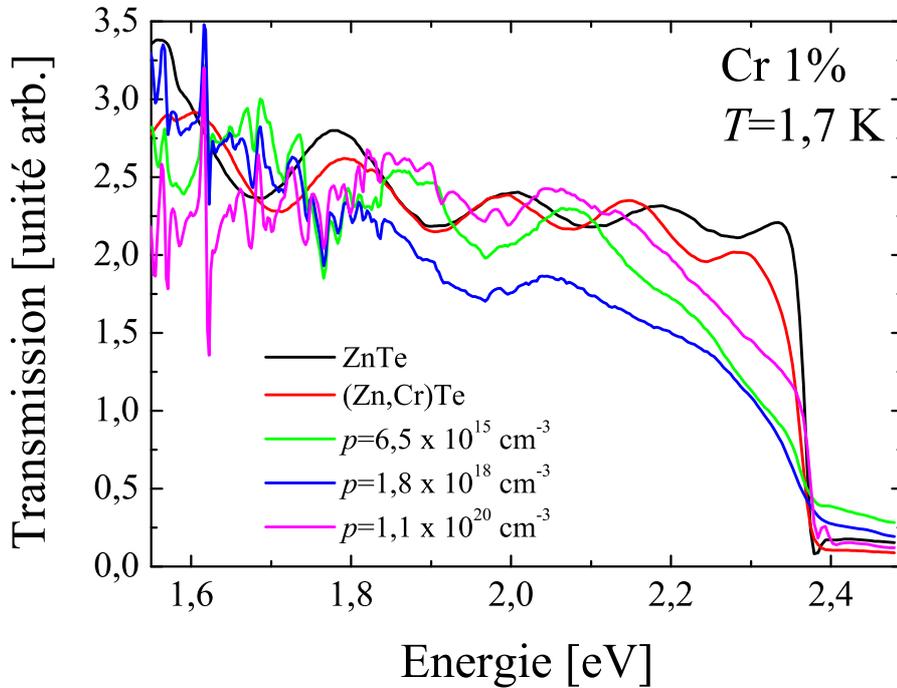


FIG. 2.12: Transmission normalisée à 1,7 eV pour des couches dopées à 1% ($1,76 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) à 1,7 K, avec différents dopages azote.

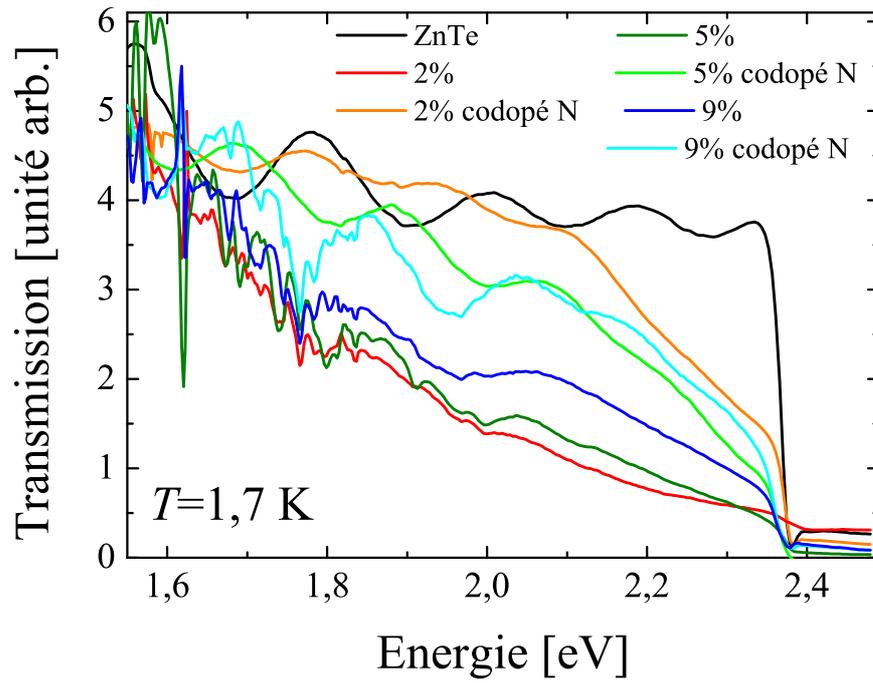


FIG. 2.13: Transmission normalisée à 1,6 eV pour des couples de couches dopées à 2, 5 et 9%, l'une codopée azote, l'autre non, à 1,7 K. Les couches non codopées sont celles étudiées dans le chapitre précédent.

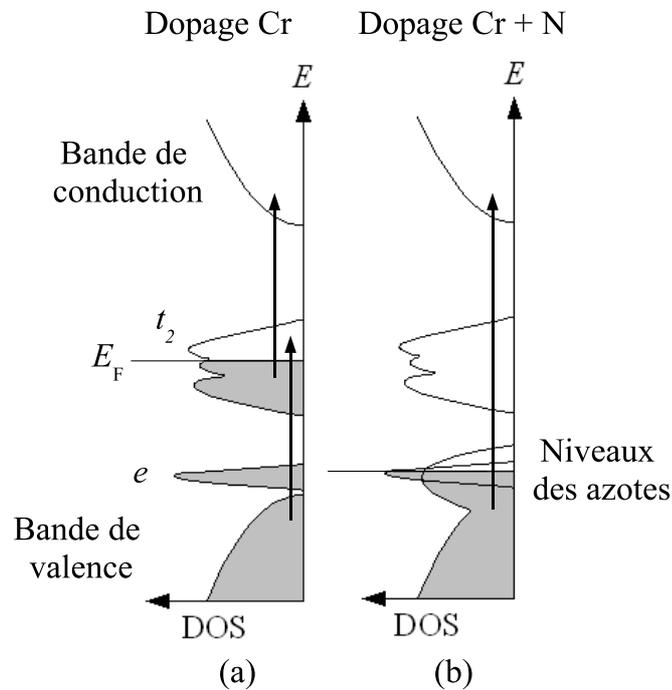


FIG. 2.14: Transitions optiques pour les couches de (a) $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ et (b) $(\text{Zn,Cr})\text{Te}:\text{N}$.

2.3.2 Mesures magnétiques et magnéto-optiques

Les figures 2.15 et 2.16 montrent des mesures de dichroïsme circulaire à 1 T des couches mesurées en transmission. Pour chaque composition, les mesures d'une couche co-dopée à l'azote et non co-dopée sont présentées. Les propriétés magnétiques sont très fortement modifiées par le dopage azote. Comme l'absorption, le MCD sous le gap diminue mais persiste près du seuil d'absorption.

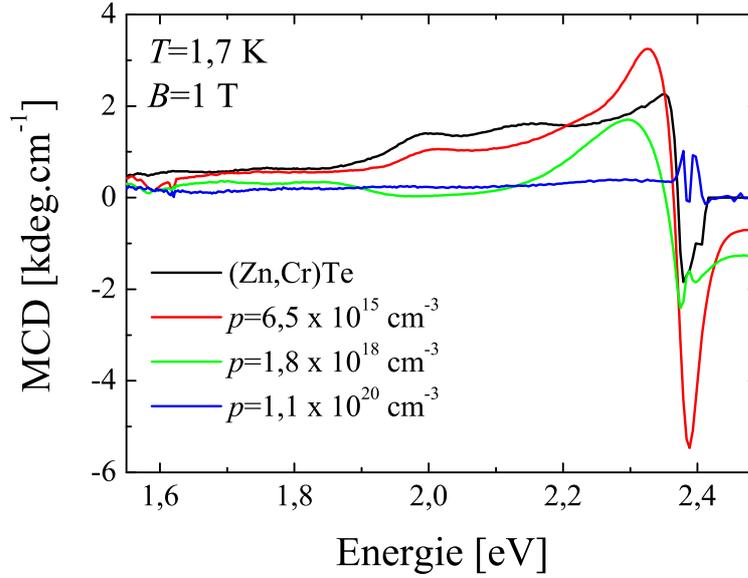


FIG. 2.15: Mesures de MCD à 1,7 K à 1 T pour des couches dopées à 1% avec différents dopages N.

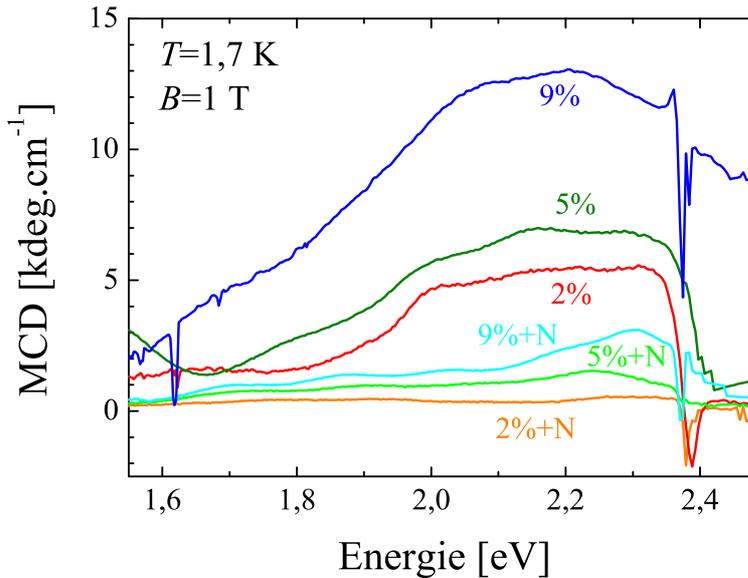


FIG. 2.16: Mesures de MCD à 1,7 K à 1 T pour des couches dopées 2, 5 et 9% avec et sans dopage N. Les couches codopées ont la même composition en azote.

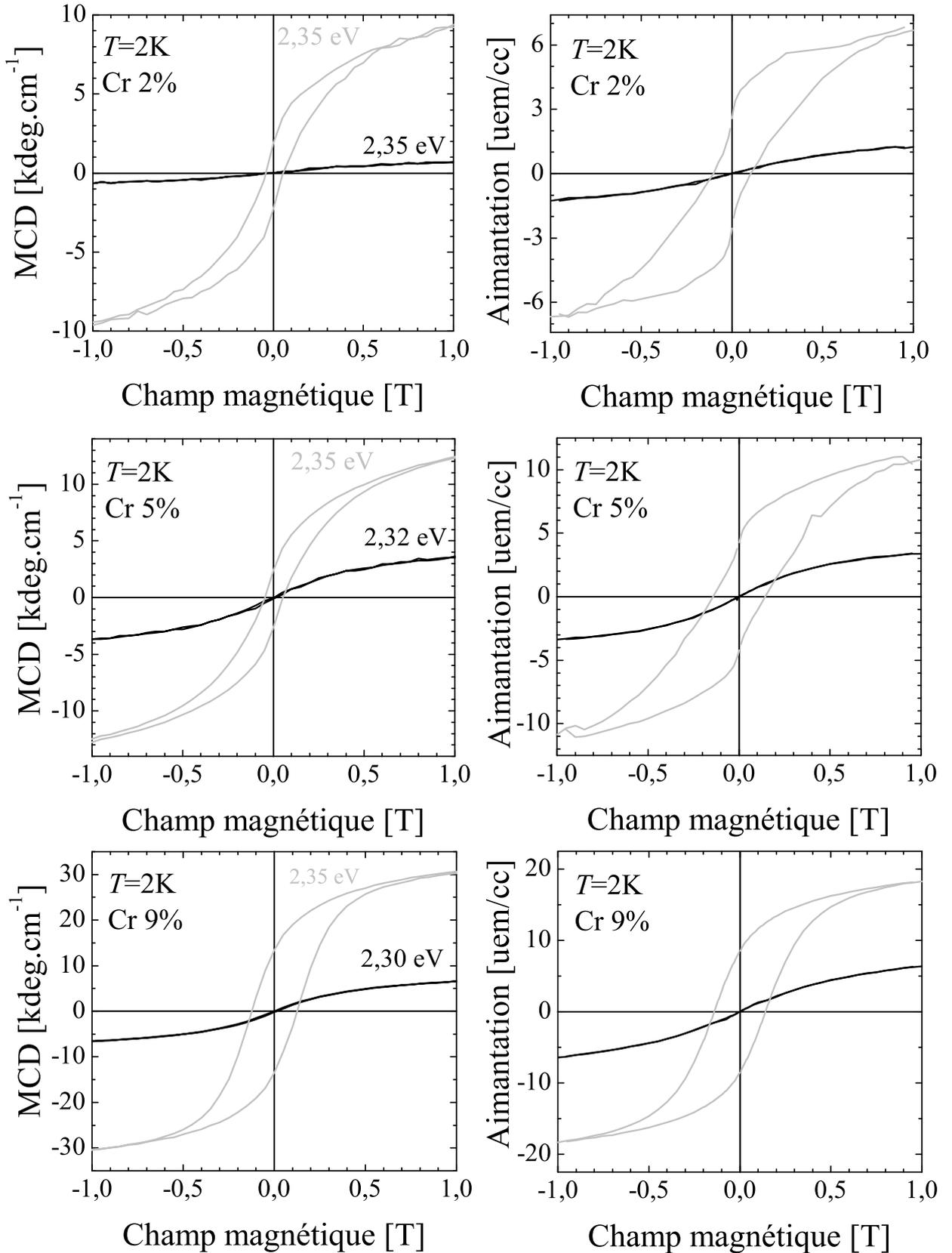


FIG. 2.17: Mesures d'aimantation et de MCD sous le gap à 1,7 K pour $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ (ligne grise) et $(\text{Zn,Cr})\text{Te}:\text{N}$ (ligne noire) à 2, 5 et 9% de Cr.

La figure 2.17 présente les mesures d'aimantation et de MCD pour les mêmes couples d'échantillons. L'aimantation diminue très fortement et le comportement hystérétique disparaît. La même évolution est observée avec les mesures magnéto-optiques. Les figures 2.18 et 2.19 montrent des mesures magnétiques et magnéto-optiques pour des couches avec 1% de Cr et différentes concentrations en trous.

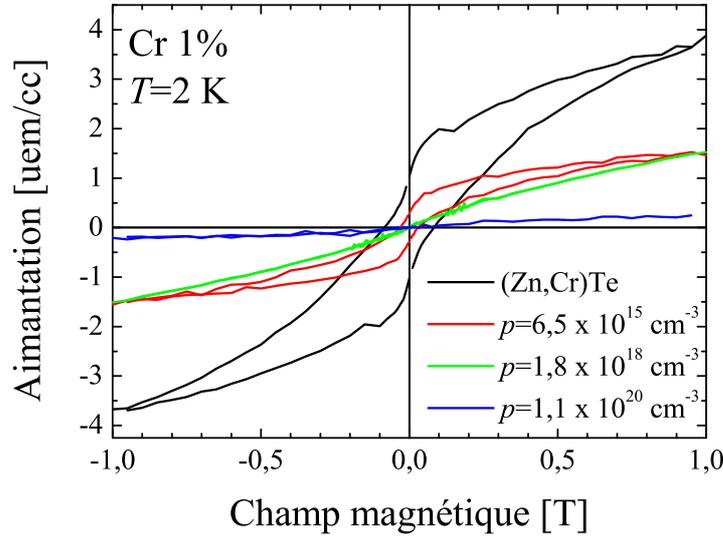


FIG. 2.18: Mesures d'aimantation 2 K pour des couches dopées à 1% avec différentes concentrations en porteurs.

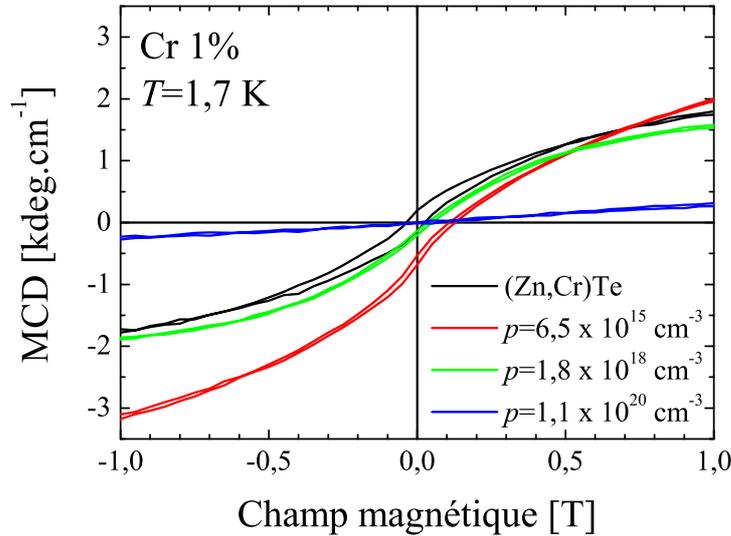


FIG. 2.19: Mesures brutes de MCD à 1,7 K pour des couches dopées à 1% avec différentes concentration en porteurs.

D'après les tracés d'Arrott des figures 2.20 et 2.21, si il y a des interactions ferromagnétiques, la température critique est inférieure à 2 K.

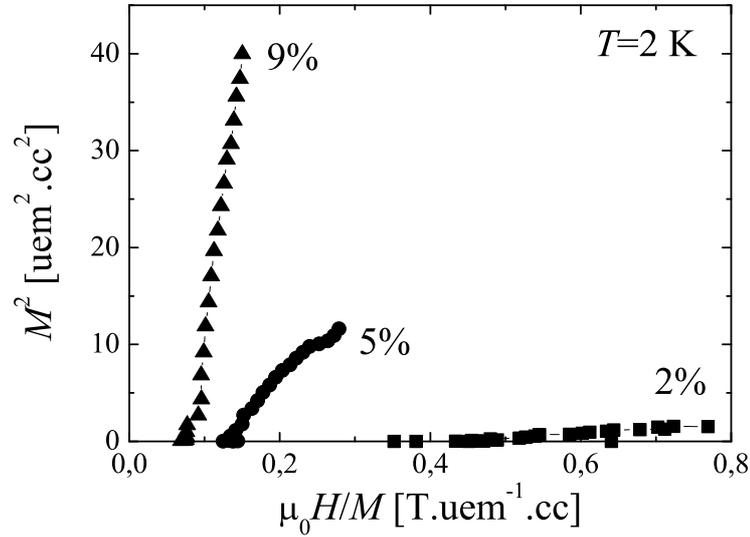


FIG. 2.20: Tracés d'Arrott à partir des mesures d'aimantation de couches de $(Zn,Cr)Te :N$ ayant le même dopage N .

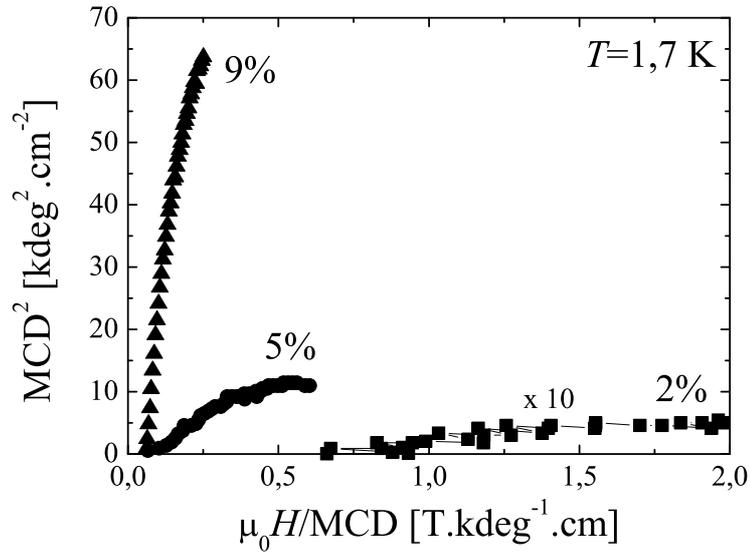


FIG. 2.21: Tracés d'Arrott à partir des mesures de MCD de couches de $(Zn,Cr)Te :N$ ayant le même dopage N .

La figure 2.22 montre les mesures de MCD à 2,35 eV à 2, 6 et 20 K en fonction du champ magnétique avec $[Cr]=1\%$ et $p=1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

La figure 2.23 montre ces mesures en fonction du champ appliqué divisé par la température. Les trois courbes sont superposées. Cela montre un comportement paramagnétique.

Or, les mesures ne sont pas reproduites avec une fonction de Brillouin de la forme :

$$B_J(B) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{g\mu_B B}{k(T)} \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{g\mu_B B}{2k(T)} \right) \right] \quad (2.1)$$

Ne connaissant pas J , nous avons calculé la fonction de Brillouin pour $J=2, 1, 0,5$ et $0,1$.

Pour $J \geq 0,5$ la pente à l'origine des mesures est toujours plus faible que celles des fonctions de Brillouin. Des interactions antiferromagnétiques pourraient expliquer ces différences.

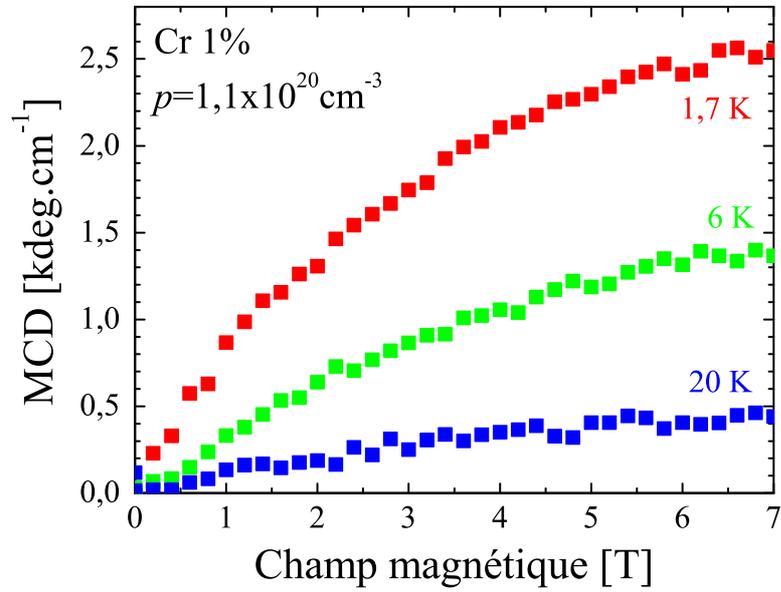


FIG. 2.22: Mesures de MCD à $2,35 \text{ eV}$ à 2, 6 et 20 K pour une couche dopée à 1% de chrome et $p=1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

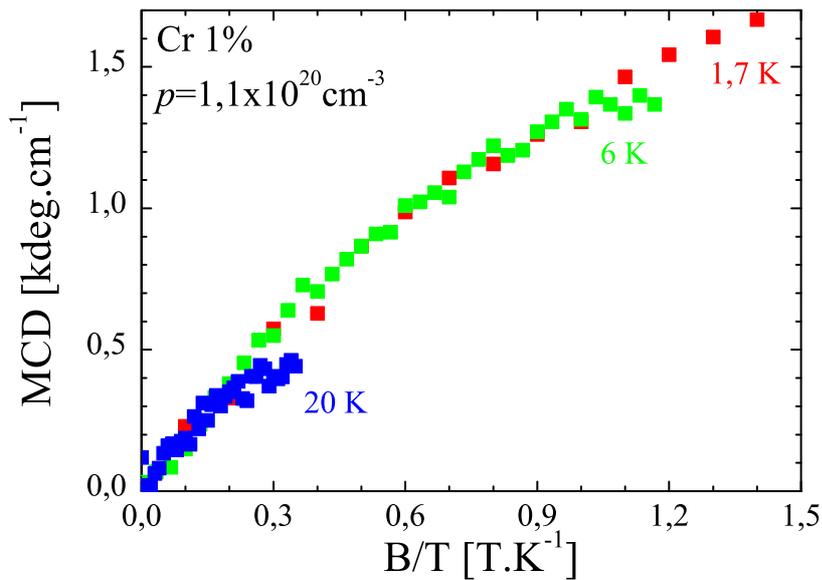


FIG. 2.23: Mesures de MCD à $2,35 \text{ eV}$ à 2, 6 et 20 K pour une couche dopée à 1% de chrome et $p=1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en fonction du champ magnétique divisé par la température.

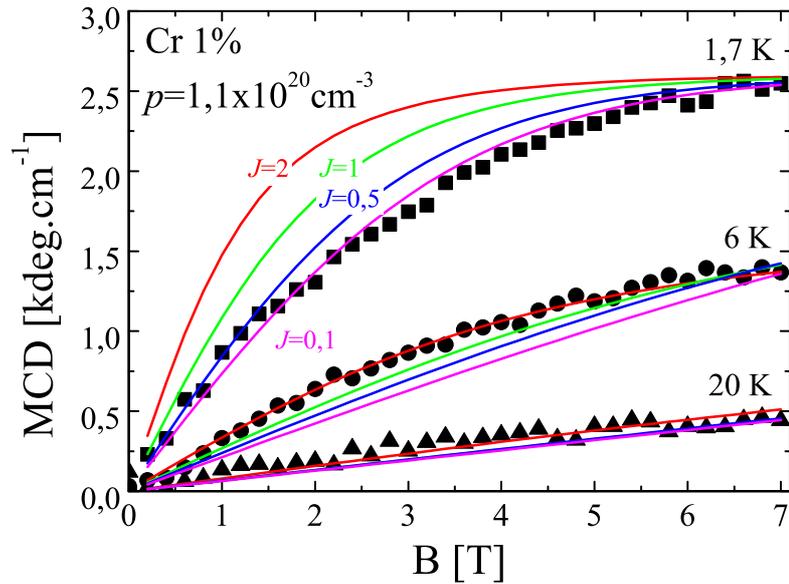


FIG. 2.24: Mesures de MCD 2,35 eV à 2, 6 et 20 K pour une couche dopée à 1% de chrome et $p=1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et fonctions de Brillouin avec différentes valeurs de J .

Par contre, pour les concentrations plus élevées, la susceptibilité à faible champ est supérieure à la pente de la fonction de Brillouin. Cela montre qu'il y a encore des interactions ferromagnétiques.

Les différences de dépendance en champ magnétique entre l'aimantation et le dichroïsme circulaire pour les plus faibles concentrations disparaissent avec le dopage p .

2.4 Conclusion

Nous avons réussi à obtenir des propriétés électriques de type p pour les faibles concentrations en Cr. Ce dopage supprime le ferromagnétisme.

D'après les calculs ab-initio de Sato *et al.* [15], les niveaux d du Cr sont séparés entre un doublet e et un triplet t à plus haute énergie dans le modèle à un électron. Le niveau e est plein et localisé tandis que le niveau t est délocalisé et partiellement occupé. Le ferromagnétisme dans (Zn,Cr)Te serait dû à des interactions de type double échange entre les niveaux t du Cr. En suivant cette suggestion, si l'énergie de Fermi diminue avec le dopage p en vidant les états t , alors les interactions de double échange devraient disparaître ainsi que le ferromagnétisme. Il ne peut pas avoir ce type d'interaction entre les niveaux e car ils sont localisés.

Le dopage N étant du même ordre de grandeur que la composition en Cr : $[N]/[Cr]=4$ pour $[Cr]=1\%$ et 0,6 pour $[Cr]=5\%$, le niveau de Fermi peut significativement diminuer.

De plus, d'après l'absorption et le MCD sous le gap, nous pensons que les électrons d du Cr sont piégés sur les niveaux peu profonds de l'azote.

La diminution du niveau de Fermi, donc le changement de valence du Cr par le dopage p pourrait expliquer la suppression du ferromagnétisme pour les couches diluées.

Au-delà de 5%, les propriétés magnétiques varient fortement alors que seule une petite diminution du niveau de Fermi peut être envisagé à cause du rapport $[N]/[Cr]$. L'hypothèse précédente ne semble pas pouvoir s'appliquer pour les plus fortes concentrations.

Annexe : Échantillons de (ZnCr)Te

(Zn,Cr)Te			
Nom	[Cr] (%)	Température du substrat (°C)	Température de la cellule de chrome (°C)
ZCT1	0	300	0
ZCT4	1	300	1100
K-ZCT4	2	300	1030
K-ZCT5	4,8	300	1070
ZCT39	7	300	1220
ZCT52	9	300	1100
ZCT57	17	300	1120
K-ZCT3	41	300	1220

(Zn,Cr)Te :N						
Nom	[Cr] (%)	Concentration en trous (cm ⁻³)	Température du substrat (°C)	Température de la cellule de chrome (°C)	Flux d'azote	Puissance d'excitation plasma (W)
p-ZCT6	1	$1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	300	1100	200	200
p-ZCT12	1	$6,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	300	1100	200	100
p-ZCT-D12	1	$1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	300	990	200	300
p-ZCT-D14	2,2	$5,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	320	1030	200	300
p-ZCT-D16	5		320	1070	200	300
p-ZCT-D20	9		320	1100	200	300

Conclusion et perspectives

Les études antérieures à ce travail ont montré sur (Ga,Mn)As que les états d se trouvent dans la bande de valence. Le Mn est alors un accepteur dans la configuration $3d^5$, apportant un trou dans la bande de valence. Le ferromagnétisme est induit par les porteurs.

Il a été suggéré que le (Ga,Mn)N pourrait être très intéressant, avec une température de Curie plus élevée, si un comportement similaire était observé [5].

D'autre part, (Zn,Cr)Te était connu pour être un système avec le Cr dans la configuration $3d^4$, décrit dans l'approximation "Jahn-Teller statique" [38].

Plus récemment, les études sur (Ga,Mn)N ont montré que les niveaux d se trouvent plutôt dans le gap, avec quatre électrons (Mn^{3+} ($3d^4$)). Une extrapolation du modèle du Cr^{2+} dans les II-VI a permis une première approche de la spectroscopie infrarouge de ce centre [19].

D'autre part, les propriétés magnétiques varient d'un échantillon à l'autre, montrant aussi bien un comportement ferromagnétique que paramagnétique, sans que cela puisse être expliqué [6, 7, 8, 9, 10].

Les premières mesures d'aimantation et de MCD sur (Zn,Cr)Te ont montré un comportement ferromagnétique [17, 18].

Les ions de transition Mn et Cr semblaient donc avoir la même valence dans ces deux matériaux, d'où l'intérêt de deux études menées en parallèle.

Nos études magnéto-spectroscopiques à 1,41 eV, avec des raies plus fines et des mesures de cathodoluminescence, présentent certains points de désaccord avec le modèle initial développé par Wolos *et al.* [19]. Nous avons alors affiné le modèle de champ cristallin pour Mn^{3+} en introduisant un effet Jahn-Teller dynamique, qui donne un bon accord avec les mesures.

Cette étude, les mesures de XANES et les calculs *ab-initio* qui ont permis l'analyse [56] montrent qu'un accord peut être obtenu avec l'hypothèse du Mn dans la configuration d^4 .

L'absorption entre 2,1 et 3,5 eV a mis en évidence un niveau de Fermi dans le gap suggérant la présence d'un niveau d'ionisation du Mn.

Des mesures de dichroïsme circulaire magnétique au gap ont montré un couplage $s,p-d$: le (Ga,Mn)N présentent bien les caractéristiques d'un DMS. Le signal MCD est très faible à 1,41 eV et nul dans la bande d'ionisation.

Pour les faibles concentrations, il y a un bon accord entre l'aimantation et l'effet Zeeman géant qui lui est bien proportionnel. Ils montrent un comportement paramagnétique et l'absence de cycle d'hystérésis.

Par contre, le modèle de champ cristallin développé à partir des résultats de spectroscopie n'a pas permis d'expliquer les mesures magnétiques : l'anisotropie mesurée semble plus faible que celle calculée. Cela peut provenir d'un problème de contrôle des échantillons ou du modèle (de champ cristallin et de l'absorption au gap) que nous avons développé.

Avec une augmentation du dopage, l'anisotropie diminue, peut-être à cause d'interactions ferromagnétiques. A partir de 6%, un cycle d'hystérésis apparaît mais ces couches ne peuvent pas être mesurées en spectroscopie au gap à cause de la couche tampon.

Ce travail ouvre des pistes : sur le plan des interprétations, un développement du modèle de Mn^{3+} en incluant un Jahn-Teller couplé également à un mode de distortion trigonale et le calcul complet des Hamiltoniens effectifs [42] permettrait de mieux connaître sa structure électronique. D'autre part, il reste à tester un calcul complet dans l'hypothèse de l'accepteur profond lié à un trou pour les résultats de magnéto-spectroscopie et de XANES. Il faudrait aussi prendre en compte correctement les interactions entre Mn, le modèle de champ moléculaire étant trop simple, pour mieux connaître les propriétés magnétiques.

Un modèle excitonique permettrait de mieux comprendre le signal mesuré en MCD et d'obtenir une estimation de $N_0(\alpha-\beta)$.

Sur le plan expérimental, il faudrait maintenant développer les propriétés électriques du (Ga,Mn)N pour peut-être obtenir des propriétés ferromagnétiques modulées par les porteurs. Cela permettrait que ce matériau, jusqu'alors isolant, soit utilisé pour de futurs composants de la micro-électronique.

Une étude parallèle à ce travail de thèse a été initiée sur le dopage p mais n'a pas encore abouti. Une autre solution serait le (Ga,Mn)N cubique dont les premières études ont montré des propriétés conductrices et ferromagnétiques [80, 81].

L'étude sur (Zn,Cr)Te n'a pas mis en évidence la configuration $3d^4$ à laquelle nous nous attendions, car la bande d'absorption, qui s'élargit mais reste visible dans (Ga,Mn)N et qui a été identifiée dans les II-VI contenant du Cr en forte dilution [38], n'est pas observée.

Pour les couches les plus concentrées, $x > 0,05$, les mesures de MCD, d'aimantation et d'effet Hall ont montré des propriétés ferromagnétiques. Leur origine n'est pas encore comprise mais elles semblent traduire un désordre important. Le MCD n'est pas associé à la transition au gap, mais plutôt à une bande plus profonde : des mesures de photoconductivité pourraient permettre de vérifier si cette bande correspond à une transition d'ionisation du Cr (transition bande-niveau entre un niveau localisé sur le Cr et une bande, de valence ou de conduction, de ZnTe). Ce MCD ne traduit pas les propriétés magnétiques habituelles d'un DMS.

Les couches diluées montrent un comportement ferromagnétique différent qui semblent aussi montrer du désordre. Nous suggérons aussi la présence d'une forte proportion de Cr en site interstitiels.

Ce matériau étant isolant, l'hypothèse du ferromagnétisme induit par les porteurs est exclue. Néanmoins, les propriétés magnétiques sont sensibles au dopage électrique : le spectre MCD est modifié et le ferromagnétisme disparaît avec un dopage p qui, d'après les mesures d'optique, a un effet direct sur les bandes, sans doute à cause d'une diminution du niveau de Fermi entraînant un changement de la valence et des interactions des Cr.

Une étude sur le dopage n de $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ vient de commencer malgré les difficultés techniques : le ZnTe n'a encore jamais été dopé de type n .

Ces études restent encore très qualitatives. Pour l'instant, nous ne pouvons pas affirmer que le $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ est un semiconducteur magnétique dilué.

Résumé

Cette thèse s'est inscrite dans la thématique des nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués : (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te.

Nous avons réalisé une étude magnéto-spectroscopique sur la transition interne du Mn à 1,4 eV. Cela nous a permis de développer un modèle de champ cristallin pour Mn^{3+} en introduisant un effet Jahn-Teller dynamique. Cette étude montre un accord avec l'hypothèse du Mn dans la configuration $3d^4$.

Les études de dichroïsme circulaire magnétique ont en mis en évidence un couplage $s,p-d$. Ces mesures, en accord avec l'aimantation, montrent un comportement paramagnétique.

Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters*, **61** 2472 (1988).
- [2] S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters*, **56** 665 (1990).
- [3] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature*, **402** 790 (1999).
- [4] K. Y. Wang, R. P. Campion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher, volume **772**, 333, AIP (2005).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, **287** 1019 (2000).
- [6] 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, *Applied Physics Letters*, **79** 3473 (2001).
- [7] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim, and F. Ren, *Applied Physics Letters*, **80** 3964 (2002).
- [8] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, *Journal of Crystal Growth*, **237-239** 1328 (2002).
- [9] M. Zajac, R. Doradzinski, J. Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld-Sosnowska, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Palczewska, E. Grzanka, and W. Gebicki, *Applied Physics Letters*, **78** 1276 (2001).
- [10] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, S. Huang, Y. H. Kao, S. Kuwabara, S. Owa, T. Kondo, and H. Munekata, *Applied Physics Letters*, **79** 3926 (2001).
- [11] B. K. Rao and P. Jena, *Physical Review Letters*, **89** 185504 (2002).
- [12] Y. Cui and L. Li, *Applied Physics Letters*, **80** 4139 (2002).
- [13] K. H. Kim, K. J. Lee, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. E. Ihm, D. Djayaprawira, M. Takahashi, C. S. Kim, C. G. Kim, and S. H. Yoo, *Applied Physics Letters*, **82** 1775 (2003).
- [14] J. Blinowski, P. Kacman, and J. A. Majewski, *Physical Review B*, **53** 9524 (1996).
- [15] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Semiconductor Science and Technology*, **17** 367 (2002).
- [16] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica Status Solidi (b)*, **229** 673 (2002).
- [17] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *Physical Review B* (2002).
- [18] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *Physical Review Letters*, **90** 207202 (2002).
- [19] A. Wolos, A. Wyszomolek, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory, S. Porowski, and M. Potemski, *Physical Review B*, **70** 245202 (2004).
- [20] J. Ginter, J. A. gaj, and L. S. Dang, *Solid State Communications*, **48** 849 (1983).
- [21] A. K. Bhattacharjee, *Physical Review B*, **49** 13987 (1994).

- [22] J. Campo, M. Julier, D. Coquillat, J. P. Lascaray, D. Scalbert, and O. Briot, *Physical Review B*, **56** R7108 (1997).
- [23] M. Arciszewska and M. Nawrocki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **47** 309 (1986).
- [24] K. Ando, *Applied Physics Letters*, **82** 100 (2003).
- [25] C. Adelman, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, G. Mula, and B. Daudin, *Journal of Applied Physics*, **91** 9638 (2002).
- [26] S. Kuroda, E. Bellet-Almaric, X. Biquard, J. Cibert, R. Giraud, S. Marcet, and H. Mariette, *Physica Status Solidi (b)*, **240** 443 (2003).
- [27] S. Kuroda, E. Bellet-Almaric, R. Giraud, S. Marcet, J. Cibert, and H. Mariette, *Applied Physics Letters*, **83** 4580 (2003).
- [28] J. P. Bouchaud, *Annales de Chimie*, **3** 81 (1968).
- [29] X. Biquard, O. Proux, J. Cibert, D. Ferrand, H. Mariette, R. Giraud, and B. Barbara, *Journal of Superconductivity*, **16** 792 (2003).
- [30] R. Giraud, S. Kuroda, S. Marcet, E. Bellet-Almaric, X. Biquard, B. Barbara, D. Fruchard, D. Ferrand, J. Cibert, and H. Mariette, *Europhysics Letters*, **65** 553 (2004).
- [31] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, and T. Jimbo, *Applied Physics Letters*, **70** 3209 (1997).
- [32] M. Ashgar, I. Hussain, M. Shahid, E. Bustaret, S. Kuroda, S. Marcet, and H. Mariette, *submitted to Thin Solid Films*.
- [33] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D'Astudo, T. Suski, I. Grzegory, and M. Leszczynski, *Physical Review B*, **86** 906 (2001).
- [34] K. Parlinski and Y. Kawazoe, *Physical Review B*, **60** 15511 (1999).
- [35] R. Y. Korotkov, J. M. Gregie, and B. W. Wessels, *Applied Physics Letters*, **80** 1731 (2002).
- [36] T. Graf, M. Gjukic, M. S. Brandt, M. Stutzmann, and O. Ambacher, *Applied Physics Letters*, **81** 5159 (2002).
- [37] A. Wolos, M. Palczewska, M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Physical Review B*, **69** 115210 (2004).
- [38] J. T. Vallin, G. A. Slack, S. Roberts, and A. E. Hughes, *Physical Review B*, **2** 4313 (1970).
- [39] F. S. Ham, *Physical Review*, **138** 1727 (1965).
- [40] A. Abragam and B. Bleaney, *Résonance paramagnétique électronique des ions de transitions*, Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires (1969).
- [41] F. S. Ham, *Physical Review*, **166** 307 (1968).
- [42] G. Bevilacqua, L. Martinelli, E. E. Vogel, and O. Mualin, *Physical Review B*, **70** 075206 (2004).
- [43] C. A. Bates, D. Brugel, P. Bury, P. J. King, V. W. Rampton, and P. C. Wiscombe, *Journal of Physics C*, **17** 6349 (1984).
- [44] M. Herbich, W. Mac, A. Twardowski, K. Ando, Y. Shapira, and M. Demianiuk, *Physical Review B*, **58** 1912 (1998).
- [45] W. H. Brumage, C. F. Dorman, and C. R. Quade, *Physical Review B*, **63** 104411 (2001).
- [46] R. Heitz, A. Hoffmann, and I. Broser, *Physical Review B*, **45** 8977 (1992).
- [47] J. T. Vallin and G. D. Watkins, *Physical Review B*, **9** 2051 (1974).

-
- [48] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, Academic press New-York and London (1970).
- [49] McCabe, Y. Shapira, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, A. Twardowski, W. Mac, E. J. McNiff, and M. Demianiuk, *Solid State Communication*, **95** 841 (1995).
- [50] D. S. McClure, *Solid State Physics*, **9** 399 (1959).
- [51] Y. Tanabe and S. Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan*, **9** 753 (1954).
- [52] J. Gosk, M. Zajac, A. Wolos, K. Kaminska, A. Twardowski, I. Grzegory, M. Bockowski, and S. Porowski, *Physical Review B*, **71** 094432 (2005).
- [53] T. Graf, M. Gjukic, M. Hermann, M. S. Brandt, M. Stutzmann, L. Gorgens, J. B. Philipp, and O. Ambacher, *Journal of Applied Physics*, **93** 9697 (2003).
- [54] U. Gerstmann, A. T. Blumenau, and H. Overhof, *Physical Review B*, **63** 075204 (2001).
- [55] B. Clerjaud, *Journal of Physics C*, **18** 3615 (1985).
- [56] A. Titov, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, J. Cibert, A. E. Merad, Merad, M. B. Kanoun, E. Kulatov, and Y. A. Uspenskii, *Physical Review B*, **72** 115209 (2005).
- [57] W. J. Meng, *Properties of Group III Nitrides*, volume **N11**, INSPEC (1994).
- [58] M. Julier, J. Campo, B. Gil, J. P. Lascaray, and S. Nakamura, *Physical Review B*, **57** R6791 (2003).
- [59] M. Herbich, W. Mac, A. Twardowski, and M. Demianiuk, *Physical Review B*, **59** 2726 (1999).
- [60] A. Wolos, M. Palczewska, Z. Wilamowski, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Applied Physics Letters*, **83** 5428 (2003).
- [61] T. Baron, K. Saminadayar, and N. Magnea, *Journal of Applied Physics*, **83** 1354 (1998).
- [62] www.chemicool.com.
- [63] J. V. Vechten and J. C. Phillips, *Physical Review B*, **2** 2160 (1970).
- [64] D. Berlincourt, H. Jaffe, and L. R. Shiozawa, *Physical Review*, **129** 1009 (1963).
- [65] J. Mašek, J. Kudrnovský, and F. Máca, *Physical Review B*, **67** 153203 (2003).
- [66] I. Kuryliszyn-Kudelska, J. Z. Domagała, T. Wojtowicz, X. Liu, E. Łusakowska, W. Dobrowolski, and J. K. Furdyna, *Physical Review B*, **95** 603 (2004).
- [67] N. Ozaki, N. Nishizawa, K. T. Nam, S. Kuroda, and K. Takita, *Physica Status Solidi (c)*, **1** 957 (2004).
- [68] N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, and K. Takita, *Journal of Superconductivity*, **18** 29 (2005).
- [69] T. M. Pekarek, J. E. Luning, I. Miotkowski, and B. C. Crooker, *Physical Review B*, **50** 16914 (1994).
- [70] A. Arrott, *Physical Review*, **108** 1394 (1957).
- [71] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, *Physical Review Letters*, **67** 2721 (1991).
- [72] H. Ohno, *Science*, **281** 951 (1998).
- [73] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, *Journal of Applied Physics*, **97** 043904 (2005).
- [74] M. Godlewski and M. Kamińska, *Journal of Physics C*, **13** 6537 (1980).
- [75] D. T. F. Marple, *Journal of Applied Physics*, **35** 539 (1964).

- [76] T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43** 1416 (2004).
- [77] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek, *Physical Review Letters*, **93** 137202 (2004).
- [78] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, London : Taylor and Francis (1974).
- [79] M. Grun, A. Haury, J. Cibert, and A. Wasiela, *Journal of Applied Physics*, **79** 7386 (1996).
- [80] K. W. Edmonds, S. V. Novikov, M. Sawicki, R. P. Champion, C. R. Staddon, A. D. Giddings, L. X. Zhao, K. Y. Wang, T. Dietl, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher, *Applied Physics Letters*, **86** 152114 (2005).
- [81] S. V. Novikov, K. W. Edmonds, L. X. Zhao, A. D. Giddings, K. Y. Wang, R. P. Champion, C. R. Staddon, M. W. Fay, Y. Han, P. D. Brown, M. Sawicki, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon, volume **23**, 1294 (2005).

Résumé

Ce travail traite de nouveaux semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) pouvant avoir une température de Curie supérieure à l'ambiante : (Ga,Mn)N et (Zn,Cr)Te. Des études antérieures ont montré dans ces deux matériaux la même valence d^4 pour les ions de transitions et des propriétés ferromagnétiques (parfois paramagnétiques pour (Ga,Mn)N).

Une étude magnéto-spectroscopique sur la transition interne $d-d$ du Mn à 1,4 eV dans des couches de (Ga,Mn)N très diluées, moins de 0,1%, a permis de développer un modèle de champ cristallin pour Mn^{3+} ($3d^4$) en introduisant un effet Jahn-Teller dynamique. Cette hypothèse du Mn dans la configuration d^4 est également valable pour les concentrations de quelques %. De plus, un dichroïsme circulaire magnétique au gap, en accord avec les mesures d'aimantation est observé : nous obtenons un DMS classique avec un couplage spin-porteurs, et un comportement paramagnétique. L'anisotropie mesurée est cependant plus faible que celle calculée à partir des paramètres spectroscopiques.

Les mesures d'aimantation, de dichroïsme circulaire magnétique et d'effet Hall sur (Zn,Cr)Te ont montré des propriétés ferromagnétiques associées à un désordre important. Contrairement aux DMS classiques, le dichroïsme observé n'est pas dû à des transitions au gap mais à une bande profonde. L'état ferromagnétique n'est pas induit par des porteurs mais il est modulable : une conduction de type p obtenue après dopage par de l'azote supprime le ferromagnétisme, sans doute suite à un changement de la valence du Cr.

Mots-clés : semiconducteur magnétique dilué, GaN :Mn, ZnTe :Cr, électronique de spin, spectrométrie magnéto-optique

Abstract

The field of this thesis is the new diluted magnetic semiconductors (DMS) with the possibility of a high Curie temperature : (Ga,Mn)N and (Zn,Cr)Te. Previous studies have shown in both compounds the same valence d^4 for the transition metal ions, and ferromagnetic properties (sometimes paramagnetic for (Ga,Mn)N).

A magneto-spectroscopic study on the internal $d-d$ transition of the Mn at 1.4 eV, performed on low Mn content GaN epilayers, less than 0.1%, allowed us to develop a crystal field model for Mn^{3+} ($3d^4$) including dynamical Jahn-Teller effect. This hypothesis on d^4 configuration of Mn is also valid for higher Mn doping, up to a few %. Moreover, magnetic circular dichroism at the band gap energy, in agreement with the magnetization measurements, has shown a standard DMS with a spin-carrier coupling and a paramagnetic behavior. The measured anisotropy is weaker than the calculated one from the spectroscopic parameters.

Magnetization, magnetic circular dichroism and Hall effect measurements have shown ferromagnetic properties with a high disorder. In opposition to standard DMS, the dichroism does not come from the absorption at the band gap edge but from a deep band. The ferromagnetic state is not induced by carriers but it is carrier sensitive : a p -type conductivity, obtained with N codoping, suppresses the ferromagnetism, probably because of a change in the Cr valence.

Keywords : diluted magnetic semiconductor, GaN :Mn, ZnTe :Cr, spintronics, magneto-optic spectroscopy

