



HAL
open science

Films minces nanocomposites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$: phases wurtzite, sel gemme et spinelle

Christian Hébert

► **To cite this version:**

Christian Hébert. Films minces nanocomposites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$: phases wurtzite, sel gemme et spinelle. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066068 . tel-01609883

HAL Id: tel-01609883

<https://theses.hal.science/tel-01609883>

Submitted on 4 Oct 2017

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

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-VI
PIERRE ET MARIE CURIE

ED 397 : **Physique et Chimie des Matériaux**

par

Christian HEBERT

Films minces nanocomposites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$: phases wurtzite, sel gemme et spinelle

Directrice de Thèse : **Nathalie JEDRECY**

Soutenue le 25 Avril 2017
devant la commission d'examen :

Mme Martine SOYER	CEA/IRAMIS	Rapporteur
Mme Chantal LEBORGNE	GREMI	Rapporteur
Mme Nathalie JEDRECY	UPMC/INSP	Directrice de thèse
Mr Philippe SAINCTAVIT	CNRS/IMPMC	Examineur
Mr Xavier PORTIER	ENSICAEN	Examineur
Mr Jacques PERRIERE	CNRS/INSP	Invité

Thèse préparée au sein de l'Institut des NanoSciences de Paris (UMR 7588)

A Françoise, Claire et Marie

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier Mme Claudine NOGUERA, Mr Bernard PERRIN et Mr Christophe TESTELIN, successivement Directeurs de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP), pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

Je remercie tout particulièrement ma Directrice de Thèse, Mme Nathalie JEDRECY, pour l'intérêt qu'elle a apporté à mon travail au cours de ces trois années de recherche. Son soutien sans faille, sa grande disponibilité, son aide et ses conseils pertinents, et surtout sa grande patience, m'ont permis de progresser dans mes recherches, dans l'acquisition de nouvelles connaissances, en particulier en magnétisme, et dans la rédaction de cette thèse.

Je souhaite également adresser tous mes remerciements aux membres du jury qui ont évalué ce travail de thèse :

- Mme Martine SOYER, Directrice du Laboratoire IRAMIS, et Mme Chantal LEBORGNE, Professeur des Universités et Directrice du GREMI, qui ont accepté la charge de Rapporteur,
- Mr Philippe SAINCTAVIT, Examineur, Directeur de Recherche à l'IMPMC,
- Mr Xavier PORTIER, Examineur, Professeur des Universités au CIMAP.

Je remercie également Jacques PERRIERE, qui m'a permis de travailler à la synthèse de films par ablation laser, et qui m'a fait profiter de son expérience dans ce domaine et dans celui de la cristallographie. Les expériences menées depuis de nombreuses années à ses côtés, ainsi que ses conseils lors du déroulement de cette thèse, ont été essentiels à son élaboration.

Je tiens à remercier Christian BONHOMME, Directeur de l'ED 397, pour avoir soutenu mon inscription à l'Ecole Doctorale, ainsi qu'à Catherine BOUDEAU, Secrétaire de l'ED 397, pour s'être assurée de l'exactitude de mon dossier.

Un grand merci à Wilfrid SEILER (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers) et à Sarah HIDKI (INSP) pour leurs conseils et leurs collaborations aux mesures de diffraction X.

Merci également à Dominique DEMAILLE (INSP) pour les clichés de microscopie électronique (TEM), lesquels ont fourni une confirmation claire de certains résultats dans le domaine des films nano-composites.

Mélanie ESCUDIER, Responsable de l'Atelier de Cristallographie de l'INSP, a toujours accueilli mes demandes de découpes d'échantillons avec grande disponibilité. Qu'elle en soit aussi remerciée.

La magnétométrie des échantillons a été effectuée sur l'appareil PPMS de la plateforme Basses Températures de l'UPMC, dont la maintenance est assurée par Yannick KLEIN. Je le remercie pour son accueil et ses conseils.

Les mesures RBS ont été effectuées sur les accélérateurs d'ions de Jussieu et de Namur, avec l'aide de Jean-Jacques GANEM, Emrick BRIAND et Ian VICKRIDGE. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés.

J'ai collaboré depuis de nombreuses années avec Magda NISTOR (INFPLR, Bucarest, Roumanie), qui nous fait le plaisir de venir à l'Institut régulièrement, et dont les compétences dans le domaine des mesures de transport par effet Hall, ainsi que des mesures d'absorption optique, ont été précieuses. Je tiens à la remercier pour sa grande gentillesse et son soutien.

Un grand merci à M^r le Professeur Eric MILLON (GREMI), dont l'expérience en physico-chimie des matériaux m'a éclairé sur les conditions de stabilisation de la phase Zn : FeO des films nano-composites, résultat important de cette étude.

Je n'oublie pas d'adresser un affectueux et amical merci à Reine-Marie et Daniel DEFOURNEAU, mes glorieux prédécesseurs, pour leur présence régulière et leur soutien durant cette période de thèse, et à Mohamad HAMIEH pour nos discussions, lorsque nous partageons le même bureau.

Enfin, il est d'usage d'adresser une dédicace à celles et ceux qui m'ont entouré (et supporté !) pendant la durée de cette étude. La dédicace précédente va à mes plus proches, qui s'y reconnaîtront, et qui est largement due, eu égard à leur patience. Celles et ceux qui sont plus éloignés (y compris géographiquement) m'ont toujours apporté soutien et compréhension : qu'ils en soient aussi remerciés.

Table des matières

Introduction. Plan de thèse	11
1 Films minces $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$: état de l'art.....	13
1.1 Oxydes fonctionnels et nanotechnologies.....	13
1.2 Films minces $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ et nanocomposites	15
1.3 Structure et propriétés des phases constitutives	16
1.3.1 L'oxyde de zinc ZnO.....	17
1.3.2 La magnétite Fe_3O_4	18
1.3.3 La wüstite FeO	22
1.3.4 L'alumine alpha.....	23
1.4 La complexité du diagramme de phase Zn-Fe-O.....	24
1.5 Fonctionnalités recherchées	26
1.5.1 Electrodes conductrices transparentes	26
1.5.2 Spintronique	27
1.5.3 Thermoélectricité.....	29
1.5.4 Photovoltaïque et Photocatalyse	29
2 Techniques expérimentales	37
2.1 Croissance par ablation laser.....	37
2.1.1 Principe.....	37
2.1.2 Description du banc d'ablation et croissance de films.....	39
2.2 Analyse par faisceau d'ions (RBS).....	43
2.3 Cristallographie par diffraction des rayons X.....	46
2.3.1 Rappel : interaction rayons X / matière	47
2.3.2 Géométrie et diffractomètre.....	48
2.3.3 Figures de pôles et épitaxie	51
2.4 Microscopie électronique en transmission.....	53
2.5 Mesures de transport	53

2.5.1	Mesure « barres parallèles »	53
2.5.2	Mesures par effet Hall	55
2.6	Mesures magnétiques : VSM	57
2.7	Propriétés optiques : absorption UV-visible-IR	59
3	Films minces d'oxydes de zinc et/ou de fer	63
3.1	Introduction	63
3.2	Cristallographie des films $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$ (500°C, 5.10^{-7} mbar)	63
3.2.1	Détermination des phases cristallographiques	63
3.2.2	Paramètres de maille et cristallinité	66
3.2.3	Composition chimique des films – rôle de la pression d'oxygène	70
3.2.4	Epitaxie	72
3.3	Propriétés de transport électrique	75
3.3.1	Influence de la concentration en fer - Nature des porteurs	75
3.3.2	Résistivité en fonction de la température - Modélisation	77
3.4	Propriétés optiques	84
3.5	Propriétés magnétiques	86
3.6	Bilan	87
4	Films minces spinelle $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$	91
4.1	Propriétés magnétiques et électriques de la magnétite	91
4.2	Substitution du fer par le zinc dans Fe_3O_4 : spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_4$ et spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$	94
4.3	Influence des conditions de croissance sur la structure et la composition des films spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$	96
4.4	Propriétés magnétiques des films spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$	102
4.4.1	Cycles d'hystérésis et paramètres d'aimantation	102
4.4.2	Influence de la température sur les propriétés magnétiques	107
4.4.3	Réversibilité de l'aimantation sous l'effet de la température	109
4.5	Propriétés de transport et de magnéto-transport	111
4.5.1	Résistivité à champ magnétique nul - Transition de Verwey	111
4.5.2	Magnétorésistance des couches spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$	112

4.6	Optimisation des propriétés de magnéto-transport des couches spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_4$	114
4.6.1	Parois d'antiphase.....	114
4.6.2	Composition, structure et propriétés des films « two-step process ».....	115
4.6.3	Modélisation de la magnétorésistance	119
4.7	Résumé.....	120
5	Films minces nano-composites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$.....	125
5.1	Introduction.....	125
5.2	Films nano-composites {wurtzite et spinelle}	127
5.2.1	Etude structurale.....	127
5.2.2	Epitaxie.....	130
5.2.3	Propriétés physiques : perspectives	133
5.3	Films nano-composites {wüstite et spinelle}.....	137
5.3.1	Stabilisation de la phase wüstite dans les films : dépendance avec T et P_{O_2}	138
5.3.1.1	Dépendance avec la température du substrat	138
5.3.1.2	Dépendance vis-à-vis de la pression de croissance P_{O_2}	142
5.3.2	Stabilisation de la phase wüstite dans les films : rôle du zinc	143
5.3.3	Propriétés magnétiques des films mono-phasés {wüstite}	146
5.3.3.1	Aimantation à saturation	146
5.3.3.2	Couplage d'échange.....	149
5.3.3.3	Comportement hors plan.....	152
5.3.4	Propriétés magnétiques des films bi-phasés {wüstite + spinelle}	153
5.3.4.1	Comportement dans le plan des films bi-phasés	153
5.3.4.2	Comportement hors plan des films bi-phasés	155
5.4	Bilan sur les films nanocomposites.....	157
5.4.1	Composites {wurtzite et spinelle}	157
5.4.2	Composites {wüstite et spinelle}.....	158
6	Conclusion générale	161

Introduction. Plan de thèse

Cette thèse repose sur la croissance de films minces d'oxydes de fer et de zinc (de désignation générique $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$) par ablation laser pulsée (PLD), et la possibilité de contrôler les propriétés structurales et physico-chimiques des films formés en faisant varier les conditions d'élaboration.

Les paramètres pertinents de la croissance seront d'une part la composition des cibles de départ, d'autre part la température et la pression auxquelles s'effectueront les dépôts, enfin, la nature des substrats sur lesquels seront déposés les films. En fonction de ces paramètres, les films obtenus pourront être monophasés ou biphasés, ils pourront présenter ou pas un ordre magnétique à longue distance, enfin leur conductivité électrique pourra être ajustée sur une très large gamme, de même leur transparence optique. Un intérêt particulier sera porté aux films biphasés (*i.e.* films nano-composites) qui offrent la possibilité de combiner des propriétés antinomiques, comme par exemple le ferromagnétisme et un caractère semi-conducteur, ou encore le ferromagnétisme et une relative transparence optique, etc ...

Le **Chapitre 1** introduit le thème de recherche et présente l'état de l'art des connaissances dans le domaine des films $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$.

Le **Chapitre 2** présente les différentes techniques d'analyse physico-chimique mises en œuvre lors de l'étude.

Le **Chapitre 3** dresse un panorama des premiers résultats expérimentaux concernant l'élaboration et les propriétés électriques/magnétiques/optiques de films $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ obtenus sous faible pression d'oxygène et à haute température (500°C) dans toute la gamme de concentration en zinc possible ($0 < x < 1$). Aux forts taux d'incorporation du zinc ($x > 0.65$), les films sont monophasés de structure wurtzite type ZnO (films notés Fe : ZnO), avec une transparence optique dans la gamme UV-visible de l'ordre de 80%, mais sans propriété ferromagnétique. Ces films évoluent de très bons conducteurs à quasi-isolants en fonction de la teneur en fer, la résistivité s'étalant sur quatre ordres de grandeur. Aux faibles taux d'incorporation du zinc ($x < 0.15$), les films sont eux aussi monophasés mais de structure spinelle type Fe_3O_4 . Ces films notés Zn : Fe_3O_4 font l'objet d'un chapitre dédié (**Chapitre 4**). Leur principale caractéristique est de présenter de très bonnes propriétés ferromagnétiques dès la

température ambiante, ainsi qu'une bonne conductivité électrique avec néanmoins des effets de localisation des porteurs de charge. Aux taux de zinc intermédiaires, les films sont biphasés et une analyse plus poussée de ce type de films est conduite au **Chapitre 5**.

Le **Chapitre 4** est dédié aux propriétés physiques des films de type Zn : Fe₃O₄, dérivés de la phase magnétite. Les modifications des propriétés dues à l'incorporation de zinc dans un composé de type Fe₃O₄, par comparaison avec celles d'un composé « pur » de type Fe₃O₄, sont mises en exergue. Ces modifications concernent par exemple les valeurs d'aimantation à saturation, l'effet de la température sur les aimantations, la présence ou pas de la transition dite de Verwey. De même, l'évolution en fonction de la température de la résistivité électrique ainsi que celle de la magnéto-résistance des couches sont analysées dans le détail. Par ailleurs, l'influence des substrats sur les propriétés cristallographiques et physiques des films est elle aussi étudiée, ainsi que la possibilité d'exalter ces propriétés par une croissance en deux étapes.

Le **Chapitre 5** s'intéresse au cas le plus délicat, celui où coexistent deux phases physico-chimiques, c'est-à-dire le cas de films composites. Ces films deviennent nano-composites lorsqu'une des phases en présence cristallise sous la forme de nano-clusters insérés dans la matrice de l'autre phase. Nous examinerons comment les conditions de croissance (température et pression) influent sur le rapport de concentration volumique des deux phases et la taille des cristallites de chaque phase, et jusqu'à quel point nous pouvons concilier en un seul système les propriétés fonctionnelles de chaque phase. Deux cas ont été étudiés :

- celui de la coexistence d'une phase de type Fe : ZnO et d'une phase de type Zn : Fe₃O₄, qui permettrait *a priori* l'alliance des propriétés de transport de type semi-conducteur de ZnO et des propriétés ferromagnétiques dues à la phase de type Fe₃O₄ ou, dans le domaine de la thermoélectricité, l'alliance de la bonne conductivité électrique de Zn : Fe₃O₄ à une conductivité thermique modérée due à la présence des interfaces,
- celui de la coexistence d'une phase de type Zn : FeO et d'une phase de type Zn : Fe₃O₄, qui permettrait *a priori* l'alliance des propriétés optiques/antiferromagnétiques dues à la phase de type wüstite FeO et des propriétés conductrices/ferromagnétiques dues à la phase de type magnétite Fe₃O₄.

Enfin, nous concluons sur les principaux résultats obtenus dans cette thèse.

1 Films minces $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1+\delta}$: état de l'art

1.1 Oxydes fonctionnels et nanotechnologies

Dans le domaine de la physico-chimie des matériaux, les décennies qui ont précédé ont vu l'émergence d'un très grand nombre de techniques d'élaboration où l'on est passé de la conception et de la réalisation de matériaux massifs (bulk) à celle de matériaux de taille nanométrique (10^{-9} m), sous forme précipitée ou en couches minces déposées sur divers substrats. Cette évolution des techniques d'élaboration a répondu à l'avancée rapide des dispositifs de microélectronique, en particulier à leur miniaturisation croissante, et aux impératifs de performance de ceux-ci. Dans le même temps, afin d'élargir la gamme de fonctionnalités des dispositifs, les matériaux élaborés se sont énormément diversifiés. Parmi eux figurent en très bonne place les oxydes solides, grâce à la grande variété de leurs propriétés physico-chimiques. Celles-ci peuvent concerner aussi bien le transport électronique que l'absorption optique, le magnétisme, etc ... Chaque propriété est susceptible de remplir un rôle fonctionnel et on parle alors d'oxydes fonctionnels.

Un exemple bien connu d'oxyde fonctionnel est fourni par la magnétite Fe_3O_4 (on pourra se reporter à la synthèse d'A. Bataille [Bat05]) ou pierre d'aimant, utilisée depuis l'antiquité comme compas dans la navigation. Il semblerait même que certaines espèces animales (les pigeons !) puissent se diriger, en utilisant le champ magnétique terrestre, grâce à des agrégats de magnétite de quelques micromètres situés dans la peau de leur bec (en quelque sorte un « gyroscope magnétique ») [Han00]. A partir du XX^{ème} siècle, un oxyde dérivé, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Sho17], a été largement utilisé sous forme de couches minces pour les bandes magnétiques des magnétophones à cassettes, puis remplacé dans les années 1960 par l'oxyde de chrome CrO_2 plus performant. La propriété importante est ici le ferromagnétisme de ces oxydes, c'est-à-dire leur capacité à s'aimanter sous l'influence d'un champ magnétique externe, et à conserver une partie de cette aimantation - appelée aimantation rémanente – lorsque le champ excitateur devient nul. Cette propriété est actuellement largement utilisée dans le stockage magnétique des données binaires. Des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) sont même en cours de développement [Sla09].

D'autres exemples bien connus d'oxydes fonctionnels sont le titanate de baryum BaTiO_3 (découvert à la fin des années 1940) [Rho49] ou les oxydes supraconducteurs à haute température critique T_c (synthétisés dans les années 60-70 et dont l'étude s'est poursuivie, tels $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [Wu87]). Dans le premier cas, la propriété utilisée est la ferroélectricité, analogue électrique du ferromagnétisme, où la polarisation électrique du matériau est provoquée par un champ électrique externe, le matériau conservant une partie de cette polarisation lorsque le champ exciteur est réduit à zéro. Dans le second cas, la propriété utilisée est la conduction du courant électrique sans dissipation lorsque la température est abaissée en deçà de T_c . Moins emblématiques, mais tout aussi importants, sont les oxydes de grille utilisés en micro - nano - électronique. En effet, la miniaturisation toujours plus poussée a nécessité (dans les années 90) l'introduction d'oxydes à forte permittivité tels que HfO_2 [Hou06, Che08, Cho11] avec ajouts d'éléments (Y, Zr, La...) [Cho08], pour remplacer l'oxyde SiO_2 traditionnel. La valeur ajoutée des circuits se situe actuellement dans les nouvelles fonctionnalités que l'on peut y intégrer, ce que l'on appelle « *More than Moore* » [Won06]. Les oxydes semi-conducteurs à grand gap permettraient par exemple l'association de propriétés semi-conductrices voire conductrices (sous l'effet d'un dopage *ad hoc*) à une transparence optique dans le visible [Bri08]. Les applications sont très nombreuses ; citons parmi elles les écrans transparents conducteurs, les dispositifs de conversion d'une partie du spectre solaire en électricité (photovoltaïque)... Trois composés sont actuellement très étudiés : l'oxyde d'indium - étain (ITO) [Kul97, Kim00, Ede03, Wan08, Abr13], l'oxyde de titane (TiO_2) [Gup11] et l'oxyde de zinc (ZnO) [Loo01, Osh04, Ozg05, Ash15].

L'étude et le développement des matériaux fonctionnels – y compris les oxydes - sont allés de pair avec les progrès de la microélectronique. Cependant, diminuer la taille des composants élémentaires d'un microprocesseur et des interconnexions revient à augmenter la résolution des outils de lithographie des circuits intégrés, ce qui nécessite des études et des investissements lourds [CEA05]. En outre, des effets quantiques commencent à se manifester à l'échelle nanométrique. La course à la miniaturisation - voie descendante dite « *top-down* » - a atteint ses limites et une nouvelle voie ascendante dite « *bottom-up* », visant à assembler des nano-objets fonctionnels par auto-organisation s'est parallèlement développée. Les deux approches ne sont bien sûr pas limitées à la nanoélectronique ; elles ont largement débordé leur cadre premier d'application.

Les oxydes que nous avons élaborés/étudiés sont des composés solides qui présentent une ou plusieurs propriétés physico-chimiques fonctionnelles (ferromagnétisme, caractère semi-

conducteur...), et leur synthèse a conduit à une organisation structurale d'échelle nanométrique : couches monophasées de 50 à 200 nm d'épaisseur déposées sur un substrat, ou couches biphasées consistant en des (nano-) cristallites d'une phase A insérés dans une matrice d'une phase B.

1.2 Films minces $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ et nanocomposites

Il est tentant de rassembler deux ou plusieurs propriétés – ferromagnétisme, ferroélectricité, semi-conductivité,...- au sein d'un système physique unique. La recherche de tels systèmes est une des voies principales du moment : les enjeux sont non seulement scientifiques – compréhension des mécanismes et modélisation – mais également économiques. Certaines propriétés sont parfois antinomiques ; elles ne peuvent coexister au sein d'un système physique unique que si celui-ci se compose de plusieurs sous-systèmes - ou phases - chacun d'entre eux ne présentant qu'une seule des propriétés considérées. On parle alors naturellement de système composite, et lorsque la taille des phases en présence est nanométrique, de système nano-composite.

Les composés solides que nous avons étudiés sont construits à partir de trois éléments chimiques : le zinc (Zn), le fer (Fe) et l'oxygène (O), et leur formule globale peut s'écrire $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$. Selon les conditions d'élaboration, le composé final comportera plus ou moins de fer, plus ou moins de zinc, plus ou moins d'oxygène. Les cas les plus simples à considérer concernent le « dopage » d'un oxyde de zinc (ZnO) par le fer ou le « dopage » d'un oxyde de fer (*e.g.* FeO ou Fe_3O_4) par le zinc. Pour une concentration faible de dopant, la structure de la matrice oxyde hôte est en général préservée, garantissant un type de propriété initiale bien défini. Nous verrons par exemple que les films oxydes dans lesquels domine le zinc devront principalement leurs propriétés de transport élect(ron)ique au caractère « semi-conducteur » de l'oxyde ZnO, selon le modèle des électrons délocalisés, *i.e.* selon le modèle d'une structure de bande électronique [Gau67]. Les films oxydes dans lesquels domine le fer devront quant à eux leurs propriétés de transport électrique à la phase spinelle dérivée de la magnétite Fe_3O_4 , soit à un mécanisme d'électrons fortement localisés, appelé mécanisme de double échange [DAm13, Wei97]. Par ailleurs, si l'oxyde de zinc ZnO ne se distingue par aucune propriété magnétique, la magnétite Fe_3O_4 est le composé ferromagnétique modèle. Un autre oxyde pourra lui aussi être stabilisé, l'oxyde FeO qui est antiferromagnétique et plutôt isolant. Des propriétés physiques

très variables pourront donc être obtenues en faisant varier la concentration en fer dans le film et l'état d'oxydation de celui-ci.

Lorsque le taux de « dopant » augmente fortement, un nouveau système peut apparaître : un film nano-composite avec la présence de deux ou plusieurs phases coexistant dans le film. Un exemple caractéristique et assez typique est le cas de films de ZnO fortement dopés par du Co. Dans un tel système Co dans ZnO, pour des concentrations en Co élevées (> 20%), une séparation de phase se produit lors de la croissance des films : des clusters métalliques de Co sont formés dans une matrice ZnO, et conduisent à un système nano-composite métal-oxyde présentant des caractéristiques magnétiques et électroniques spécifiques [Jed09, Ham15]. Généralement, les croissances se font sous vide résiduel, donc sous atmosphère appauvrie en oxygène, et dans ces conditions, l'énergie libre de formation du ZnO étant plus importante (en valeur absolue) que celle des oxydes de cobalt, ZnO est préférentiellement formé au détriment des oxydes de cobalt (CoO, Co₃O₄), ce qui conduit à la formation de clusters métalliques de Co dans une matrice ZnO. Dans le cas du fer, avec les mêmes conditions de croissance sous vide résiduel, nous n'avons jamais observé la formation de clusters métalliques de Fe, mais celle de phases dérivées des oxydes Fe₃O₄ et FeO en sus de l'oxyde ZnO. Les systèmes composites Zn-Fe-O auxquels nous nous intéresserons sont donc des systèmes « tout oxyde ».

Nos films pourront être constitués de différents domaines de taille nanométrique, chaque domaine présentant une composition chimique donnée – par exemple proche de celle de l'oxyde de zinc ZnO ou proche de celle de l'oxyde de fer FeO,... –, une structure cristallographique plus ou moins bien ordonnée, et des propriétés physiques finales héritées de celles des phases constitutives, ou nouvelles selon le degré d'imbrication des différentes phases au sein du film.

1.3 Structure et propriétés des phases constitutives

Nous présentons ici la structure cristallographique et les principales propriétés des trois phases qui apparaîtront comme phases parentes dans les films: l'oxyde de zinc ZnO et les oxydes de fer FeO et Fe₃O₄. Un grand nombre de films ayant été élaborés par croissance sur des substrats d'alumine α -Al₂O₃, la structure de ce composé sera également rappelée.

1.3.1 L'oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc ZnO sous sa forme massive (bulk) cristallise aux conditions ambiantes sous une forme wurtzite, répondant à un réseau hexagonal dont les paramètres de maille sont $a = 3.2459 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$, et dont le groupe d'espace est $P6_3mc$ (**Figure 1.1**).

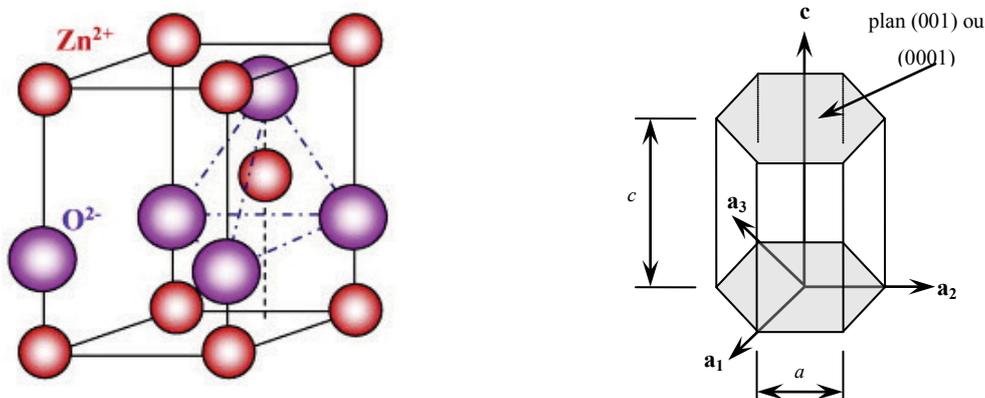


Figure 1.1 : Maille élémentaire de ZnO et repérage d'une maille hexagonale

Le caractère ionique est marqué et une écriture plus explicite est $Zn^{2+}O^{2-}$. La structure cristalline est telle que chaque ion Zn^{2+} est entouré de quatre ions O^{2-} , placés aux sommets d'un tétraèdre centré sur Zn^{2+} ; le rôle des ions peut être inversé, et chaque ion O^{2-} est aussi situé au centre d'un tétraèdre dont quatre ions Zn^{2+} occupent les sommets. Il est d'usage de s'intéresser à la position des cations vis-à-vis des anions : dans la configuration présente, on dit que chaque cation est placé en site tétraédrique. Cette symétrie dans le rôle des ions Zn^{2+} et O^{2-} est primordiale dans la stabilité cristalline et dans les propriétés de l'oxyde de zinc.

La configuration électronique des différents ions est la suivante : la configuration des ions zinc Zn^{2+} est $[Ar] 3d^{10} 4s^0$, celle des ions O^{2-} est $[He] 2s^2 2p^6$. ZnO est un oxyde de type semi-conducteur à grand gap (3.4 eV) [Jan09], bien décrit par la théorie des bandes (*cf.* structure de bande **Figure 1.2**) [Che77, Zwi85]. Le haut de la bande de valence est principalement formé par les orbitales $2p$ de l'oxygène tandis que la bande de conduction émane des orbitales $4s$ (vides) du zinc. L'oxyde ZnO peut facilement être dopé n sous l'effet de l'incorporation de donneurs tels Al, Ga, In. Il est transparent dans le visible et à ce titre constitue un candidat potentiel en tant que conducteur transparent optique (TCO) [Bri08].

Les orbitales $2p$ des ions O^{2-} et celles $3d$ des ions Zn^{2+} étant complètes, l'oxyde ZnO ne possède *a priori* aucun caractère magnétique.

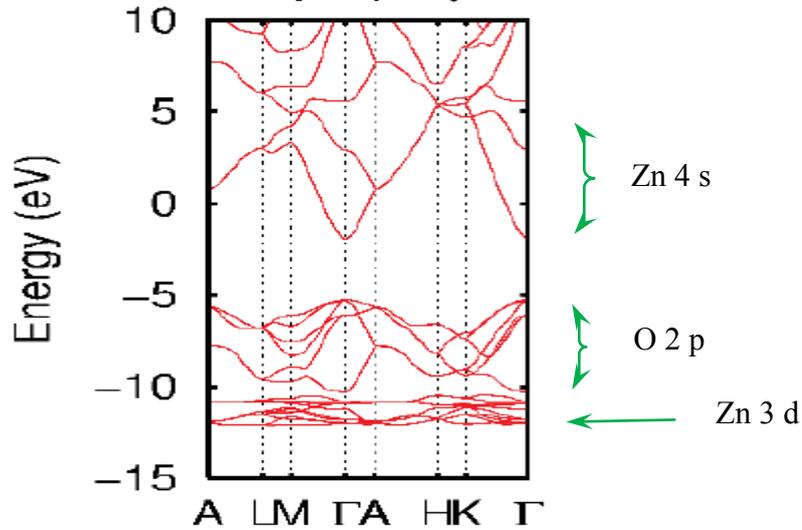


Figure 1.2 : Structure de bande électronique de ZnO

1.3.2 La magnétite Fe_3O_4

La seconde phase que nous rencontrerons est celle de la magnétite Fe_3O_4 [Bat05, Bla07]. La maille élémentaire de Fe_3O_4 massif est cubique, de paramètre $a = 8.391 \text{ \AA}$ (Figure 1.3). Elle se compose d'un sous-réseau oxygène cubique à faces centrées, dans lequel sont incorporés des cations Fe qui occupent deux types de sites :

- les *sites octaédriques*, notés (B), où ils sont entourés de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre considéré,
- les *sites tétraédriques*, notés (A), où ils sont entourés de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre.



Figure 1.3 : Maille spinelle de la magnétite (d'après [Bat05])

La **Figure 1.4** montre la disposition des sites A et B dans un huitième de la maille conventionnelle de Fe_3O_4 .

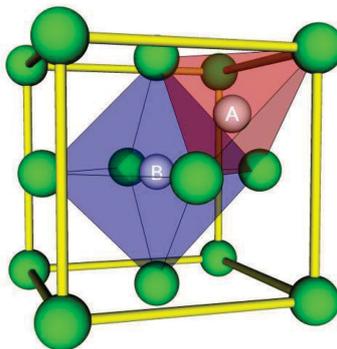
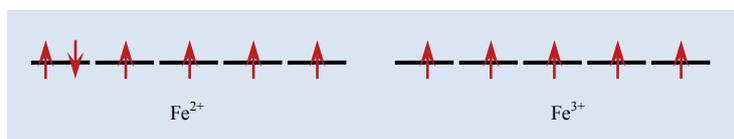


Figure 1.4 : Réseau cubique cfc d'oxygène et sites cationiques dans la magnétite.

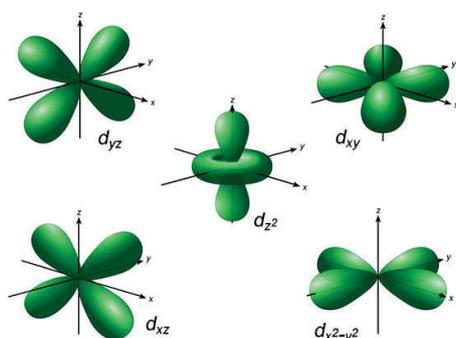
L'oxyde Fe_3O_4 peut s'écrire $\text{Fe}^{3+}_2 \text{Fe}^{2+} \text{O}^{2-}_4$. Les sites octaédriques (B) sont occupés par des cations Fe^{3+} et Fe^{2+} en quantités égales ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1$), les cations restants Fe^{3+} occupant les sites tétraédriques (A). Une telle structure est dite spinelle. Dans le cas général, la composition correspondant à une structure spinelle est de la forme $(\text{X})_A[\text{Y}_2]_B\text{O}_4$ ou $(\text{Y})_A[\text{XY}]_B\text{O}_4$. Si les cations X n'occupent que les sites (A) et les cations Y uniquement les sites (B), la structure est dite spinelle directe. Si les cations Y occupent les deux sites, la structure est dite spinelle inverse. Fe_3O_4 appartient à ce dernier type.

L'occupation préférentielle des sites A ou B par tel ou tel cation s'explique par la configuration électronique des ions ; la configuration des ions ferreux Fe^{2+} est $[\text{Ar}] 3\text{d}^6 \equiv [\text{He}] 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^6$, celle des ions ferriques Fe^{3+} est $[\text{Ar}] 3\text{d}^5 \equiv [\text{He}] 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^5$. Pour les ions libres, la répartition des électrons sur les orbitales 3d se fait selon la règle de Hund.



Répartition des spins dans les orbitales 3d pour l'ion Fe libre

L'environnement des anions autour des cations modifie la structure de ces orbitales 3d , ainsi que leurs niveaux d'énergie ; on parle de champ cristallin créé par les anions O^{2-} . La structure des orbitales 3d d'un ion libre est la suivante :



Structure des orbitales 3d pour un ion libre

En environnement octaédrique, les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, notées e_g , dont les lobes pointent directement dans la direction des ions oxygène, vont subir de leur part une plus grande répulsion coulombienne que les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , notées t_{2g} . L'énergie des premières sera plus élevée que celle des secondes, d'une valeur notée $10 D_{qo}$. En environnement tétraédrique, ce sont les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} qui sont les plus modifiées par les ions O^{2-} (l'interaction n'est cependant pas directe en raison de la géométrie du tétraèdre) ; il en résulte une augmentation de l'énergie de ces orbitales vis-à-vis de celle des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ et le décalage induit, noté $10 D_{qt}$, est plus faible que $10 D_{qo}$ ($D_{qt} = 4/9 D_{qo}$). Les **Figures 1.5a-b** précisent la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales 3d de l'ion Fe^{2+} selon le type d'environnement (octaédrique ou tétraédrique) :

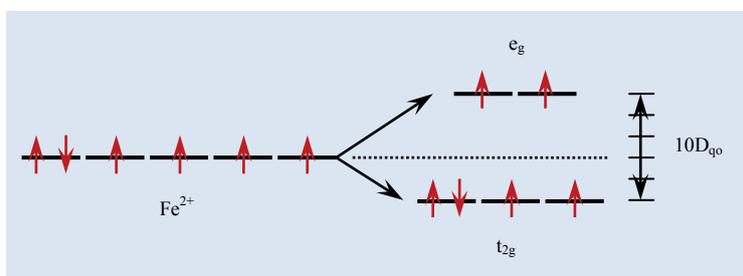


Figure 1.5 a : Levée de dégénérescence pour l'ion Fe^{2+} en site octaédrique B

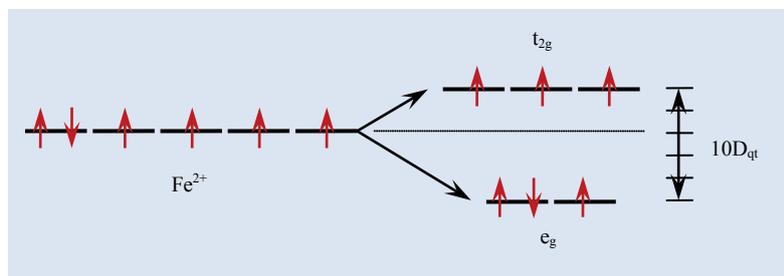


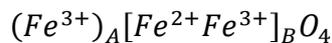
Figure 1.5 b : Levée de dégénérescence pour l'ion Fe^{2+} en site tétraédrique A

Ainsi, le champ cristallin provoque un décalage de l'énergie *globale* des électrons des orbitales 3d de Fe^{2+} par rapport à la configuration de l'ion libre :

- d'une valeur $4(-4 D_{qo})+2(6 D_{qo}) = -4 D_{qo}$ pour l'environnement octaédrique (sites B),

- d'une valeur $3(-6 D_{qt})+3(4 D_{qt}) = -6 D_{qt}$ pour l'environnement tétraédrique (sites A).

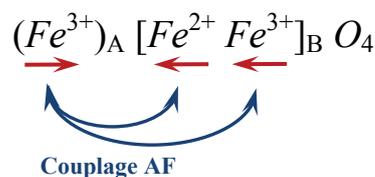
Le champ cristallin tétraédrique étant plus faible que le champ octaédrique, la stabilisation apportée par l'environnement octaédrique est donc globalement plus importante que celle apportée par l'environnement tétraédrique, puisque l'environnement tétraédrique impose un abaissement de l'énergie globale d'une valeur de $-6 D_{qt} = -24/9 D_{qo} \sim -2.7 D_{qo}$ (à comparer avec $-4 D_{qo}$ pour l'environnement octaédrique). Ceci explique que les ions Fe^{2+} occupent préférentiellement les sites octaédriques. On peut vérifier que ce décalage est *nul* pour les ions Fe^{3+} , lesquels se répartissent ainsi de manière indifférente entre les sites A et B. La formule de la magnétite s'écrit donc :



L'oxyde Fe_3O_4 fait partie des oxydes à électrons fortement corrélés [Pai99] pour lesquels la théorie des bandes n'est pas vraiment applicable, les électrons restant rattachés à leur ion d'origine. Les orbitales $2p$ des ions O^{2-} étant complètes, ce sont les sous-couches $3d$ incomplètes des cations Fe qui sont responsables des propriétés électriques et magnétiques. Les propriétés de bonne conductivité électrique à la température ambiante sont dues au transfert possible d'électron entre cations Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites B selon le schéma :



Par ailleurs, le moment magnétique pour l'ion libre Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) s'apparente au moment de spin (multiplié par le facteur de Landé $g=2$) généré par les électrons non appariés, chaque électron étant affecté d'un spin $1/2$. Il vaut $4 \mu_B$ pour l'ion Fe^{2+} et $5 \mu_B$ pour l'ion Fe^{3+} , où μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \hbar e/2m = 9,2742 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$). Le ferromagnétisme de Fe_3O_4 s'explique par la répartition des cations fer entre les sites A et B et par différents mécanismes d'échange [Kra34, And50, Kan59, And59, Goo63] qui seront détaillés au **Chapitre 4**. Un couplage antiferromagnétique très fort entre les sites A et B détermine l'orientation des moments magnétiques portés par chacun des ions selon le schéma :



Ainsi, le moment magnétique porté par unité formulaire est :

$$m_{tot} = m(Fe^{3+})_B + m(Fe^{2+})_B - m(Fe^{3+})_A = 5\mu_B + 4\mu_B - 5\mu_B = 4\mu_B$$

Trois atomes de fer partagent donc un moment magnétique global de $4 \mu_B$, et le moment par atome de fer est de $4/3 \mu_B$. On notera enfin qu'il est également d'usage de parler de ferrimagnétisme pour Fe_3O_4 en raison des deux sous-réseaux distincts de moments magnétiques alignés antiparallèles (sites A et sites B).

1.3.3 La wüstite FeO

Enfin, nous serons amenés à rencontrer l'oxyde ferreux FeO, connu sous sa forme minérale, la wüstite. La structure cristalline est relativement simple, de type NaCl (sel gemme ou « rock salt »), les ions oxygène O^{2-} occupant un sous-réseau cfc, les ions Fe^{2+} les sites octaédriques B (**Figure 1.6**). La structure de la maille wüstite est cubique faces centrées, de paramètre cristallin $a = 4.31 - 4.33 \text{ \AA}$.

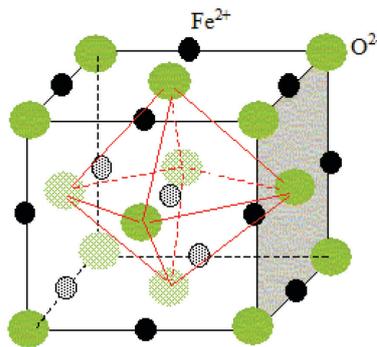
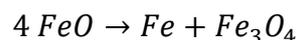


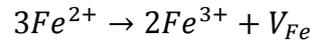
Figure 1.6: Maille cristalline de FeO (stœchiométrique)

En réalité, l'oxyde de fer FeO (oxyde ferreux) sous forme stœchiométrique n'apparaît qu'exceptionnellement à température et à pression ambiantes, et ne peut être synthétisé par voie chimique que sous des conditions de température et de pression élevées [Dar45]. En dessous de 575°C , il est thermodynamiquement instable et se dismute en fer et magnétite selon la réaction :

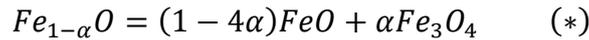


On le rencontre néanmoins couramment sous sa forme non-stœchiométrique $Fe_{1-\alpha}O$ ($0.05 \leq \alpha \leq 0.16$) [Sch12]. L'apparition de lacunes de fer (V_{Fe}) dans la structure de type NaCl de FeO

s'accompagne pour préserver l'électro-neutralité du système du remplacement de trois ions Fe^{2+} par deux ions Fe^{3+} selon le schéma :



et le composé s'écrit $Fe^{2+}_{1-3\alpha} Fe^{3+}_{2\alpha} O$. Il est utile de remarquer qu'une formulation équivalente à $Fe_{1-\alpha}O$ est :



Selon le degré d'ordre et d'organisation des ions Fe^{3+} dans la structure globale du composé $Fe_{1-\alpha}O$, on peut donc légitimement subodorer l'existence de cristallites de phase magnétite Fe_3O_4 dans une matrice de phase wüstite FeO .

Sous sa forme stœchiométrique, FeO se range dans la catégorie des oxydes corrélés de type MO [Rad08], où M est un ion de transition $3d$. Ces oxydes MO sont généralement isolants car les électrons restent fortement rattachés à leur ion d'origine. On les décrit souvent selon une description « hybride » de bandes d'énergie avec un « gap » séparant une bande de valence $2p$ due aux ions oxygène et une bande de conduction due aux orbitales $4s$ et $3d$ inoccupées de l'ion M , les orbitales $3d$ occupées générant quant à elles des états localisés dans le « gap ». L'oxyde FeO stœchiométrique est par ailleurs antiferromagnétique [Rot60] en raison du couplage antiferromagnétique entre les moments portés par les ions Fe^{2+} , sa température de Néel (au dessus de laquelle FeO devient paramagnétique) étant de 198 K.

Sous sa forme non-stœchiométrique, $Fe_{1-\alpha}O$ peut se ranger dans la catégorie des (mauvais) semi-conducteurs, en raison des transferts possibles d'électrons entre ions Fe^{2+} et ions Fe^{3+} . Le type de porteurs de charge changerait de p à n pour $\alpha = 0.08$ [Joh69]. Un faible ferromagnétisme peut exister, imputable également à la présence des deux types d'ions et/ou à la présence de clusters de Fe_3O_4 (cf. l'équation (*)).

1.3.4 L'alumine alpha

L'alumine $\alpha-Al_2O_3$ (appelée aussi corindon et « sapphire » en anglais) sera souvent utilisée comme substrat pour la croissance des films. Le réseau cristallin est rhomboédrique et les paramètres de la maille unitaire (cube étiré selon sa grande diagonale) sont : $\alpha = \beta = \gamma =$

55.47°, $a = 5.13 \text{ \AA}$. Le motif est constitué de deux pentaèdres inversés Al_2O_3 . Cette structure peut être plus simplement décrite en considérant que les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal « presque-compact » où les ions Al^{3+} occupent les deux tiers des sites octaédriques interstitiels (**Figure 1.7**). Dans cette description, les paramètres de la maille hexagonale sont $a = 4.758 \text{ \AA}$ et $c = 12.99 \text{ \AA}$. Les substrats utilisés sont d'orientation (001), ce qui signifie que la normale à la surface est parallèle à l'axe c de la maille cristalline hexagonale. Dans la notation à quatre indices, ces substrats sont notés (0001).

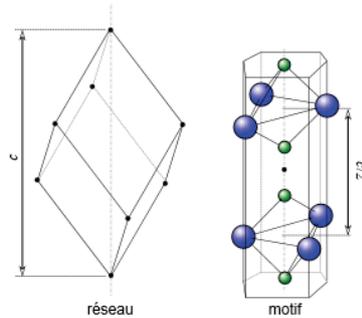


Figure 1.7 : Réseau et maille hexagonale simplifiée de l'alumine alpha

1.4 La complexité du diagramme de phase Zn-Fe-O

Le système $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1+\delta}$ (ou de manière équivalente $\text{Zn}_{1-x}\cdot\text{Fe}_x\cdot\text{O}_{1+\delta}$) est complexe par le simple fait que l'ion fer peut adopter différents degrés d'oxydation et que différentes phases d'oxyde de fer existent naturellement, contrairement à ZnO qui n'existe que sous cette forme binaire. Dans l'ordre d'oxydation croissant, on trouve ainsi FeO, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Il est utile pour la suite de remarquer que le rapport d'ions oxygène sur fer (O/Fe) vaut respectivement pour chacune de ces phases : 1, $4/3 = 1.33$, $3/2 = 1.5$. L'élaboration de films oxydes où cohabitent des ions Fe et Zn en proportion variable soulève donc la question des conditions d'oxydation lors de la croissance des films. Schématiquement, on peut suggérer trois scénarios possibles pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{1+\delta}$ en fonction d'une teneur x en fer croissante :

ZnO	ZnO + FeO	FeO
ZnO	ZnO + Fe_3O_4	Fe_3O_4
ZnO	ZnO + Fe_2O_3	Fe_2O_3

Evolution possible des films en fonction de la concentration en fer.

Les conditions de croissance (pression et température) détermineront la phase d'oxyde de fer qui sera préférentiellement formée. Par ailleurs, comme chaque phase peut accueillir en son sein une certaine proportion d'ions « étrangers », il est plus rigoureux d'employer la notation Fe : ZnO à la place de ZnO, Zn : FeO à la place de FeO, Zn : Fe₃O₄ à la place de Fe₃O₄, et enfin Zn : Fe₂O₃ à la place de Fe₂O₃. Comme on peut donc s'en rendre compte, la formulation condensée Zn_xFe_{1-x}O_{1+δ} pour un film peut recouvrir des réalités bien différentes : par exemple un film monophasé Zn : Fe₃O₄ ou un film bi-phasé Fe : ZnO + Zn : Fe₃O₄ ou encore un film bi-phasé Fe : ZnO + Fe₃O₄, etc... A cette complexité s'ajoute la forme possiblement prise par le film bi-phasé : mélange de gros cristallites de chaque phase, ou insertion de nano-clusters d'une phase A dans une matrice B.

La littérature scientifique sur les couches minces de ZnO ou sur celles d'oxydes de fer est bien fournie (cf. [Cha00] et [Dam66, Min74, Loo04, Ozg05, Pan13] pour ZnO, [Guo13, Par16, Rao16, San13] en ce qui concerne les oxydes de fer). ZnO est un oxyde aux multiples applications (opto-électronique, piézoélectricité,...) [Loo01] et différents types de dopage ont été testés/analysés. Citons par exemple, le dopage par divers ions en vue d'obtenir un semi-conducteur *p* [Loo04] ou le dopage par des ions magnétiques (Co²⁺, Mn²⁺, ...) en vue d'obtenir un semi-conducteur magnétique dilué [Kit06] ou encore le dopage par Al³⁺ en vue d'obtenir un semi-conducteur *n* transparent [Oht04, Hos07]. La magnétite Fe₃O₄ est elle très étudiée comme oxyde ferromagnétique au fort potentiel dans le domaine de la spintronique [Kid11], car c'est un oxyde dont le taux de polarisation magnétique théorique est de 100 %. Par ailleurs, la transition métal-isolant (dite de Verwey [Ver39]) qui survient vers 120 K est depuis longtemps et encore sujette à de nombreuses controverses [And56, Cul70, Yam80, Zha91, Sen12]. L'oxyde α-Fe₂O₃ fait actuellement l'objet de nombreuses études en raison de prometteuses applications dans le domaine de la photo-catalyse [Chi09]. La wüstite FeO a été moins étudiée, vraisemblablement car elle est la moins aisée à stabiliser.

Quelques études existent sur l'insertion d'ions Fe dans l'oxyde de zinc ZnO [Sha16, Kum16, Kaf16] ou celle d'ions Zn dans la magnétite Fe₃O₄ [Lie02, Sor07, Wie05] ou dans la wüstite FeO [San97, San98]. A notre connaissance aucune étude sur le diagramme de phase complet de Zn₁₋

$x\text{Fe}_x\text{O}_{1+\delta}$ n'a véritablement été entreprise ; de même les systèmes bi-phasés ou nano-composites d'oxydes de fer et de zinc n'ont été que très peu étudiés.

Sans être exhaustive, l'étude effectuée lors de cette thèse a permis d'identifier clairement les conditions de croissance donnant lieu à la stabilisation de films monophasés de type Fe : ZnO ou Zn : FeO ou Zn : Fe₃O₄. Elle a aussi permis d'aboutir aux diagrammes de formation schématiques suivants :

Fe:ZnO	Fe:ZnO + Fe ₃ O ₄	Zn:Fe ₃ O ₄
Zn:FeO	Zn:FeO + Fe ₃ O ₄	Zn:Fe ₃ O ₄

Figure 1.8 : Phases formées dans les films en fonction de la concentration en fer.

Concernant les films bi-phasés, la proportion, la répartition et le niveau d'organisation de chaque phase dépendent à la fois de la teneur en zinc et fer, et des conditions plus ou moins oxydantes de la croissance. Ces paramètres seront détaillés dans les chapitres dédiés.

Diverses propriétés physiques ont été obtenues, tirant parti des propriétés semi-conductrices et optiques de ZnO, des propriétés conductrices et ferromagnétiques de Fe₃O₄, des propriétés antiferromagnétiques de FeO.

1.5 Fonctionnalités recherchées

L'intérêt d'élaborer et d'étudier des couches minces d'oxydes nano-composites $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1+\delta}$ vient de la possibilité de combiner *a priori* diverses propriétés spécifiques aux composés parents voire d'en créer de nouvelles. Les domaines d'application sont multiples. Nous exposons sommairement ci-après ceux qui nous semblent pertinents pour notre étude.

1.5.1 Electrodes conductrices transparentes

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) [Min00, Min05] alliant une haute transparence dans le domaine visible et une conductivité élevée sont très recherchés pour diverses applications : électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques [Bey07], diodes [Liu10],

écrans actifs ... L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est très performant de ce point de vue (résistivité de l'ordre de 10^{-4} Ω .cm et transmittance de 85 % dans le visible) mais sa fragilité, son inadaptation à certains processus d'élaboration et son coût croissant imposent de rechercher des matériaux alternatifs. L'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) [Sah09, Mic16] pourrait être une alternative ; d'autres dopants à ZnO sont envisageables (Fe^{3+} par exemple).

1.5.2 Spintronique

La spintronique, ou électronique de spin [Zut04], est un domaine d'étude récent basé sur la caractéristique quantique des électrons, leur spin, dans le but de produire/manipuler des informations binaires susceptibles de stockage et de manipulations informatiques. Le spin d'un électron peut être assimilé à son moment cinétique propre et ne peut prendre que deux valeurs $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$; l'électron est dit respectivement dans l'état spin « up » ou spin « down ». De la même manière qu'il est possible de contrôler la polarisation d'une onde électromagnétique en optique au moyen de polariseurs, l'utilisation de dispositifs constitués d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques permet d'obtenir des effets de propagation des électrons liés à l'orientation de leurs spins et susceptibles d'applications.

Faisant suite à des résultats antérieurs [Jul75], une découverte majeure en 1988 fut celle de la magnétorésistance géante (GMR) (A.Fert *et al* [Bai88], P.Grunberg *et al* [Gru86], qui ont reçu conjointement à cette occasion le prix Nobel de physique en 2007). La **Figure 1.9** illustre le changement de résistance qui fut observé sous l'effet d'un champ magnétique dans un système multicouches Fe/Cr/Fe/Cr/Fe à 4.2 K [Bai88].

Considérant le système simplifié Fe/Cr/Fe où une couche mince non magnétique (NM) de chrome est prise en sandwich entre deux couches ferromagnétiques (FM) de fer, le principe de la magnétorésistance (ou de l'effet vanne de spin) repose sur une propagation des électrons en l'absence de champ magnétique très différente de celle sous l'effet d'un champ appliqué (**Figure 1.10**). Si les aimantations des deux couches externes sont de même sens (sous l'effet du champ magnétique), la propagation des électrons dont le spin est parallèle à l'aimantation des couches de fer est favorisée, au détriment de ceux dont le spin est antiparallèle. Différemment, si

les aimantations des deux couches externes sont opposées (champ magnétique appliqué nul), la propagation des deux types d'électrons est difficile, voire bloquée.

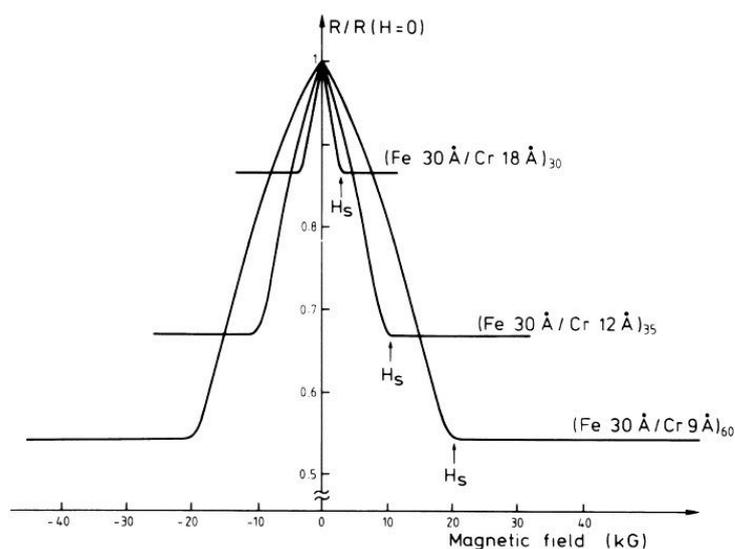


Figure 1.9 : Magnétorésistance dans un système multi-couches Fe/Cr/Fe (d'après [Bai88])

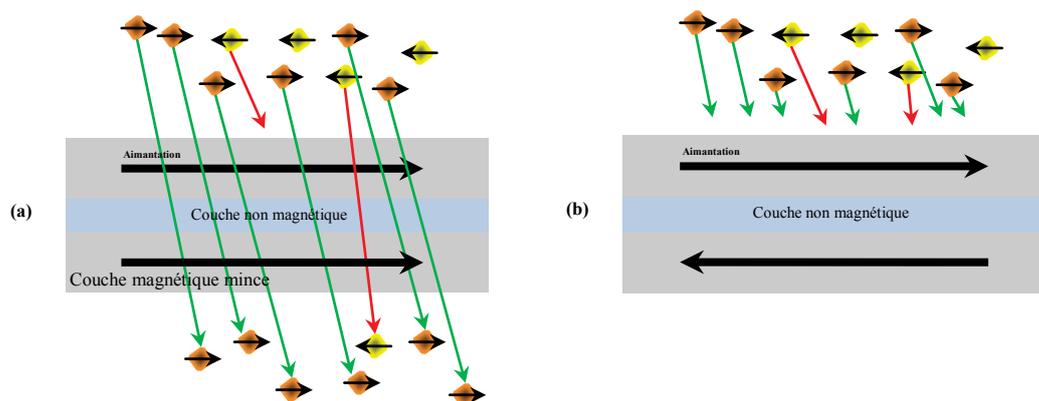


Figure 1.10 : Propagation des électrons de spin $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ suivant l'aimantation des couches

Différents types d'hétéro-structures permettent un filtrage statistique des électrons selon leur spin : multicouches FM/NM/FM ou jonctions tunnel FM/I/FM (I désignant un isolant) [Moo95]. Les applications actuelles sont:

- les têtes de lecture des disques durs informatiques,
- des dispositifs ultra-sensibles de détection des champs magnétiques,
- des mémoires magnétiques (MRAM) [Moo03].

Le domaine de la spintronique fait encore l'objet d'une grande effervescence de la part de la communauté scientifique, tant sur le plan de la compréhension des phénomènes que sur celui

des avancées technologiques potentielles. La principale limitation dans l'élaboration des dispositifs réside dans le contrôle de la croissance des films minces et des interfaces et dans leur compatibilité avec les substrats conventionnels tels Si. Nous verrons que certains des films $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ étudiés dans cette thèse (films spinelles) offrent des perspectives intéressantes.

1.5.3 Thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques, capables de transformer un flux de chaleur en électricité ou plus ambitieusement de fournir de l'énergie thermique par application d'un courant électrique, constituent dans le cadre du développement des énergies renouvelables une voie de recherche très active. Ils pourraient permettre de recycler la chaleur perdue dans de nombreux systèmes, tels les cheminées industrielles. Actuellement, leur utilisation reste limitée du fait des faibles rendements de conversion.

La performance thermoélectrique d'un matériau est mesurée sur la base d'un facteur de mérite ou «ZT» [Ven01]. Ce nombre représente le rapport de la conductivité électrique et de la puissance thermoélectrique du matériau sur sa conductivité thermique. Pour améliorer le «ZT», il est nécessaire de maximiser sa conductivité électrique (et sa puissance thermoélectrique), tout en minimisant sa conductivité thermique, exigences contradictoires.

Les efforts portent sur la recherche de nouveaux matériaux et/ou l'utilisation de la nano-structuration en vue de combiner une bonne conductivité électrique et, par le biais des interfaces, une bonne isolation thermique. D'un point de vue fondamental, les mécanismes d'interaction entre électrons et phonons sont encore très mal compris [Nas92, VLe04].

Certains des films $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ nano-composites {wurtzite + spinelle} obtenus dans cette thèse, par la multiplicité des interfaces créées, pourraient promouvoir des «ZT» élevés.

1.5.4 Photovoltaïque et Photocatalyse

Les performances des cellules photovoltaïques sont en partie limitées par l'absorption réduite du spectre solaire et/ou un rendement faible de conversion photon - électron. Les recherches s'orientent donc vers des matériaux hybrides présentant une absorption étendue des longueurs d'onde du spectre solaire.

La photocatalyse [Cho10] constitue une méthode de transformation de composés organiques tels H_2O , CO_2 ,... Elle utilise le phénomène de conversion de l'énergie lumineuse en charge électrique (formation de paires électron-trou) dans les systèmes semi-conducteurs. Par exemple, la photodissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène moléculaires (« water-splitting ») peut être obtenue à partir d'une cathode de platine et d'une photo-anode de TiO_2 , sous illumination UV-A [Kha02, Ni07].

Les films $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ nanocomposites du type {wüstite + spinelle} pourraient être intéressants dans ces deux cadres.

Bibliographie – Chapitre 1

- [Abr13] S. Abreu Fernandes, B. Schoeps, K. Kowalick, R. Nett, C. Esen, M. Pickshaus, A. Ostendorf. “Femtosecond laser ablation of ITO/ZnO for thin film solar cells”. *Phys. Proc.* **41**, 802–809 (2013).
- [And50] P.W. Anderson. “Antiferromagnetism: Theory of Superexchange Interaction”. *Phys. Rev.* **79**, 350-356 (1950).
- [And56] P.W. Anderson. “Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites”. *Phys. Rev.* **102**, 4, 1008-1013 (1956).
- [And59] P.W. Anderson. “New Approach to the Theory of Superexchange Interactions”. *Phys. Rev.* **115**, 2-13 (1959).
- [Ash15] M. Ashraf, A. Ahmad. “First principles band-gap calculations of 3d transition metals added ZnO”. *Materials Today P.* **2**, 5128–5131 (2015).
- [Bai88] M.N Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff. “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices”. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 21, 2472-2475 (1988).
- [Bat05] A. Bataille. “Etude des propriétés physiques des films de Fe₃O₄ épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe₃O₄/γ-Al₂O₃”. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI (2006).
- [Bey07] W. Beyer, J. Hüpkes, H. Stiebig. “Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics”. *Thin Solid Films.* **516**, 147-154 (2007).
- [Bla07] L. Blaney. “Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications”. *Lehigh Review.* **15**, 33-81 (2007).
- [Bri08] C.I. Bright. “Review of Transparent Conductive Oxides (TCO)”. In “50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters”. *Fall Bulletin.* 38-45 (2008).
- [CEA05] CLEFS CEA n°52 (2005).
- [Cha00] S.A. Chambers. “Epitaxial growth and properties of thin film oxides”. *Surf. Sci. Rep.* **39**, 105 (2000).
- [Che08] K. Cherkaoui, S. Monaghan, M.A. Negara, M. Modreanu, P.K. Hurley, D. O’Connell, S. McDonnell, G. Hughes, S. Wright, R.C. Barklie, P. Bailey, T.C.Q. Noakes. “Electrical, structural and chemical properties of HfO₂ films formed by electron beam evaporation”. *J. Appl. Phys.* **104**, 064113 (2008).
- [Che77] J.R. Chelikowsky. “An Oxygen Pseudopotential. Application to the Electronic Structure of ZnO”. *Solid State Comm.* **22**, 351-354 (1977).
- [Chi09] M. Chirita, I. Grozescu. “Fe₂O₃ – Nanoparticles: Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications”. *Chem. Bull. Poli. Univ. (Timisoara).* **54**, 68, 1-8 (2009).
- [Cho08] C. Lee, E. Cho, H. Lee, C.S. Hwang, S. Han. “First-principles study on doping and phase stability of HfO₂”. *Phys. Rev. B.* **78**, 012102 (2008).

- [Cho10] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”. *Water Research*. **44**, 2997–3027 (2010).
- [Cho11] J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang. “Development of hafnium based high-k materials - A review”. *Mat. Sc. and Eng. R.* **72**, 97–136 (2011).
- [Cul70] J.R. Cullen, E. Callen. “Collective Electron Theory of the Metal-Semiconductor Transition in Magnetite”. *J. Appl. Phys.* **41**, 3, 879-880 (1970).
- [DAm13] S. D’Ambrosio. “Les interactions d’échange dans le semi-conducteur magnétique dilué ZnO : Co”. Thèse de Doctorat de l’Université Aix-Marseille (2013).
- [Dam66] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell. “Raman Effect in Zinc Oxide”. *Phys. Rev.* **142**, 2, 570-574 (1966).
- [Dar45] L.S. Darken, R. W. Gurry. “The system iron-oxygen, I, The wustite field and related equilibria”. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1398-1412 (1945).
- [Ede03] J. Ederth *et al.* “Electrical and optical properties of thin films consisting of tin-doped indium oxide nanoparticles”. *Phys. Rev. B.* **68**, 155410 (2003).
- [Gau67] F. Gautier. “Les Principes de calcul de Structures de Bandes et la Notion de Pseudo-potentiel”. *J. Phys. Colloques.* **28**, C3, 3-11 (1967).
- [Goo63] J.B. Goodenough “*Magnetism and the chemical bond*”. Wiley and Sons (1963).
- [Gru86] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers. “Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers”. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 19, 2442-2445 (1986).
- [Gup11] S.M. Gupta, M. Tripathi. “A review of TiO₂ nanoparticles”. *Chi. Sc. Bull.* **56**, 16, 1639–1657 (2011).
- [Gu013] Q. Guo *et al.* “Effects of oxygen gas pressure on properties of iron oxide films grown by pulsed laser deposition”. *J. Alloys and Comp.* **552**, 1–5 (2013).
- [Ham15] M. Hamieh, N. Jedrecy, C. Hebert, D. Demaille, J. Perriere. “Ferromagnetism and magnetoresistance of nanocomposite ZnO-Co thin films”. *Phys. Rev. B* **92**, 155302 (2015).
- [Han00] M. Hanzlik, C. Heunemann, E. Holtkamp-Rötzler, M. Winklhofer, N Petersen, G. Fleissner. “Superparamagnetic Magnetite in the Upper Beak Tissue of Homing Pigeons”. *BioMetals* **13**, 325-331 (2000).
- [Hos07] H. Hosono. “Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application”. *Thin Solid Films.* **515**, 6000-6014 (2007).
- [Hou06] M. Houssa *et al.* “Electrical properties of high-k gate dielectrics: Challenges, current issues, and possible solutions”. *Mat. Sci. and Eng. R.* **51**, 37-85 (2006).
- [Jan09] A. Janotti, C.G. Van de Walle. “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).

- [Jed09] N. Jedrecy, H.J. von Bardeleben, D. Demaille. “High-temperature ferromagnetism by means of oriented nanocolumns: Co clustering in (Zn,Co)O”. *Phys. Rev. B* **80**, 205204 (2009).
- [Joh69] D.P. Johnson. “Mössbauer Study of the Local Environments of ^{57}Fe in FeO”. *Solid State Commun.* **7**, 1785-1788 (1969).
- [Jul75] M. Julliere. “Tunneling between ferromagnetic films”. *Phys. Lett.* **54A**, 3, 225-226 (1975).
- [Kaf16] B.P. Kafle, S. Acharya, S. Thapa, S. Poudel. “Structural and optical properties of Fe-doped ZnO transparent thin films”. *Ceram. Intl.* **42**, 1133-1139 (2016).
- [Kan59] J. Kanamori. “Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals”. *J. Phys. Chem. Solids.* **10**, 87-98 (1959).
- [Kha02] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr. “Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂”. *Science.* **297**, 243-2245 (2002).
- [Kid11] T. Kida, S. Honda, H. Itoh, J. Inoue, H. Yanagihara, E. Kita, K. Mibu. “Electronic and magnetic structure at the Fe/Fe₃O₄ interface”. *Phys. Rev. B.* **84**, 104407 (2011).
- [Kim00] D. Kim, Y. Han, J.S. Cho, S.K. Koh. “Low temperature deposition of ITO thin films by ion beamsputtering”. *Thin Solid Films.* **377-378**, 81-86 (2000).
- [Kit06] K.R. Kittilstved, D.A. Schwartz, A.C. Tuan, S.M. Heald, S.A. Chambers, D.R. Gamelin. “Direct Kinetic Correlation of Carriers and Ferromagnetism in Co²⁺: ZnO”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 037203 (2006).
- [Kra34] H.A. Kramers. “L’interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique”. *Physica.* **1**, 182–192 (1934).
- [Kul97] A.K. Kulkarnia, K.H. Schulz, T.-S. Lima, M. Khan. “Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates”. *Thin Solid Films.* **308-309**, 1-7 (1997).
- [Kum16] S. Kumar *et al.* “Effect of Al and Fe doping in ZnO on magnetic and magneto-transport properties”. *J. Magn. and Magn. Mat.* **419**, 68–73 (2016).
- [Lie02] C.T. Lie, P.C. Kuo, W.-C. Hsa, I.J. Chang, J.W. Chen. “Effect of Zn doping on the magnetoresistance of sintered Fe₃O₄ ferrites”. *J. Magn. and Magn. Mat.* **239**, 160–163 (2002).
- [Liu10] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç. “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices”. *Superlattices and Microstructures.* **48**, 458–484 (2010).
- [Loo01] D.C. Look. “Recent advances in ZnO materials and devices”. *Mat. Sc. and Eng.* **B80**, 383–387 (2001).
- [Loo04] D.C. Look, B. Claflin. “P-type doping and devices based on ZnO”. *Phys. Stat. Sol. B.* **241**, 3, 624–630 (2004).
- [Mic16] M. Mickan, U. Helmersson, H. Rinnert, J. Ghanbaja, D. Muller, D. Horwat. “Room temperature deposition of homogeneous, highly transparent and conductive Al-doped ZnO films by reactive high power impulse magnetron sputtering”. *Solar Energy Mat. and Solar Cells.* **157**, 742-749 (2016).

- [Min00] T. Minami. “New n-Type Transparent Conducting Oxides”. 2000 MRS Bulletin **25**, 38 (2000).
- [Min05] T. Minami. “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35-S44 (2005).
- [Min74] T. Minami *et al.* “Observation of Ultraviolet-Luminescence from the ZnO MIS Diodes”. *Jap. J. Appl. Phys.* **13**, 9, 1475-1476 (1974).
- [Moo03] J.S. Moodera, P. Leclerc. “Spin Electronics: A Quantum Leap”. *Nature. Mat.* **2**, 707-708 (2003).
- [Moo95] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey. “Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions”. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 16, 3273-3276 (1995).
- [Nas92] K.J. Nash. “Electron-phonon interactions and lattice dynamics of optic phonons in semiconductor heterostructures”. *Phys. Rev. B.* **46**, 12, 7723-7744 (1992).
- [Ni07] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production”. *Renew. Sust. Energy Rev.* **11**, 401-425 (2007).
- [Oht04] H. Ohta, H. Hosono. “Transparent Oxide Optoelectronics”. *Mater. Lett.* **7**, 42 (2004).
- [Osh04] E. Ohshimaa *et al.* “Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method”. *J. Cryst. Growth.* **260**, 166-170 (2004).
- [Ozg05] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç. “A comprehensive review of ZnO materials and devices”. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [Pai99] S. Pairault. “Electrons fortement corrélés : une approche perturbative à couplage fort”. Thèse de Doctorat (Ph.D) de l’Université de Sherbrooke (1999).
- [Pan13] D. Panda, T.Y. Tseng. “One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications”. *J. Mat. Sci.* **48**, 20, 6849–6877 (2013).
- [Par16] G. S. Parkinson. “Iron oxide surfaces”. *Surf. Sci. Reports.* **71**, 272–365 (2016).
- [Rad08] R.J. Radwanski, Z. Ropka. “First-principles consistent description of monoxides FeO, CoO and NiO”. *Physica B.* **403**, 1453–1455 (2008).
- [Rao16] W. F. Rao *et al.* “Adjusting oxygen pressure to grow ferric oxide thin films with controllable magnetic property”. *Mat. Lett.* **185**, 550–553 (2016).
- [Rho49] R.G. Rhodes. “Structure of BaTiO₃ at low temperatures”. *Acta. Cryst.* **2**, 417–419 (1949).
- [Rot60] W.L. Roth. “Defects in the Crystal and Magnetic Structures of Ferrous Oxide”. *Acta. Cryst.* **13**, 140 (1960).
- [Sah09] D.R. Sahu, J.L. Huang. “Development of ZnO-based transparent conductive coatings”. *Solar Energy Mat. and Solar Cells.* **93**, 1923-1927 (2009).
- [San13] M. Sanza *et al.* “Stoichiometric magnetite grown by infrared nanosecond pulsed laser deposition”. *Appl. Surf. Sci.* **282**, 642-651 (2013).
- [San97] T. Sano, M. Tsuji, Y. Tamaura. “Effect of foreign cation of Zn(II) or Mn(II) ion in FeO-wüstite on its disproportionation reaction below 575°C”. *Solid State Ionics*, **104**, 311-317 (1997).

- [San98] T. Sano, Y. Hosokawa, H. Amano, M. Tsuji, Y. Tamaura. “Stabilized wüstite formed from Zn(II)- and Mn(II)-wüstite below 575°C”. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **22**, PS1_58-59 (1998).
- [Sch12] F. Schrettle, C. Kant, P. Lunkenheimer, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl. “Wüstite: Electric, thermodynamic and optical properties of FeO”. *Eur. Phys. J. B.* **85**, 164 (2012).
- [Sha16] G. Shaoqiang, H. Qingyu, X. Zhenchao, Z. Chunwang. “First principles study of magneto-optical properties of Fe-doped ZnO”. *Physica B.* **503**, 93–99 (2016).
- [Sho17] H. Shokrollahi. “A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite”. *J. Magn. and Magn. Mat.* **426**, 74–81 (2017).
- [Sla09] J.M. Slaughter. “Materials for Magnetoresistive Random Access Memory”. *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 277–296 (2009).
- [Sor07] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu-Mihaila, V. Teodorescu. “Sequence of phases in the hydrothermal synthesis of zinc-doped magnetite system”. *Mat. Chem. Phys.* **106**, 273–278 (2007).
- [Sen12] M.S. Senn, J.P. Wright, J.P. Attfield. “Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite”. *Nature* **481**, 173-176 (2012).
- [Ven01] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn. “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”. *Nature* **413**, 597-602 (2001).
- [Ver39] E.J.W. Verwey. “Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperature”. *Nature* **144** (3642), 327–328 (1939).
- [VLe04] R. van Leeuwen. “First-principles approach to the electron-phonon interaction”. *Phys. Rev. B.* **69**, 115110 (2004).
- [Wan08] L.M. Wang, Y.J. Chen, J.W. Liao. “Characteristics of indium–tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates at room temperature”. *J. Phys. Chem. of Solids.* **69**, 527-530 (2008).
- [Wei97] H. Weihe, H.U. Güdel. “Quantitative Interpretation of the Goodenough-Kanamori Rules: A Critical Analysis”. *Inorg. Chem.* **36**, 3632-3639 (1997).
- [Wie05] A. Wiechec, R. Zach, Z. Kakol, Z. Tarnawski, A. Kolowski, J.M. Honig. “Magnetic susceptibility studies of single-crystalline zinc ferrites under pressure”. *Physica B.* **359-361**, 1342-1344 (2005).
- [Won06] H. Wong, H. Iwai. “On the scaling issues and high-κ replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors”. *Microelec. Eng.* **83**, 1867–1904 (2006).
- [Wu87] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. “Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure”. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 9, 908–910 (1987).
- [Yam80] Y. Yamada. “Molecular polarons and valence fluctuations in Fe₃O₄”. *Phil. Mag. B.* **42**, 3, 377-385 (1980).
- [Zha91] Z. Zhang, S. Satpathy. “Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite”. *Phys. Rev. B.* **44**, 24, 13319-13331 (1991).

[Zut04] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma. “Spintronics: Fundamentals and applications”. Rev. Modern Phys. **76**, 2, 323-410 (2004).

[Zwi85] G. Zwicker, K. Jacobi. “Experimental Band Structure of ZnO”. Solid State Comm. **54**, 8, 701-704 (1985).

2 Techniques expérimentales

Les films de composition globale $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ étudiés dans cette thèse ont été obtenus par ablation laser pulsé, en anglais, « Pulsed Laser Deposition » (PLD). Le but de ce travail étant de corréler la nature des phases présentes dans ces films avec les propriétés de ces films, leur composition, structure et microstructure ont été étudiées par rétrodiffusion élastique d'ions ou « Rutherford Backscattering Spectrometry » (RBS), par diffraction de rayons X et par microscopie électronique en transmission. Les propriétés optiques, électriques et magnétiques de ces films ont été analysées respectivement par absorption UV-visible-infrarouge, mesures de la résistivité en fonction de la température et effet Hall, et mesures du moment magnétique global des couches en fonction du champ magnétique et de la température.

2.1 Croissance par ablation laser

2.1.1 Principe

L'ablation laser est une méthode physique de croissance relativement récente [Smi65, Chr94], qui a été particulièrement développée lors de la découverte des nouveaux oxydes supraconducteurs à haute température critique [Dij87, Hab92]. Cette méthode de croissance de films minces est maintenant classiquement utilisée dans les laboratoires. Elle offre l'avantage de vitesses de croissance élevées, et dans le cas des oxydes, permet d'élaborer des films de composition complexe sans nécessité de niveau de vide poussé [Mor10, Mil12].

Dans son principe, l'ablation laser consiste à irradier, avec un faisceau laser pulsé, une cible d'un matériau placée dans une enceinte sous une pression partielle de gaz. Pour des puissances d'irradiation suffisantes (10^8 à 10^9 W/cm²), l'évaporation de la cible se produit et l'interaction de cette vapeur avec les pulses laser conduit à la formation d'un plasma de température et de densité élevées (**Figure 2.1**) [Bou93]. L'expansion de ce plasma s'effectue normalement à la surface irradiée dans un lobe d'émission centré sur la zone d'irradiation. Les espèces constituant ce plasma, ionisées ou non, de vitesses élevées (10^5 à 10^6 cm/s) viennent se condenser sur le substrat. Le film ainsi formé n'est pas uniforme puisque son maximum

d'épaisseur est situé sur la normale à la cible. La distribution en épaisseur est fonction de la taille de la zone d'irradiation et de la pression dans l'enceinte.

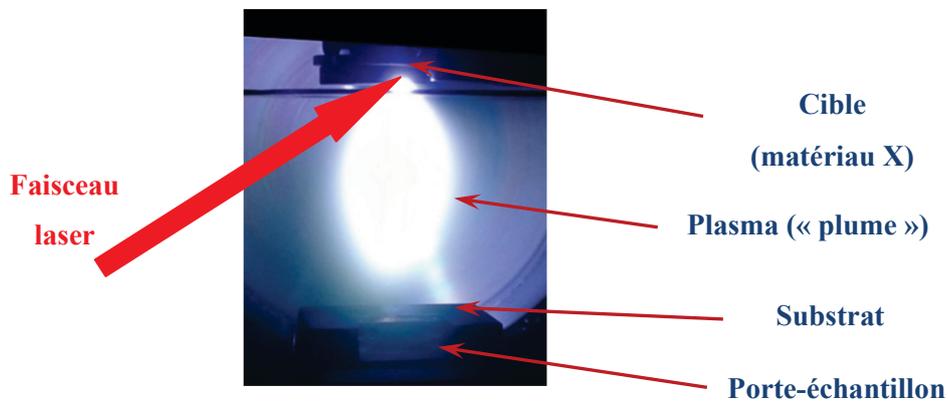


Figure 2.1 : Schéma de principe de l'ablation laser.

Le processus d'ablation se fait en quatre étapes :

- *interaction du faisceau laser avec la cible* : l'énergie du faisceau laser est absorbée par la cible selon ses caractéristiques propres (densité de la cible, conductivité thermique et coefficient d'absorption), et sa température dépasse son point de fusion. De la matière est éjectée de la cible,
- *interaction plasma-laser* : cette matière éjectée est ensuite ionisée et dissociée lors de son interaction avec le faisceau laser, formant un plasma,
- *expansion adiabatique du plasma (plume)* : le plasma est projeté à vitesse supersonique par détente adiabatique, quasi perpendiculairement à la surface de la cible. Les désexcitations induites par les collisions entre les particules du plasma et avec les molécules présentes dans le vide des enceintes (O_2 résiduel, réactifs...) produisent une *plume* lumineuse (**Fig. 2.1**), dont la distribution angulaire, l'orientation et le contenu en espèces dépendent de la nature de la cible, de l'énergie délivrée sur la cible par le laser, de l'orientation du faisceau par rapport à la cible (en général l'angle d'incidence du faisceau laser sur la cible est de 45° , mais le processus d'ablation « creuse » la cible au fur et à mesure des expériences, et conduit à une déviation progressive de l'axe principal de la plume), de la pression dans l'enceinte et de la nature des gaz résiduels qui y sont présents ; ce sont en particulier ces deux derniers paramètres qui sont responsables de la non-stœchiométrie des films minces déposés par PLD,
- *interaction plume-substrat* : les espèces se condensent sur le substrat pour former les films minces. La température du substrat et le réglage du laser conditionnent la mobilité

de surface de ces espèces, et donc la composition et la qualité cristalline des films élaborés.

L'ablation laser a été, et est particulièrement utilisée pour la croissance de films d'oxydes de composition complexe, et de structure et propriétés variées [Yat03, Del04, Pap08, Sei15]. La raison en est que la croissance par PLD peut se faire sous pression d'oxygène entre le vide résiduel (10^{-7} mbar), jusqu'à des pressions de 0.5 mbar. Au-delà de cette pression, la synthèse de nanoparticules se produit généralement, et ne conduit pas réellement à la formation de films. Comme la plupart des oxydes présentent un gap en énergie relativement élevé ($> 3\text{eV}$), les lasers utilisés ont une longueur d'onde dans l'UV (Nd :YAG quadruplé, ou excimères KrF ou ArF), afin d'avoir une absorption des photons efficace dans ces oxydes [Tri08].

2.1.2 Description du banc d'ablation et croissance de films

Un banc d'ablation PLD se compose des éléments suivants (Fig. 2.2) :

- une ou plusieurs chambres d'ablation, enceintes sous vide (10^{-1} - 10^{-7} mbar, le pompage secondaire se faisant par pompe turbo-moléculaire, elle-même pompée par une pompe primaire dans la gamme 10^0 - 10^{-2} mbar), dans lesquelles prennent place différents supports tournants recevant la ou les cibles, ainsi que les supports des substrats (porte-échantillons) ; ces derniers peuvent être portés à haute température (jusqu'à 500°C) selon les conditions choisies pour les dépôts. La distance entre une cible et un substrat est de l'ordre de 50 à 60 mm. Pour ce qui nous concerne, les supports des cibles et des substrats sont amovibles, placés respectivement en partie supérieure et inférieure de chaque chambre d'ablation.
- un laser de haute puissance ; celui-ci fournit un faisceau pulsé, qui viendra irradier la cible et permettra, par évaporation plasma, le dépôt en couches minces.

Dans notre cas, le laser utilisé est un laser solide Nd :YAG Quantel pulsé, quadruplé en fréquence. La longueur d'onde fondamentale du laser est $\lambda = 1064\text{ nm}$; la longueur d'onde utile est $\lambda/4$, soit 266 nm (ultraviolette). Elle est obtenue en quadruplant la fréquence fondamentale au moyen de deux cristaux non-linéaires « doubleurs de fréquence » (cristaux KH_2PO_4 dits « KDP »), le premier divisant la longueur d'onde par deux (532 nm), le second effectuant la même opération sur la longueur d'onde de 532 nm . On obtient au final un faisceau comportant

un mélange des trois longueurs d'onde (λ , $\lambda/2$ et $\lambda/4$), lesquelles sont sélectionnées par un jeu de miroirs internes au laser, de manière à privilégier en sortie un faisceau dont la composante principale est à $\lambda/4 = 266$ nm, accompagnée d'une faible proportion des deux autres composantes. La fréquence de chaque pulse laser est de 10 Hz, leur durée de 7 ns. Le faisceau laser est guidé vers l'enceinte au moyen de miroirs dichroïques sélectionnant la réflexion à 266 nm : ils réfléchissent la longueur d'onde utile à 100% et sont partiellement transparents pour les harmoniques.

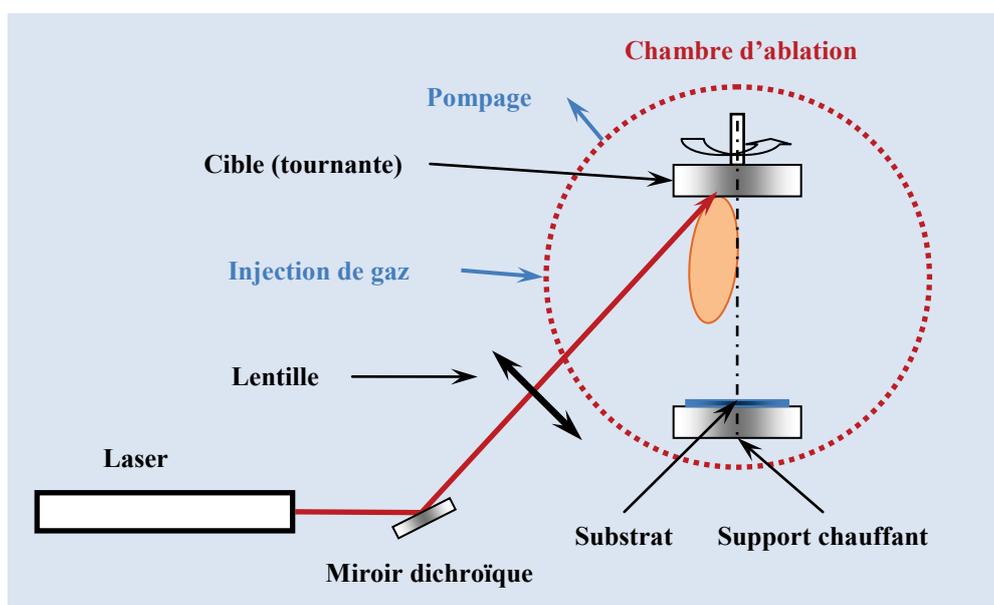


Figure 2.2 : Structure d'un banc d'ablation PLD (simplifiée).

A l'entrée de la chambre d'ablation, le faisceau laser subit une collimation au moyen d'une lentille convergente afin de se focaliser sur la cible sur une surface faible et d'augmenter ainsi l'énergie délivrée par unité de surface. Le passage du faisceau laser de l'extérieur vers l'intérieur de la chambre d'ablation se fait au moyen d'un hublot en quartz.

La quantité d'énergie par unité de surface déposée sur la cible à chaque pulse est un paramètre important du dépôt en couches minces par PLD : c'est la fluence laser. Dans le dispositif utilisé, elle est de 0.5 à 2 J/cm^2 , ce qui correspond à une densité de puissance sur la cible de 50 à $200 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$. Cette forte valeur, jointe à la longueur d'onde (ultraviolet) sont nécessaires pour provoquer l'évaporation de la cible par PLD. La **Figure 2.3** présente le banc d'ablation utilisé dans la présente étude.

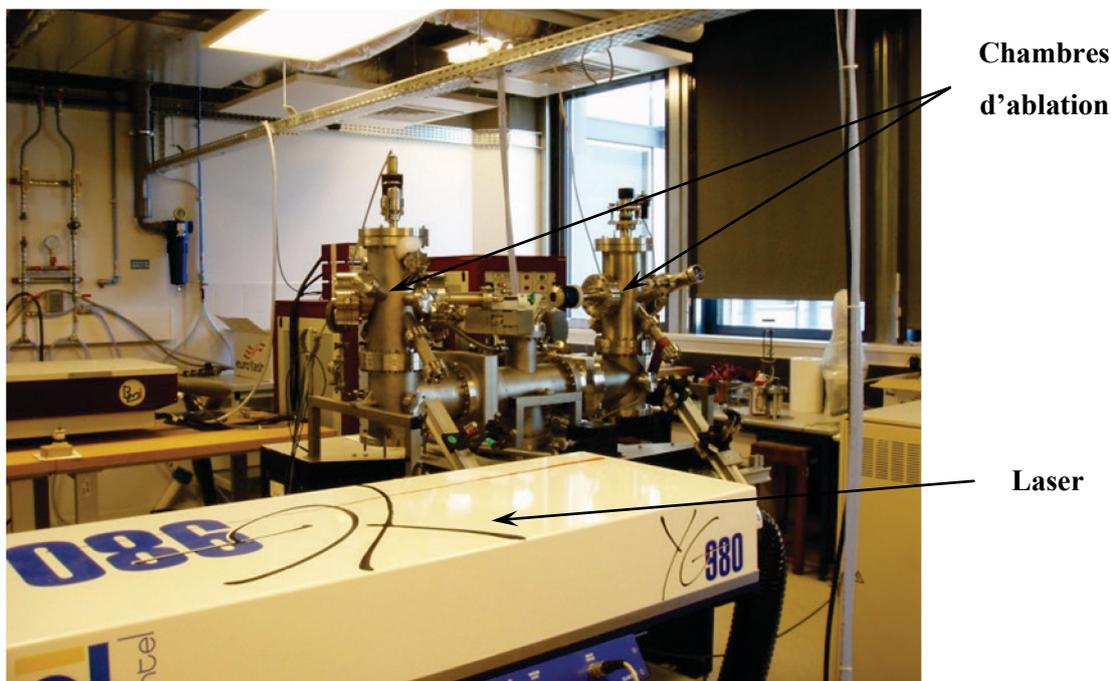


Figure 2.3 : Banc d'ablation PLD utilisé pour la préparation des échantillons.

Les dépôts de films minces sont effectués sur différents substrats, dont le choix dépend des qualités structurales attendues des films et des applications visées. Les substrats sont placés sur le porte-échantillon chauffant et fixés sur celui-ci au moyen d'une laque de platine. Le support est porté à une température de 120°C , ce qui a pour effet d'évaporer les solvants de la laque de platine de manière à assurer à la fois un bon collage des substrats et un transfert thermique entre ceux-ci et le support. Le processus de pompage de la chambre d'ablation est relativement rapide : il prendra une ou deux heures pour un vide résiduel de 10^{-7} mbar sans chauffage (à température ambiante), et cette durée peut atteindre une nuit, dans les mêmes conditions de pression, pour une température choisie qui serait de l'ordre de 500°C . Il est également possible d'injecter un mélange gazeux afin de travailler sous atmosphère contrôlée, par exemple lorsqu'on désire effectuer une croissance sous oxygène dans la gamme de pression $10^{-4} - 10^{-2}$ mbar. Dans ce dernier cas, une vanne clapet permet d'isoler partiellement la pompe turbo-moléculaire de la chambre d'ablation ; le pompage reste actif mais s'effectue en flux laminaire et la pression dans la chambre résulte de la compétition entre l'injection d'oxygène et le pompage.

Lorsque les conditions de température et de pression choisies sont atteintes, le laser est activé : le contrôle de sa puissance se fait par passage du faisceau laser à travers une lame séparatrice, réfléchissant par sa face d'entrée 8% de l'énergie incidente et en laissant passer

92%. Le faisceau est ainsi séparé en deux, la partie principale étant dirigée vers la chambre d'ablation, la partie réfléchiée vers un calorimètre qui fournit l'indication nécessaire au réglage du laser. Deux dernières actions sont nécessaires avant d'irradier la cible : il est en premier lieu nécessaire de faire tourner la cible sur elle-même, afin d'éviter que l'impact du faisceau laser collimaté ne se produise qu'en un seul point ce qui, compte tenu de la fluence élevée, conduirait à une détérioration de la cible. L'ablation peut durer de quelques minutes à une ou deux heures. A temps d'évaporation fixe, l'épaisseur des films variera selon la composition chimique de la cible car le taux de dépôt dépend fortement de la nature des espèces dans la cible et en particulier de l'énergie cinétique que peut leur conférer le faisceau laser lors du processus d'ablation.

Le processus de croissance par PLD d'un film mince sur un substrat déterminé met en œuvre différents comportements des atomes incidents (**Fig. 2.4**), dépendant de leur énergie cinétique, de la température et de la structure cristalline du substrat, ainsi que de la nature des espèces déposées :

- dépôt simple et fixation d'un atome sur le substrat,
- ré-évaporation de l'atome,
- processus de nucléation en surface du substrat, conduisant à la formation de couches minces ou d'agrégats (germes ou clusters) ; ce dernier processus dépend également de la structure cristalline du substrat (monocristallin, amorphe...) et conditionne les relations d'épitaxie entre le film déposé et le substrat,
- ré-évaporation ou dissociation à partir des clusters...

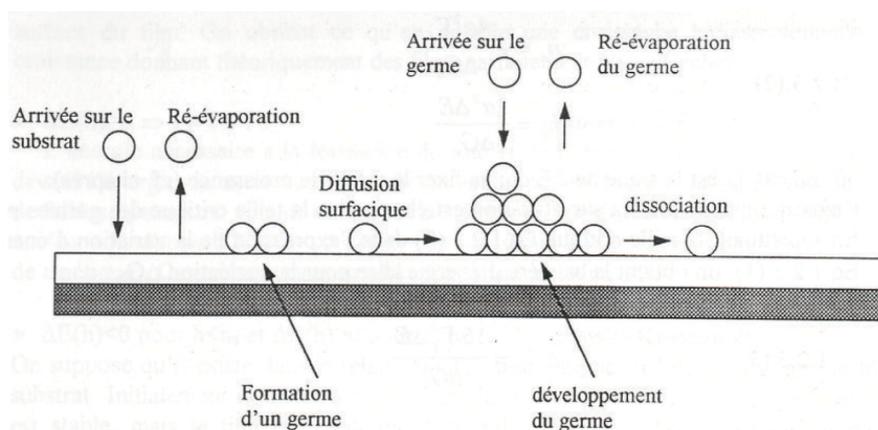


Figure 2.4 : Cinétique des dépôts en couches minces.

2.2 Analyse par faisceau d'ions (RBS)

L'analyse par faisceau d'ions ou Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) permet la détermination de l'épaisseur et de la composition chimique des films minces [Fel86]. La diffusion Rutherford est basée sur l'interaction entre un faisceau mono-énergétique d'énergie E_0 d'ions légers ${}^4\text{He}^+$ (particules α) avec les noyaux du film étudié. Aux énergies utilisées ($E_0 = 1.6$ à 2.1 MeV), la diffusion d'un ion hélium de masse M_{He} sur un noyau cible A de masse M_A ($M_A > M_{\text{He}}$) est élastique, et l'énergie E_{diff} de l'ion hélium diffusé est fonction de l'angle de détection θ et de la masse M_A et vérifie (cf Fig. 2.5) :

$$K_A = \frac{E_{\text{diff}}}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_A^2 - M_{\text{He}}^2 (\sin\theta)^2} + M_{\text{He}} \cos\theta}{M_A + M_{\text{He}}} \right)^2$$

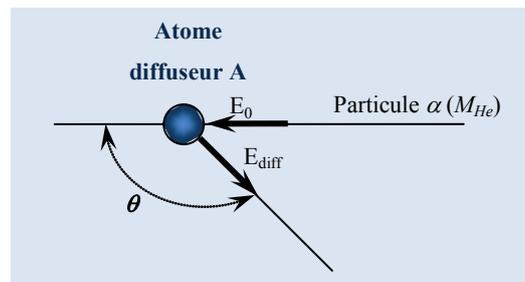


Figure 2.5 : Diffusion Rutherford.

La grandeur E_{diff}/E_0 est notée K_A et appelée facteur cinématique de diffusion ; K_A est d'autant plus important que l'atome cible est lourd, et l'énergie E_{diff} de l'ion hélium diffusé renseigne sur la nature du noyau qui a occasionné la rétrodiffusion. La géométrie de l'analyse RBS d'un film mince est représentée Figure 2.6.

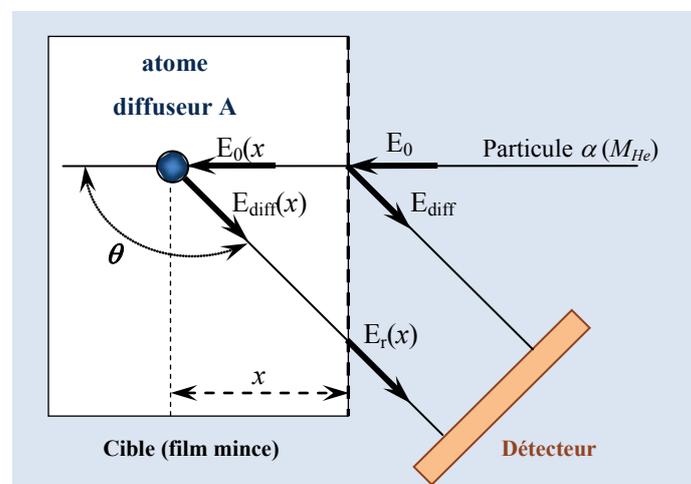


Figure 2.6 : Géométrie de l'analyse RBS.

Un noyau d'hélium rétrodiffusé par un atome cible A situé à une profondeur x dans le film va subir une perte d'énergie due d'une part à la diffusion Rutherford sur l'atome cible et d'autre part au trajet parcouru dans le matériau constitutif du film ; la perte d'énergie correspondant au trajet dans le matériau s'exprime en fonction du pouvoir d'arrêt dE/dx de celui-ci. Le détecteur est généralement placé à un angle de diffusion θ proche de 180° (150° à 170°) afin d'avoir la meilleure sélectivité des éléments possible. L'analyse en énergie de l'énergie recueillie par le détecteur $E_r(K_A, x)$ sous un angle donné permet alors d'accéder à la nature (via K_A) et à la répartition (via x) des noyaux diffuseurs dans le film. Un spectre RBS typique (**Figure 2.7**) fournit le nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie $E_r(x)$ recueillie sur le détecteur.

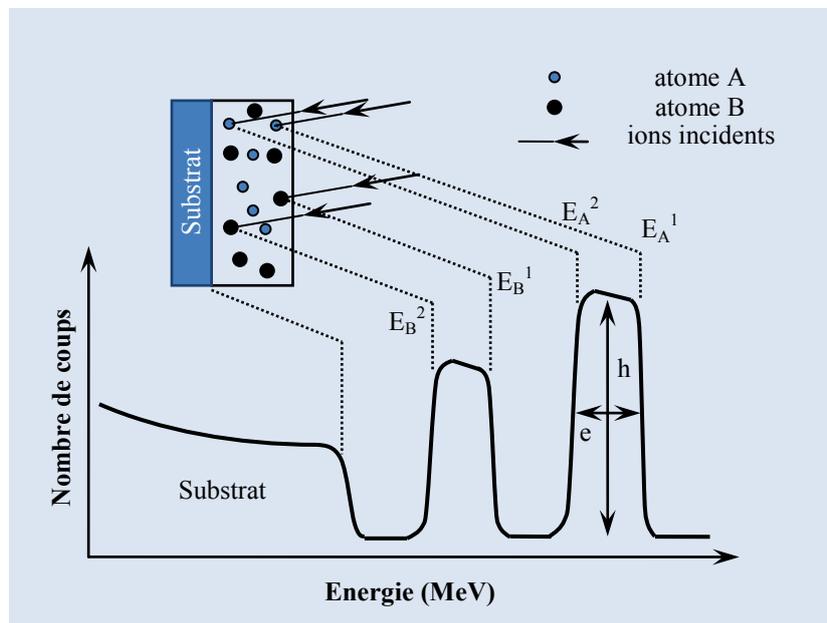


Figure 2.7 : Morphologie d'un spectre RBS.

Il se compose d'une succession de pics avec des morphologies plus ou moins différentes, qui fournissent plusieurs informations :

- en premier lieu, l'intensité du signal (h) est proportionnelle au flux d'ions incidents, mais aussi à la quantité d'atomes diffuseurs et à l'épaisseur du film mince,
- la largeur de chaque pic (e) renseigne sur la profondeur des éléments dans l'échantillon,
- la position des fronts montants et descendants de chaque pic indique l'énergie de rétrodiffusion fournie par chaque atome cible ; celle-ci est d'autant plus importante que l'atome cible est proche de la surface du film.

Il est alors possible de connaître le profil de concentration, l'épaisseur du film, ainsi que la stœchiométrie d'un matériau composé de plusieurs éléments ; il faut cependant noter que le

nombre d'ions rétrodiffusés dépend de la section efficace de Rutherford, c'est-à-dire de la probabilité qu'un ion hélium soit rétrodiffusé par un noyau A. Celle-ci est proportionnelle au carré du numéro atomique de ce noyau, selon :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_A Z_{He} e^2}{4E_0 \sin^2(\theta/2)} \right)^2$$

Cette grandeur influe sur la hauteur (h) des contributions liées à chaque atome ; la RBS est donc plus sensible aux éléments lourds qu'aux éléments légers. De fait, si la stœchiométrie en oxygène n'est connue qu'à 4% près, la précision est de 0.02% pour des éléments plus lourds.

Les analyses par faisceau d'ions ont été effectuées avec l'accélérateur d'ions $^4\text{He}^+$ de 2-2.5 MeV, de type Van de Graaff, de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP), ainsi qu'à l'Université de Namur (partenariat SAFIR@ALTAÏS) durant la période de non-disponibilité de l'accélérateur (travaux de réinstallation dans de nouveaux locaux). Le fonctionnement de l'accélérateur d'ions est assuré par E. Briand, I. Vickridge, J.J. Ganem et H. Tancrez, respectivement IE, DR, MC et IE à l'INSP. Les mesures RBS ont été traitées au moyen du programme de simulation appelé RUMP, initialement utilisé à l'Université de Cornell et développé par R.L. Doolittle [Doo85].

A titre d'illustration (**Figure 2.8**), considérons le spectre RBS d'un film oxyde $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, de type spinelle, élaboré à 500°C, sous une pression de 10^{-7} mbar, sur substrat Si :

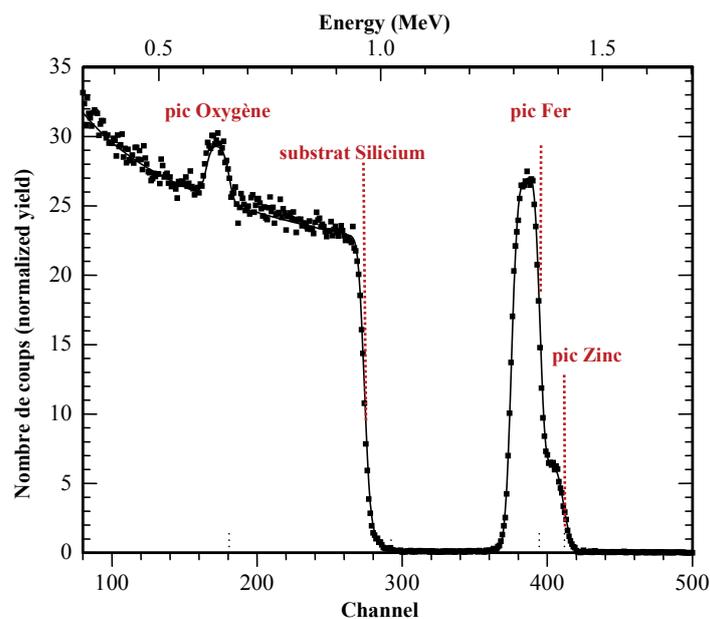


Figure 2.8 : Exemple de spectre RBS.

Les résultats de la simulation sont :

Couches	Nombre d'atomes /cm ²	Composition
1	620x10 ¹⁵ / cm ²	Zn : 0.150 ; Fe : 0.850 ; O : 1.200
2	15000x10 ¹⁵ / cm ²	Si : 1.000

Les résultats montrent que le film se compose d'une seule couche de composition homogène Zn_{0.15}Fe_{0.85}O_{1.2} sur le substrat Si. Le spectre RBS permet de remonter au nombre total d'atomes par cm² dans cette couche, ici, 620.10¹⁵ atomes/cm² (contre 15000.10¹⁵ atomes/cm² pour le substrat). Supposant la structure du film proche de celle d'un spinelle de type Zn_xFe_{3-x}O_{4-δ}, la composition de la couche peut aussi s'écrire sous la forme Zn_{0.45}Fe_{2.55}O_{3.6}.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche, il est nécessaire de s'appuyer sur la structure cristalline du film, ici très proche de celle de la magnétite (Fe₃O₄). Pour la maille conventionnelle de la magnétite, il vient $a = 8,391\text{Å}$, $Z = 8$, $V = 590,8\text{Å}^3$, où $Z = 8$ signifie qu'il existe 8 unités de formule (f.u.) par maille, c'est-à-dire 8 molécules Fe₃O₄ par maille. Une maille contient donc 32 atomes d'oxygène, qui occupent :

$$590,83\text{Å}^3 = 590,8 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2 \cdot \text{Å} = 59,08 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{Å}$$

Ainsi 32.10¹⁵ atomes d'oxygène occupent 59,08cm².Å. Par conséquent 10¹⁵ atomes d'oxygène occupent 59,08/32 = 1,846 cm².Å. D'où la conversion:

$$10^{15} \text{at.O/cm}^2 \rightarrow 1,846\text{Å}$$

Le nombre d'atomes d'oxygène par cm² est 620.10¹⁵.(1,2/(0,15+0,85+1,2)) ; l'épaisseur du film est donc 620[1,2 / 2,2] x 1,846 = 624,3 Å, soit 62,43 nm.

2.3 Cristallographie par diffraction des rayons X

Tous les composés que nous avons élaborés sont solides et présentent à priori une structure plus ou moins cristalline. La cristallographie par diffraction des rayons X (XRD : X-ray Diffraction [Cul01]) est une méthode particulièrement bien adaptée à la détermination des phases cristallines des films minces, à la mesure des paramètres cristallins de chacune d'entre elles, ainsi qu'à la détermination des relations d'épitéxie entre les films et les substrats sur lesquels ils sont déposés [Her13].

2.3.1 Rappel : interaction rayons X / matière

Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement X, son cortège électronique oscille en phase avec l'onde incidente (diffusion Thomson) et joue un rôle de centre de diffusion. Pour un cristal parfait, présentant une périodicité spatiale (réseau périodique), les ondes diffusées par chaque atome vont interférer entre elles, conduisant à une alternance d'interférences constructives ou destructives selon la direction de l'espace considérée : c'est le phénomène de diffraction.

Considérons (**Fig. 2.9**) un rayon incident de longueur d'onde λ , arrivant sous un angle θ sur une famille de plans atomiques (hkl) parallèles et séparés d'une distance inter-réticulaire caractéristique d_{hkl} .

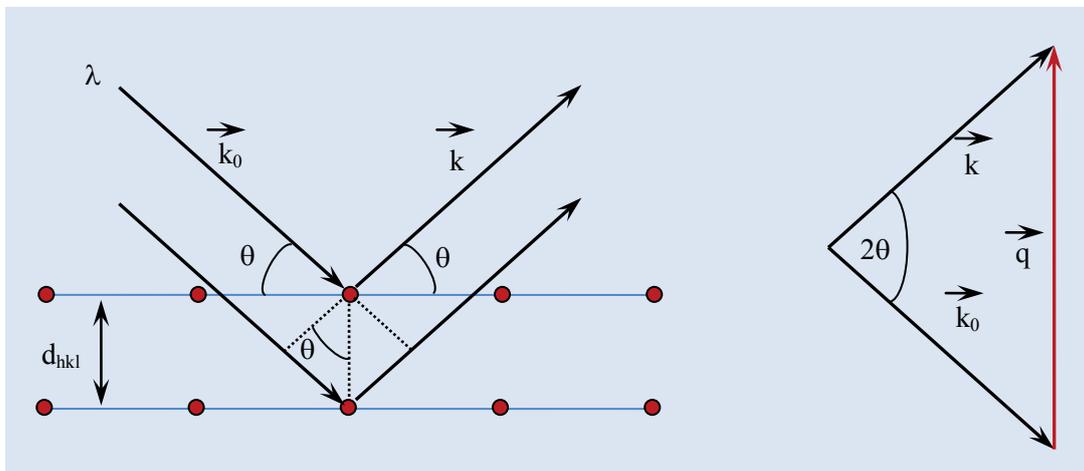


Figure 2.9 : Illustration de la loi de Bragg.

Les atomes d'un plan diffusent en phase et la différence de marche des ondes diffusées entre deux plans consécutifs est $2d_{hkl}\sin\theta$. La condition d'interférence constructive est la *loi de Bragg* :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

n étant un nombre entier. Ainsi, chaque famille de plans cristallins, caractérisée par d_{hkl} , est associée à un ensemble de directions discrètes dans l'espace, selon un angle θ_{hkl} , pour lesquelles sera observé un signal diffracté. Remarquons que la loi de Bragg ne s'applique que si la longueur d'onde λ est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires du cristal, ce qui impose le recours à une diffraction par rayons X. Les distances inter-réticulaires d_{hkl} dépendent de la structure cristalline.

La loi de Bragg se retrouve dans les conditions de diffraction générales exprimées par Laüé :

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{q} = n(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

où $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ sont les vecteurs de base du réseau réciproque associés aux vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ du réseau direct.

Remarque : dans l'ensemble de l'étude, nous utiliserons la notation à trois indices de Miller en lieu et place de la notation à quatre indices pour les structures hexagonales (e.g. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$).

2.3.2 Géométrie et diffractomètre

La diffraction des rayons X a été réalisée sur le diffractomètre 4 cercles X'Pert Panalytical (Philips) de l'INSP, diffractomètre dont la maintenance est assurée par Sarah Hidki (IE, INSP). La source de rayons X est fixe et l'échantillon à analyser est placé sur une platine dont l'orientation est ajustable dans les trois directions de l'espace par des rotations d'angles ω , φ et ψ représentées sur la **Figure 2.10**. Le détecteur peut se mouvoir dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation ω selon un angle appelé 2θ . Le point **O** est le centre de rotation du goniomètre.

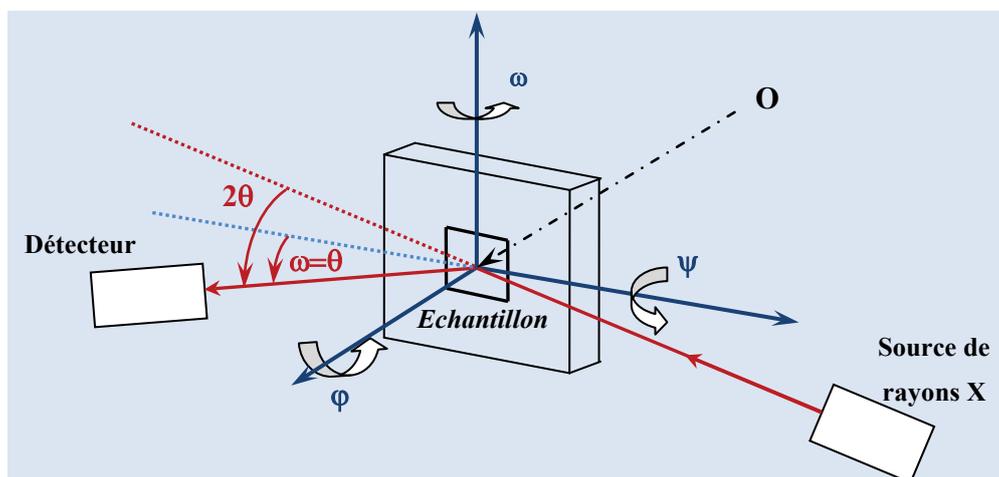


Figure 2.10 : Géométrie d'un diffractomètre X.

φ est l'angle de rotation autour de la normale à l'échantillon (azimut), et l'angle ψ est l'angle de déclinaison de l'échantillon. Dans le cas où $\psi = 0$ (φ quelconque), l'échantillon est en position verticale et une rotation de l'échantillon selon l'angle $\omega = \theta$ conduira à explorer l'ensemble des

plans diffractant parallèles à la surface, à condition que le détecteur tourne en même temps d'un angle 2θ . Cette géométrie, dite θ - 2θ , permet l'obtention de pics de diffraction desquels il est possible d'extraire plusieurs informations :

- identification des structures cristallines (phases parentes) et valeurs des paramètres de maille suivant la normale pour chacune de ces structures,
- estimation des fractions volumiques des différentes phases,
- taille t des cristallites (domaines monocristallins) suivant la normale au moyen de la relation de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{H \cos \theta}$$

où $k \sim 0.89$, λ est la longueur d'onde du faisceau X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), H la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ l'angle de Bragg.

Un exemple de diagramme de diffraction en géométrie θ - 2θ , pour un échantillon de type $\text{Zn}_1\text{Fe}_1\text{O}_x$ sur substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001), élaboré à 500°C sous une pression de 10^{-7} mbar, est le suivant (**Fig. 2.11**) :

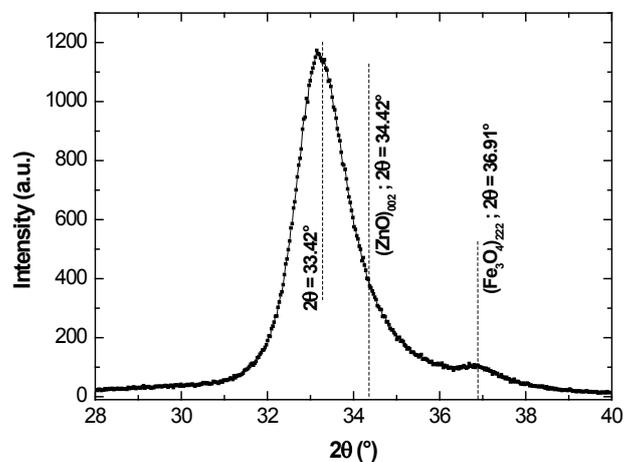


Figure 2.11 : Diffractogramme $\theta - 2\theta$.

Le pic principal permet d'identifier une phase de type ZnO présente dans la couche ; il est décalé de 1° par rapport à la position attendue ($2\theta = 34.42^\circ$) pour la diffraction de 2nd ordre sur les plans (001) du ZnO sous sa forme massive ; nous pouvons néanmoins dire que la croissance de la phase de type ZnO se fait selon la normale au plan (001), ce que l'on exprime en disant

que le film est texturé (001). Le petit pic présent à 36.9° est dû à une phase de type spinelle (Fe_3O_4), minoritaire dans la couche.

A partir d'un pic de diffraction (θ et 2θ fixés aux valeurs de Bragg) on peut aussi faire varier l'angle ω seul autour de θ_B (ce balayage en ω est appelé *rocking curve* ou ω -scan). Le profil de raie suivant ω permet d'évaluer la mosaïcité de l'échantillon, c'est-à-dire la distribution angulaire des cristallites. La mosaïcité sera éventuellement affinée par une *rocking curve* en ψ (ψ -scan). La mosaïcité et la taille des cristallites interviennent tous deux dans la largeur des pics et il convient normalement de mesurer des réflexions à différents ordres pour discriminer entre les deux effets.

Pour accéder à une réflexion sur des plans (hkl) non parallèles à la surface, l'utilisation des 3 angles $\omega=\theta$, φ et ψ pour l'échantillon et 2θ pour le détecteur est nécessaire. Les angles ψ et φ permettent d'amener la normale aux plans (hkl) dans le plan de diffraction horizontal. L'angle $\omega=\theta_B$ où θ_B est l'angle de Bragg associé aux plans (hkl) permet d'amener cette normale en position de diffraction, le détecteur étant positionné à l'angle $2\theta_B$.

Considérons le cas des plans (011) d'un film de ZnO, film dont l'axe c est perpendiculaire au plan du film. Initialement, l'axe c est dans le plan de diffraction. L'angle ψ est l'angle entre le plan (011) et le plan (001). Une rotation de l'échantillon par l'angle ψ autour de l'axe a amènera la normale au plan (011) dans le plan de diffraction. La rotation autour de l'axe a est assurée par la valeur de l'angle φ (si l'axe a est initialement parallèle au faisceau incident, alors $\varphi = 0^\circ$).

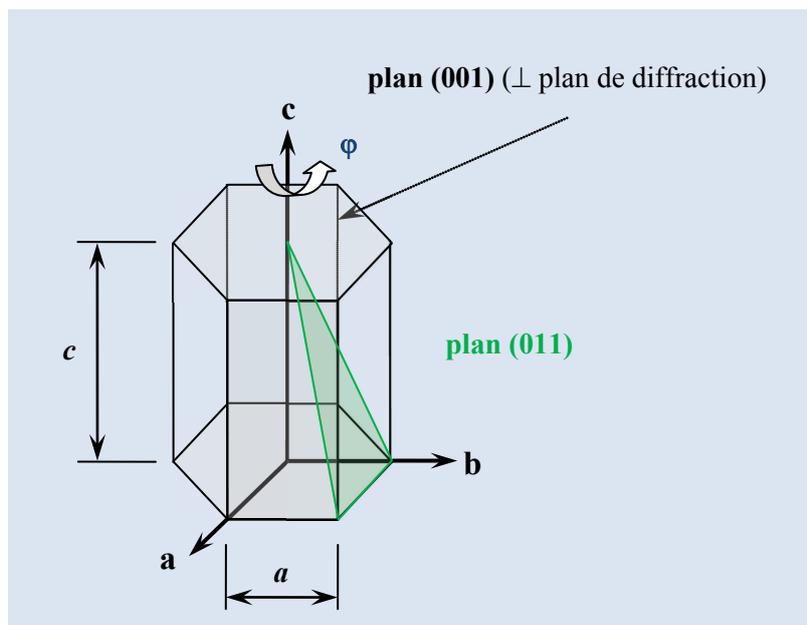


Figure 2.12 : Plans cristallins de ZnO.

2.3.3 Figures de pôles et épitaxie

L'épitaxie consiste en la croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux de types différents mais possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. En ce qui concerne la croissance de films minces déposés sur un substrat, l'épitaxie est caractérisée par le parallélisme entre une ou plusieurs directions cristallographiques du film déposé et une ou plusieurs directions cristallographiques du substrat.

Prenons l'exemple d'un film de ZnO dont l'axe c est perpendiculaire à la surface d'un substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$. Traçons une sphère de rayon arbitraire dont l'origine est au centre du substrat et dont l'axe vertical est confondu avec sa direction $[001]$ (**Fig. 2.13**). Le film de ZnO étant texturé (001) , sa direction $[001]_{\text{ZnO}}$ est confondue avec la direction $[001]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ du substrat. La normale à une famille de plans réticulaires (hkl) du film ZnO sera repérée par les angles ψ_{hkl} et ϕ_{hkl} . Soit P'_{hkl} sa projection stéréographique sur le plan équatorial de la sphère : l'intensité I_{hkl} diffractée par les plans (hkl) du dépôt – en respectant les conditions de Bragg pour ces plans – sera alors maximale pour les angles ϕ_{hkl} et ψ_{hkl} . En faisant varier les angles ψ et ϕ au moyen du goniomètre, et donc l'orientation du film dans l'espace, on obtiendra par projection de I_{hkl} sur le plan équatorial une cartographie de tous les plans équivalents à (hkl) , appelée figure de pôles.

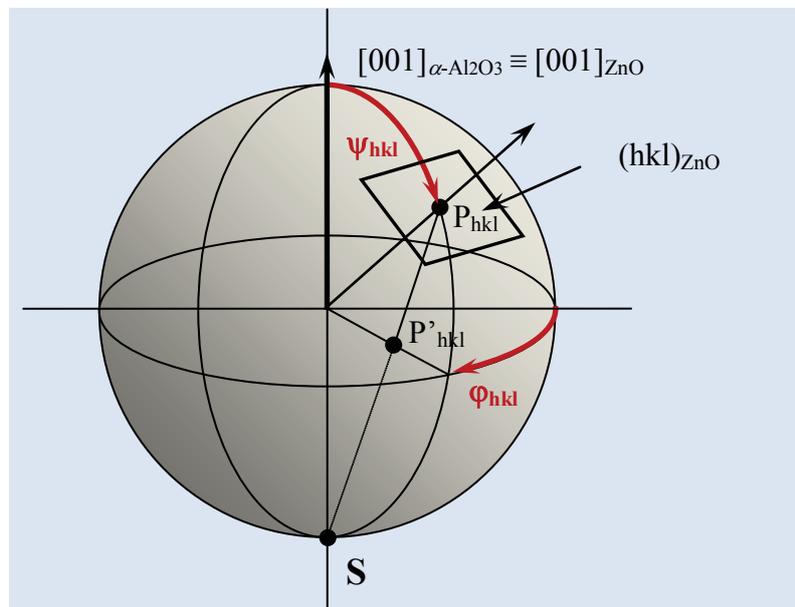


Figure 2.13 : Projection stéréographique.

L'axe $[001]_{\text{ZnO}}$ étant un axe de haute symétrie (d'ordre 6), la rotation par l'angle ϕ va permettre de mettre en évidence cette symétrie. La **Figure 2.14** fournit l'exemple d'une figure de pôles

relative aux plans (101) d'un dépôt d'oxyde de zinc ZnO(001) sur $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$; l'apparition de 6 pôles de diffraction au même angle ψ (ici l'angle ψ est l'angle entre les plans (101) et les plans (001)) et tous les 60° en φ résulte de la symétrie $P6_3mc$ de la maille cristalline du ZnO et de la symétrie d'ordre 6 du substrat.

La **Figure 2.15** représente les 6 normales aux plans de type (101) correspondantes, en projection dans le plan (a, b) de la maille ZnO. Les six plans en question sont (101), (011), (-111), (-101), (0-11) et (1-11).

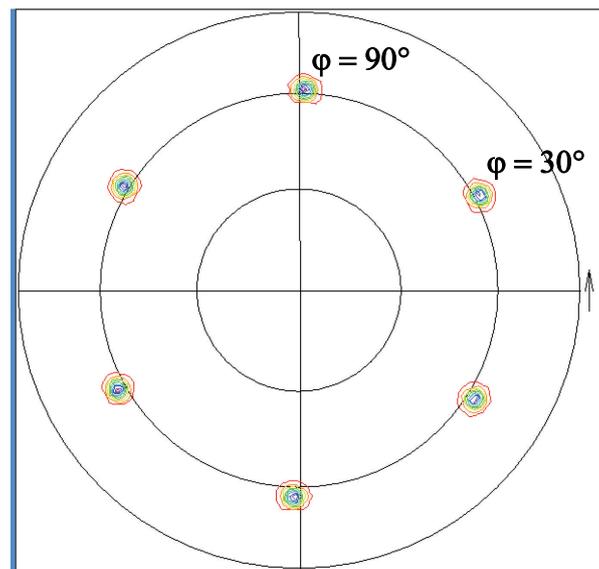


Figure 2.14 : Figure de pôles de ZnO(001) sur $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

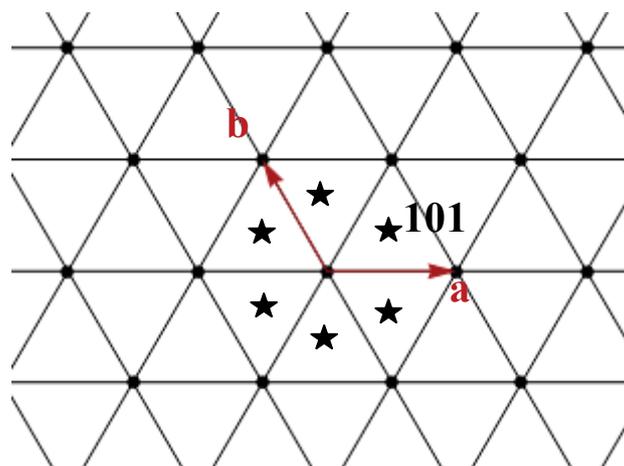


Figure 2.15: Représentation en projection dans le plan (a,b) de ZnO des 6 normales aux plans de type (101).

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET, en anglais TEM : Transmission Electron Microscopy) est une technique de caractérisation complémentaire de la diffraction par rayons X. Elle permet d'obtenir une image locale de la structure cristalline des échantillons, avec une résolution de l'ordre de l'Angström [Car16].

Les clichés TEM ont été réalisés par Dominique Demaille (IR, INSP) sur microscope électronique JEOL (laboratoire IMPMC de l'Université Pierre et Marie Curie).

2.5 Mesures de transport

Les mesures de transport que nous avons effectuées sont de trois types :

- mesures « barres parallèles », à température ambiante (~ 300 K) ou en faisant varier la température T de l'échantillon dans la gamme $4.6 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Ces mesures permettent la détermination de la résistivité électrique ρ d'un film mince en fonction de la température,
- mesures par effet Hall, fournissant la nature et la mobilité des porteurs de charge. Les mesures en géométrie van der Pauw ont été réalisées par Magda Nistor à l'INFPLR (National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucarest, Roumanie). Les mesures sur croix de Hall ont été réalisées par N. Jedrecy et Mohamad Hamieh (Post-Doc, INSP),
- mesures de magnétorésistance sur appareillage PPMS (Physical Property Measurement System). Il s'agit de mesures « barres parallèles » avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'échantillon.

2.5.1 Mesure « barres parallèles »

La mesure « 4 points » consiste à faire parcourir l'échantillon à analyser par un courant électrique constant I via deux points de cet échantillon, et à relever la tension u entre deux autres points. Le rapport u/I fournit alors la résistance électrique R entre les deux points de mesure [Koo92]. On rappelle que la résistance R d'un conducteur est une mesure macroscopique, dont l'élément significatif caractéristique du matériau analysé, est sa résistivité ρ : pour un composé homogène, uniforme et isotrope, la relation entre la résistivité et la résistance est :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Où l est la longueur parcourue par le courant et S la section traversée. L'inverse de la résistivité électrique est la conductivité, notée σ .

La **Figure 2.16** illustre la méthode de mesure « barres parallèles »; le courant I , fourni par un générateur à courant constant, est injecté dans le film mince déposé sur son substrat via des contacts ohmiques, constitués de dépôts d'or de différentes formes obtenus par pulvérisation cathodique (*sputtering*). Typiquement, pour les grands substrats, les barres sont distantes l'une de l'autre de 2 à 3 mm ; les fils de mesure, reliés à la source de courant d'une part, à un nano-voltmètre de l'autre, sont collés sur ces barres au moyen d'une laque d'argent, assurant à la fois un excellent contact électrique et une bonne tenue thermique, nécessaire lors des mesures à très basse température. Pour les échantillons plus petits, les fils sont connectés au film à l'aide d'une micro-soudeuse. La géométrie en barres parallèles permet d'homogénéiser le passage du courant à travers le film.

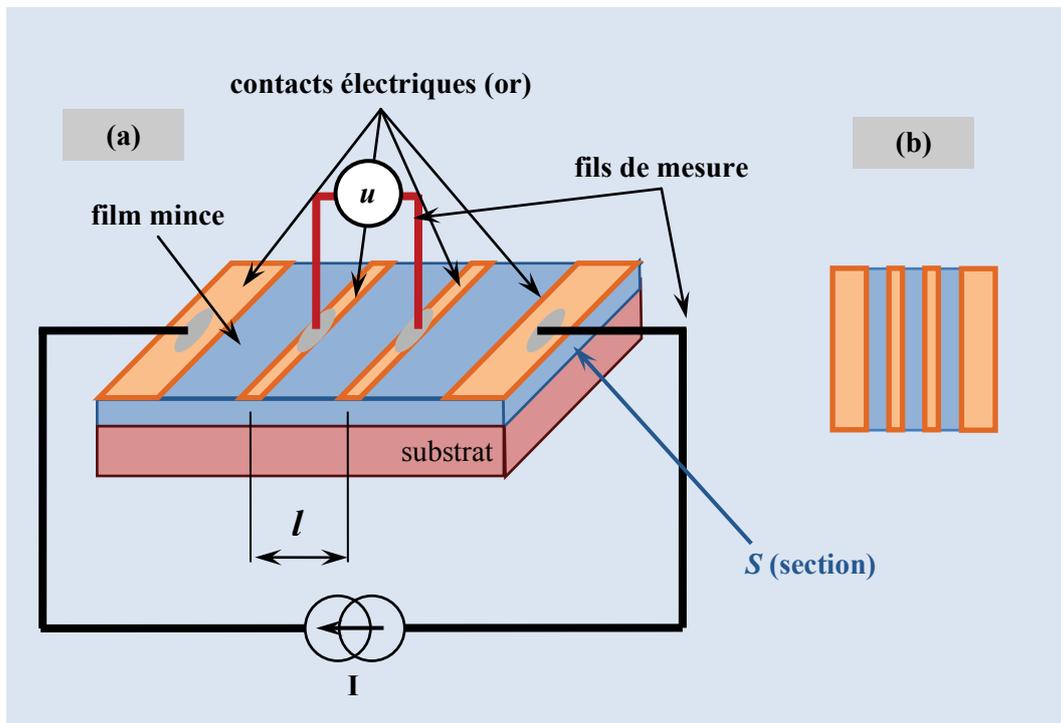


Figure 2.16 : Mesure quatre points : (a) géométrie de la mesure, (b) configuration des contacts en barres parallèles.

L'ensemble {film + substrat} est placé à l'extrémité inférieure d'une canne mobile plongée dans un réservoir d'hélium liquide ; le système hélium liquide / hélium gazeux dans le réservoir

constitue un milieu présentant un gradient de température, la température la plus basse (~ 4.21 K) se situant au fond du réservoir et augmentant en fonction de la distance au fond. Un déplacement vertical de la canne dans le réservoir permet ainsi d'obtenir une variation de température de l'échantillon à analyser ; le relevé de la température se fait au moyen de sondes de température placées sur la canne à proximité de l'échantillon.

2.5.2 Mesures par effet Hall

Un second type de mesure de transport permet de caractériser la densité de courant circulant dans un échantillon, ainsi que la nature des porteurs (électrons ou trous) et leur mobilité ; la mesure par effet Hall exploite cet effet, découvert en 1879 par E.H. Hall [Hal79] (Fig. 2.17).

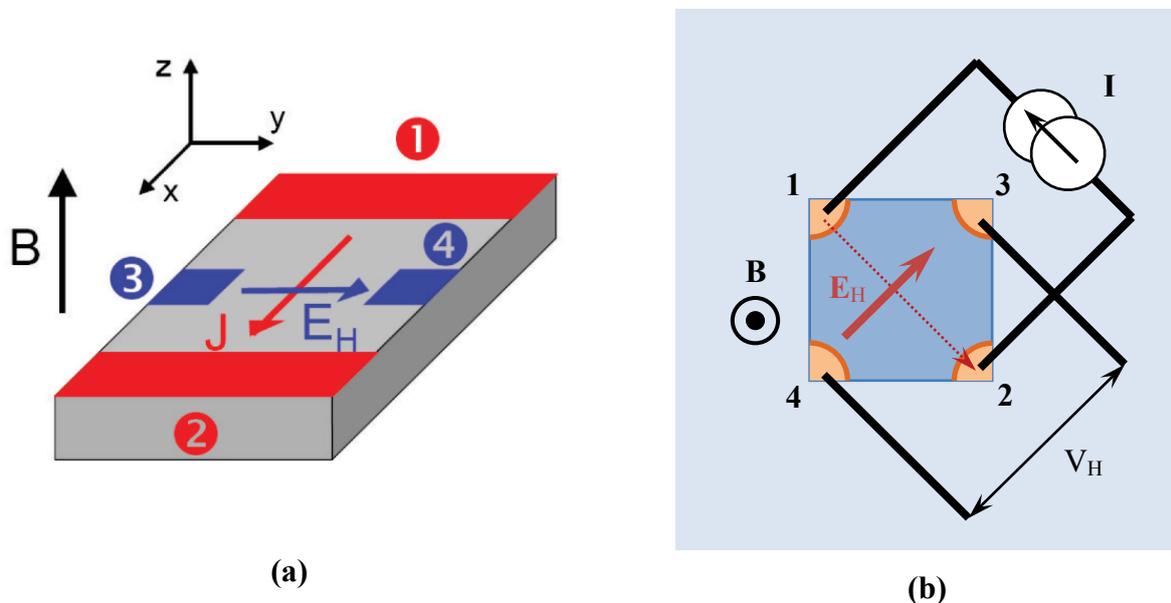


Figure 2.17 : (a) géométrie de l'effet Hall classique : \mathbf{J} est la densité de courant, \mathbf{B} l'induction magnétique, \mathbf{E}_H le champ de Hall.
 (b) le courant électrique circule entre les points 1 et 2, la tension de Hall V_H est mesurée entre 3 et 4.

Dans le cadre d'un modèle simplifié, l'effet Hall ordinaire résulte de la force de Lorentz agissant sur des porteurs de charge placés dans une induction magnétique (Fig. 2.17a). Dans le principe, on rappelle qu'une densité de charge électrique ρ et une densité de courant \mathbf{J} seront soumises, sous l'action d'un champ électrique \mathbf{E} et d'une induction magnétique \mathbf{B} , à une densité de force de Lorentz \mathbf{F} , telle que :

$$\mathbf{F} = \rho\mathbf{E} + \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} = \rho\mathbf{E} + \rho\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$$

\mathbf{v} étant la vitesse des porteurs.

Selon la **Figure 2.17a**, supposons pour simplifier que les porteurs soient des charges positives (trous, assimilés à des déficits d'électrons). \mathbf{E} est le champ électrique nécessaire à leur injection du point 1 vers le point 2. Il est ici de même direction et sens que \mathbf{J} . Sous l'effet de l'induction \mathbf{B} , les porteurs vont être déviés vers le point 3, et s'accumuleront dans un volume de l'échantillon proche de ce point, au détriment d'une zone située autour du point 4 (polarisation électrique); il y aura alors création d'une différence de potentiel V_H entre ces deux zones (appelé potentiel de Hall), le potentiel le plus élevé se situant autour du point 3. Cette différence de potentiel sera à l'origine d'un champ électrique $\mathbf{E}_H = -\mathbf{grad}(V_H)$, dirigé du point 3 vers le point 4 et compensant la déviation due à l'induction \mathbf{B} (champ de Hall). A l'équilibre, les porteurs ne seront plus soumis qu'à la force $\rho\mathbf{E}$ présente en l'absence d'induction. On pourra donc écrire :

$$\rho\mathbf{E}_H + \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} = \mathbf{0}$$

Par ailleurs, la densité de charge ρ et la densité de courant \mathbf{J} peuvent s'écrire :

$$\rho = nq ; \mathbf{J} = nq\mathbf{v}$$

où n est la densité volumique de porteurs et q leur charge.

Du point de vue expérimental :

- si les porteurs de charge sont des électrons, la tension de Hall V_H mesurée sera opposée à celle correspondant au cas où les porteurs sont de charge positive, puisque la densité de courant va changer de signe sans que l'induction magnétique \mathbf{B} ne change de sens. La mesure de cette tension permet donc, dans un premier temps, de déterminer la nature des porteurs (électrons ou trous pour les composés semi-conducteurs),
- pour un échantillon de forme parallélépipédique (**Fig. 2.17a**), la valeur absolue du champ de Hall E_H est $E_H = V_H / a$, où a est la distance entre les points 3 et 4, et la densité de courant $\mathbf{J} = I / ab$ (I intensité du courant, b épaisseur de l'échantillon). Ce qui précède permet d'écrire :

$$nqE_H = -nq \frac{V_H}{a} = -\mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = -\frac{I \cdot B}{ab} \Rightarrow n = \frac{I \cdot B}{bqV_H}$$

Ainsi, la mesure de la tension de Hall permet la détermination de la nature et de la densité volumique des porteurs. Par ailleurs, leur mobilité μ est définie par :

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$$

De la relation $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} = \rho \mu \mathbf{E} = nq\mu \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}$, σ étant la conductivité de l'échantillon, on peut déduire la valeur de μ (μ_p pour les trous, μ_e pour les électrons dans le cas des semi-conducteurs, par exemple) à partir de la conductivité et de la densité n de porteurs. Il est important de noter que l'effet Hall se manifeste différemment selon les composés étudiés [Ohg08] ; en particulier, lorsque ceux-ci sont magnétiques, l'interaction entre le champ \mathbf{B} de mesure et les porteurs est plus compliquée et conduit à un effet Hall anormal [Sin08].

2.6 Mesures magnétiques : VSM

Nous avons utilisé un système de mesures physiques (PPMS Quantum Design) incluant une option VSM (Vibrating Sample Magnetometer [Smi56, Fon59]), permettant une large gamme de mesures magnétiques : cycles d'aimantation, magnétorésistance, refroidissement sous champ.... La **Figure 2.18** schématise le principe d'un VSM; il permet la mesure de l'aimantation d'un petit échantillon magnétique subissant un mouvement vibratoire de faible amplitude (0,1 à 1 mm) dans un champ magnétique uniforme \mathbf{H} (excitateur).

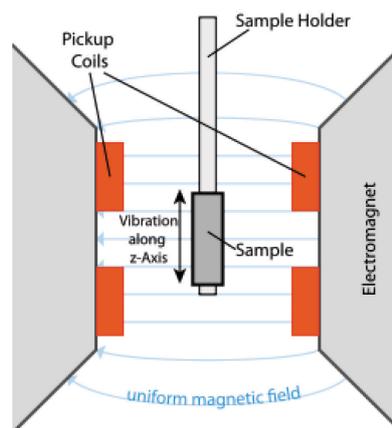


Figure 2.18 : Principe du VSM.

A titre d'exemple d'exploitation des résultats, la **Figure 2.19** présente le résultat de la mesure brute du cycle d'hystérésis à 300K d'un échantillon de structure spinelle, texturé selon les plans

(111), élaboré à 500°C, sous une pression de 3.10^{-7} mbar, l'excitateur étant dirigé de manière parallèle à la surface extérieure du film (« mesure InP »).

Les mesures concernent le moment magnétique global m_g de l'échantillon (du film) et sont fournies en unités électromagnétiques (*e.m.u*). Il est nécessaire pour connaître l'aimantation M du film ($M = dm/dV$) de procéder à la transformation :

$$M = m_g/V \text{ où } V \text{ est le volume du film}$$

Le volume est déterminé par la surface de l'échantillon et l'épaisseur de la couche (elle-même déterminée par RBS). Pour se ramener à une unité S.I. de M (en $A.m^{-1}$), on utilise la relation :

$$\frac{e.m.u}{cm^3} \leftrightarrow 10^3 A.m^{-1} \leftrightarrow kA.m^{-1}$$

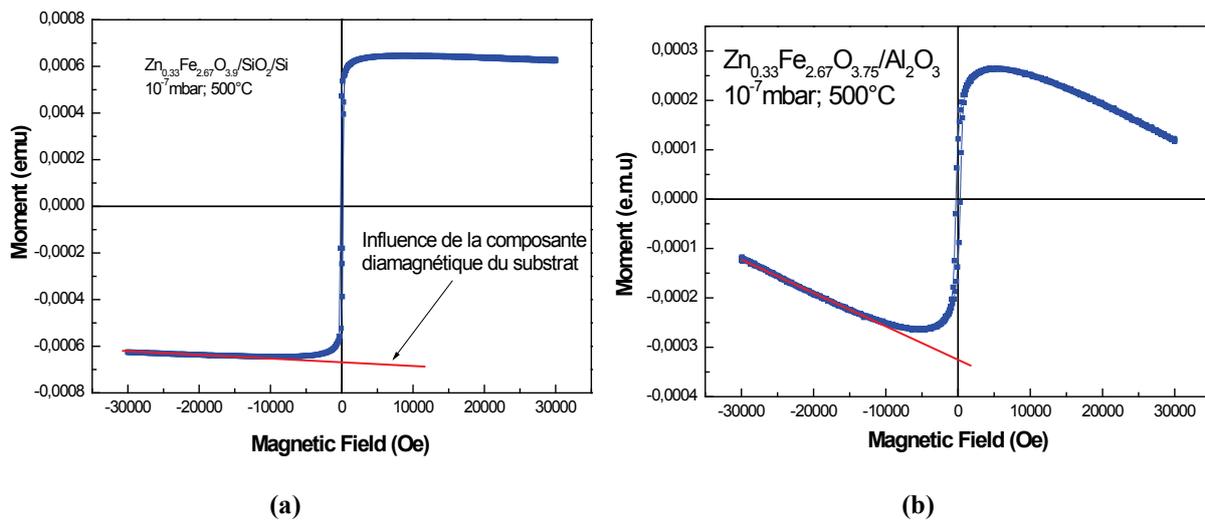


Figure 2.19 : Correction de la composante diamagnétique dans une courbe M-H
(a) substrat SiO_2/Si (b) substrat Al_2O_3 .

Enfin, il convient d'éliminer la contribution du substrat aux mesures. On constate par exemple (Fig. 2.19a-b) une décroissance du moment global dans les domaines où le champ excitateur est fort ($H \sim \pm 30000$ Oe), qui correspond ici à la réponse diamagnétique du substrat (SiO_2/Si ou Al_2O_3), liée aux impuretés qui y sont présentes. Cette réponse est linéaire, du type $M_{\text{substrat}} = \alpha.H$; α présente ici, par exemple pour un substrat de type SiO_2/Si , une valeur de l'ordre de $1.1.10^{-9}$ e.m.u / Oe. Une bonne évaluation des propriétés magnétiques du film consiste d'abord à éliminer cette contribution diamagnétique. Cette correction fournit les courbes suivantes, corrigées en kAm^{-1} (Fig. 2.20 a-b).

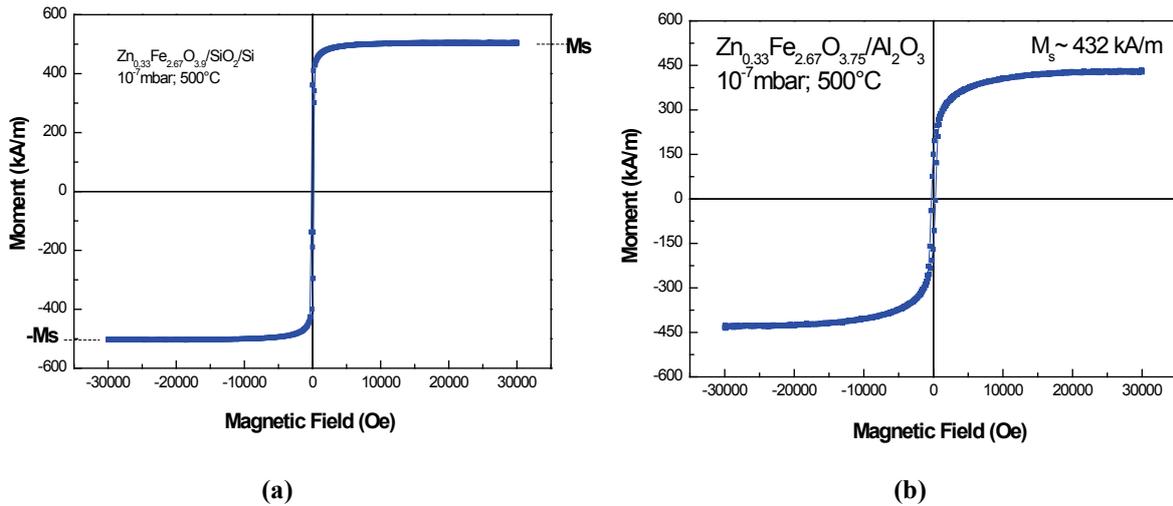


Figure 2.20 : Hystérèses large M-H après correction de la composante diamagnétique et normalisation (a) sur SiO₂/Si (b) sur Al₂O₃.

2.7 Propriétés optiques : absorption UV-visible-IR

Une mesure d'absorption (ou de transmission) UV-Visible-IR se fait au moyen d'un spectrophotomètre (**Fig. 2.21**) permettant, à partir d'une source spectrale, de sélectionner une longueur d'onde par un monochromateur, et d'analyser l'absorption optique (la transmittance) du film à chaque longueur d'onde sélectionnée [Sko07].

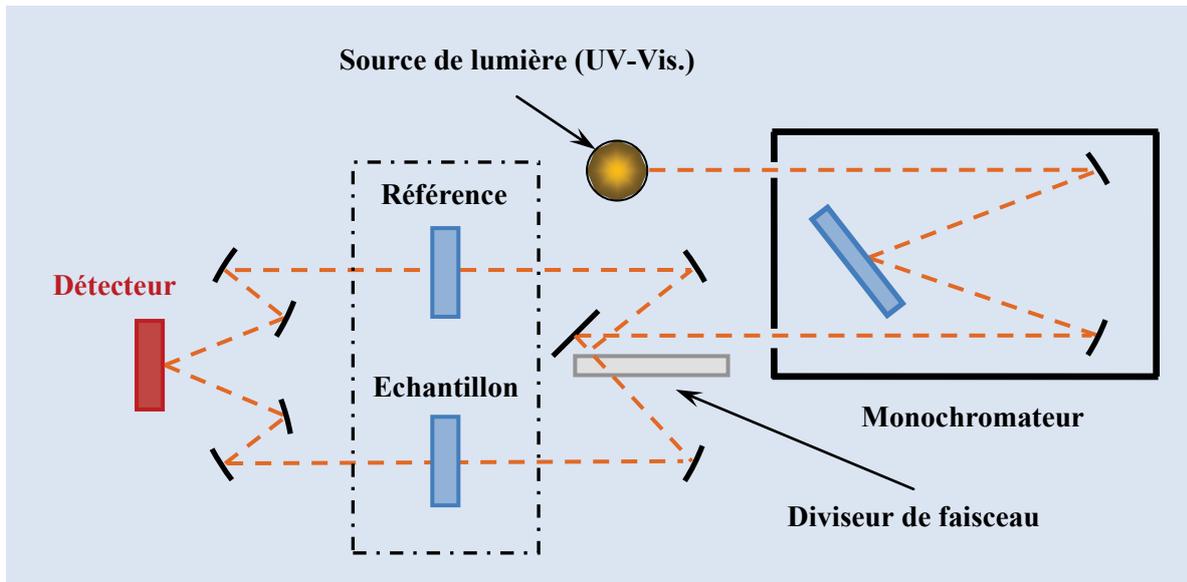


Figure 2.21 : Principe d'un spectrophotomètre UV / Visible.

Le film à analyser est déposé sur un substrat transparent (α -Al₂O₃(001) poli deux faces). Les informations essentielles qu'il est possible d'obtenir sont d'une part, la valeur du gap pour un semi-conducteur, d'autre part la nature directe ou indirecte de ce gap.

Les mesures optiques ont été réalisées par Magda Nistor à l'INFPLR (National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucarest, Roumanie).

La transmittance est définie par $T = I/I_0$ où I_0 est l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du faisceau transmis. Nous avons assimilé le coefficient d'absorption α des couches au coefficient d'atténuation linéaire supposant :

$$I/I_0 = e^{-\alpha x}, \text{ où } x \text{ est l'épaisseur de la couche.}$$

Bibliographie – Chapitre 2

- [Bou93] C. Boulmer-Leborgne, J.Hermann, B. Dubreuil. “Plasma formation resulting from the interaction of a laser beam with a solid metal target in an ambient gas”. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 219-226 (1993).
- [Car16] C.B. Carter, D.B. Williams (Eds.). “Transmission Electron Microscopy : Diffraction, Imaging, and Spectrometry”. Springer (2016).
- [Chr94] D.B. Chrisey, G.K. Hubler (editors). “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”. John Wiley & Sons Inc., New York. (1994).
- [Cul01] B.D. Cullity, S.R. Stock. “Elements of X-Ray Diffraction”. Prentice Hall (2001).
- [Del04] T. Delage, C. Champeaux, A. Catherinot, J.F. Seaux, V. Madrangeas, D. Cros, F. Pailloux, R.J. Gaboriaud. “Epitaxial bilayers and trilayers of superconducting and high K materials grown by PLD for microwave applications”. *Thin Solid Films.* **453-454**, 273-278 (2004).
- [Dij87] O. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. WU, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft. “Preparation of Y - Ba - Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material”. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 8, 619-621 (1987).
- [Doo85] L.R. Doolittle. “Algorithms for rapid simulation of Rutherford backscattering spectra”. *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research.* **B9**, 344-351 (1985).
- [Fel86] L.C. Feldman, J.W. Mayer. “Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis”. Prentice-Hall. (1986).
- [Fon59] S. Foner. “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer”. *Rev. Sci. Instr.* **30**, 7, 548-557 (1959).
- [Hab92] H.U. Habermeier. “Y-Ba-Cu-O high temperature superconductor thin film preparation by pulsed-laser deposition: recent developments”. *Mat. Sci. and Eng.* **B13**, 1-7 (1992).
- [Hal79] E.H. Hall. “On a New Action of the Magnet on the Electric Currents”. *Amer. J; Math.* **2**, 3, 287-292 (1879).
- [Her13] M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter. “Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation”. Springer Science & Business Media. (2013).
- [Koo91] D.W. Koon, C.J. Knickerbocker. “What do you measure when you measure resistivity?”. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 207–210. (1992).
- [Mil12] E. Millon. “Dépôt de Couches Minces par Ablation Laser”. Ecole Thématique « Revêtement 3D ». Autrans. (2012).
- [Mor10] E. Morintale, C. Constantinescu, M. Dinescu. “Thin films development by pulsed laser-assisted deposition”. *Physics AUC.* **20**, 1, 43-56 (2010).
- [Ohg08] T. Ohgaki *et al.* “Positive Hall coefficients obtained from contact misplacement on evident n -type ZnO films and crystals”. *J. Mater. Res.* **23**, 9, 2293-2295 (2008).

- [Pap08] E.L. Papadopoulou *et al.* “Undoped and Al-doped ZnO films with tuned properties grown by pulsed laser deposition”. *Thin Solid Films*. **516**, 8141-8145 (2008).
- [Sei15] W. Seiler, M. Selmane, K. Abdelouhadi, J. Perrière. “Epitaxial growth of gallium oxide films on c-cut sapphire substrate”. *Thin Solid Films*. **589**, 556-562 (2015).
- [Sin08] N.A. Sinitsyn. “Semiclassical theories of the anomalous Hall effect”. *J. Phys. Cond. Matter*. **20**, 023201 (2008).
- [Smi56] D.O. Smith. “Development of a Vibrating-Coil Magnetometer”. *Rev. of Sc. Instrum.* **27**, 5, 261-268 (1956).
- [Smi65] H.M. Smith, A.F. Turner. “Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser”. *Appl. Optics*. **4**, 1, 147-148 (1965).
- [Sko07] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch. “Principles of Instrumental Analysis (6th ed.)”. Thomson Brooks/Cole. (2007).
- [Tri08] S. Tricot. “Comparaison des procédés d’ablation par faisceau laser et par faisceau d’électrons pour la croissance de couches minces”. Thèse de Doctorat. Université d’Orléans. (2008).
- [Yat03] S. Yata, Y. Nakashima, T. Kobayashi. “Improved crystallinity of ZnO thin films grown by the ‘Aurora PLD method’”. *Thin Solid Films*. **445**, 259-262 (2003).

3 Films minces d'oxydes de zinc et/ou de fer

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de dresser un premier panorama des phases formées (et des propriétés physiques générées) dans des films minces oxydes du type Zn-Fe-O, obtenus par croissance PLD dans des conditions usuelles, c'est-à-dire une température de substrat suffisamment haute pour assurer une bonne cristallinité et une pression d'oxygène suffisamment basse pour favoriser la séparation de phase. Nous nous sommes ainsi intéressés à la croissance PLD de films à 500°C et sous vide résiduel (3.10^{-7} à 5.10^{-7} mbar), partant de différentes cibles présentant une teneur en fer croissante, et utilisant un seul type de substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Les cibles ont été obtenues en mélangeant à très haute température des poudres d'oxydes de ZnO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en proportion variable, puis en compactant ces dernières. Au moins six cibles ont été utilisées. La composition finale exacte des films formés ainsi que leur épaisseur ont été obtenues *ex-situ* par analyse RBS. La composition répond au schéma générique $\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{1+\delta}$, où la concentration (y) en fer varie de 0 à 1. Comme nous le verrons, le paramètre δ final dépend de la concentration en fer présente dans les films ; il peut être négatif (-0.05) ou positif (jusqu'à atteindre +0.33). La valeur du ratio $\text{Fe}/(\text{Zn}+\text{Fe}) = y$ détermine donc à la fois la teneur respective en fer et zinc dans les films mais aussi le degré d'oxydation du composé formé.

3.2 Cristallographie des films $\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{1+\delta}$ (500°C, 5.10^{-7} mbar)

3.2.1 Détermination des phases cristallographiques

Le point de départ de notre étude a consisté à déterminer la nature/structure des films minces en fonction du ratio $y = \text{Fe}/(\text{Zn}+\text{Fe})$. La surface du substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ étant de symétrie hexagonale, il est naturel d'envisager aux deux extrémités du diagramme de phases :

- à $y = 0$, une croissance de la phase hexagonale ZnO selon les plans (001),
- à $y = 1$, une croissance de la phase cubique Fe_3O_4 (ou FeO ou Fe) selon les plans (111).

L'analyse par diffraction de rayons X en géométrie de Bragg des films $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$ révèle clairement la présence des structures de type ZnO (wurtzite) et Fe_3O_4 (spinnelle) avec ces orientations pour les valeurs extrêmes de y . La **Figure 3.1** présente les diagrammes $\theta - 2\theta$ normalisés à l'épaisseur 100 nm pour $0 < y < 1$, dans le domaine angulaire ($28^\circ - 40^\circ$) où les pics des composés ZnO(001) pur et $Fe_3O_4(111)$ pure sont attendus. La première réflexion observable pour ZnO(001) est 002_{ZnO} à $2\theta = 34.42^\circ$. Elle correspond à la diffraction de second ordre par les plans (001) de ZnO. La seconde réflexion observable pour $Fe_3O_4(111)$ est $222_{Fe_3O_4}$ à $2\theta = 36.9^\circ$. Les positions théoriques sont indiquées **Fig. 3.1** par des lignes verticales ; les calculs seront explicités § 3.2.2.

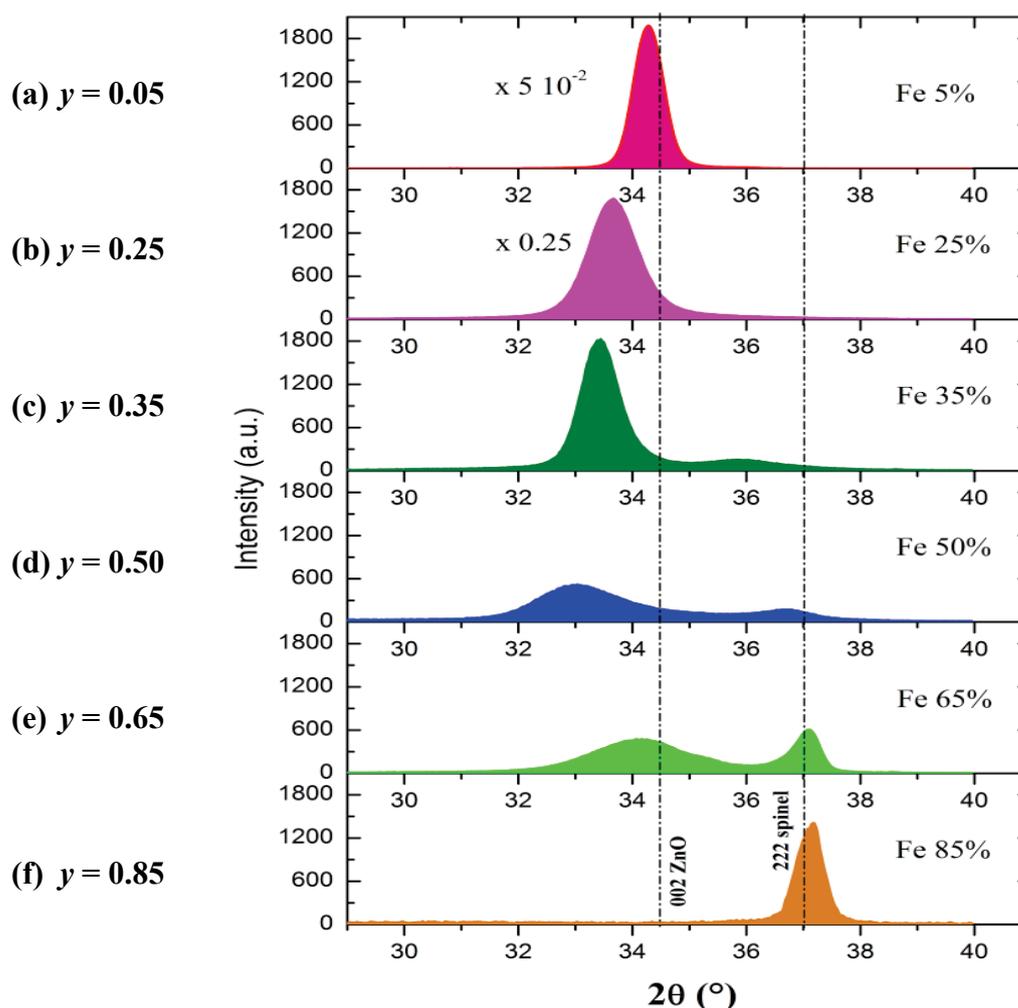


Figure 3.1 : Diagrammes de diffraction des films, à différentes concentrations y en fer. Les références (a)-(f) correspondent à celles de la **Table 3.1**.

L'analyse de la position des pics de diffraction, lorsque le taux de fer y varie, renseigne sur les différentes phases présentes dans les films et sur les caractéristiques des mailles cristallines :

- pour de faibles valeurs de y ($0 \leq y \leq 0.35$), on observe un seul pic de diffraction décalé vers les petits angles par rapport à $2\theta = 34.42^\circ$. A la limite $y = 0.35$, un second pic de très faible intensité apparaît vers 36° , imputable à la présence d'une phase de type FeO très minoritaire. En d'autres termes, la phase wurtzite type ZnO orientée (001) est quasi la seule présente jusqu'à $y = 0.35$. L'augmentation de y produit un décalage important du pic 002_{ZnO} vers les valeurs inférieures de 2θ , ce qui indique une dilatation de la maille sous l'effet de l'incorporation du fer dans la matrice ZnO ; nous emploierons la notation Fe:ZnO pour nous référer à cette phase wurtzite enrichie en fer,
- pour des valeurs élevées de y ($y \geq 0.85$), on observe également un seul pic proche de la valeur $2\theta = 36.9^\circ$, ce qui indique la présence d'une seule phase de structure spinelle type Fe_3O_4 (phase désignée par l'écriture Zn:Fe₃O₄). Dans cette gamme de concentration où le fer devient majoritaire, la phase spinelle impose sa structure à l'ensemble du film,
- dans la région intermédiaire ($0.50 \leq y \leq 0.65$), il y a coexistence d'une phase wurtzite et d'une phase spinelle (cf présence des deux réflexions 002_{ZnO} et 222_{spinelle}). Pour une gamme suffisamment élevée de concentration en fer ($y = 65\%$), le pic correspondant à la diffraction par la phase wurtzite est presque revenu à sa position « bulk » ($2\theta \sim 34.5^\circ$) ainsi que le pic de diffraction de la phase spinelle. On décèle aussi un troisième pic minoritaire vers la valeur $2\theta = 36.06^\circ$ qui correspond aux réflexions (111) de la phase FeO. La phase de type FeO (wüstite) peut donc coexister avec les précédentes dans ce domaine de concentration en fer et pour les conditions de croissance considérées.

L'évolution de structure avec la concentration en fer est résumée par le diagramme suivant :

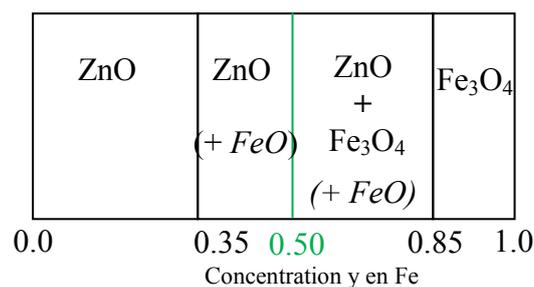


Figure 3.2 : Structure des films en fonction de la concentration en fer.

Il est important de mentionner ici que la phase fer métallique ($\alpha\text{-Fe}$) n'a jamais été observée dans nos films (cette phase donnerait un pic de Bragg 222 pour $2\theta = 136.79^\circ$). Bien que les conditions de croissance soient pauvres en oxygène, seuls les oxydes FeO et Fe₃O₄ sont stabilisés, et la phase spinelle Fe₃O₄ est la seule obtenue à l'extrémité du diagramme de phases.

3.2.2 Paramètres de maille et cristallinité

La géométrie $\theta - 2\theta$ permet la détermination des paramètres de maille suivant la normale aux films des domaines cristallins de chacune de phases présentes, à partir de la loi de Bragg. Rappelons les relations entre les indices de Miller h , k et l et les distances inter-réticulaires pour les deux types de réseaux cristallins qui nous intéressent ici :

- pour le réseau hexagonal (phase wurtzite) de paramètres a et c :

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

- pour le réseau cubique (phase spinelle de type Fe_3O_4 ou sel gemme de type FeO) de paramètre a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Dans la région où la concentration en fer est inférieure à 50 %, la phase $\text{Fe}:\text{ZnO}$ est très majoritaire, révélée par un pic de diffraction bien isolé vers la valeur $2\theta_{002} = 34.42^\circ$. La croissance cristalline conduit pour cette phase à une structure hexagonale wurtzite comme dans ZnO pur, mais avec des paramètres cristallins a et c différents. Considérons par exemple le diagramme de diffraction du composé présentant 5% de fer (cf. **Fig. 3.3**) ; on y relève un pic de diffraction pour $2\theta = 34.285^\circ$. On en déduit $c_{\text{exp}} = 5.227 \text{ \AA}$ par la loi de Bragg :

$$\frac{2\sin(\theta_{002\text{mes}})}{\lambda} = \frac{2}{d_{001}} = \frac{2}{c_{\text{exp}}}$$

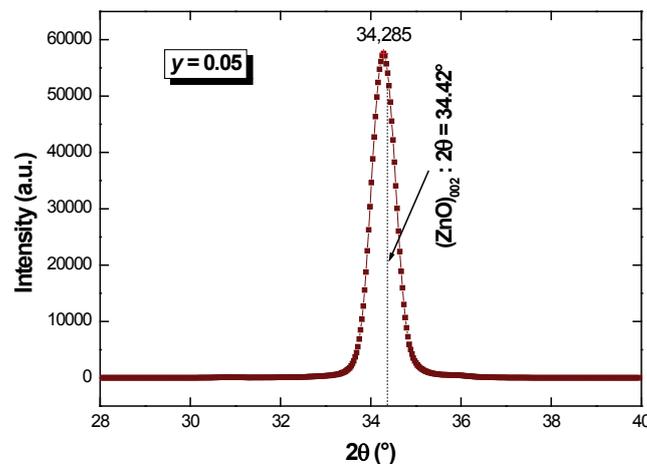


Figure 3.3 : Diffractogramme $\theta - 2\theta$ d'un film à faible proportion en fer ($y = 5\%$).

Le relevé de 2θ pour chacune des raies 002 associées aux différents composés (différentes valeurs de la concentration y en fer), fournit l'évolution du paramètre cristallin c de la phase wurtzite en fonction de y .

Pour la détermination du second paramètre de maille a de la phase wurtzite, il est nécessaire d'adopter une autre géométrie pour accéder à la réflexion de Bragg sur d'autres types de plans (hkl), par exemple les plans (101) pour lesquels :

$$\frac{2\sin(\theta_{101})}{\lambda} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{4}{3} + \frac{a^2}{c^2}}$$

Pratiquement, pour placer les plans (101) de la phase wurtzite dans les conditions de diffraction, il faut basculer l'échantillon à analyser sur lui-même, selon l'angle $\psi = 61.6^\circ$ de manière à ce que les plans (101) viennent à la place des plans (001), et considérer les angles $\omega = \theta = 18.12^\circ$ et $2\theta = 36.25^\circ$ de la géométrie de Bragg afin de satisfaire aux conditions de diffraction pour (101) (cf § 2.3.3). Une rotation ϕ de l'échantillon selon sa normale permet ensuite d'accéder à la réflexion 101 proprement dite (la valeur de ϕ dépend de l'orientation initiale du substrat).

A titre d'exemple, la **Figure 3.4** présente les diagrammes de diffraction ($2\theta - \omega$) d'un échantillon présentant 60 % de fer et pour lequel la phase Fe:ZnO est très majoritaire. Le diagramme (b) d'où est tiré a correspond à 101 ($2\theta_{101} = 36.12^\circ$, $\psi = 61.6^\circ$, $\phi = 30^\circ$), le diagramme (a) d'où est tiré c correspond à 002 ($2\theta_{002} = 33.42^\circ$, $\psi = 0^\circ$).

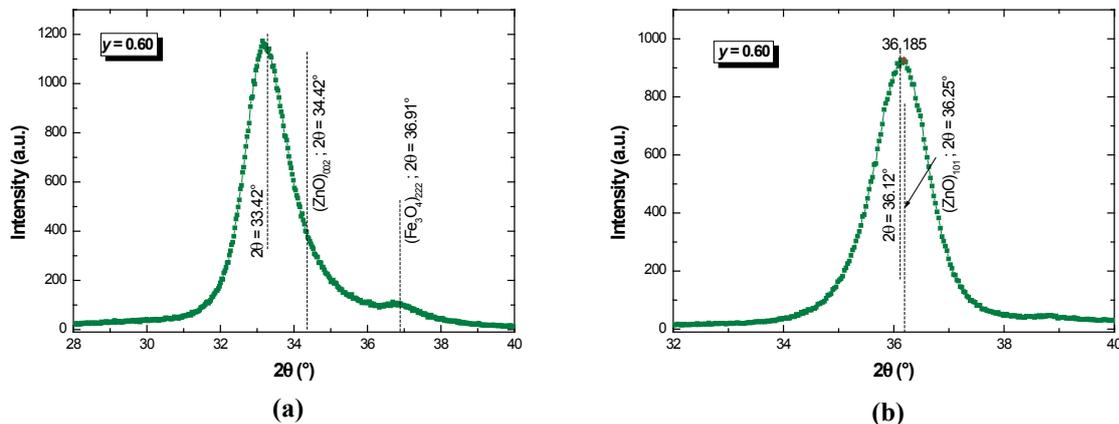


Figure 3.4 : Détermination des paramètres de maille c et a d'une phase de type ZnO.

La **figure 3.5** présente les variations des paramètres a et c de la phase wurtzite en fonction du taux y de fer. On notera dans la région de coexistence de la phase wurtzite avec la phase spinelle (à partir de $y = 0.5$) que la décroissance du paramètre c peut être plus ou moins abrupte selon les films, c'est-à-dire selon la proportion de phase spinelle présente. En effet, pour les

films biphasés, la proportion de phase spinelle n'est pas forcément reproductible d'une croissance à une autre. Il apparaît néanmoins clairement que le paramètre c augmente au départ linéairement avec la concentration en fer, jusqu'à atteindre un maximum lorsque celle-ci est de l'ordre de 50 %, ce qui correspond à l'apparition de la phase spinelle, puis décroît pour revenir à une valeur proche de celle du ZnO massif ($c_{\text{bulk}} = 5.206 \text{ \AA}$). Il y a donc une progressive incorporation du fer dans l'oxyde de zinc, provoquant une déformation de la maille (jusqu'à 4 %) selon la direction [001]. En revanche, le paramètre a varie très peu avec la concentration en fer, et reste proche de la valeur du ZnO massif ($a_{\text{bulk}} = 3.25 \text{ \AA}$).

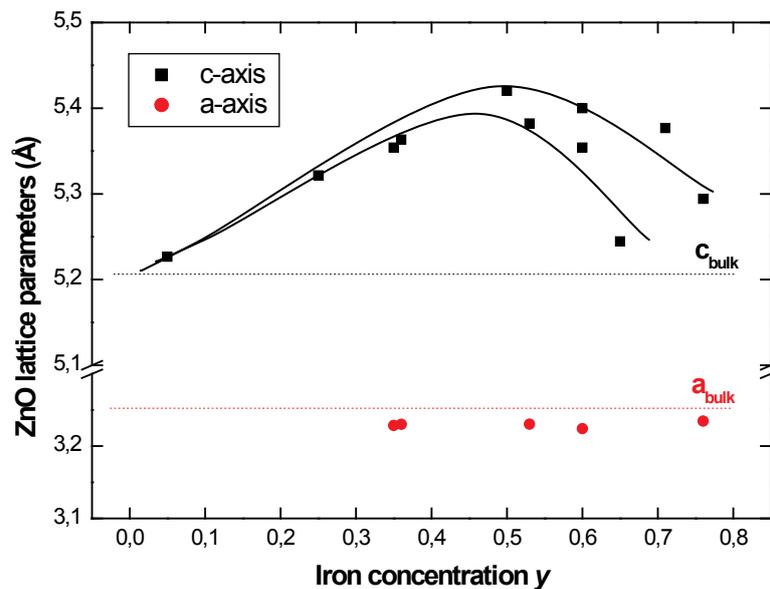


Figure 3.5 : Variation des paramètres de maille a et c de la phase Fe :ZnO selon la concentration en fer.

En ce qui concerne la phase spinelle de type Fe_3O_4 , majoritairement présente lorsque la concentration en fer est importante, la réflexion mesurée est 222, et le paramètre de maille a (sous l'hypothèse d'une symétrie cubique préservée) est déterminé par :

$$\frac{2 \sin(\theta_{222})}{\lambda} = \frac{2\sqrt{3}}{a}$$

On déduit pour $x > 0.5$ un paramètre de maille $a_{\text{spinelle}} = 8.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (pour $x = 0.5$, ce paramètre est de l'ordre de 8.47 \AA mais la phase spinelle dans ce film est très mal cristallisée).

Contrairement à la phase wurtzite, les variations de position du pic spinelle en fonction de la concentration y en fer sont petites et le paramètre de maille reste proche de celui de Fe_3O_4 (8.395 \AA). Ceci est attendu de la structure des ferrites de zinc de type $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 1$

(Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 ...) qui présentent une variation très limitée du paramètre de maille cubique, celui-ci évoluant entre 8.395 Å pour $x = 0$ et 8.43 Å pour $x = 1$.

Nous verrons que les couches spinelle sur substrat alumine sont épitaxiales (cf § 3.2.4) et donc contraintes dans le plan d'interface. Les scans θ - 2θ autour de 222 fournissant uniquement le paramètre de réseau le long de la normale aux couches (*i.e.* $d_{(111)}$), une maille légèrement déformée par rapport au cas cubique idéal est envisageable.

Les mesures précédentes ont permis la détermination des paramètres de maille des différentes phases identifiées dans nos composés. Il est également possible d'estimer la taille des domaines diffractant, la largeur des pics fournissant une estimation de la taille t des cristallites présents dans chaque phase par application de la relation de Debye-Scherrer (cf. §2.3). La **figure 3.6** schématise la variation de la taille des cristallites (le long de l'axe perpendiculaire aux couches) pour chacune des phases en fonction de y .

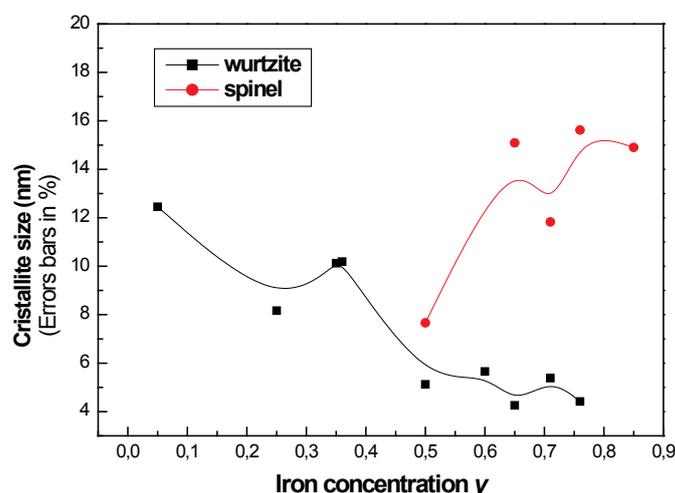


Figure 3.6 : Taille des cristallites en fonction de la concentration en fer y .

- pour les valeurs de y inférieures à 0.35, on constate une nette diminution de la taille t jusqu'à $y = 0.25$, puis une légère augmentation de celle-ci, ce qui indique dans un premier temps une forte réduction de la cristallinité avec l'incorporation du fer puis une amélioration de cette cristallinité probablement due à une progressive expulsion du fer hors de la phase wurtzite (cf. apparition de la phase FeO),
- pour les valeurs élevées de y ($y \geq 0.65$) la taille des cristallites spinelle évolue peu,
- dans la région bi-phasée ($0.50 \leq y \leq 0.75$), la taille des cristallites de la phase wurtzite est faible, ce qui va dans le sens d'une amorphisation de la structure wurtzite au profit de la structure spinelle.

On peut s'interroger sur le pourcentage réel y d'incorporation du fer dans la structure cristalline de ZnO. En effet, la valeur de 35 % est largement supérieur à la limite de solubilité du fer dans le ZnO massif, qui est de l'ordre de 1.5 à 5 % [Bat66, Man06]. Toutefois, lorsque l'oxyde de zinc est nano-structuré, cette limite peut croître de manière importante jusqu'à atteindre 20% [Pro14] ; en particulier, il a été rapporté pour des films $Zn_{1-y}Mn_yO$ granulaires un accroissement notable de solubilité, résultant d'une ségrégation du manganèse autour de nanoparticules de ZnO d'une taille de 6 à 15 nm [Ghi14]. On se trouve dans le cas présent dans le même type de configuration : la séparation de phase pour $y \geq 0.35$ conduit à la formation de nanoparticules de ZnO avec une taille du même ordre de grandeur (10 à 15 nm), ces cristallites étant vraisemblablement entourés d'une zone amorphe riche en fer. L'amorphisation croît avec la concentration en fer. On peut faire l'hypothèse que la proportion de fer à l'intérieur des nanocristallites de ZnO ne dépasse pas en réalité les 25 %.

En résumé, l'incorporation progressive de fer dans la structure wurtzite de ZnO est possible jusqu'à un taux très élevé (~ 25 %), la maille cristalline de Fe:ZnO se dilatant fortement dans la direction de la normale. Au-delà, de nouvelles phases (FeO et surtout Fe_3O_4) germent et les cristallites de type Fe:ZnO vraisemblablement perdent de leur teneur en fer (le paramètre c diminue). Concomitamment, des zones amorphes riches en fer se développent. Dès 60% de fer, les domaines associés à la phase spinelle sont bien cristallisés (~ 15 nm), leur taille restant constante jusqu'aux taux élevés (85%) où seule la phase spinelle $Zn:Fe_3O_4$ est présente. A ce stade de l'analyse, il n'est pas possible de distinguer si cette phase s'écrit $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ou si elle correspond à un mélange de Fe_3O_4 et de $ZnFe_2O_4$.

3.2.3 Composition chimique des films – rôle de la pression d'oxygène

Les compositions chimiques exactes des films obtenus à 500°C sous pression résiduelle sont explicitées dans la **Table 3.1**. On remarque que le paramètre δ de la formule générique $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$ évolue de négatif ($\delta = - 0.12$) pour 5 % de fer à positif ($\delta = + 0.05$) pour 35 % de fer, et qu'il croît ensuite significativement jusqu'à la valeur δ proche de 0.3. Cette évolution est cohérente avec la nature des phases progressivement formées :

- phase wurtzite Fe : ZnO sous-stœchiométrique en oxygène au départ puis,
- phase sel gemme Zn : FeO proche de la stœchiométrie, et enfin,

- phase spinelle de composition $Zn_{1-y}Fe_yO_{1.3}$ (riche en oxygène donc) qui correspond à la stœchiométrie attendue d'une magnétite ($Fe_3O_4 = FeO_{4/3} = FeO_{1.33}$) dopée en zinc. Pour cette phase spinelle, il est plus approprié d'utiliser la formulation $Zn_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$, où $x = 3 - 3y$ et $\delta \sim 0.15$ plutôt que la formulation $Zn_{1-y}Fe_yO_{1.3}$.

Echantillon	Composition RBS	y (%)
(a)	$Zn_{0.947}Fe_{0.053}O_{0.88}$	5
(b)	$Zn_{0.73}Fe_{0.27}O_{0.97}$	25
(c)	$Zn_{0.65}Fe_{0.35}O_{1.05}$	35
(d)	$Zn_{0.52}Fe_{0.48}O_{1.25}$	50
(e)	$Zn_{0.37}Fe_{0.63}O_{1.33}$	65
(f)	$Zn_{0.11}Fe_{0.89}O_{1.27}$	85

Table 3.1 : Composition des échantillons en fonction du taux en fer ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar, $T = 500^\circ C$)

Les résultats précédents ont été obtenus sur la base d'une pression faible en oxygène ($P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar) durant le processus de croissance. Pour se convaincre du rôle très important joué par la pression en oxygène, il suffit d'examiner, pour une concentration y donnée, les variations de structure des films obtenus à $500^\circ C$ mais à deux pressions différentes. La **Figure 3.7** présente les diagrammes de diffraction $\theta - 2\theta$ du composé $Zn_{0.5}Fe_{0.5}O$ ($y = 0.5$) à pression résiduelle ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) et sous haute pression ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

A pression résiduelle, les deux structures (wurtzite et spinelle) coexistent, alors qu'à haute pression seule la structure wurtzite existe. Notons également que le pic wurtzite 002 pour une pression de 10^{-2} mbar est très décalé vers les faibles angles: le paramètre de maille c de la structure wurtzite augmente avec la pression en oxygène. La largeur du pic varie peu, mais sa hauteur diminue, ce qui indique une plus grande amorphisation de la phase obtenue à haute pression. Les deux phases wurtzite et spinelle ne coexistent donc que lorsque la pression d'élaboration est basse.

Si la croissance est effectuée sous une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar, la phase spinelle n'apparaît pas, et une augmentation du taux de fer dans le composé ne fait que modifier la structure wurtzite par augmentation de la valeur du paramètre c .

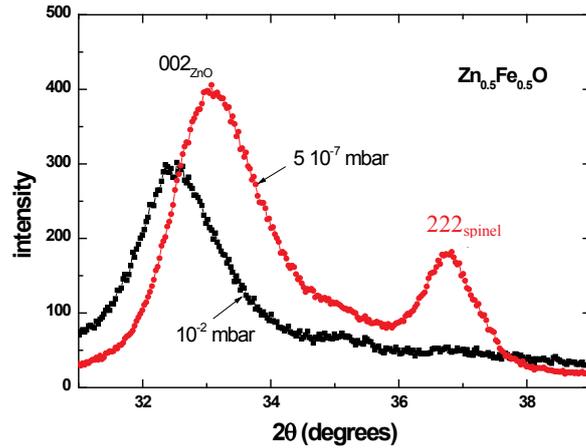


Figure 3.7 : Diagrammes de diffraction à pression résiduelle et à 10^{-2} mbar, pour une concentration en fer de 50%.

3.2.4 Epitaxie.

Le fait que les paramètres de maille du réseau parallèle au plan d'interface pour la phase wurtzite comme pour la phase spinelle varient peu en fonction de la concentration en fer, conduit naturellement à s'interroger sur les relations d'épitaxie entre les composés élaborés et le substrat. Les figures de pôles suivantes (**Figure 3.8**) permettent d'établir les relations d'épitaxie entre chacune des phases et le substrat. Elles correspondent respectivement aux réflexions 101 de la phase wurtzite (film $y = 0.25$, $\psi = 61.6^\circ$) et aux réflexions 220 de la phase spinelle (film $y = 0.85$, $\psi = 35.26^\circ$).

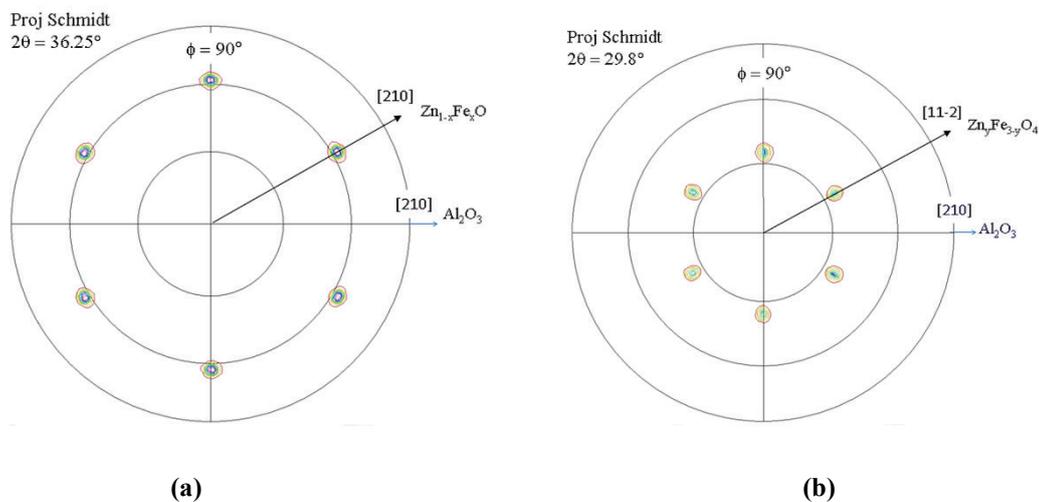


Figure 3.8 : Figures de pôles pour la phase wurtzite (a) et pour la phase spinelle (b).

Dans chaque cas, la symétrie des pôles est d'ordre 6 (cf § 2.3.3) et ces pôles sont tournés de 30° par rapport à l'axe [210] du substrat Al₂O₃(001). Pour la phase wurtzite, la relation d'épitaxie est :

$$\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}[100] // \text{Al}_2\text{O}_3[210]$$

Pour la phase spinelle, l'épitaxie s'établit selon :

$$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4[10-1] // \text{Al}_2\text{O}_3[210]$$

Ces relations correspondent toutes deux à une rotation de 30° des hexagones du plan (001) de la phase wurtzite et de ceux du plan (111) de la phase spinelle, par rapport aux hexagones du substrat Al₂O₃(001). Une représentation à l'échelle de l'épitaxie 30° pour la phase Fe : ZnO est fournie en **Figure 3.9**.

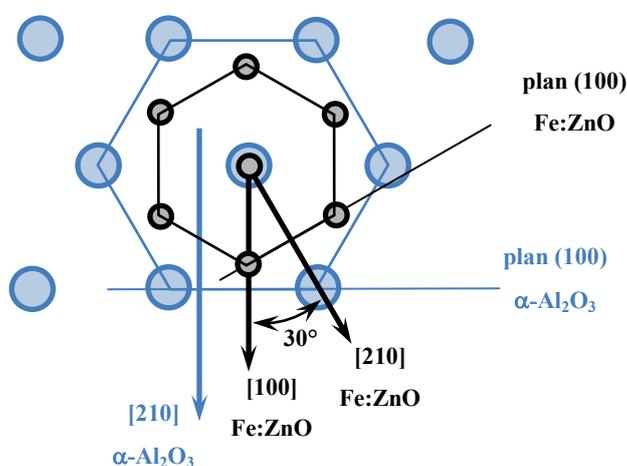


Figure 3.9 : Epitaxie 30° d'un film wurtzite Fe: ZnO(001) sur α -Al₂O₃(001).

L'épitaxie 30° est systématiquement observée lors de la croissance de films ZnO purs sur Al₂O₃(0001) [Nar98, Nar03]; il n'est donc pas étonnant de l'observer dans le cas de nos films wurtzite dopés en fer. Pour Fe₃O₄(111) pur, c'est plutôt l'épitaxie à 0° qui est rapportée. Cependant, l'épitaxie 30° est la seule observée dans notre cas.

L'explication des relations épitaxiales réside dans le fait que le désaccord des paramètres de maille « hexagonale » entre ZnO(001) (ou Fe₃O₄ (111)) et Al₂O₃(0001) est très important : $a_{\text{ZnO}} = 3.25 \text{ \AA}$ et $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a \sqrt{2}/2 = 5.93 \text{ \AA}$ contre $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4.76 \text{ \AA}$. Dans un tel cas, les réseaux du film et du substrat peuvent néanmoins s'accorder sur la base d'une distance de plusieurs mailles selon $m a_{\text{film}} = p a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, avec un désaccord relatif :

$$(m a_{\text{film}} - p a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (p a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$$

Ce type d'épitaxie est connu sous l'appellation anglaise de « domain matching epitaxy » (DME) ou « site coincidence lattice » (SCL). La **Figure 3.10** illustre le cas d'un réseau du film (par ex.,

celui en rouge) tourné de 0° ou 30° par rapport au réseau du substrat (celui en noir). L'accord des deux réseaux s'établit sur une longue distance dans le cas (a)-épitaxie 0° avec 6 mailles du film ou 5 mailles du substrat ; l'accord des deux réseaux s'établit sur une courte distance dans le cas (b)-épitaxie 30° avec 2 mailles du film.

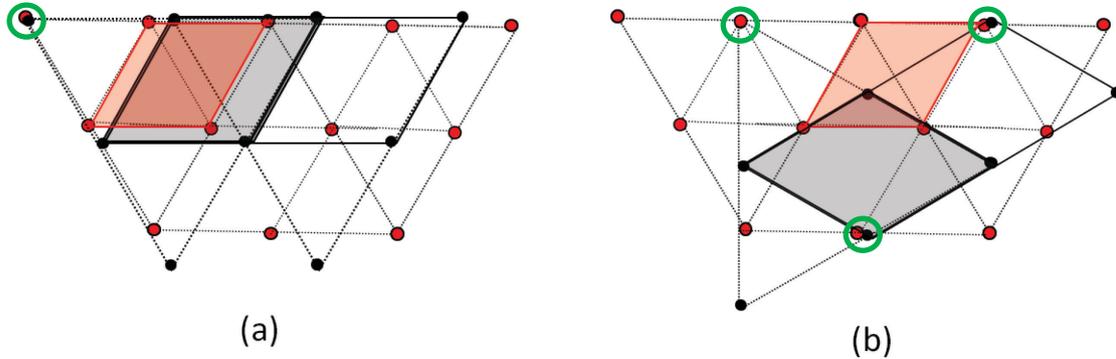


Figure 3.10 : Epitaxie 0° (a) et 30° (b) pour une phase de symétrie hexagonale sur substrat hexagonal. Les sites de coïncidence sont entourés.

Si nous raisonnons avec une orientation à 0° de la maille de ZnO par rapport à la maille Al_2O_3 , l'accord se fait à $+ 2.5 \%$ près pour une distance $m a_{\text{ZnO}} = p a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ où $m = 3$ et $p = 2$. Si nous raisonnons avec une orientation à 30° , l'accord se fait à $- 1.4 \%$ près pour une distance $m a_{\text{ZnO}} = p a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sqrt{3}$ où $m = 5$ et $p = 2$. L'épitaxie 30° est donc largement favorisée dans le cas de la phase wurtzite.

Dans le cas d'une orientation à 0° de la maille de Fe_3O_4 par rapport à la maille Al_2O_3 , l'accord se fait à $- 0.2 \%$ près pour une distance $m a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = p a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ où $m = 4$ et $p = 5$. Dans le cas d'une orientation à 30° , l'accord se fait à $+ 0.8 \%$ près pour une distance $m a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = p a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sqrt{3}$ où $m = 7$ et $p = 5$. Dans le cas de l'épitaxie à 0° , la distance d'accord est de 23.76 \AA , dans le cas de l'épitaxie à 30° , elle est de 41.35 \AA . Bien que l'épitaxie à 30° semble un peu moins favorable que celle à 0° , elle se justifie néanmoins très bien.

L'accord des structures dans le plan d'interface est certainement responsable de la très faible variation du paramètre a de la phase wurtzite (et du paramètre cubique de la phase spinelle). Pour des concentrations importantes en fer dans la phase wurtzite, la stabilité du composé s'établit par variation du paramètre c .

Nous verrons au **Chapitre 5** que dans le domaine intermédiaire ($0.5 \leq y \leq 0.65$), bien qu'une grande partie des films soit amorphe, on constate également une croissance épitaxiale, et le même type d'orientations dans le plan tournées de 30° , avec en sus une orientation tournée de 0° pour la phase spinelle.

3.3 Propriétés de transport électrique

Nous avons vu comment la concentration y en fer influait sur la structure des composés ; il en est bien sûr de même sur leurs propriétés physiques. Nous détaillons ici les propriétés de transport électrique, en particulier *via* la mesure en fonction de la température T de la résistivité globale des films par la méthode à quatre points (*i.e.* 4 barres parallèles).

3.3.1 Influence de la concentration en fer - Nature des porteurs

La **Figure 3.11** précise la dépendance de la résistivité ρ mesurée à température ambiante en fonction de la concentration y en fer :

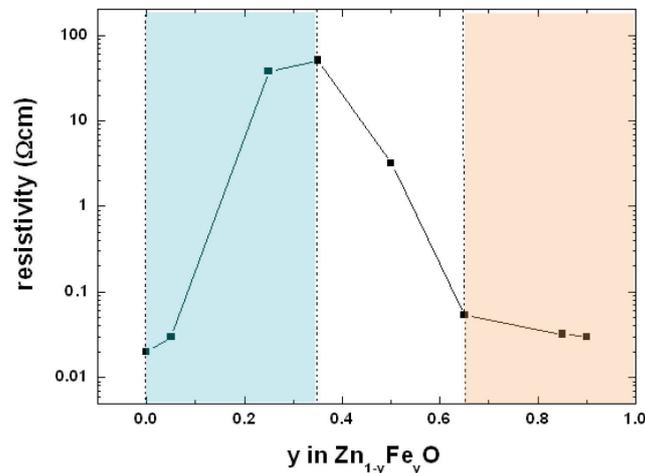


Figure 3.11 : Dépendance de la résistivité à 300 K en fonction de la concentration en fer.

En correspondance avec les trois régions structurales définies plus haut, on constate que :

- pour $0 \leq y \leq 0.35$, la résistivité augmente de manière très importante, pour passer de $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ à $y = 5\%$ (valeur proche de celle de films de ZnO purs élaborés dans les mêmes conditions), à des valeurs telles que $50 \Omega\text{cm}$ à $y = 30\%$, soit 1700 fois plus importantes,
- pour $y \geq 0.65$, la résistivité est faible ($3\text{-}5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$), quasi-constante, et conforme aux valeurs rapportées par ailleurs pour la magnétite ou les spinelles apparentées [Jed14, Tak06],
- pour $0.35 \leq y < 0.65$, où il y a coexistence d'une phase wurtzite et d'une phase spinelle, la résistivité décroît fortement avec la concentration y .

(i) Dans le domaine où la structure est majoritairement de type wurtzite ($0 \leq y \leq 0.35$), des mesures par effet Hall en géométrie Van der Pauw ont permis de déterminer la concentration et la mobilité des porteurs de type n [Per15]. Toutes deux diminuent fortement avec y augmentant (cf. Fig. 3.12). La densité de porteurs n passe de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($y = 0.05$) à $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($y = 0.35$) tandis que la mobilité μ_n évolue de 20 à $2.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Aux faibles taux de fer, la conduction s'effectue par les électrons dans la bande de conduction du ZnO avec une bonne mobilité.

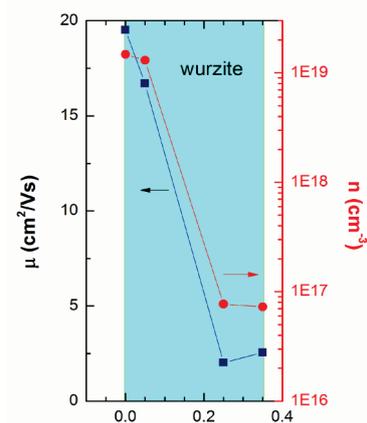


Figure 3.12 : Variation de la densité et de la mobilité des porteurs en fonction de y pour la phase wurtzite.

Il est admis dans la littérature que pour du ZnO sous-stœchiométrique (éventuellement légèrement dopé en sus), la concentration de porteurs est principalement reliée à la densité de lacunes d'oxygène V_O . Une vue de l'esprit consiste à imaginer le mécanisme : $\text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + e^- + \frac{1}{2} V_O$. L'inclusion du fer dans le réseau ZnO conduit à une diminution drastique de la densité de porteurs et il est légitime de relier cette observation à une diminution du nombre de lacunes d'oxygène. Si l'incorporation du fer dans la structure non-stœchiométrique de ZnO se fait par des ions Fe^{3+} (par exemple, selon $3 \text{Zn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}$), ces derniers conduiraient alors à l'annihilation progressive des porteurs (et des lacunes d'oxygène) selon le mécanisme : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Cette explication semble supportée par les analyses RBS qui indiquent un oxyde sous-stœchiométrique à $y = 5\%$ mais proche de la stœchiométrie idéale pour $y = 25 - 35\%$.

En ce qui concerne le second facteur entrant dans la résistivité, à savoir la mobilité des porteurs, nous avons vu qu'un accroissement de la concentration en fer se traduisait par son incorporation progressive dans la structure mais avec une diminution conjointe de la taille des cristallites ; l'insertion du fer est donc vraisemblablement accompagnée par une forte ségrégation du fer à la périphérie des cristallites. Ces zones plus riches en fer, de caractère

amorphe, constituent un réseau de diffusion très important pour les porteurs de charge, diminuant ainsi leur mobilité μ_n .

En résumé, jusqu'à environ 35 % de fer, l'augmentation de la résistivité est due à la fois à la diminution de la densité de porteurs n , consécutive à la disparition progressive des lacunes d'oxygène, et à la diffusion des électrons par les joints de grains des nano-cristallites de ZnO (diminution de μ_n).

(ii) Dans le domaine $y \geq 0.85$ où la structure est de type spinelle et donc ferromagnétique (cf. § 3.5), des mesures sur croix de Hall lithographiée dans le film et effectuées sous champ magnétique variable (jusqu'à 9 T) ont également permis d'accéder à la concentration et à la mobilité des porteurs [Jed16]. Le mécanisme de conduction dans la phase spinelle est très différent de celui dans la phase wurtzite (cf § 1.3.2). Les électrons sont en effet fortement localisés sur leurs ions d'origine. Néanmoins, la densité de porteurs n est très importante, *a priori* de l'ordre de la densité atomique d'ions Fe^{2+} . Effectivement, les mesures de Hall ont fourni la valeur $n = 6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, en très bon accord avec la concentration d'ions Fe^{2+} attendue d'un film $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Par contre, la mobilité est faible, de l'ordre de $0.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

(iii) Dans le domaine intermédiaire ($0.35 \leq y \leq 0.65$), la structure spinelle semble imposer les chemins de conduction dans le film et prendre le pas sur les désordres de diffusion par les nano-cristallites, conduisant à une diminution de la résistivité.

3.3.2 Résistivité en fonction de la température - Modélisation

D'autres informations sur la nature du transport de charge dans les couches peuvent être déduites de l'analyse de la dépendance en température (T) de la résistivité. La **Figure 3.13** illustre les variations de la résistivité ρ des films en fonction de T, pour différentes valeurs de la concentration y . Toutes les courbes présentent une décroissance de la résistivité lorsque la température augmente, *i.e.* un coefficient de résistivité en fonction de la température (TCR) négatif. Néanmoins, pour les faibles valeurs de la concentration y ($y = 5\%$), le rapport entre la valeur de ρ à faible température $\rho(5 \text{ K})$ et sa valeur à température ambiante $\rho(300 \text{ K})$ est très faible (1.3). Pour les autres valeurs (supérieures) de la concentration, ce rapport est bien plus important, et cette différence se manifeste dès 25 % avant la valeur critique $y = 35\%$ qui marque le passage de la structure majoritaire wurtzite à la structure mixte {wurtzite + spinelle}.

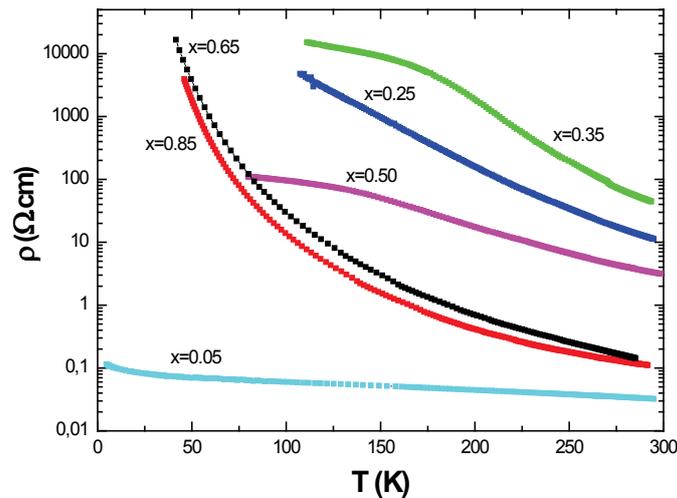


Figure 3.13 : Dépendance de la résistivité en fonction de la température, à différentes concentrations en fer.

Il convient donc de distinguer l'étude des composés à faible concentration en fer (5%) de celle des autres composés. Pour $y = 5\%$, la densité de porteurs mesurée par effet Hall est de $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette densité est supérieure à la densité critique de Mott rapportée pour ZnO (5 à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [Rot81, Snu09], ce qui devrait donc conduire à une structure de semi-conducteur dégénéré, présentant un comportement métallique. En réalité, l'inclusion de fer, ainsi que les défauts (désordre) agissant comme centres de diffusion des porteurs, imposent une localisation de ces porteurs, et la résistivité associée doit être décrite par un modèle de corrections quantiques à la conductivité (QCC) [Lee85].

Tous les autres échantillons présentent un comportement typique de semi-conducteur (SC), avec une large variation de la résistivité lorsque la température diminue. Pour certains échantillons, les mesures n'ont pas pu être effectuées en dessous de 120 K (limite de résistance du système de mesures); cependant, on constate que le rapport $\rho(120 \text{ K})/\rho(300 \text{ K})$ est maximal pour une concentration y de 35%, ce qui correspond au passage de la structure wurtzite à la structure mixte {wurtzite + spinelle}. Dans le cas de la phase wurtzite, le comportement SC peut être associé à des porteurs de charge dans la bande de conduction, avec des effets de localisation dus aux défauts du film. Dans le cas de la phase spinelle, le comportement SC concerne des porteurs fortement localisés sur les ions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en sites octaédriques.

De manière générale, la résistivité $\rho(T)$ d'un SC est susceptible d'obéir à trois régimes :

- dans le domaine des hautes températures, le mécanisme de transport des porteurs est purement thermique et décrit par l'équation (loi d'Arrhénius) :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

E_0 étant l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 8.6173324 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

- lorsque la température décroît, l'énergie thermique n'est plus suffisante pour activer le transport, et les porteurs se trouvent plus fortement localisés. Le transport se fait alors par sauts d'un site à un autre, selon le mécanisme VRH (Variable Range Hopping) proposé par N.Mott [Mot68], et la résistivité obéit à une loi du type :

$$\rho(T) = \rho_{M0} \exp\left(\frac{T_{M0}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

Rq : une loi plus générale est $\rho(T) = \rho_{M0} \exp\left(\frac{T_{M0}}{T}\right)^{\frac{1}{1+D}}$ où D est la dimensionnalité du système.

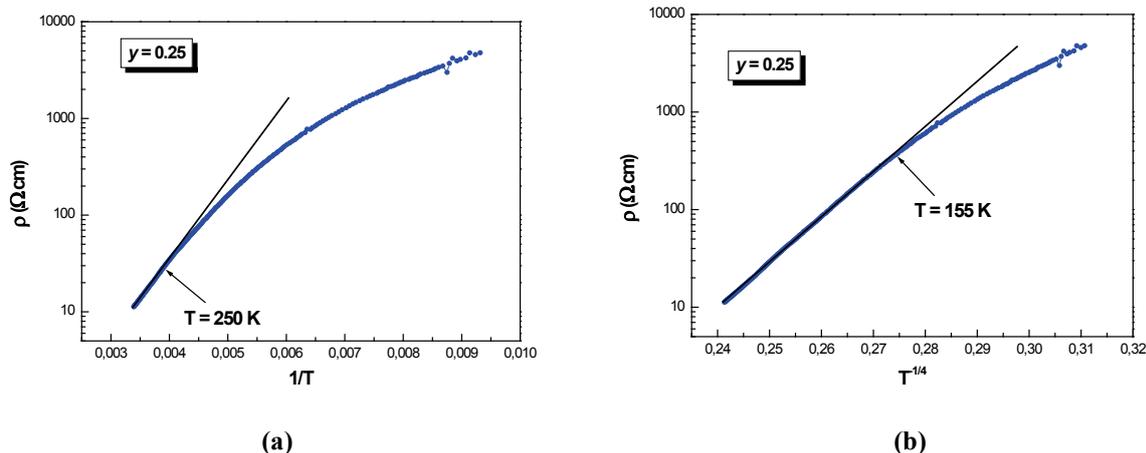
- enfin, tenant compte de l'interaction coulombienne entre les porteurs localisés, Efros et Shklovskii ont affiné le modèle de Mott (modèle ES) [ES75], et proposé une loi de variation de la résistivité, généralement observée à très basse température, de la forme :

$$\rho(T) = \rho_{ES0} \exp\left(\frac{T_{ES0}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Rq : l'exposant est cette fois-ci indépendant de la dimensionnalité D du système.

Le tracé des variations du logarithme de la résistivité ρ en fonction des puissances T^{-1} , $T^{-1/4}$ et $T^{-1/2}$ de la température T , pour différentes concentrations y en fer, permet de tester la conformité aux différents modèles présentés ci-dessus.

(i) Pour $y = 0.25$, seule la phase wurtzite est présente. On constate (**Fig. 3.14a**) que la courbe $\log(\rho)$ en fonction de T^{-1} n'est linéaire que sur une gamme réduite de température : de 300 K jusqu'à une température $T \sim 250$ K. L'accord est bien meilleur par le recours à un modèle VRH de Mott, puisque le domaine de coïncidence va alors de la température ambiante jusqu'à 155 K (**Fig. 3.14b**). Ceci signifie que le composé obéit à un régime de localisation des porteurs dès la température ambiante ; en fait ceci indique aussi que l'incorporation du fer dans la structure wurtzite, pour un taux de 25%, induit un désordre structural suffisant pour provoquer la localisation.



Figures 3.14 (a-b) : Résistivité en échelle logarithmique du film $y = 0.25$ en fonction de T^{-1} (a) et $T^{-1/4}$ (b); les températures limites d'accord entre courbe expérimentale et courbe théorique sont indiquées.

La **Figure 3.14c** permet de mettre en évidence les corrections par interaction coulombienne entre les porteurs localisés (modèle ES) qui interviennent à plus basse température : de 155 K à 105 K. Les paramètres E_0 , T_{M0} , et T_{ES0} sont répertoriés **Table 3.2**.

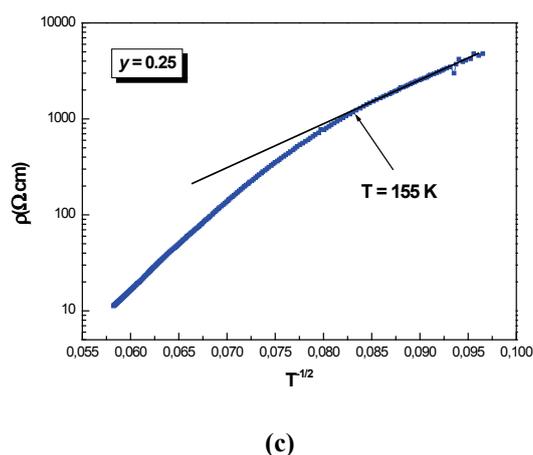


Figure 3.14c : Résistivité en échelle logarithmique du film $y = 0.25$ en fonction de $T^{-1/2}$

(ii) Pour $y = 0.35$ et $y = 0.50$, on a là aussi un accord des courbes $\log(\rho)-T^{-1}$ avec le modèle Arrhénius sur une gamme réduite de température : de 300 K à 210 K. Pour des températures inférieures à 210 K, aucun des autres modèles (Mott, ES) ne permet de rendre compte des propriétés de transport. La **Figure 3.15** le fait clairement apparaître par simulation, par exemple ici dans le cas $y = 0.50$. L'origine du désaccord entre la courbe expérimentale et les simulations réside dans le fait que chacun des modèles proposés ne rend compte avec une bonne approximation du comportement de $\rho(T)$ que dans des domaines en température qui ne se recouvrent pas.

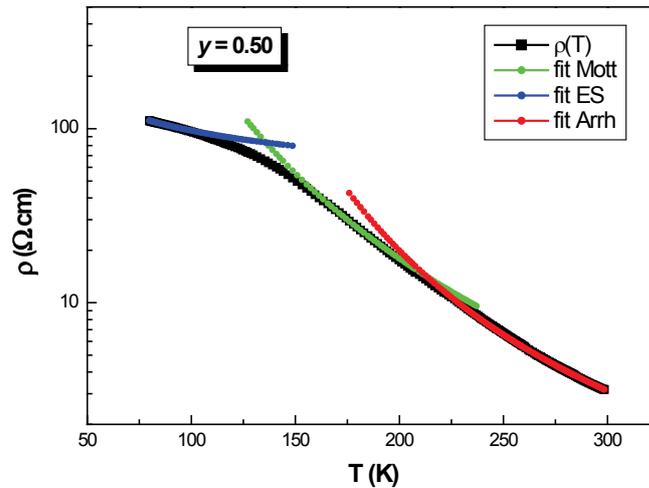


Figure 3.15 : Courbe $\rho(T)$ pour une concentration en fer y de 50%, et les différentes simulations.

Pour $y = 0.5$, il y a 70 K d'écart entre le domaine de température où Mott s'appliquerait et celui où ES s'appliquerait. On peut également se convaincre de l'inadéquation des différents modèles en remarquant que les différentes courbes simulées présentent toutes une concavité dirigée vers le haut alors que la courbe expérimentale présente une inflexion marquée vers 130 K. La concentration en fer de 35 % correspond à l'apparition d'une seconde phase (de type FeO) en coexistence avec la phase wurtzite de type ZnO ; la concentration en fer de 50% correspond elle à l'apparition de la phase type spinelle mais très mal cristallisée. Le désaccord des modèles semble donc lié à la coexistence de différentes phases, *i.e.* à l'aspect nano-composite des films (cf **Chapitre 5**).

(iii) Pour $y = 0.65$, il y a coexistence de deux phases wurtzite et spinelle, mais avec une bonne cristallisation de la phase spinelle (cf. **Fig. 3.1**). On peut remarquer que la courbe de résistivité (cf. **Fig. 3.13**) est très semblable à celle correspondant à une concentration $y = 0.85$ (phase spinelle seule). Il apparaît donc pour $y = 0.65$ que vis-à-vis du transport de charge, la phase wurtzite (mal cristallisée) joue un rôle mineur ou que son effet soit écranté par les propriétés de transport de la phase spinelle (bien cristallisée). Le régime Arrhénius s'étend de 300 K à 170 K tandis que le régime de Mott s'établit dans la gamme 210 K - 80 K ; en dessous de 80 K, c'est le régime ES qui s'applique. Les paramètres E_0 , T_{M0} , et T_{ES0} sont répertoriés **Table 3.2**.

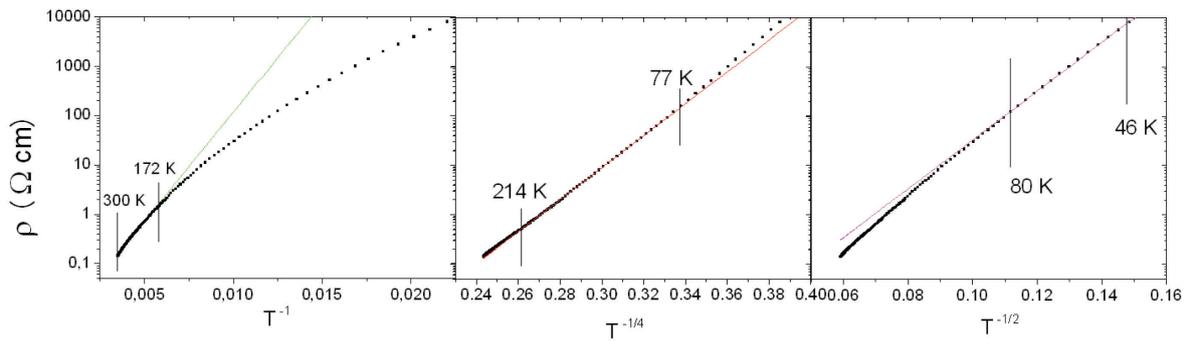


Figure 3.16 : Courbes $\rho(T)$ (échelle log.) pour une concentration en fer y de 65 % en fonction de T^{-1} , $T^{-1/4}$, $T^{-1/2}$.

(iv) Pour $y = 0.85$, l'analyse structurale a montré que seule la phase spinelle était présente dans les échantillons élaborés. Les courbes $\rho(T)$ mettent très clairement en évidence dans ce cas les trois comportements attendus (**Fig. 3.17 a-c**) :

- une activation thermique des porteurs dans le domaine $300 \text{ K} > T > 120 \text{ K}$; on constate en effet, en traçant la courbe $\ln(\rho(T))$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$, qu'elle est susceptible d'une approximation linéaire aux températures de cette gamme.
- une localisation des porteurs avec transport par sauts obéissant au modèle de Mott (VRH) dans le domaine $120 \text{ K} > T > 80 \text{ K}$, domaine où la courbe $\ln(\rho(T)) = f(T^{-1/4})$ peut être considérée comme linéaire.
- un comportement suivant le modèle d'Efros et Shklovskii (VRH ES) dans le domaine des températures inférieures à 80 K, où la courbe $\ln(\rho(T)) = f(T^{-1/2})$ peut être considérée comme linéaire.

La signification particulière de la température de transition (120 K) entre le régime d'activation thermique et le régime VRH sera explicitée dans le **Chapitre 4**. Les paramètres E_0 , T_{M0} , et T_{ES0} sont répertoriés **Table 3.2**. En particulier, l'énergie d'activation E_0 en régime thermique est de l'ordre de 67 meV, ce qui est conforme aux valeurs rapportées dans le cas de films de magnetite ou de ferrites de zinc [Jed14]. La **Figure 3.18** montre la simulation de la courbe $\rho(T)$ pour $y = 0.85$ sur toute la gamme de température.

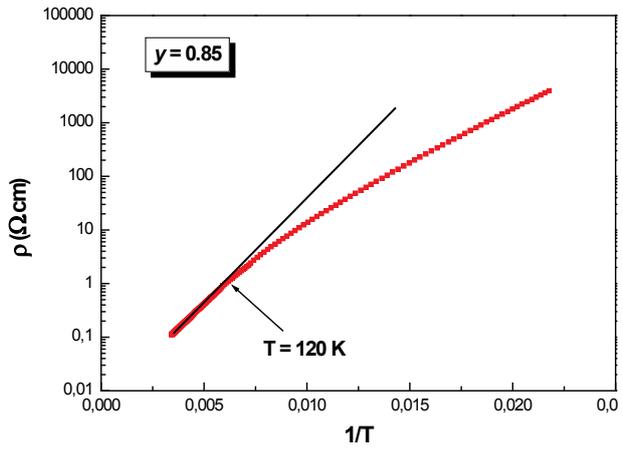


Figure 3.17a

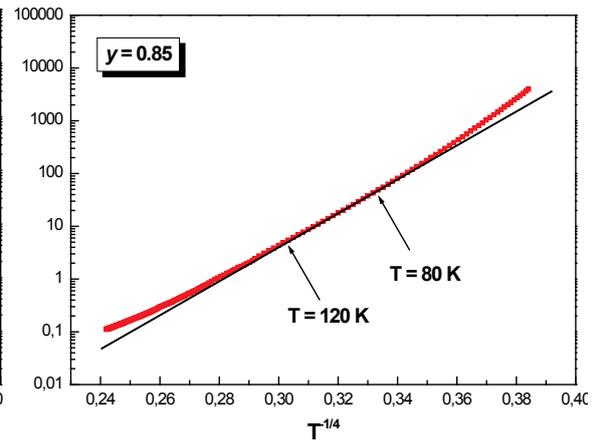


Figure 3.17b

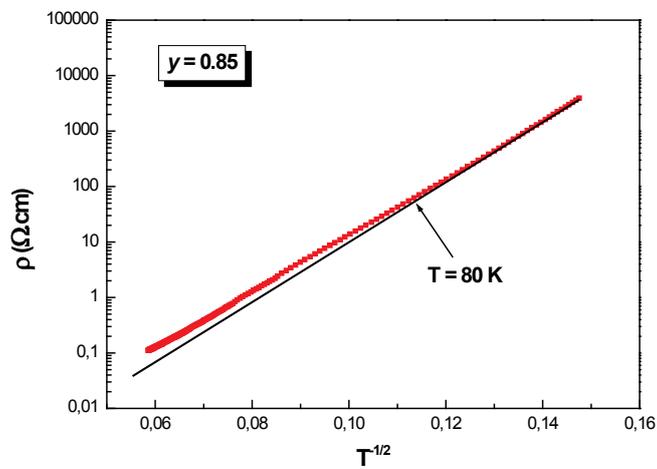


Figure 3.17c

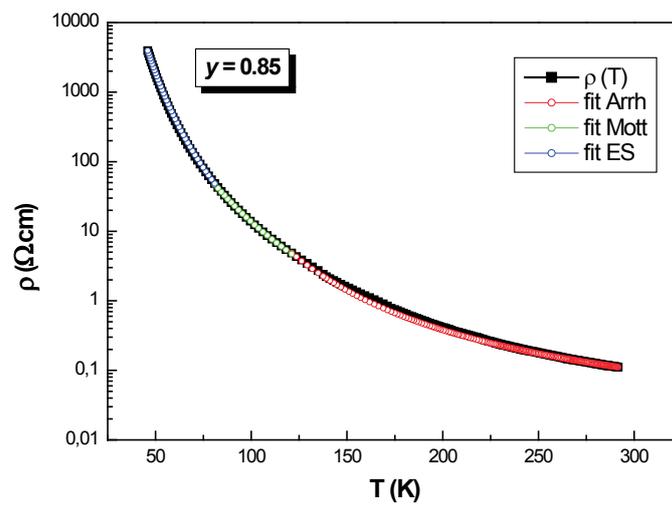


Figure 3.18 : Courbe $\rho(T)$ simulée à l'aide des 3 modèles pour une concentration en fer y de 85%.

Concentration Fe	E_0 (meV)	T_{M0} (K)	T_{ES0} (K)
0.25	157 (300 K – 250 K)	$1.1 \cdot 10^8$ (300 K – 155 K)	12105 (155 K – 110 K)
0.35	212 (300 K – 200 K)	$4.1 \cdot 10^7$ (200 K – 150 K)	<i>1005 (120 K – 110 K)</i>
0.50	96 (300 K – 210 K)	$1.0 \cdot 10^7$ (210 K – 160 K)	<i>124 (90 K – 80 K)</i>
0.65	88 (300 K – 170 K)	$3.1 \cdot 10^7$ (210 K – 80 K)	13000 (80 K – 40 K)
0.85	67 (300 K – 120 K)	$2.7 \cdot 10^7$ (120 K – 80 K)	14642 (80 K – 40 K)

Table 3.2 : Paramètres E_0 , T_{M0} et T_{ES0} en fonction de y . Les valeurs en italique n'ont pas de réelle signification physique et ne sont données qu'à titre indicatif.

3.4 Propriétés optiques.

Les propriétés optiques des différents films $Zn_{1-y}Fe_yO$ élaborés ont été examinées sur la base de mesures de transmittance dans le domaine optique qui va de l'UV-visible au proche infrarouge (300 à 3200nm). Les spectres sont présentés **Figure 3.19**. On constate que pour les valeurs de la concentration en fer y inférieures ou égales à 35%, correspondant à une structure majoritairement du type wurtzite, les courbes présentent une bonne transmittance dans le domaine optique considéré. Au contraire, pour des valeurs importantes de la concentration en fer, qui correspondent à la phase mixte ($y = 0.65$) ou à la phase spinelle ($y = 0.85$), les valeurs de la transmittance sont notablement plus faibles.

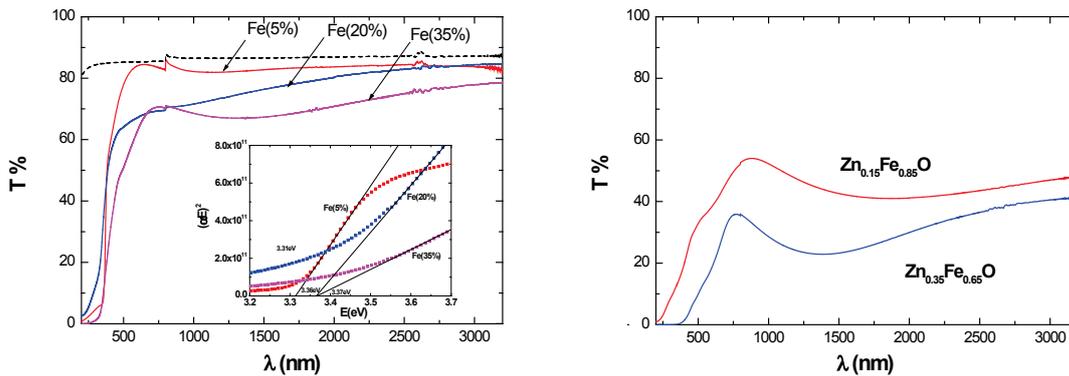


Figure 3.19 : Spectres de transmittance optique.

Les courbes de transmittance permettent d'évaluer la largeur et la nature (directe ou indirecte) du gap optique, pour les différentes concentrations en fer. Pour ce faire, on exploite classiquement la relation de Tauc [Tau66] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^q$$

où α est l'absorption optique, $h\nu = E$ est l'énergie du photon incident, E_g est l'énergie du gap, A est une constante et q prend respectivement les valeurs $\frac{1}{2}$ et 2 pour les transitions électroniques directes et indirectes. La valeur du gap direct et celle du gap indirect sont respectivement déterminées en extrapolant à $\alpha = 0$ la portion linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ (cf l'insert en **Fig. 3.19** pour la phase wurtzite, et la **Fig. 3.20** pour la phase spinelle). Les résultats sont présentés **Table 3.3** :

Concentration Fe	gap direct (eV)	gap indirect (eV)
0.05	3.31	-
0.25	3.37	-
0.35	3.38	-
0.65	3.17	1.67
0.85	2.79	1.54

Table 3.3 : Gap direct et gap indirect en fonction de y .

Pour $y \leq 0.35$, les valeurs de gap sont similaires à celles rapportées pour des films de ZnO non dopés (entre 3.3 et 3.4 eV). Néanmoins, pour des composés de ZnO dopés, la valeur du gap décroît généralement avec l'augmentation de la concentration en dopant ; c'est plutôt le contraire que nous observons. Nous n'avons pas à ce stade d'explication à proposer, d'autant que la valeur la plus faible est obtenue avec le film $y = 0.05$ qui est proche d'un SC dégénéré. On retiendra que jusqu'à $y = 0.35$, la phase wurtzite est prédominante et les échantillons ne présentent qu'un gap direct, comme pour le ZnO pur.

Un gap indirect se manifeste lorsqu'apparaît la phase spinelle. La **Figure 3.20** présente les courbes de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ dans le domaine mixte ($y = 0.65$) et dans le domaine spinelle ($y = 0.85$), les inserts représentant les courbes $(\alpha h\nu)^{1/2}$ pour la détermination des gaps indirects. Les valeurs de gap obtenues (**Table 3.3**) sont semblables à celles rapportées par ailleurs [Sul09, Wu01]. Il faut néanmoins rappeler que la description des films spinelle en termes de bandes et de gap optique n'est qu'indicative, étant donnés les effets de localisation des électrons 3d (cf § 1.3.2 et 4.1).

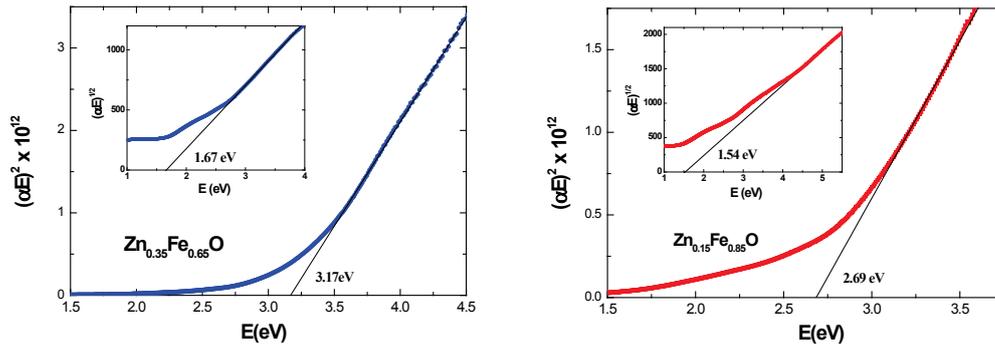


Figure 3.20 : Courbes de Tauc pour $y = 0.65$ et $y = 0.85$.

3.5 Propriétés magnétiques.

L'examen des propriétés magnétiques a été effectué au moyen de mesures réalisées par VSM à 300 K, en appliquant un champ magnétique $\mu_0 H$ dans le plan du film (mesures « InP »). Les courbes d'aimantation $M(\mu_0 H)$, présentant les valeurs de l'aimantation M (rappel : M est la densité volumique de moments magnétiques) en fonction du champ exciteur $\mu_0 H$, sont montrées en **Figure 3.21**. La réponse magnétique correspond distinctement à la classification structurale : elle est très faible en phase majoritairement wurtzite, pour des concentrations y en fer jusqu'à 35 % (**Figure 3.21a**), elle est forte en phase majoritairement spinelle, pour des concentrations supérieures à 65% (**Figure 3.21b**).

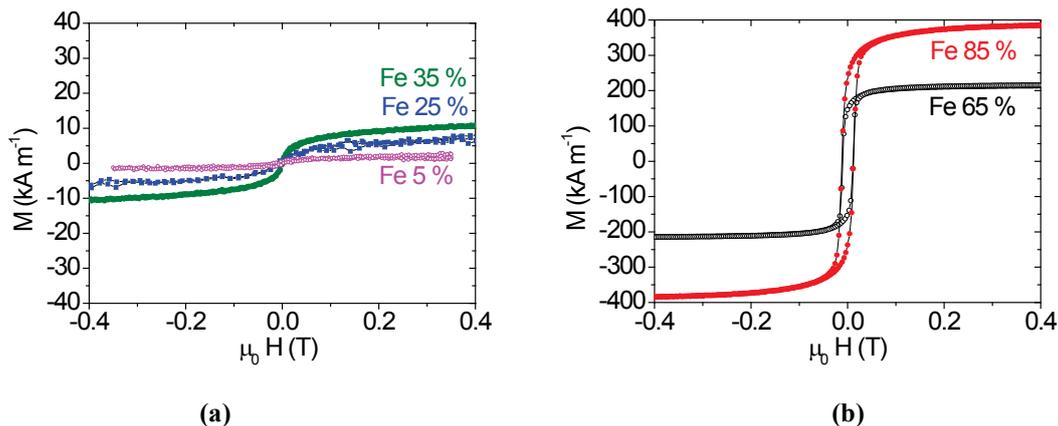


Figure 3.21 : Courbes d'aimantation M - H pour les phases wurtzite (a) et spinelle (b).

Pour $0 \leq y \leq 0.35$, $M(\mu_0 H)$ évolue d'une valeur très faible, à la limite de détection de l'appareillage pour $y = 0.05$, jusqu'à une valeur de 11 kAm^{-1} pour $y = 0.35$. Si nous considérons 0.35 atomes de fer par unité formulaire ZnO , l'aimantation attendue est : $M = 0.35 m_{\text{Fe}} / (V/2)$ où m_{Fe} est le moment magnétique porté par atome de fer et V est le volume de la maille ZnO .

Ceci conduit à une valeur du moment magnétique de $0.08 \mu_B$ par atome de fer, valeur bien inférieure aux moments magnétiques portés par les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les oxydes, lesquels sont respectivement égaux à 4 et $5 \mu_B$. De plus, on n'observe aucun hystérèse dans les courbes d'aimantation (M_r et H_c de valeurs nulles), ce qui implique l'absence de ferromagnétisme dans la phase wurtzite de ZnO dopée au fer.

Pour $y \geq 0.65$, la structure prépondérante est de type spinelle. Les courbes $M(\mu_0H)$ font clairement apparaître des cycles d'hystérésis ; ainsi, par exemple, pour $y = 0.65$, on obtient une valeur de l'aimantation à saturation M_s de 216 kAm^{-1} , une aimantation rémanente M_r de l'ordre de 70 % de M_s , et un champ coercitif H_c de 11 mT. Pour $y = 0.85$, $M_s = 384 \text{ kAm}^{-1}$ et le rapport M_r / M_s ainsi que le champ coercitif H_c sont identiques au cas où $y = 0.65$.

Nous avons vu qu'à la limite où le fer est totalement substitué au zinc dans les films de type $Zn_{1-y}Fe_yO$ ($y \rightarrow 1$), le composé obtenu n'est pas FeO mais plutôt Fe_3O_4 , c'est-à-dire la limite lorsque x tend vers zéro de la phase $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Les propriétés magnétiques de la phase spinelle seront décrites en détail dans le **Chapitre 4** dédié. Dans le domaine $0.65 \leq y \leq 0.85$, l'analyse des propriétés ferromagnétiques à température ambiante doit se placer dans le cadre du magnétisme des phases spinelles, d'unité formulaire $Zn_xFe_{3-x}O_4$.

3.6 Bilan

Nous pouvons dresser un premier bilan de cette partie de l'étude de films minces de type $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$, obtenus par dépôt PLD à 500°C sous $3 - 5 \times 10^{-7}$ mbar sur un seul type de substrat, en l'occurrence sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$.

En premier lieu, en ce qui concerne la structure cristallographique des films :

- indépendamment de la concentration y en fer, tous les dépôts sont épitaxiés [(001) pour la phase wurtzite hexagonale et (111) pour la phase spinelle cubique avec dans chaque cas une orientation à 30° dans le plan]; en d'autres termes, il y a (quasi-) accord des réseaux à l'interface entre le composé et le substrat quelles que soient les phases présentes (wurtzite ou spinelle),
- avec la concentration en fer y croissante, les films évoluent d'une phase unique de type wurtzite (i.e. Fe:ZnO) vers une phase unique de type spinelle (i.e. Zn:Fe₃O₄), en

passant au stade intermédiaire par des phases composites (Fe:ZnO + Zn:FeO puis Fe:ZnO + Zn:Fe₃O₄).

En second lieu, les propriétés physiques des composés obtenus sont directement liées à la nature des phases existantes et dépendent de la concentration y en fer :

- lorsque $0 \leq y < 0.35$, les films présentent une seule phase de type Fe:ZnO (wurtzite). Bien que leurs propriétés optiques soient proches de celles de ZnO, leur résistivité intrinsèque augmente très fortement avec y , ce qui implique que ces composés ne sont pas de bons candidats en tant qu'oxydes transparents conducteurs (TCO : transparent conducting oxide). De plus, leurs faibles propriétés magnétiques n'en font pas non plus des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductor) [Jin01, Liu05, Sou10],
- pour $0.65 \leq y \leq 1$, les films présentent une structure cristalline de type spinelle Zn:Fe₃O₄, accompagnée de propriétés ferromagnétiques dès 300 K et de propriétés de transport électrique parfaitement comparables à celles de spinelles Fe₃O₄ pures,
- le cas le plus complexe se situe pour y autour de 0.50 ; les échantillons élaborés montrent la coexistence de deux phases de type ZnO et de type spinelle (avec un soupçon de phase FeO qui apparaît dès $y = 0.35$). Ces échantillons présentent une faible transmittance dans le domaine optique (spectres non montrés) et leur réponse à une excitation magnétique est complexe (courbes non montrées). Leurs propriétés de transport électrique ne peuvent que difficilement être modélisées. On peut invoquer la présence de nano-grains d'oxyde de zinc dopés au fer (Fe :ZnO), concurremment à la présence de la phase de type FeO ou de type spinelle ; le fort désordre induit dans ces films par l'état bi- ou triphasé est à l'origine de l'augmentation drastique de la résistivité pour $0.35 \leq y \leq 0.5$, concurrencée ensuite ($y \geq 0.65$) par la prééminence de la phase spinelle. Ces films composites seront étudiés dans le détail au **Chapitre 5**.

Bibliographie – Chapitre 3

- [Bat66] C.H Bates, W.B. White, R. Roy. “The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields”. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 397 (1966).
- [ES75] A.L. Efros, B.I. Shklovskii. “Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems”. *J. Phys. C.* **8**, L49 (1975).
- [Ghi14] D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G.E. Stan. “Evaluation of the Segregation of Paramagnetic Impurities at Grain Boundaries in Nanostructured ZnO Films”. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 142231 (2014).
- [Jed14] N. Jedrecy, C. Hébert, J. Perrière, M. Nistor, E. Millon. “Magnetic and magnetotransport properties of $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$ thin films”. *J. Appl. Phys.* **116**, 213903 (2014).
- [Jed16] N. Jedrecy, M. Hamieh, C. Hébert, M. Escudier, L. Becerra, J. Perrière. “Anomalous Hall effect in $Zn_xFe_{3-x}O_4$: universal scaling law and electron localization below the Verwey transition”. *AIP Advances* **6**, 085208 (2016).
- [Jin01] Z. Jin, T Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma. “High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties”. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [Lee85] P.A. Lee, T.V. Ramarkrishnan. “Disordered electronic systems”. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [Liu05] C. Liu, F. Yun, H. Morkoç. “Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review”. *J. Mater. Sci.* **16**, 555 (2005).
- [Man06] S.K. Mandal, A.K. Das, T.K. Nath. “Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe and Ni) in ZnO nanoparticles”. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 114105 (2006).
- [Mot68] N.F. Mott. “Conduction in glasses containing transition metal ions”. *J. Non-Cryst. Solids.* **1**, 1 (1968).
- [Nar98] J. Narayan, K. Dovidenko, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky. “Defects and interfaces in epitaxial ZnO/ α -Al₂O₃ and AlN/ZnO/ α -Al₂O₃ heterostructures”. *J. Appl. Phys.* **84**, 2597-2601 (1998).
- [Nar03] J. Narayan, B.C. Larson. “Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth”. *J. Appl. Phys.* **93**, 278 (2003).
- [Per15] J. Perrière, C. Hébert, M. Nistor, E. Millon, J.J. Ganem, N. Jedrecy. “ $Zn_{1-x}Fe_xO$ films: from transparent Fe-diluted ZnO wurtzite to magnetic Zn-diluted Fe₃O₄ spinel”. *J. Mater. Chem. C.* **3**, 11239 (2015).
- [Pro14] S.G. Protasova, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.V. Stakhanova, P.B. Straumal, B. Baretzky. “Increase of Fe solubility in ZnO induced by the grain boundary adsorption”. *J. Mater. Sci.* **49**, 4490–4498 (2014).

- [**Rot81**] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, Narayan, B.C. Larson. "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities". *Solid State Commun.* **39**, 1269 (1981).
- [**Snu09**] M. Snure, A. Tiwari. "Anderson localization enhanced ferromagnetism in $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ". *J. Appl. Phys.* **106**, 043904 (2009).
- [**Sou10**] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, A. Dinia. "Structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method". *Thin Solid Films.* **518**, 4593 (2010).
- [**Sul09**].M. Sultan, R. Singh. "Magnetic and optical properties of rf-sputtered zinc ferrite thin films". *J. Appl. Phys.* **105**, 07A512 (2009).
- [**Tak06**] J. Takaobushi, H. Tanaka *et al.* " $Fe_{3-x}Zn_xO_4$ thin film as tunable high Curie temperature ferromagnetic semiconductor". *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242507 (2006).
- [**Tau66**] J.Tauc, R.Grigorovici, A.Vancu. "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium". *Phys. Stat.Sol*, **15**, 627 (1966).
- [**Wu01**] Z. Wu, M. Okuya, S. Kaneko. "Spray pyrolysis deposition of zinc ferrite films from metal nitrates solutions". *Thin Solid Films.* **385**, 109 (2001).

4 Films minces spinelle $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$

Nous avons jusqu'ici étudié des films minces de formule générique $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$ sur substrat $Al_2O_3(001)$, avec une concentration y en fer croissante couvrant la gamme ($0 \leq y \leq 1$). Le chapitre 3 a permis de mettre en évidence le rôle joué par l'incorporation du fer dans ZnO et l'évolution vers une structure unique de type spinelle, héritée de celle de la magnétite Fe_3O_4 , lorsque la concentration en fer devenait importante.

Pour décrire cette phase spinelle, nous adoptons maintenant la formulation : $Zn_xFe_{3-x}O_4$, où x désigne la quantité de zinc insérée dans la structure Fe_3O_4 . La phase $x = 0$ qui s'écrit $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O^2_{-4}$ a été décrite au § 1.3.2 ; elle est ferromagnétique et conductrice. La phase $x = 1$ qui s'écrit $Zn^{2+}Fe^{3+}_2O^2_{-4}$ est caractérisée par des ions Zn^{2+} en sites tétraédriques et des ions Fe^{3+} en sites octaédriques ; elle est antiferromagnétique et isolante [Rod11]. *A priori*, les systèmes spinelles de composition $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) permettent donc d'envisager diverses propriétés de transport et propriétés magnétiques.

Alors que les films minces de Fe_3O_4 ont été largement étudiés [Bat05], il s'avère que peu d'études ont été consacrées aux films minces de type $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) [Ven09, Tak06, Ued08, Ven08] et aucune étude relative aux propriétés dues à la possible non-stœchiométrie en oxygène, aux différents substrats utilisés, aux conditions de croissance, n'a été menée. Ceci justifie l'étude détaillée qui suit des propriétés physiques associées aux films $Zn_xFe_{3-x}O_4$ qui ne présentent que la seule phase cristallographique spinelle. La gamme de concentration en zinc couverte est $0.3 \leq x \leq 0.6$.

Nous verrons que les propriétés magnétiques et de magnéto-transport sont déterminées non seulement par la teneur en zinc mais aussi par l'état cristallin et par la stœchiométrie en oxygène des films dont la composition exacte s'écrit $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$.

4.1 Propriétés magnétiques et électriques de la magnétite

Il est utile de détailler les deux mécanismes d'échange intervenant dans la magnétite Fe_3O_4 pure [Ope 12, Bat05, Ren13], afin d'éclairer les analyses sur les films $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$.

Deux mécanismes d'interaction doivent être envisagés, tenant compte de la répartition spatiale des différents ions dans la structure spinelle (cf. **Fig. 4.1**) :

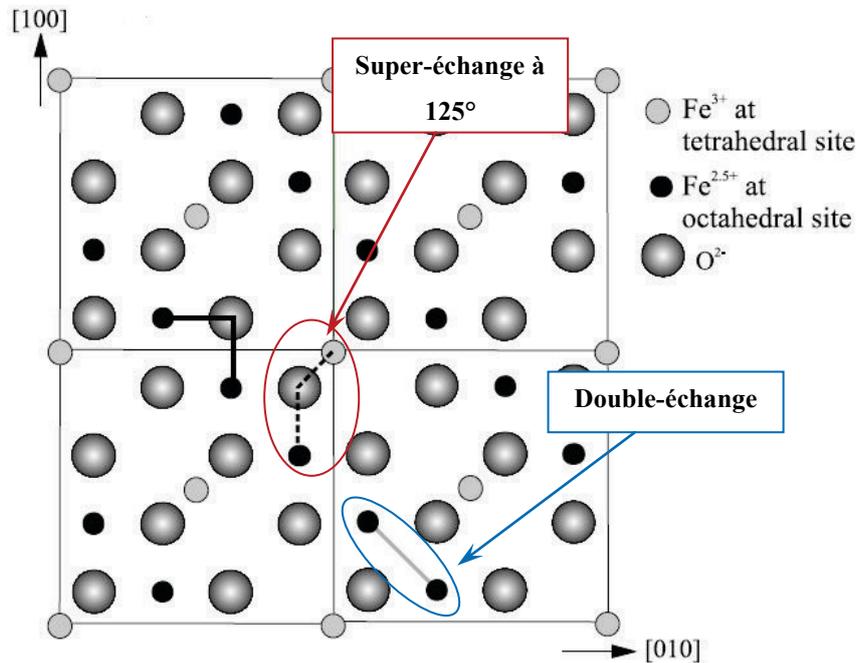
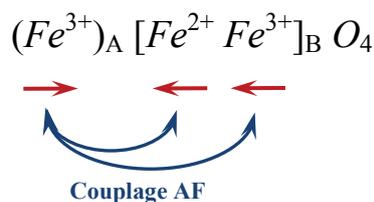


Figure 4.1 : Coexistence des différents mécanismes d'échange dans Fe_3O_4 .

Le principal mécanisme est l'interaction de super-échange, entre deux cations via un ion O^{2-} . Ce mécanisme est responsable de la configuration magnétique de Fe_3O_4 . Il nécessite un recouvrement entre une orbitale $3d$ de chaque cation et une orbitale $2p$ d'un anion O^{2-} . Considérons deux sites A et B ; d'après ce qui précède, dans la structure spinelle, les atomes premiers voisins occupent respectivement un site A (Fe^{3+}), un site O^{2-} et un site B (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), formant entre eux un angle de 125° . Les interactions entre orbitales sont proches de celles que l'on peut rencontrer entre atomes premiers voisins alignés à 180° . Dans cette géométrie plus simple, un ion Fe^{2+} se couplerait à un ion Fe^{2+} ou Fe^{3+} selon le mécanisme de super-échange à 180° via l'ion O^{2-} (les orbitales concernées correspondant au schéma $e_g - 2p - e_g$), conduisant à un fort couplage antiferromagnétique entre les moments des cations. Bien que la géométrie soit légèrement différente dans la structure spinelle, le couplage à 125° est du même type que celui à 180° et résumé dans la **Figure 4.2**. C'est ce couplage antiferromagnétique (AF) très fort qui détermine l'orientation des moments magnétiques dans Fe_3O_4 selon le schéma :



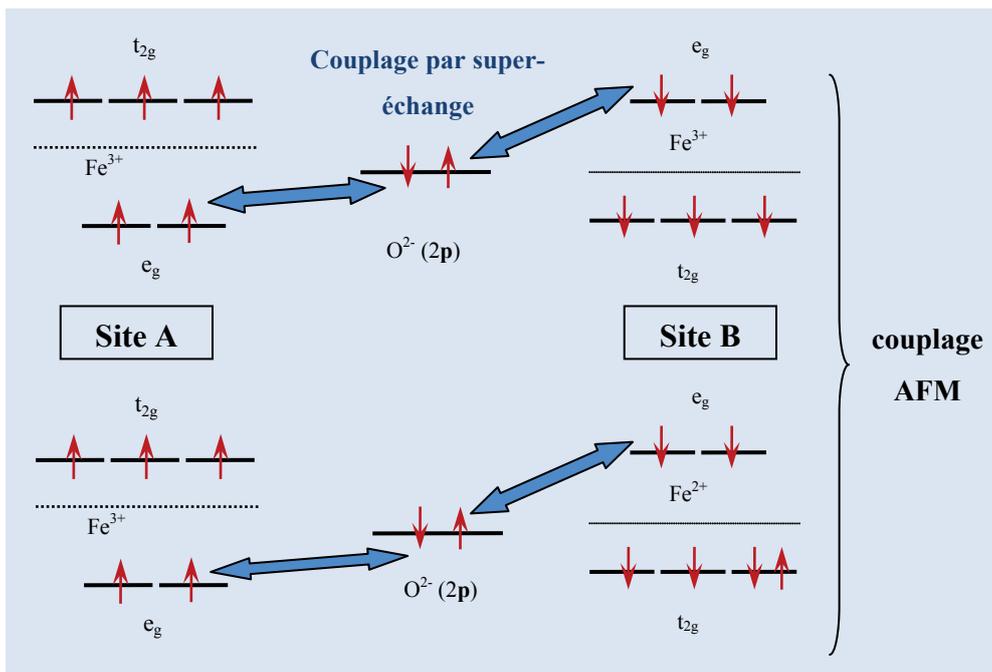


Figure 4.2 : Mécanisme de super échange à 180°.

On notera que les moments magnétiques des cations en site B sont alignés de manière parallèle grâce à l'interaction avec les cations en site A, contrairement à ce que l'on pourrait attendre d'un échange direct entre orbitales t_{2g} .

Les valeurs des moments magnétiques de spin étant de $5 \mu_B$ pour Fe^{3+} et $4 \mu_B$ pour Fe^{2+} , le moment magnétique porté par unité formulaire est $m_{tot} = 4 \mu_B$. Trois atomes de fer partagent donc un moment magnétique global de $4 \mu_B$, et le moment par atome de fer est de $4/3 \mu_B$. La structure magnétique de la phase Fe_3O_4 est illustrée par la **Figure 4.3**.

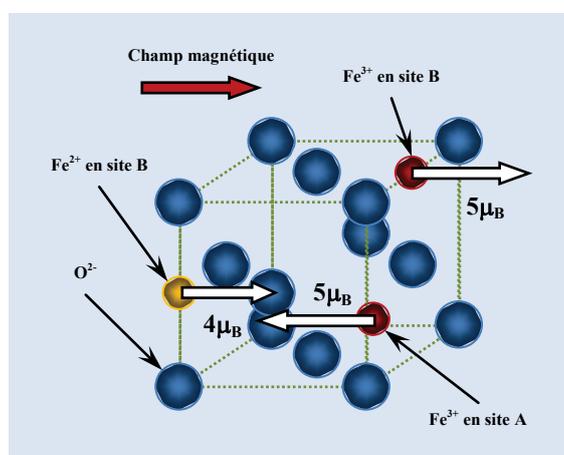


Figure 4.3 : Structure magnétique de Fe_3O_4 .

Le second mécanisme est l'interaction de double échange entre cations Fe^{2+} et Fe^{3+} des sites octaédriques (B), responsable des propriétés électriques de Fe_3O_4 . D'après ce qui précède, le couplage entre les cations des sites A et ceux des sites B est antiferromagnétique ; il en résulte que le couplage entre deux cations situés sur des sites octaédriques (B) distincts est nécessairement ferromagnétique. Ce couplage ferromagnétique permet le transfert d'un électron d'un ion Fe^{2+} vers un ion Fe^{3+} (cf. **Fig. 4.4**); contrairement au mécanisme de super-échange, qui n'implique pas de déplacement d'électrons, le double-échange induit réellement ce type de déplacement.

On parle d'électron itinérant, opérant par sauts d'un site B vers un autre site B, et ceci constitue le mécanisme de conductivité électrique dans Fe_3O_4 . Notons également que le couplage ferromagnétique entre les sites B impose que tous les électrons itinérants présentent la même orientation de spin. Ces électrons itinérants sont en proportion de un électron pour un ion Fe^{2+} en site B, et leur spin est opposé aux spins des autres électrons qui restent localisés sur leur cation d'origine : on parle de spin minoritaire. Fe_3O_4 présente donc une polarisation en spin théorique de 100%, car seuls les électrons de spin minoritaire sont concernés par la mobilité.

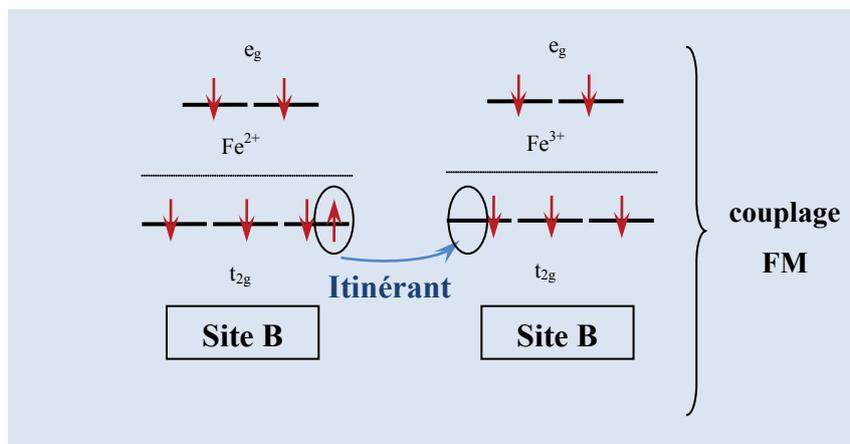


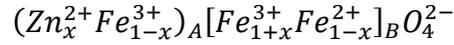
Figure 4.4 : Mécanisme de double échange.

4.2 Substitution du fer par le zinc dans Fe_3O_4 : spinelles

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et spinelles $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$

Les propriétés de la magnétite permettent d'anticiper et de comprendre celles des spinelles $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ qui correspondent à la substitution d'un cation Fe de Fe_3O_4 par un cation Zn. Lorsqu'il y a substitution d'un cation Fe^{2+} par un cation Zn^{2+} (signalons ici que pour l'atome Zn, seule la valence +2 est envisageable, donnant lieu à la configuration électronique de couches

complètes $[Ar] 3d^{10} 4s^0$), il a été montré expérimentalement que les ions Zn^{2+} se plaçaient plutôt en site tétraédrique (A) [Har96]; la répartition ionique dans $Zn_xFe_{3-x}O_4$ attendue est donc de la forme :



Le paramètre de maille a , relatif à 8 unités formulairees de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ varie entre 8.395 Å ($x = 0$) et 8.43 Å ($x = 1$).

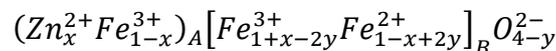
La diminution du nombre des cations Fe^{2+} dans les sites B doit conduire à une diminution de la conductivité par diminution du nombre de porteurs [Wan90], mais le mécanisme de double échange reste valable.

Le fort couplage antiferromagnétique entre les sites A et B impose toujours aux moments magnétiques des sites B d'être parallèles entre eux. L'ion Zn^{2+} étant amagnétique (d^{10}), le moment magnétique par unité formulaire est théoriquement égal à :

$$m_{tot} = (1 + x)m(Fe^{3+})_B + (1 - x)m(Fe^{2+})_B - (1 - x)m(Fe^{3+})_A = (4 + 6x)\mu_B$$

et le moment magnétique par atome de fer est donc de $(4+6x)/(3-x) \mu_B$. Par rapport à la phase Fe_3O_4 , on s'attend à ce que le moment magnétique par unité formulaire augmente linéairement avec x . Il est important toutefois de noter que la formule n'est réellement valable que pour $x < 0,5$; au-delà de cette valeur, le nombre de cations Fe^{3+} dans les sites A devient trop faible pour assurer le couplage antiferromagnétique avec les cations en site B [Li07]. On a alors une augmentation des interactions antiferromagnétiques entre cations des sites B et le moment global diminue.

En toute rigueur, le processus d'obtention de couches minces d'oxydes par PLD peut conduire (§ 3.1) à la présence de lacunes d'oxygène, *i.e.* à des films pouvant présenter une sous-stœchiométrie par rapport aux composés massifs. Nous considérerons donc également dans ce qui suit l'existence de structures de formule $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$, où la répartition ionique est :



et où le moment magnétique par unité formulaire est théoriquement égal à :

$$\begin{aligned}
m_{tot} &= (1 + x - 2y)m(Fe^{3+})_B + (1 - x + 2y)m(Fe^{2+})_B - (1 - x)m(Fe^{3+})_A \\
&= (4 + 6x - 2y)\mu_B
\end{aligned}$$

On s'attend à une légère diminution du moment magnétique lorsque la sous-stœchiométrie augmente.

4.3 Influence des conditions de croissance sur la structure et la composition des films spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$

Afin d'affiner le rôle du substrat sur la structuration des composés, nous avons choisi, partant d'une seule cible de composition très riche en fer (ratio $Fe/(Zn+Fe) \geq 0.85$), et contrairement à la première partie de l'étude, de procéder à des dépôts sur différents substrats tels que Al_2O_3 (0001), MgO (001), $SrTiO_3$ (001), SiO_2/Si (001), ce dernier comportant en surface une couche de SiO_2 amorphe de l'ordre de 2 nm d'épaisseur. Par ailleurs, nous avons aussi étudié les rôles de la température du substrat et de la pression en oxygène dans la chambre. L'analyse par diffraction X, jointe à la détermination de la composition des différents films par RBS, ont conduit aux résultats qui suivent.

(i) La structure spinelle apparaît clairement et comme unique phase présente pour des températures d'élaboration comprises entre 400 et 500°C, sous pression résiduelle ($\sim 3 \times 10^{-7}$ mbar). Ainsi, pour un dépôt dans ces conditions sur un substrat SiO_2/Si , le diagramme de diffraction θ - 2θ (**Fig. 4.5**) permet d'identifier la raie 222_{spi} d'une structure spinelle dont le paramètre de maille ($a = 8.405 \text{ \AA}$) est proche du composé massif. Ceci est confirmé par l'analyse RBS qui fournit une composition homogène $Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.9}$ sur toute l'épaisseur du film, proche de la stœchiométrie. Le paramètre de maille a est conforme à la loi de Vegard :

$$a = 0.33 a_{ZnFe_2O_4} + 0.67 a_{Fe_3O_4} = 8.4065 \text{ \AA}.$$

Le film est de très bonne qualité cristalline. La largeur à mi-hauteur de la raie 222_{spi} (0.68°) fournit une taille de domaine cohérent de l'ordre de $t \sim 12.2 \text{ nm}$.

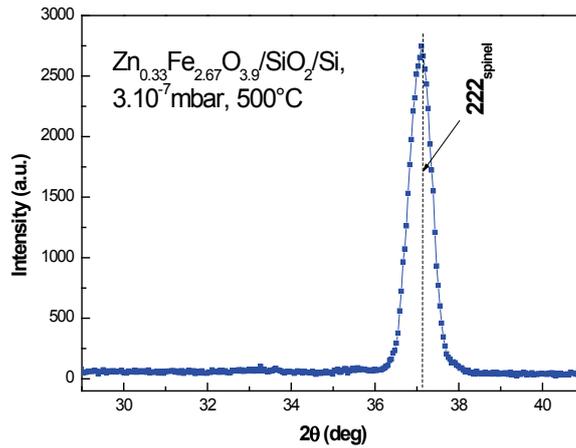


Figure 4.5 : 10^{-7} mbar, 500°C, SiO₂/Si.

Remarquons l'orientation préférentielle (111) de ce film. Bien que la surface du substrat soit amorphe, l'axe de croissance de la spinelle est [111]: on peut en déduire que l'énergie de surface (111) des films spinelles est la plus faible parmi d'autres possibles, telles la surface (001). La figure de pôles 440 (Fig. 4.6) atteste cependant qu'il n'y a aucune orientation azimutale préférentielle du film par rapport au plan supérieur du substrat. On peut parler de structure de fibre, ce qui signifie que le film est constitué de cristallites dont les plans (111) sont parallèles au plan supérieur du substrat, mais qui peuvent être distribués autour de l'axe [111] de manière aléatoire.

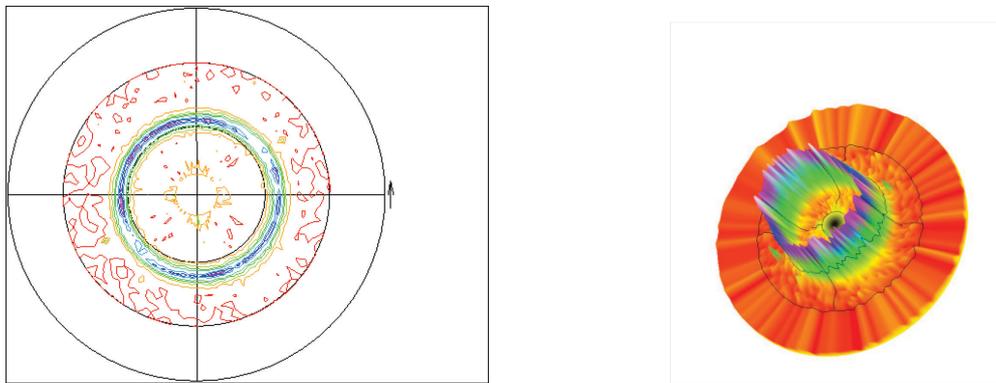


Figure 4.6 : Figures de pôles (2D et 3D) d'un film de composition Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.9} déposé sur substrat SiO₂/Si.

L'analyse par microscopie électronique (HRTEM) des films élaborés sur SiO₂/Si confirme leur bonne cristallinité (cf Fig. 4.7). Les plans (111) de la structure spinelle (ici très légèrement inclinés par rapport au plan d'interface) sont aisément discernables. Les domaines cristallins sont suffisamment larges (et même parfois alignés suivant des axes cristallographiques du substrat Si(001)) pour permettre l'enregistrement de clichés de diffraction électronique.

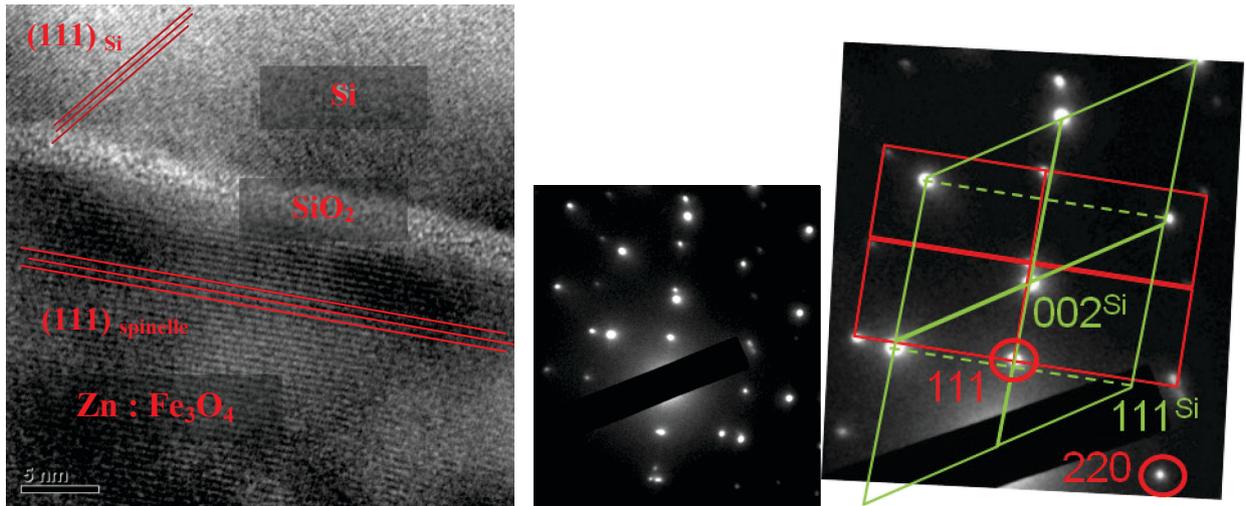


Figure 4.7: Image et cliché de diffraction d'un film spinelle sur SiO₂/Si obtenus par microscopie électronique.

(ii) Dans les mêmes conditions de croissance ($> 400^{\circ}\text{C}$, $3 \cdot 10^{-7}$ mbar), pour un dépôt sur Al₂O₃(001), la composition obtenue par analyse RBS est Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.75}. On remarque une plus forte déficience en oxygène dans ce film que dans le cas d'un dépôt sur SiO₂/Si.

Le diagramme de diffraction θ - 2θ indique la présence d'une croissance monophasée d'orientation (111), comme dans le cas précédent d'une croissance sur SiO₂/Si ; par contre, on observe ici une relation épitaxiale bien définie, comme l'atteste la figure de pôles 440. La relation d'épitaxie est Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.75}[110]//Al₂O₃[210] (cf. **Fig. 4.8** et § 3.2.4). Le paramètre de maille obtenu est très proche de celui obtenu sur SiO₂/Si ($a = 8.405 \text{ \AA}$) ; la taille des domaines cohérents obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à 37.1° (0.47°) est $t \sim 17.6 \text{ nm}$.

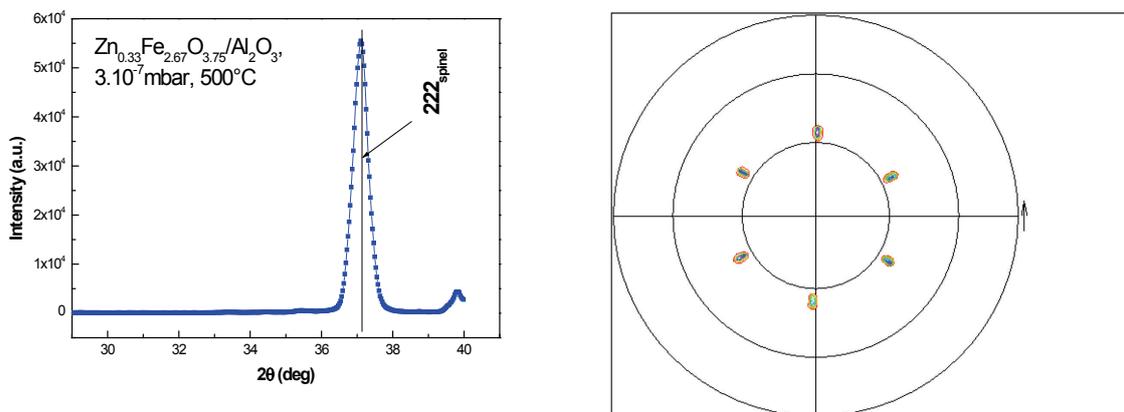


Figure 4.8 : 10^{-7} mbar, 500°C , Al₂O₃(001).

(iii) Différemment, partant de substrats d'orientation (001), tels que SrTiO₃ ou MgO, on observe une croissance des films selon l'orientation (001) (cf. réflexion 004 en **figure 4.9**).

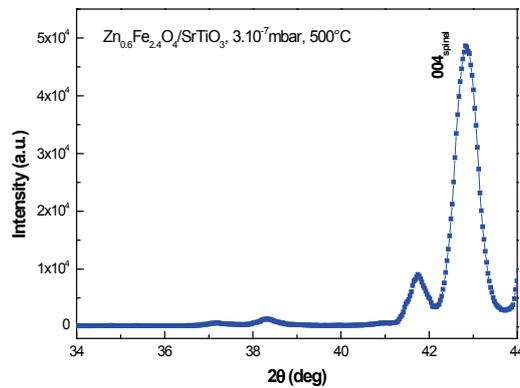


Figure 4.9 : 10⁻⁷ mbar, 500°C, SrTiO₃(001).

L'analyse RBS révèle deux types de compositions bien différents sur SrTiO₃ ou MgO :

- pour un dépôt sur SrTiO₃, la composition est homogène (Zn_{0.6}Fe_{2.4}O₄) et stœchiométrique dans tout le volume du film,
- pour un dépôt sur MgO, le film se compose de deux couches superposées, de compositions : Zn_{0.54}Fe_{2.46}O_{3.6} en surface de l'échantillon, Zn_{0.3}Fe_{2.7}O₄ à l'interface avec le substrat.

Alors que pour les dépôts sur Al₂O₃, SiO₂/Si ou MgO, les films présentent une sous-stœchiométrie plus ou moins prononcée - que ce soit en volume, c'est-à-dire pour tout le film s'il est homogène, ou bien en surface dans le cas où le substrat est MgO, le dépôt sur substrat SrTiO₃ homogénéise la composition en oxygène et rend le film stœchiométrique, SrTiO₃ agissant ainsi comme « réservoir » à oxygène durant le processus de croissance.

(iv) Très différemment, pour une température de l'ordre de 500°C, mais avec une élaboration sous haute pression d'oxygène (10⁻⁴ à 10⁻² mbar) les films obtenus sont poly-cristallins de faible qualité cristalline (cf. **Fig. 4.10**). Nous verrons plus loin que cette faible qualité cristalline, et en particulier le fort désordre structural lié à l'excès d'oxygène, est responsable de médiocres propriétés magnétiques pour ces films (§ 4.4). L'utilisation de conditions sous-oxydantes pendant la croissance PLD sont donc primordiales si on veut obtenir des films spinelle performants du point de vue tant structural que magnétique.

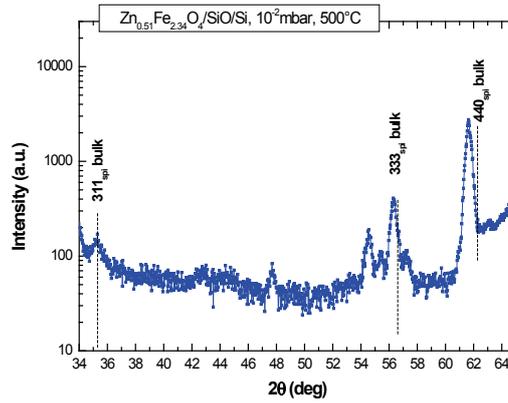


Figure 4.10 : 10^{-2} mbar, 500°C , SiO_2/Si .

(v) Enfin, pour des températures d'élaboration de l'ordre de 350°C sous pression résiduelle (5×10^{-7} mbar), les films obtenus sont inhomogènes, avec la présence de cristallites ZnO et FeO . La **Figure 4.11** présente le diagramme de diffraction θ - 2θ d'un film correspondant à ces conditions de croissance ; y sont portées les positions des raies 002_{ZnO} pour une phase wurtzite de type ZnO massif, et la raie 111_{FeO} pour une phase de type FeO massif. On constate une forte variation du paramètre de maille c de la phase de type ZnO ($c = 5.424 \text{ \AA}$) par rapport à la valeur du composé massif ($c = 5.207 \text{ \AA}$), due vraisemblablement à une forte incorporation du fer dans cette phase. Le pic présent à 36.315° provient de la réflexion 111 due à des cristallites de FeO . Le paramètre de maille calculé est $a_{\text{FeO}} = 4.281 \text{ \AA}$; on rappelle que le paramètre de maille a_{bulk} du FeO massif est $a_{\text{bulk}} = 4.31 \text{ \AA}$. Enfin, la phase spinelle, telle que $36.906^{\circ} \leq 2\theta_{222} \leq 37.065^{\circ}$, n'est pas détectée.

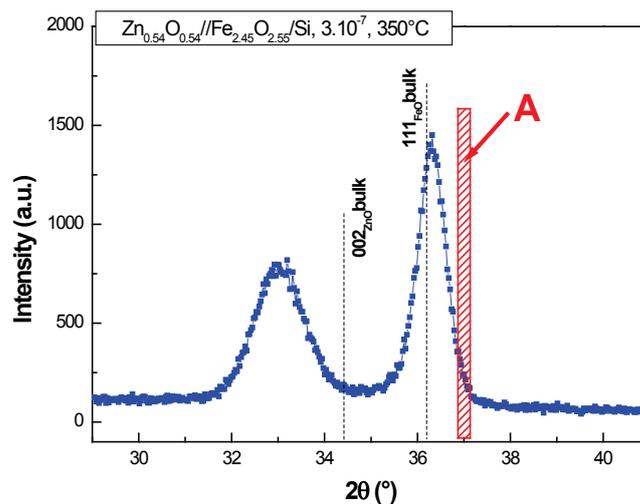
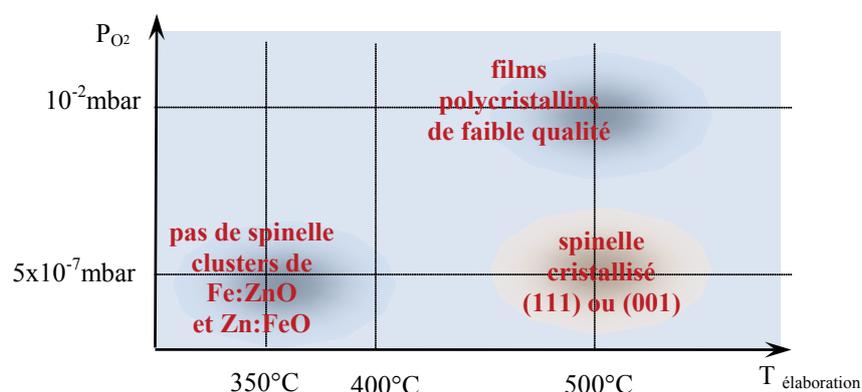


Figure 4.11 : 10^{-7} mbar, 350°C , SiO_2/Si

La zone **A** précise le domaine de variation de l'angle $2\theta_{222}$ de la phase spinelle, les valeurs extrêmes correspondant respectivement aux compositions ZnFe_2O_4 ($2\theta_{222} = 36.906^{\circ}$) et Fe_3O_4 ($2\theta_{222} = 37.065^{\circ}$)

L'analyse RBS conduit à la composition moyenne $Zn_{0.54}Fe_{2.45}O_{3.09}$, très éloignée de la composition d'une phase spinelle homogène $Zn_{0.54}Fe_{2.45}O_4$. En accord avec les résultats de diffraction X, la composition moyenne doit plutôt s'interpréter comme résultant d'un mélange de phases de type ZnO et FeO, par exemple $(0.54 ZnO + 2.55 Fe_{0.96}O)$.

En résumé, la structure spinelle, avec une orientation préférentielle et une bonne qualité cristalline, n'est détectée que pour des températures de croissance de l'ordre de 450-500 °C et une pression résiduelle de 3.10^{-7} mbar. La nature du substrat influe sur l'orientation du film, sa composition et la stœchiométrie en oxygène. Ces résultats peuvent être résumés par le diagramme :



La **Table 4.1** résume les compositions et épaisseurs des couches minces spinelles obtenues à 500°C sous vide résiduel.

Composition	Substrat	Orientation film	Epaisseurs
$Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.9}$	SiO ₂ /Si(001)	(111)	83.5 nm
$Zn_{0.45}Fe_{2.55}O_{3.6}$	SiO ₂ /Si(001)	(111)	62.4 nm
$Zn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.75}$	Al ₂ O ₃ (0001)	(111)	62.4 nm
* $Zn_{0.54}Fe_{2.46}O_{3.6}$ (surf)	MgO(001)	(001)	*35.2 nm
* $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (int)			*42.4 nm
$Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	SrTiO ₃ (001)	(001)	95.4 nm

Table 4.1 : Caractéristiques des échantillons spinelle élaborés à 500°C sous 5×10^{-7} mbar.

(vi) Nous avons aussi testé l'élaboration de composés formés à température ambiante, pour lesquels un recuit d'environ 1h30 à 450°C a été effectué. Le procédé fournit des films spinelle poly-cristallins, de très bonne qualité cristalline, qui feront l'objet d'un traitement séparé au sein de l'étude (cf. § 4.6), bien que certaines mesures relatives à ces échantillons puissent être présentes pour comparaison dans certaines figures à venir.

4.4 Propriétés magnétiques des films spinelles $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$

Pour des conditions de croissance à haute température et à pression résiduelle faible, nous disposons donc d'un panel d'échantillons présentant une structure spinelle bien cristallisée ; ces films hériteront *à priori* de propriétés ferromagnétiques, qui peuvent être bien adaptées à des applications de stockage magnétique. Nous présentons à la suite les résultats magnétiques sur ces films spinelle de bonne qualité ainsi que ceux obtenus portant sur les autres échantillons formés, afin de souligner les relations entre les propriétés structurales (ou microstructurales) et les propriétés magnétiques.

4.4.1 Cycles d'hystérésis et paramètres d'aimantation

L'analyse par VSM des échantillons élaborés permet d'examiner la réponse des films à une excitation magnétique en déterminant, pour une température déterminée de l'échantillon :

- la valeur du moment M_s à saturation,
- le rapport M_r/M_s , où M_r est le moment rémanent,
- la valeur du champ coercitif H_c .

Le moment à saturation M_s fournit une mesure de la « capacité » de stockage magnétique du composé, le moment rémanent M_r renseigne sur l'aimantation rémanente qui subsiste lorsque l'excitateur passe par une valeur nulle, le champ coercitif H_c sur la valeur de l'excitateur minimale produisant une aimantation du composé. Un composé destiné à des manipulations magnétiques sera d'autant meilleur que le champ coercitif sera faible, l'énergie nécessaire à l'excitation étant minimisée et, pour le stockage, d'autant meilleur que le moment rémanent sera élevé, ce qui garantit la pérennité de l'information stockée.

(i) Nous avons vu que les composés élaborés à haute température (500°C) et sous une pression résiduelle de 3.10^{-7} mbar présentaient une structure spinelle homogène. La **Figure 4.12** présente le résultat de la mesure d'un cycle d'hystérésis à 300 K d'un film spinelle (111) sur SiO_2/Si , corrigée de la composante diamagnétique du substrat, le champ excitateur étant dirigé parallèle à la surface du film (mesure dans le plan, « InP ») et variant de -3 T à 3 T :

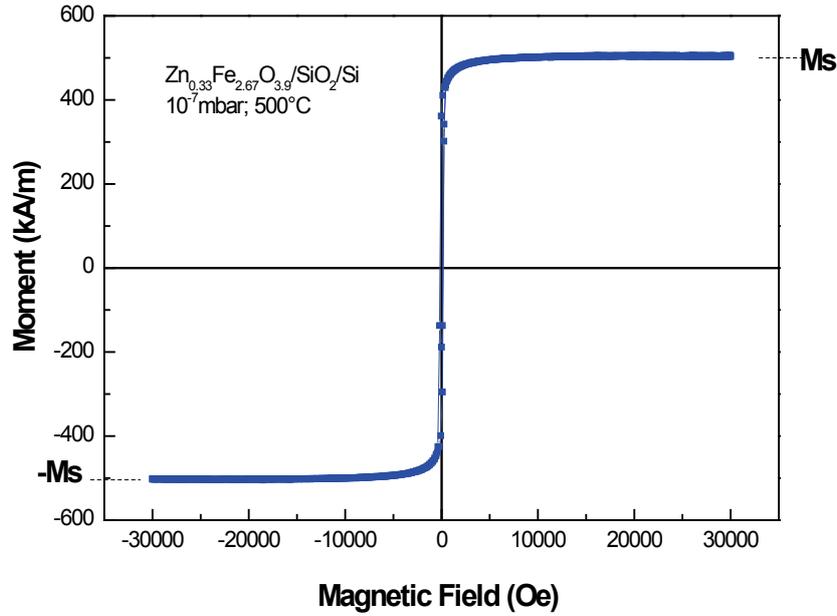
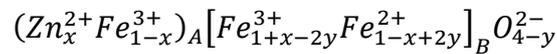


Figure 4.12 : Mesure M-H dans le plan d'un film spinelle élaboré sous pression résiduelle (10^{-7} mbar) à haute température (500°C), sur substrat SiO₂/Si (scan large).

Le moment à saturation M_s de l'ensemble de cet échantillon est de l'ordre de 504 kAm^{-1} ; c'est une mesure macroscopique, et M_s fournit la densité volumique de moment magnétique du composé. Il paraît plus significatif de rapprocher cette valeur du moment porté par unité formulaire. Une unité formulaire occupe $1/8^{\text{ème}}$ du volume de la maille conventionnelle de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Si a est le paramètre de maille, le moment total par unité formulaire sera :

$$(m/f.u.)_{tot} = M_s \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

La composition $\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_{3.9}$ commune à l'ensemble du film, puisque celui-ci est homogène, laisse apparaître une faible proportion de lacunes en oxygène, ce qui conduit à considérer le composé comme (peu) sous-stœchiométrique, du type $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$. Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut (§ 4.2), la répartition ionique est ici légèrement modifiée par la sous-stœchiométrie selon :



Le moment théorique total attendu est $m_{theor} = (4 + 6x - 2y) \mu_B = 5.78 \mu_B$ puisque dans le cas présent, $x = 0.33$ et $y = 0.1$. En ce qui concerne cet échantillon, de paramètre de maille $a = 8.405 \text{ \AA}$, une valeur telle que $M_s = 504 \text{ kA.m}^{-1}$ conduit à $m_{tot}(300 \text{ K}) = 4.04 \mu_B$ par unité formulaire, soit 70 % du moment théorique.

Pour ce même échantillon, la **Figure 4.13**, obtenue par relevé d'un cycle d'hystérésis étroit (l'excitateur $\mu_0 H$ ne variant qu'entre -0.2 et +0.2 T) permet d'affiner le comportement du composé en champ faible, pour une meilleure détermination du champ rémanent M_r et du champ coercitif H_c . Le moment rémanent M_r est ici de l'ordre de 370 kAm^{-1} ($M_r/M_s \sim 70 \%$), H_c ayant pour valeur $\sim 17 \text{ mT}$.

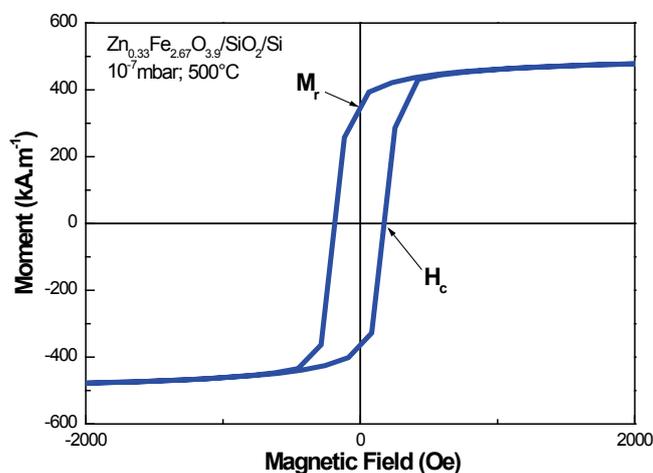


Figure 4.13 : Même film que fig. 4.12 (scan étroit).

En effectuant les mêmes mesures à basse température (10 K), sur le même échantillon, les paramètres d'aimantation (configuration « InP ») obtenus sont :

- $M_s = 603 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$,
- $M_r = 499.6 \text{ kAm}^{-1}$ ($M_r/M_s = 82 \%$),
- $H_c = 311.3 \text{ Oe} = 31 \text{ mT}$.

Le moment total par unité formulaire est $m_{\text{tot}}(10\text{K}) = 4.82 \mu_B$, soit 83 % du moment théorique. Ce type de film présente donc de très bonnes qualités magnétiques, puisque les valeurs rapportées pour des films Fe_3O_4 purs sont de l'ordre de 70 %. [Ope12, Mou13].

Dans la configuration « hors plan » (mesure « OP »), le champ excitateur est appliqué selon la normale au plan supérieur du film ; on trouve (courbes non montrées ici) la même valeur à saturation à 300 K, soit $M_s \sim 500 \text{ kA/m}$ pour une valeur modérée ($\sim 1 \text{ T}$) de l'excitateur, et le moment rémanent M_r est de l'ordre de $0.08 M_s$. Habituellement, la faible épaisseur des films par rapport à leur surface conduit à des valeurs de M_r beaucoup plus faibles dans la configuration OP. Dans le cas présent, cette faiblesse est compensée par l'anisotropie magnéto-cristalline du film spinelle texturé (111), la normale au film étant un axe facile.

(ii) Dans les mêmes conditions de croissance mais sur substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, où la phase spinelle est de bonne qualité cristalline, orientée (111) et bien épitaxiée sur le substrat, les cycles d'aimantation à température ambiante dans le plan (**Fig. 4.14**) conduisent aux valeurs suivantes à 300 K : $M_s \sim 432 \text{ kA.m}^{-1}$, $M_r \sim 148.8 \text{ kA.m}^{-1}$ ($M_r/M_s = 34 \%$), $H_c \sim 28 \text{ mT}$. Le moment total à 300 K est $m_{\text{tot}} = 3.46 \mu_B$, valeur à rapprocher du moment théorique qui, pour la composition présente ($\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_{3.75}$) aurait pour valeur $m_{\text{theor.}} = 5.48 \mu_B$.

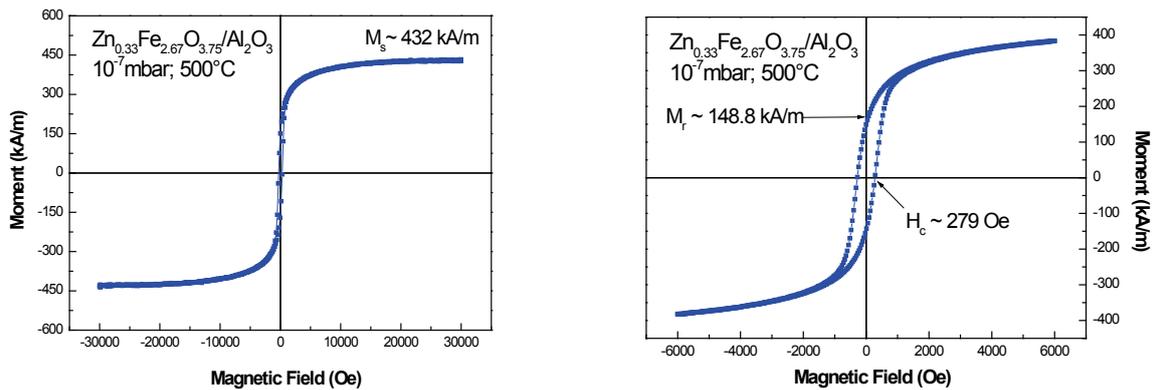


Figure 4.14 : Mesures M-H d'un film élaboré sur $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (10^{-7} mbar, 500°C).

(iii) Par comparaison avec ce qui précède, les composés élaborés sous une pression plus haute (10^{-2} mbar), à une température de 500°C présentent des propriétés magnétiques médiocres (cf. **Fig. 4.15**) : une aimantation à saturation de quelques dizaines de kA.m^{-1} (ici $M_s = 64.8 \text{ kA.m}^{-1}$), soit 12.8 % par rapport au cas du spinelle formé à 10^{-7} mbar), et aucun champ rémanent. L'absence d'une orientation préférentielle des grains, conduisant à une répartition quasi-aléatoire des moments magnétiques, et surtout la très faible qualité cristalline de la structure spinelle, sont responsables de ces médiocres propriétés magnétiques.

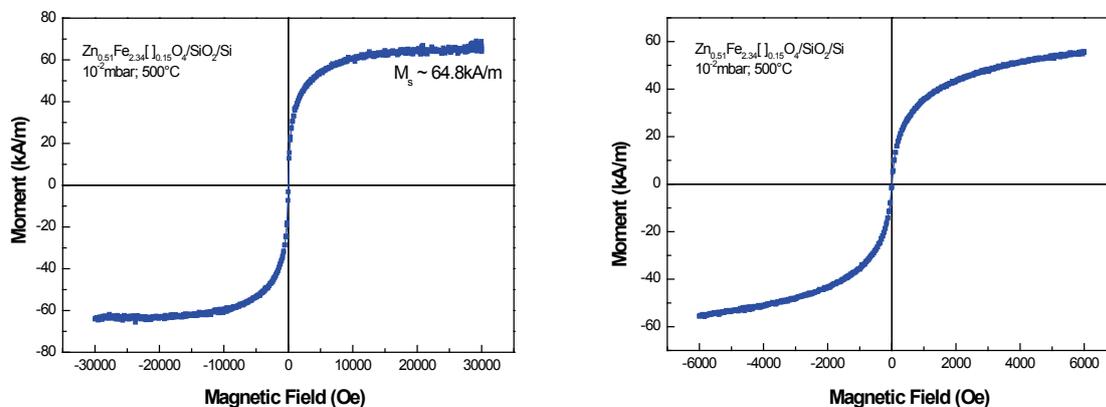


Figure 4.15 : Mesures M-H d'un film élaboré sous haute pression (10^{-2} mbar) et haute température (500°C).

(iv) Indiquons enfin que l'absence de la phase spinelle dans les films élaborés sous pression résiduelle, mais pour des températures d'élaboration de l'ordre de 350°C, est confirmée par l'impossibilité de réaliser des mesures magnétiques significatives pour ce type d'échantillon.

La **Table 4.2** synthétise les résultats des mesures magnétiques pour les différents échantillons (mesures « InP ») : elle précise, pour chacune des conditions de croissance et pour chaque type de substrat, l'orientation et la qualité cristalline, ainsi que les valeurs des aimantations à 300 et 10 K.

On constate de très bonnes propriétés ferromagnétiques pour les films présentant une structure de spinelle, élaborés sous une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar, et à une température de 500°C, en relation directe avec leur bonne qualité cristalline. Les échantillons élaborés sous une pression supérieure, toujours avec une température de 500°C, perdent beaucoup en qualité cristalline et présentent des propriétés magnétiques faibles. Enfin, les films élaborés à une faible pression mais à une température moindre n'ont plus de propriétés magnétiques.

Par ailleurs, les films d'orientation (111) présentent des aimantations à 300 K plus fortes que les films d'orientation (001), aimantations qui varient peu avec la température. Ce comportement s'explique par les phénomènes de diffusion de l'oxygène à l'interface film/substrat, lorsque les substrats sont MgO et SrTiO₃.

Substrat	Température de croissance	Pression O ₂ (mbar)	Composition du film	Orientation du film	M _s à 300K (kA/m)	M _r /M _s à 300K	M _s à 10K	m _r /f.u. à 300k (μB)	m _r /f.u. à 10K (μB)	m _{10K} /m _{th} (%)
SiO ₂ /Si	500°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.33} Fe _{2.67} O _{3.9}	(111)	504	0.7	603	4.04	4.82	83
SiO ₂ /Si	500°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.45} Fe _{2.55} O _{3.6}	(111)	453	0.56	501	3.3	4.0	68
Al ₂ O ₃ (0001)	500°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.33} Fe _{2.67} O _{3.75}	(111)	432	0.34	500	3.46	4.0	73
MgO (001)	500°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.54} Fe _{2.46} O _{3.6} (surf) Zn _{0.3} Fe _{2.7} O ₄ (int)	(001)	356	0.17	400	2.7	3.7	60
SrTiO ₃ (001)	500°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.6} Fe _{2.4} O ₄	(001)	306	0.31	540	2.5	4.3	57
SiO ₂ /Si	500°C	10 ⁻⁴	Zn _{0.5} Fe _{2.5} O _{3.8}	pbq*	118.1	0.13	246	0.9	2.0	30
SiO ₂ /Si	500°C	10 ⁻²	Zn _{0.51} Fe _{2.34} □ _{0.15} O ₄	pbq*	65	0	186.3	0.6	1.5	22
SiO ₂ /Si	350°C	3.10 ⁻⁷	Zn _{0.54} O _{0.54} // Fe _{2.45} O _{2.55}	Pas de spinelle	11	0.35		0.1		

* pbq: poly-cristallin basse qualité.

Table 4.2 : Paramètres d'aimantation des films spinelle bien cristallisés d'orientation (111) ou (001), comparés à ceux des films de basse qualité

4.4.2 Influence de la température sur les propriétés magnétiques

La mesure des cycles d'hystérésis renseigne sur les caractéristiques magnétiques d'un échantillon. Mais ces propriétés magnétiques, si bonnes soient-elles, peuvent être dépendantes de la température. Intéressons nous pour l'instant à la manière dont le moment à saturation M_s varie, pour un échantillon déterminé, selon la température T . La **Figure 4.16** illustre cette dépendance pour le premier échantillon présenté aux § 4.3 et § 4.4.1 :

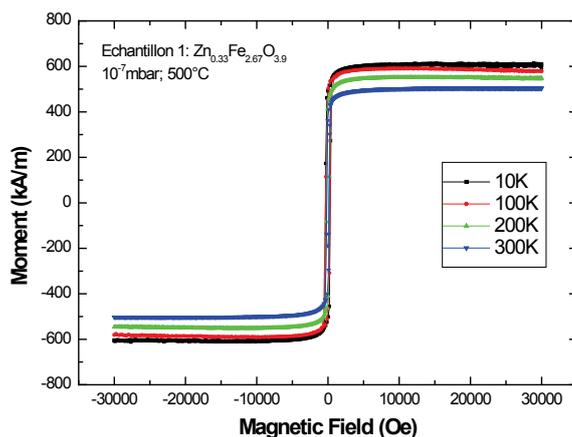


Figure 4.16 : Variation des courbes M-H d'un film élaboré sous pression résiduelle (10^{-7} mbar) et haute température (500°C), sur substrat SiO_2/Si , en fonction de la température.

On peut constater que la valeur de M_s décroît lorsque la température T augmente ; ceci traduit le fait que l'agitation thermique tend à diminuer l'ordre à longue portée dans les composés ferromagnétiques. Le moment à saturation M_s tend vers une valeur nulle pour une certaine température T_c , appelée température de Curie, à partir de laquelle l'aimantation locale du matériau adopte une orientation aléatoire et où sa valeur mesurée M_s reste nulle : le matériau est alors paramagnétique. Pour une température T inférieure à la température de Curie, la dépendance de M_s en fonction de T est décrite par la loi de Bloch :

$$\frac{M_s(T)}{M_s(T=0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Le relevé de différentes valeurs de M_s en fonction de la température T permet l'extrapolation, pour cet échantillon, de la température de Curie et de la valeur de M_s au zéro absolu (cf. **Fig. 4.17**). On obtient pour ce film $T_c \sim 946.3$ K et $M_s(T=0) \sim 606$ $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui revient à un moment par unité formulaire $m(0) = 4.86$ μ_B , soit 84% du moment théorique. La courbe rouge présente la simulation *a posteriori* utilisant les valeurs de T_c et de $M_s(T=0)$ obtenues.

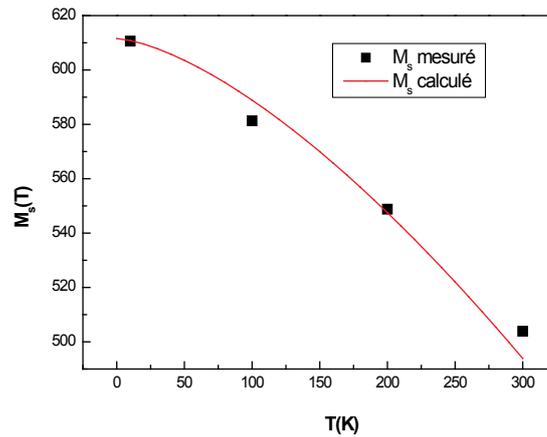


Figure 4.17 : Accord à la loi de Bloch.

Ainsi, pour un échantillon donné, l'examen des valeurs du moment à saturation M_s en fonction de la température T permet de vérifier l'accord à la loi de Bloch, et de déterminer dans quel domaine de température le composé est susceptible de conserver des propriétés magnétiques satisfaisantes. La Figure 4.18 résume le comportement des différents films élaborés, en précisant les courbes $M_s(T)$.

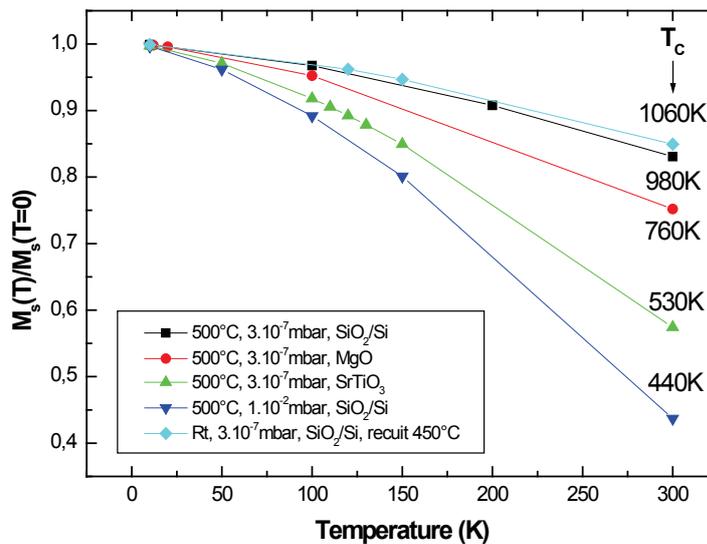


Figure 4.18 : Variation relative du moment à saturation M_s en fonction de la température pour différents échantillons.

Les films élaborés à basse pression (10^{-7} mbar), sous une température de 500°C , présentent une haute température de Curie (760 K – 1060 K) pour des substrats de silicium ou de MgO. L'utilisation d'un substrat SrTiO_3 conduit à une température de Curie notablement abaissée (530K) ; ce comportement est à rapprocher de la composition obtenue ($\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) où d'une

part un transfert d'ions oxygène de la part du substrat s'est opéré et d'autre part le taux élevé d'incorporation du zinc peut limiter les interactions d'échange magnétiques entre cations Fe. En revanche, les films produits sous une pression plus élevée (10^{-2} mbar) sont de bien moins bonne qualité magnétique ($T_c \sim 440$ K).

Notons que les films réalisés à température ambiante, sous faible pression, puis recuits à 450°C , malgré leur caractère poly-cristallin, ont également des propriétés magnétiques comparables à celles des échantillons élaborés à 500°C .

4.4.3 Réversibilité de l'aimantation sous l'effet de la température

Les mesures qui précèdent déterminent la réponse globale des composés élaborés, sous l'action d'un champ magnétique. Les films étant composés de grains ou domaines cristallins, l'influence de la taille de ces grains sur la réponse magnétique peut être analysée en suivant l'évolution de l'aimantation par le biais de la température.

Si on prend l'exemple d'un film composé de nanoparticules indépendantes, lorsque la taille de celles-ci est du même ordre de grandeur que celle des domaines ferromagnétiques (on parle alors de mono-particule), le film adopte un comportement super-paramagnétique, caractérisé par le fait que l'orientation des moments magnétiques m associés aux différentes nanoparticules est aléatoire au dessus d'une certaine température, plus basse que la température de Curie associée au matériau massif : cette température est appelée température de blocage T_B . Ce comportement peut être étudié par la mesure de courbes de variation thermique de l'aimantation réalisées à faible champ exciteur, appelées courbes ZFC-FC (Zero Field Cooling - Field Cooling) dont un exemple est présenté **Figure 4.19**.

Le protocole est le suivant :

- l'échantillon est porté à partir de la température ambiante à basse température (10 K) sans champ. On applique ensuite un faible champ $\mu_0 H$ (5 – 20 mT) et l'aimantation résultante est enregistrée tout en augmentant la température : la courbe obtenue est appelée ZFC,
- toujours sous champ $\mu_0 H$, les mêmes mesures sont réalisées en diminuant la température de 300 K à 10 K : la courbe obtenue est appelée FC

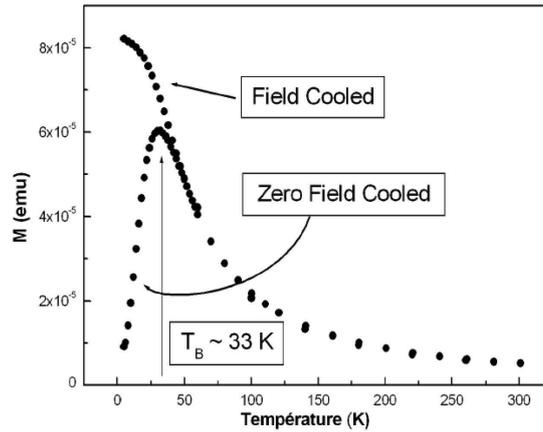
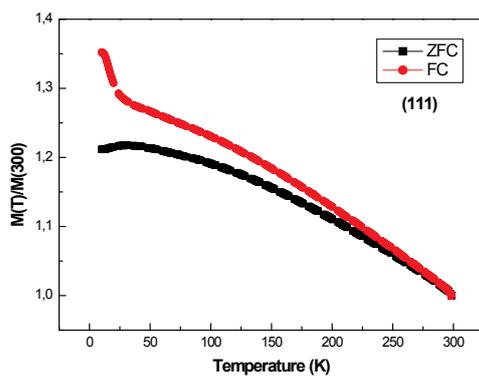
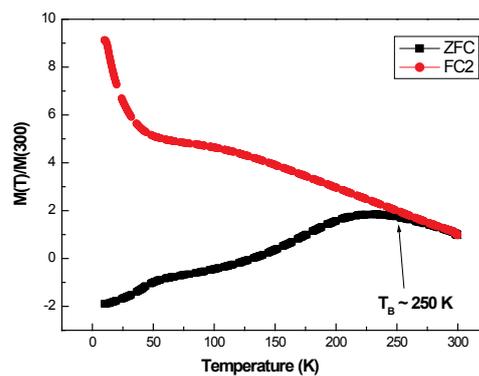


Figure 4.19 : Courbes ZFC et FC pour un échantillon de nanoparticules.

Les Figures 4.20 présentent les courbes ZFC-FC mesurées avec un film spinelle épitaxié (111) et pour comparaison avec un échantillon nano-composite, sur substrat SiO_2/Si . Pour l'échantillon épitaxié (111), les deux courbes sont très proches l'une de l'autre et ne permettent pas de mettre en évidence une température de blocage T_B [Yao07]; nos films monophasés spinelle se comportent donc bien comme des systèmes magnétiques homogènes ; la réponse magnétique est réversible avec la température T . En revanche, l'échantillon nano-composite de basse qualité présente une température de blocage de l'ordre de 250 K et sa réponse magnétique avec T est irréversible.



500°C, 10^{-7} mbar, SiO_2/Si
Structure spinelle (111)



500°C, 10^{-4} mbar, SiO_2/Si
Nano-composite, basse qualité

Figure 4.20 : Courbes ZFC et FC pour deux couches élaborés à partir d'une même cible.

4.5 Propriétés de transport et de magnéto-transport

4.5.1 Résistivité à champ magnétique nul - Transition de Verwey

Les conditions de croissance et le type de substrat utilisé influent notablement sur la qualité cristalline et les propriétés magnétiques des films spinelle $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$. Qu'en est-il des propriétés de transport électrique sans champ magnétique appliqué ? Contrairement aux propriétés magnétiques, très sensibles au type de substrat utilisé, les courbes de résistivité présentent toutes le même type de comportement, quel que soit le substrat utilisé. La **Figure 4.21** compare les cas des couches crues sur substrats Al_2O_3 et MgO , et le cas du film recuit qui sera présenté au § 4.6. Les courbes $\ln(\rho) = f(1/T)$ sont linéaires à haute température et suivent donc le modèle d'Arrhénius jusqu'à une température limite proche de $T_v = 120$ K, l'écart le plus grand par rapport à cette température étant observé avec la couche crue sur MgO . L'énergie d'activation E_a déduite varie entre 55 et 67 meV. En dessous de la température limite, le recours au tracé des courbes $\ln(\rho) = f(T^{-1/4})$ met en évidence le comportement VRH (cf. les simulations présentées au § 3.3.2). La température de Mott T_{MO} varie entre 1×10^8 et 3.8×10^7 K.

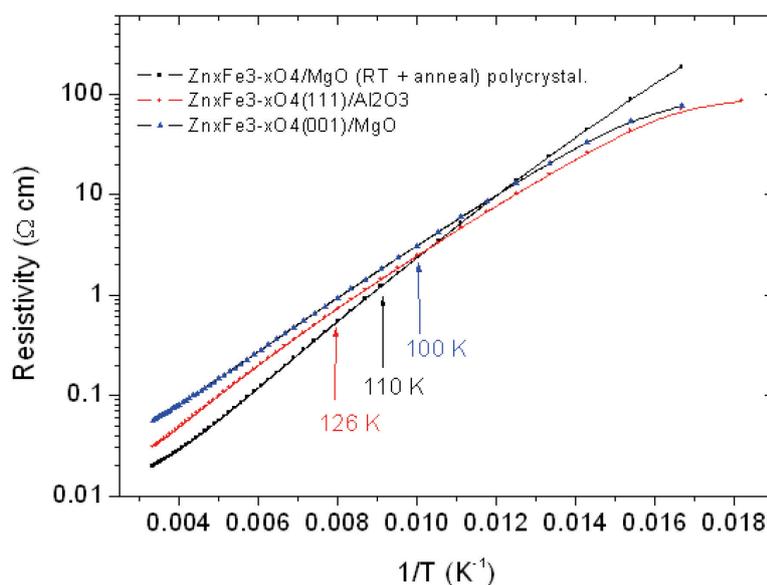


Figure 4.21 : Courbes de résistivité (échelle log) de quelques spinelles en fonction de $1/T$.

La variation de la conductivité électrique de part et d'autre de la température $T_v \sim 120$ K est la signature d'un comportement caractéristique de Fe_3O_4 , appelé « transition de Verwey », qui se manifeste par une discontinuité dans les propriétés structurales et physiques de Fe_3O_4 ,

lorsque sa température décroît en dessous d'une valeur T_V , appelée température de Verwey [Ver39, Wal02]. Ainsi, la transition de Verwey est responsable, lors du passage par T_V , ou aux alentours de cette température (cf fig. 4.22):

- d'un important saut de la valeur de la résistivité électrique, qui peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur, mais dont la valeur peut être réduite par l'existence de lacunes d'oxygène dans le composé,
- d'un changement de la structure cristalline, qui passe de cubique à monoclinique,
- d'une modification de l'aimantation à saturation de Fe_3O_4 ; c'est historiquement le premier effet mis en évidence.

La transition de Verwey a été étudiée intensément et elle fait toujours l'objet de nombreuses explications [Zha91, Yu02, Sen12]. Les études les plus récentes s'accordent sur la validité du modèle d'origine de Verwey qui supposait un ordonnancement à basse température des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les sites B de la structure spinelle [Ver41].

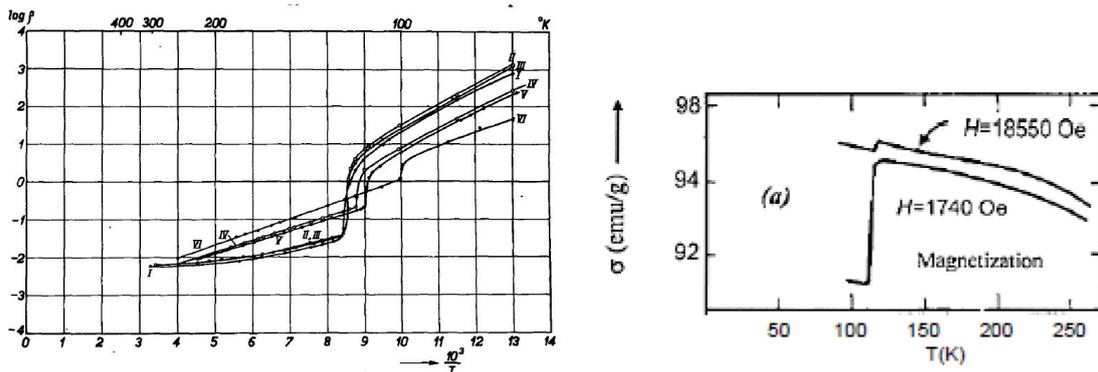


Figure 4.22 : Transition de Verwey : effets sur la résistivité et l'aimantation (d'après [Ren13] et [Wei29])

4.5.2 Magnétorésistance des couches spinelles $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$

La magnétorésistance caractérise la variation de résistance d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique H . Ce champ peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Nous n'avons analysé qu'une seule configuration où le courant est dans le plan des couches tandis que le champ est perpendiculaire.

La magnétorésistance $MR(H)$ est définie par :

$$MR(H) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$$

La **Figure 4.23** présente les courbes de magnétorésistance de films spinelles de haute qualité, orientés (111) sur substrat Al_2O_3 ou (001) sur substrat MgO . Les courbes $MR(H)$ sont quasiment les mêmes quel que soit le substrat.

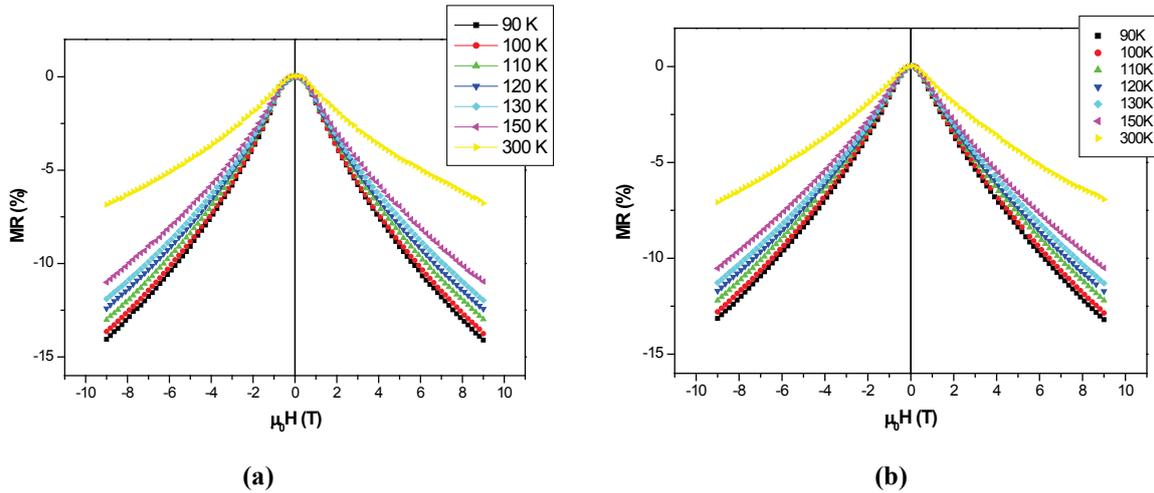


Figure 4.23 : Courbes de magnétorésistance pour des films spinelle orientés (111) (a) et (001) (b).

Les valeurs de magnétorésistance ne prennent des valeurs élevées (- 10 %) qu'aux larges champs (6 - 9 T). A bas champ magnétique (< 1 T), la réponse reste faible. On remarque aussi une évolution quasi-linéaire (décroissante) en fonction du champ à partir de 5 T. Ce comportement a déjà été observé sur des films spinelle purs et attribué à la présence de parois d'antiphase dans les films [Zie02, Ryb05, Wu10]. Ces parois constituent des centres diffuseurs pour les électrons provoquant la perte (plus exactement la non-conservation) de leur état de spin. De fait, comme le montre la **Figure 4.24**, de telles parois existent bel et bien dans nos films dopés au zinc et ces parois génèrent même des fortes contraintes dans le substrat de silicium sous-jacent.

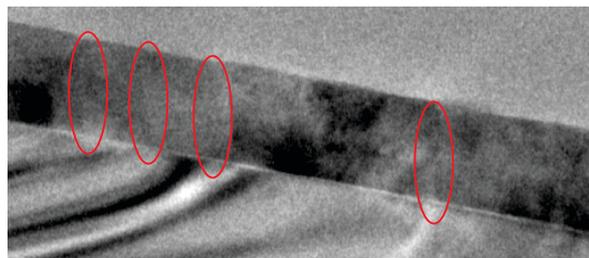


Figure 4.24 : Image de microscopie électronique de la couche spinelle (111) sur substrat SiO_2/Si .

4.6 Optimisation des propriétés de magnéto-transport des couches spinelles $Zn_xFe_{3-x}O_4$

Nous avons mentionné que les composés élaborés à température ambiante, sous pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar, puis soumis à un recuit à 450°C , présentaient une excellente structure poly-cristalline et des propriétés magnétiques et de transport électrique intéressantes et soutenant la comparaison avec des composés bien texturés. On se propose de justifier ici ces résultats, et de discuter de l'origine de ces propriétés.

Nous désignerons ici ce processus d'élaboration des échantillons, en premier lieu à partir d'une croissance sous pression de 10^{-7} mbar à température ambiante, en second lieu par recuit à 450°C à la même pression, sous le terme de « two-step process ».

4.6.1 Parois d'antiphase

Le principal phénomène limitant les propriétés magnétiques et de magnéto-transport dans les composés de type spinelle est celui des parois d'antiphase (Anti Phase Boundary ou APB) [Mar97, Cel03, Eer02]. Il convient de bien la distinguer de la notion de paroi de Bloch :

- dans ce dernier cas, le passage à travers une paroi de Bloch se fait par orientation continue de la direction d'aimantation,
- par contre, le passage à travers une paroi d'antiphase conduit à une discontinuité dans l'orientation de l'aimantation (saut de spin).

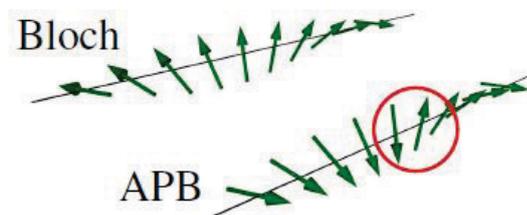


Figure 4.25 : Parois d'antiphase et saut de spin.

Dans les faits, la maille élémentaire de Fe_3O_4 se compose de huit cubes (cf § 1.3.2); il est important de remarquer que, vis-à-vis d'un site B donné, le site A peut se placer de 8 manières différentes ; de même, vis-à-vis d'un site A donné, un site B peut prendre 4 positions différentes. Cette variété de configurations de la maille spinelle fait que deux mailles adjacentes peuvent

présenter des configurations cationiques différentes dans l'espace, et ne pourront pas se superposer par translation du réseau. Une paroi d'antiphase est précisément la surface séparant deux mailles spinelles de configurations différentes.

Il est par ailleurs évident que si le passage d'une maille à l'autre à travers une paroi d'antiphase doit se faire par translation de réseau et par symétrie ou réflexion de la maille sur elle-même, la structure des moments magnétiques portés par les cations ne sera plus conservée ; ceci sera préjudiciable à la fois à l'ordre magnétique et aux propriétés de transport électrique à longue distance (vis-à-vis des distances interatomiques). De cette manière, les parois d'antiphase sont considérées comme limitant ces propriétés, en particulier dans les ferrites Fe_3O_4 . Nous allons voir que ces limitations peuvent être corrigées en grande partie par l'utilisation du processus de recuit que nous avons mis en œuvre à partir des films de type $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

4.6.2 Composition, structure et propriétés des films « two-step process »

Les mesures de composition par RBS ont révélé que ce type de composé présentait une structure multi-couches ; un exemple est donné dans le tableau suivant :

Couche	Composition	Epaisseur
1	$\text{Zn}_{1,0}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{3,0}$ (int)	54nm
2	$\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	50nm
3	$\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ (surf)	44nm

La première couche (n°1) se situe à partir de l'interface avec le substrat, la seconde (n°2) au dessus, la troisième (n°3) vers la surface de l'échantillon. Les compositions en zinc, fer et oxygène, partant de l'interface avec le substrat peuvent être représentées par le diagramme (Fig. 4.26) établi à partir de la composition déterminée par RBS.

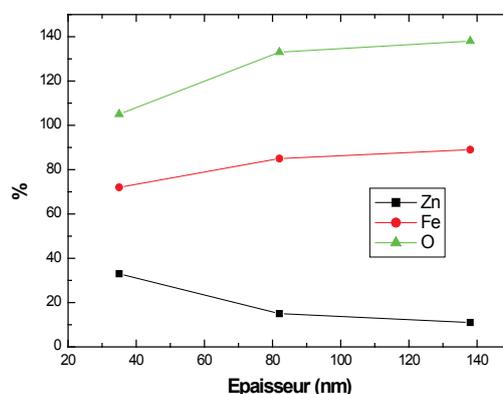


Figure 4.26 : Evolution des concentrations relatives en fer, zinc et oxygène dans les composés « two-step process »

Nous constatons que le processus de recuit à 450°C favorise l'enrichissement en fer à la surface de l'échantillon au détriment de la proportion en zinc. De plus, le composé présente une structure du type $Zn_xFe_{3-x}O_4$ dans cette région. A l'inverse, la partie du film proche de l'interface est plus riche en zinc, avec une forte proportion de lacunes en oxygène.

En ce qui concerne la structure cristalline de ce type de composé, la **Figure 4.27** met clairement en évidence la structure poly-cristalline du film. La taille des domaines cristallins reste cependant élevée. On pourrait s'attendre à ce que la structure poly-cristalline conduise à des propriétés magnétiques pauvres. Cependant, la mesure du cycle d'hystérésis (M-H, mesure InP) à 300 K de ce type d'échantillon (**Fig. 4.28**) fournit une valeur du moment à saturation telle que $M_s \sim 349 \text{ kA.m}^{-1}$.

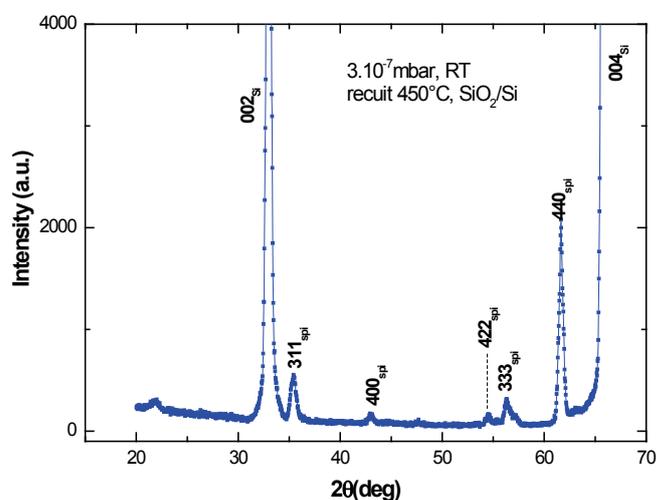


Figure 4.27 : Diagramme de diffraction $\theta - 2\theta$ des composés poly-cristallins « two-step process ».

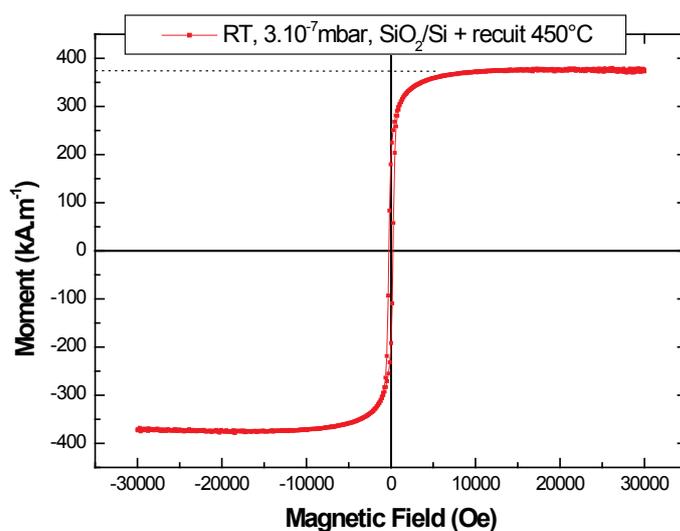


Figure 4.28 : Cycle M-H large d'un échantillon élaboré par « two-step process ».

L'aimantation à saturation présente ici une valeur soutenant la comparaison avec celle des composés élaborés à pression résiduelle et à 500°C. En ce qui concerne les paramètres M_r et H_c , la **Figure 4.29** suivante fournit le cycle M-H court du même type d'échantillon. La détermination de M_r et H_c conduit à :

- $M_r \sim 190 \text{ kA.m}^{-1}$ ($M_r/M_s \sim 54\%$),
- $H_c \sim 257 \text{ Oe}$.

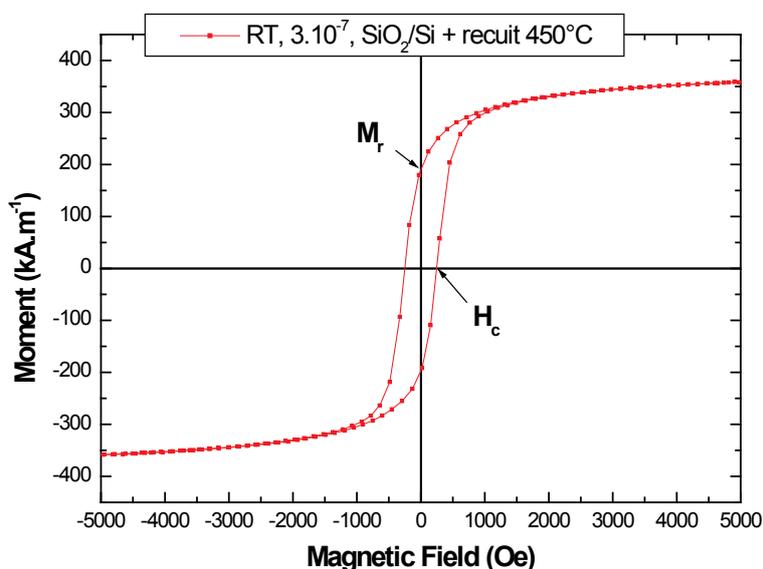


Figure 4.29 : Cycle M-H court d'un échantillon élaboré par « two-step process ».

Ainsi, ces films élaborés à température ambiante, puis soumis à un recuit à 450°C, présentent d'excellentes propriétés magnétiques (M_s élevé, faible champ coercitif...). Par ailleurs, la transition de Verwey est visible sur les courbes $M(T)$ ZFC-FC (**Fig. 4.30**).

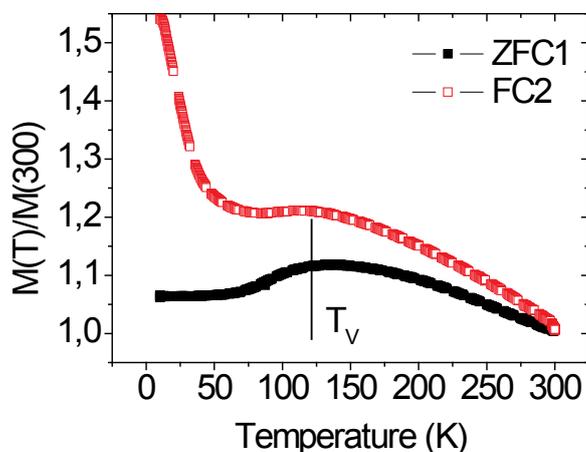


Figure 4.30 : Courbes ZFC et FC pour un échantillon élaboré par « two-step process ».

Enfin, les courbes de magnétorésistance (cf **Fig. 4.31**) ont été notablement améliorées par rapport au cas des couches élaborées directement à 500°C (cf. **Fig. 4.23**).

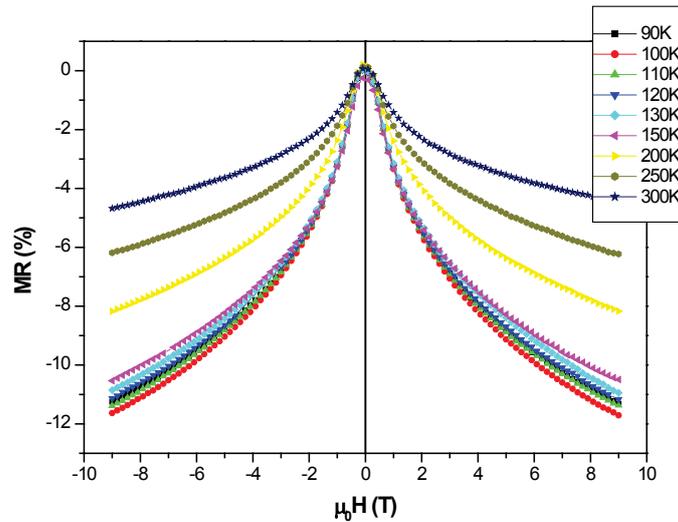


Figure 4.31 : Courbes MR(H) pour un échantillon élaboré par « two-step process ».

En particulier, on notera la bien meilleure réponse de la MR à bas champ (1 T) et l'évolution quasi-constante à haut champ (≥ 5 T) pour les hautes températures. Enfin, la transition de Verwey transparait *via* la remontée de la MR en dessous de 110 - 100 K. Ce nouveau comportement d'ensemble est à relier à l'absence (ou à la diminution) de parois d'antiphase dans les films recuits. Les images de microscopie (**Fig. 4.32**) confirment ce dernier point : absence de contraintes dans le substrat Si (cf. image **(a)**), et frontières entre cristallites différemment orientés très fines mais non abruptes (cf. image **(b)**). Différemment des APBs qui quel que soit le champ appliqué génèrent une forte diffusion des spins, les joints de grains entre domaines de différentes orientations respectives (le film est polycristallin) ne semblent intervenir qu'à bas champ (< 3 T). L'effet est particulièrement sensible à 300 K.

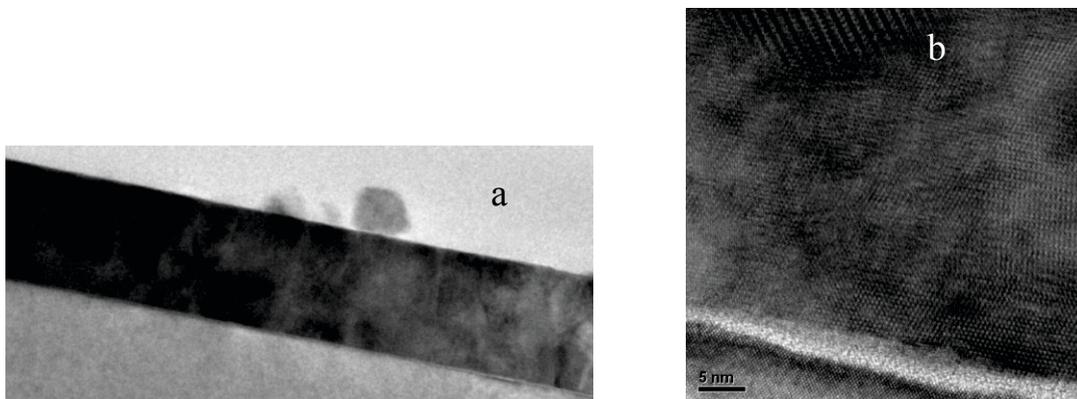


Figure 4.32 : Images HRTEM d'un échantillon élaboré par « two-step process ».

4.6.3 Modélisation de la magnétorésistance

Dans le but de quantifier les changements survenus dans l'évolution des courbes $MR(H)$ entre les deux types d'échantillons (croissance à 500°C ou croissance à 25°C suivie d'un recuit), nous avons considéré une dépendance en H de l'énergie d'activation E_0 intervenant dans la formule de la résistivité :

$$\rho(T, H) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_0(H)}{k_B T}\right)$$

Nous aboutissons ainsi à la relation :

$$MR(H) = \exp(-\Delta E_0(H)/k_B T) - 1$$

La différence $\Delta E_0(H) = E_0(0) - E_0(H)$ est censée être faible puisque la saturation magnétique est atteinte pour de faibles champs (< 1 T dans la configuration hors-plan). La magnétorésistance $MR(H)$ est donc proportionnelle à : $-\Delta E_0(H)/k_B T$.

La magnétorésistance (assimilable donc à $\Delta E_0(H)$) a été simulée utilisant soit la fonction de Langevin $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$, soit la fonction de Brillouin $\mathcal{B}_J(x)$, où $x = \mu_0 m_{\text{eff}} H/k_B T$. Le paramètre m_{eff} représente le moment magnétique total porté par un sous-domaine cristallin, proche d'un joint de grain par exemple, où l'alignement (l'ordre) magnétique des moments de spin portés par les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (en sites B) n'est pas parfaitement parallèle. En d'autres termes, le moment porté par le sous-domaine n'est pas parfaitement aligné avec le champ magnétique (sauf lorsque celui-ci atteint une valeur suffisante) et avec les moments magnétiques des domaines adjacents. Ce non-alignement empêche la propagation des électrons, ce qui se traduit par une énergie d'activation $E_0(0)$ plus élevée que $E_0(H)$.

Les simulations montrent que la fonction de Langevin est parfaitement adaptée pour décrire $MR(H)$. A 300 K, les valeurs obtenues pour le moment magnétique total sont : $m_{\text{eff}} = 110 \mu_B$ pour le film (111) crû à 500°C et $295 \mu_B$ pour le film poly-cristallin obtenu après recuit (« two-step process »). Les simulations pour les deux types de films sont montrées dans le **Figure 4.33**. Les valeurs de m_{eff} correspondent respectivement à environ 28 et 74 cations Fe^{2+} (avec $4 \mu_B$ par ion), soit à des sous-domaines, magnétiquement désordonnés par rapport aux domaines adjacents, d'une taille de 12 et 31 Å, respectivement. Dans le cas du film (111) la taille extrêmement réduite est assimilable aux APBs, dans le cas du fil recuit la taille est assimilable aux joints entre grains différemment orientés.

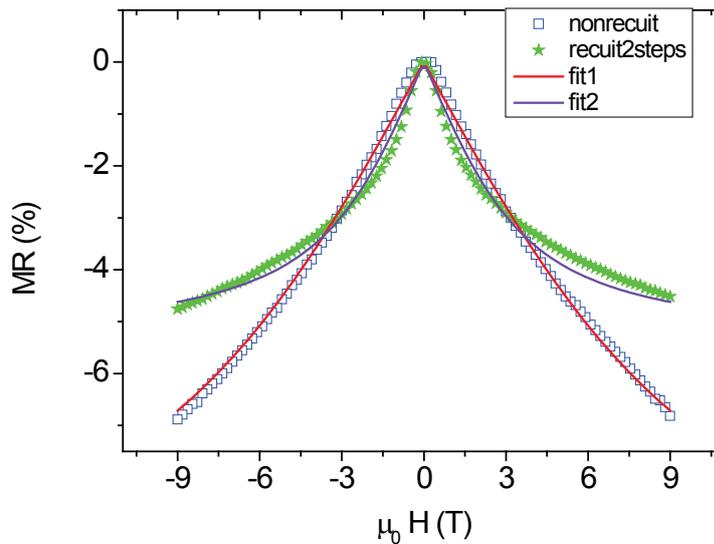


Figure 4.33. Courbes de magnétorésistance à 300 K des films (111) et « two-step process » simulées à l'aide de la fonction de Langevin.

4.7 Résumé

Le but de cette étude a été d'analyser les propriétés magnétiques et de transport électronique de films minces de ferrite de zinc $Zn_xFe_{3-x}O_{4-y}$, obtenus par PLD sur différents substrats.

La pression et la température de croissance des films, les éventuels traitements consécutifs à l'élaboration (recuit...), ainsi que la nature du substrat, déterminent la structure cristalline et la stœchiométrie en oxygène des échantillons élaborés. Les propriétés magnétiques sont très sensibles à l'ordre cristallin mais peu au type de substrat utilisé. La résistivité des films quant à elle est beaucoup moins affectée par un éventuel désordre cristallin des couches, si ce n'est dans sa réponse sous champ magnétique.

Les propriétés ferromagnétiques optimales sont obtenues pour des températures de dépôt de l'ordre de 500°C, sous une pression en oxygène de $3-5 \times 10^{-7}$ mbar, et sur des substrats de SiO_2/Si , ou bien en utilisant une procédure de dépôt en deux étapes (croissance à l'ambiante suivie d'un recuit à 450°C). Par exemple, nous obtenons 85 % de l'aimantation théorique à

saturation ($\approx 600 \text{ kAm}^{-1}$ ou $4.8 \mu_B$ par u.f. à 10 K) dans le cas de films $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$ avec $x = 0.33$. Les films élaborés ont une température de Curie de l'ordre de celle de spinelles massifs.

Enfin, les propriétés magnétiques et de transport sous champ sont notablement améliorées dans le cas des films «two-step process» grâce à la diminution du nombre de parois d'antiphase. Cette amélioration se manifeste également au travers de la transition de Verwey détectée à la fois dans les mesures magnétiques et de transport électrique pour ce type d'échantillons.

La présence des parois d'antiphase a jusqu'ici limité l'utilisation des films spinelle dans les dispositifs de spintronique, alors que la polarisation de spin est théoriquement optimale pour ce type de composé ($\sim 100 \%$). Il serait très intéressant de pouvoir tester dans l'avenir une jonction tunnel tout oxyde basée sur les films «two-step process».

Notons pour conclure que notre étude montre la faisabilité d'une croissance de films spinelle sur des dispositifs en silicium.

Bibliographie – Chapitre 4

- [Bat05] A. Bataille « Etude des propriétés physiques des films de Fe_3O_4 épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ », Thesis, Université Paris Sud (2005).
- [Cel03] S. Celotto, W. Eerenstein, and T. Hibma. “Characterization of anti-phase boundaries in epitaxial magnetite films”. *Eur. Phys. J. B* **36**, 271–279 (2003).
- [Eer02] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma, and S. Celotto. “Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe_3O_4 films”. *Phys. Rev. B* **66**, 201101 (R) (2002).
- [Har96] V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, and J. P. Kirkland, “Cation distribution in NiZn-ferrite films via extended x-ray absorption fine structure”. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2082 (1996).
- [Li07] Y. Li, Q. Li, M. Wen, Y. Zhang, Y. Zhai, Z. Xie, F. Xu, S. Wei. “Magnetic properties and local structure studies of Zn doped ferrites”. *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **160**, 1 (2007).
- [Mar97] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, A. E. Berkowitz. “Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe_3O_4 Films”. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997).
- [Mou13] J.-B. Moussy. “From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 143001 (2013).
- [Ope12] M. Opel. “Spintronic oxides grown by laser-MBE”. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **45**, 3, 033001 (2012).
- [Ren13] K. Renger. “Die anfängliche Suszeptibilität von Eisen und Magnetit in Abhängigkeit von der Temperatur”. Thesis, Zürich (1913).
- [Rod11] C.E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, S.P. Heluani. “Evidence of defect-induced ferromagnetism in ZnFe_2O_4 thin films”. *Phys. Rev. B* **84**, 064404 (2011).
- [Ryb05] S.I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, M. Awano. “Effect of grain boundaries on the magnetoresistance of magnetite”. *Phys. Rev. B* **72**, 054424 (2005).
- [Sen12] Mark S. Senn, Jon P. Wright and J. Paul Attfield, “Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite”. *Nature* **481**, 173 (2012).
- [Tak06] J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai, S. Ueda, J.-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, M. Yabashi, K. Kobayashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa. “ $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ thin film as tunable high Curie temperature ferromagnetic semiconductor”. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242507 (2006).
- [Ued08] S. Ueda, H. Tanaka, J. Takaobushi, E. Ikenaga, J.J. Kim, M. Kobata, T. Kawai, H. Osawa, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Kobayashi. “Hard X-ray Photoemission Spectroscopy Combined with Magnetic Circular Dichroism: Application to $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ Spinel Oxide Thin Films”. *Appl. Phys. Express* **1**, 077003 (2008).

- [Ven08] D. Venkateshvaran, W. Kaiser, A. Boger, M. Althammer, M.S.R. Rao, S.T.B. Goennenwein, M. Opel, R. Gross. “Anomalous Hall effect in magnetite: Universal scaling relation between Hall and longitudinal conductivity in low-conductivity ferromagnets”. *Phys. Rev. B* **78**, 092405 (2008).
- [Ven09] D. Venkateshvaran, M. Althammer, A. Nielsen, S. Geprägs, M.S.R. Rao, S.T.B. Goennenwein, M. Opel, and R. Gross. “Epitaxial $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films: a spintronic material with tunable electrical and magnetic properties”. *Phys. Rev. B* **79**, 134405 (2009).
- [Ver39] E.J.W. Verwey. “Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperature”. *Nature* **144** (3642), 327–328 (1939).
- [Ver41] E.J.W. Verwey and P.W. Haayman. “Electronic conductivity and transition point of magnetite (“ Fe_3O_4 ”)”. *Physica VIII*, **9**, 979–987 (1941).
- [Wal02] F. Walz. “The Verwey transition – a topical review”. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R285–340 (2002).
- [Wan90] P. Wang, Z. Kąkol, M. Wittenauer, and J. M. Honig, “Electrical properties of zinc ferrites $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.3$ ”, *Phys. Rev. B* **42**, 4553 (1990).
- [Wei29] P. Weiss and R. Forrer. *Annalen der Physik*. **12**, 279 (1929).
- [Wu10] H.-C. Wu, M. Abid, B. S. Chun, R. Ramos, O.N. Mryasov, I. Shvets. “Probing One Antiferromagnetic Antiphase Boundary and Single Magnetite Domain Using Nanogap Contacts”. *Nano Lett.* **10**, 1132 (2010).
- [Yao07] C. Yao, Q. Zeng, G.F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang and J.Z. Jiang. “ ZnFe_2O_4 Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties”. *J. Phys. Chem. C*. **111**, 12274-12278 (2007).
- [Yu02] Y.S. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt. “Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy”. *Phys. Rev. B* **65**, 064417 (2002).
- [Zha91] Z. Zhang and S. Satpathy. “Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite”. *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- [Zie02] M. Ziese, R. Höhne, H.C. Semmelhack, H. Reckentin, N.H. Hong, and P. Esquinazi. “Mechanism of grain-boundary magnetoresistance in Fe_3O_4 films”. *Eur. Phys. J. B* **28**, 415 (2002).

5 Films minces nano-composites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$

5.1 Introduction

L'étude de la croissance à 500°C sous vide résiduel de 5.10^{-7} mbar (**Chapitre 3**) de films minces de type $Zn_{1-y}Fe_yO_{1+\delta}$ formés à partir de différentes cibles avec différentes concentrations y en fer, a montré qu'il existe un domaine de concentration important ($0.35 < y < 0.85$) dans lequel coexistent au moins deux phases, parmi lesquelles la phase de type wurtzite (Fe:ZnO), celle de type sel gemme NaCl (Zn:FeO), celle de type spinelle ($Zn:Fe_3O_4$). Dans la suite, nous nous référerons à la phase Zn:FeO par la désignation {wüstite} empruntée à la forme minérale FeO pure. La **Figure 5.1** représente schématiquement les domaines de concentration où chacune des phases peut être observée.

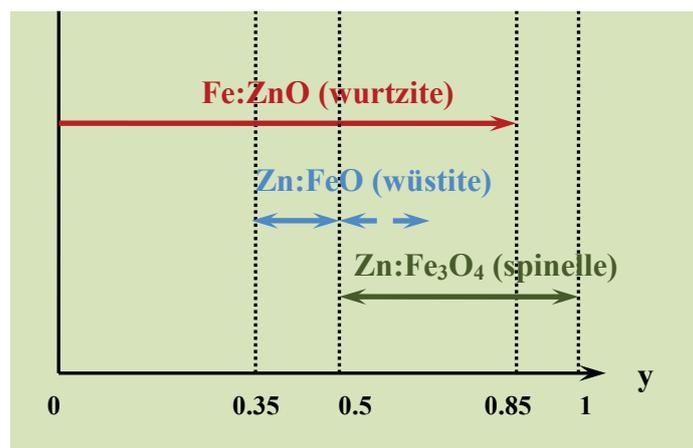


Figure 5.1 : Coexistence des différentes phases en fonction de la concentration en fer y (500°C , 5.10^{-7} mbar).

Chacune de ces phases présente des propriétés physiques antinomiques vis-à-vis des autres, et il peut être intéressant de les associer voire de les coupler dans des films bi-phasés. Nous nous sommes ainsi intéressés de plus près aux conditions de formation de films composites combinant les phases {wurtzite et spinelle} ou {wüstite et spinelle}. Une étude exploratoire de quelques propriétés de ces films a aussi été menée. Nous rappelons que :

- les films nano-composites {wurtzite et spinelle} pourraient présenter une bonne conductivité électrique liée à la présence de la phase spinelle et une mauvaise conductivité thermique liée à la fois au caractère plus isolant de ZnO et à la présence

de multiples interfaces. Ces deux conditions sont recherchées pour des applications en thermoélectricité,

- les films nano-composites {wüstite et spinelle} pourraient présenter une bonne conductivité électrique, propriété de la phase spinelle, et une absorption optique importante dans le domaine du spectre solaire, due à la phase wüstite, conditions recherchées pour des applications en photo-catalyse. Par ailleurs, FeO étant antiferromagnétique et Fe₃O₄ ferromagnétique, comment se comportent les films composites associant ces deux phases ?

Le premier objectif de ce chapitre est de dégager un ensemble de conditions expérimentales pouvant conduire à la synthèse de films nano-composites formés soit des phases {wurtzite et spinelle}, soit des phases {wüstite et spinelle}. Deux paramètres déterminent *a priori* la nature des phases formées :

- le premier de ces paramètres est l'énergie libre de formation des différentes phases : en effet, lors de la croissance d'un mélange d'oxydes à suffisamment haute température, l'oxyde qui sera préférentiellement formé sera celui dont l'énergie libre de formation (ou énergie de Gibbs) ΔG est la plus élevée, en valeur absolue. Dans notre cas $\Delta G(\text{ZnO}) = -640$ kJ, tandis que les deux phases spinelle limites (Zn : Fe₃O₄) ont des énergies plus faibles : $\Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -507$ kJ et $\Delta G(\text{ZnFe}_2\text{O}_4) = -532$ kJ. La formation de ZnO sera donc largement privilégiée par comparaison à Fe₃O₄ ou ZnFe₂O₄. Ceci explique la présence de la phase wurtzite dans un très large domaine de concentration en fer (**Fig. 5.1**). La seule limitation est liée à la concentration en zinc : pour les très faibles teneurs en zinc (< 15%), la probabilité de former des cristallites de ZnO est pratiquement nulle.
- le second paramètre est le rapport des concentrations en oxygène et en fer : [O]/[Fe]. Rappelons que la phase FeO est caractérisée par un seul degré d'oxydation du fer (Fe²⁺) tandis que Fe₃O₄ présente à la fois des ions de valence II et III (Fe²⁺ et Fe³⁺). La phase Fe₃O₄ correspond donc à un degré d'oxydation plus élevé que FeO. Pour des conditions de croissance appauvries en oxygène telles que le rapport [O]/[Fe] soit égal à 1/1 = 1.0 (plutôt que 4/3 = 1.33), la phase wüstite devrait donc apparaître de manière préférentielle par rapport à la phase spinelle. De telles conductions réductrices peuvent être obtenues soit en améliorant le vide résiduel dans l'enceinte (par ex. en partant de 1x10⁻⁸ mbar au lieu de 5x10⁻⁷ mbar) soit en diminuant la température de croissance.

Dans ce qui suit, nous utiliserons d'une part des cibles de composition *ad-hoc* pour générer soit des films {wurtzite et spinelle} soit des films {wüstite et spinelle} et ferons varier les conditions de croissance (température du substrat, pression en oxygène) pour changer la proportion d'une phase par rapport à l'autre.

5.2 Films nano-composites {wurtzite et spinelle}

5.2.1 Etude structurale

Pour obtenir des films nano-composites formés par les phases wurtzite (Fe : ZnO) et spinelle (Zn : Fe₃O₄), il est nécessaire d'utiliser des cibles suffisamment enrichies en Fe (entre 50 et 80 %) et d'obtenir un rapport [O]/[Fe] proche de 1.33 dans les films formés. Ce rapport [O]/[Fe] va dépendre non seulement de la pression d'oxygène dans l'enceinte lors de la croissance, mais également de la fluence laser. En effet, la fluence détermine le flux d'espèces émises par la cible à chaque pulse laser, et donc en particulier le flux de Fe arrivant sur la surface du film en croissance. A pression d'oxygène donnée, plus la fluence sera faible, et plus le flux de fer sera faible ce qui favorisera la formation d'un oxyde de fer Fe₃O₄ plutôt que FeO.

A 500°C et sous vide résiduel de 5×10^{-7} mbar, partant de cibles de composition moyenne Zn_{0.45}Fe_{0.55}O_x ou Zn_{0.35}Fe_{0.65}O_x, les conditions usuelles de fonctionnement du laser (fluence modérée) conduisent naturellement à des films où le rapport [O]/[Fe] est proche de 1.3, et donc à des films composites {wurtzite et spinelle}. Par contre, la proportion de chaque phase dans le film est difficilement reproductible d'une croissance à l'autre. Deux diagrammes de diffraction typiques obtenus sur des films composites pour lesquels la phase wurtzite est soit majoritaire soit minoritaire sont présentés en **Figure 5.2**. Dans chaque cas, le pic wurtzite 002 est large et déplacé vers les faibles valeurs d'angle 2θ de diffraction, *i.e.* la taille des domaines cristallins Fe:ZnO est petite et la maille de la phase wurtzite est fortement dilatée suivant l'axe c en raison de la forte concentration en fer présente dans la matrice ZnO. En revanche, le pic spinelle 222 est fin et sa position ne varie pratiquement pas avec la composition des films. Le paramètre cubique a déduit est très proche de celui de la phase Fe₃O₄.

L'analyse RBS de différents films {wurtzite et spinelle} révèle un enrichissement systématique en zinc à l'interface avec le substrat, que celui-ci soit SiO₂/Si ou Al₂O₃. Un spectre typique obtenu sur substrat Al₂O₃(001) est présenté en **Figure 5.3**. Les contributions respectives des éléments sont indiquées sur cette figure, et le profil de concentration en profondeur du zinc

et du fer présenté en insert. L'origine de l'enrichissement en zinc n'est pas bien éclaircie, soit une diffusion du Zn vers l'interface avec le substrat, soit une exodiffusion du Fe vers la surface. La composition « moyenne » pour ce film correspond à $Zn_{0.3}Fe_{0.7}O_{1.25}$.

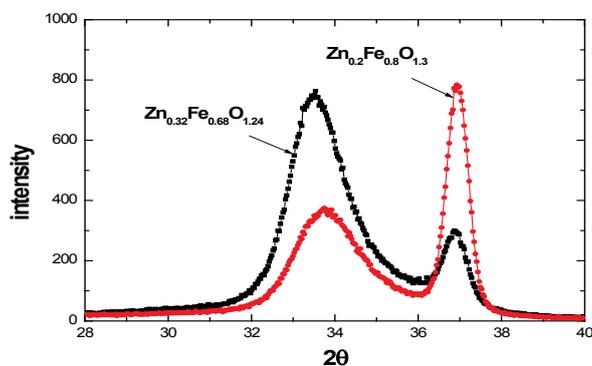


Figure 5.2 : Diagrammes de diffraction de deux films {wurtzite+spinnelle}.

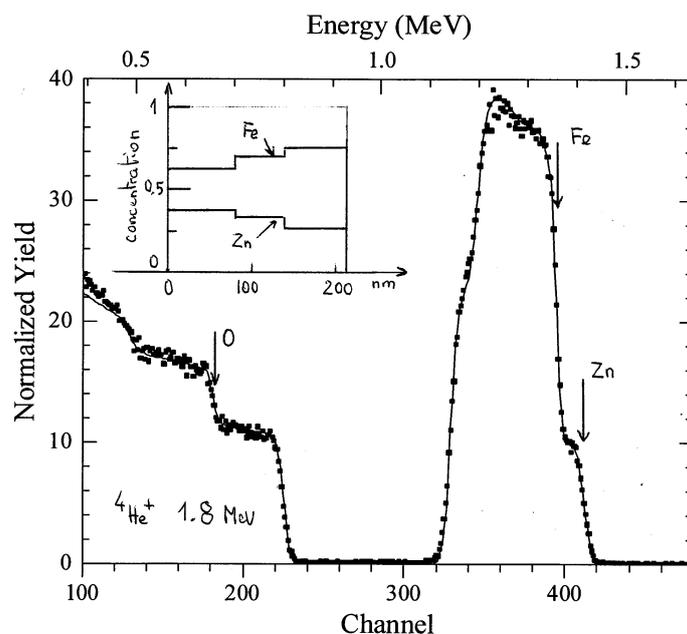


Figure 5.3 : Spectre RBS typique d'un film {wurtzite+spinnelle} sur $Al_2O_3(001)$.

Des informations complémentaires sont fournies par les analyses en microscopie électronique en transmission. Les images TEM (Figure 5.4) montrent de fortes variations de contraste dans les couches composites témoignant de fortes fluctuations de composition, ainsi que la présence de phases distinctes au sein du film. Les zones sombres proches de l'interface avec le substrat sont liées à l'enrichissement en Zn vers l'interface ; cet enrichissement en zinc a été confirmé par analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ces zones sombres peuvent

être associées à la phase wurtzite, qui est donc clairement très majoritaire à l'interface avec le substrat par comparaison avec la phase spinelle, qui apparaît elle sous la forme de zones claires plus loin de l'interface (cf. les zones en rouge qui figurent ces zones spinelle).

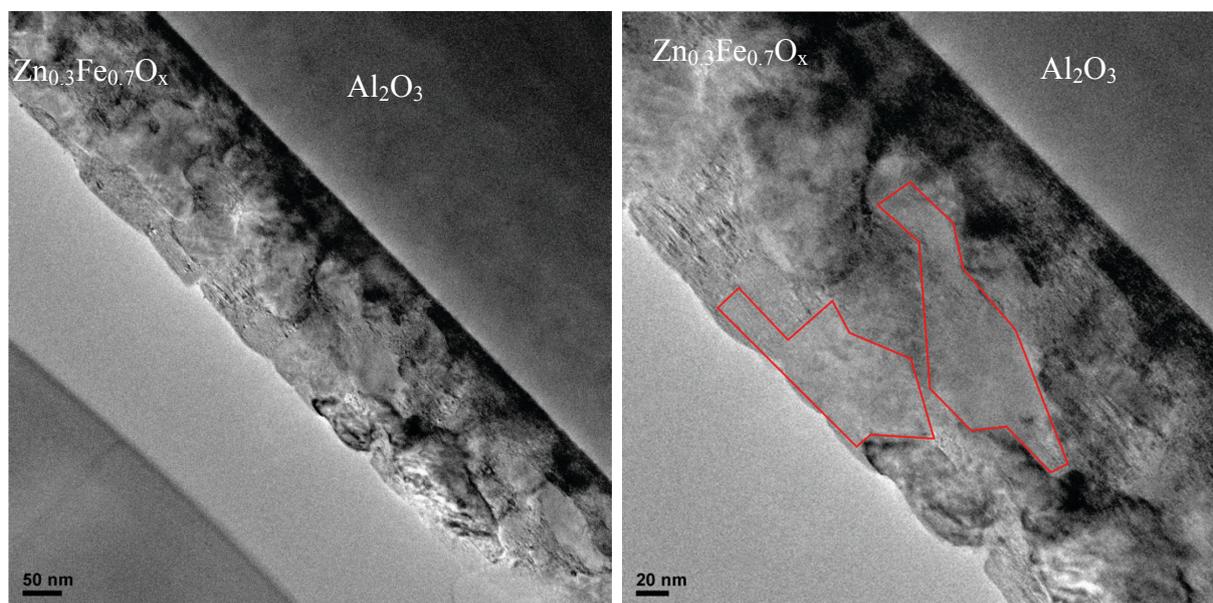
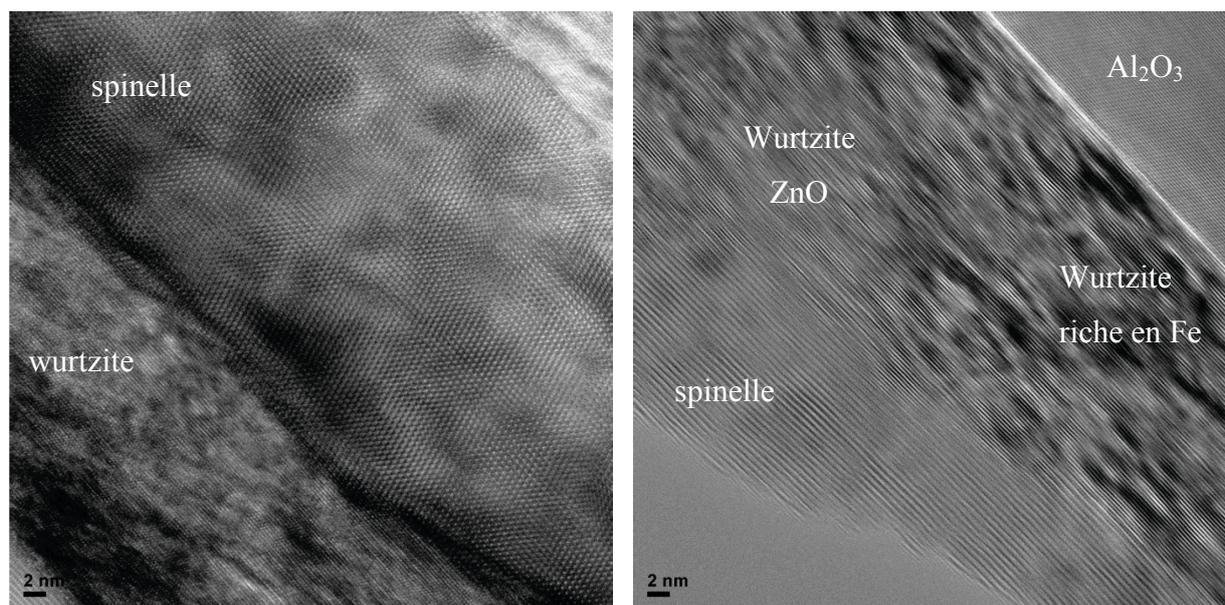


Figure 5.4 : Images TEM d'un film {wurtzite+spinelle} sur substrat $Al_2O_3(001)$.



(a)

(b)

Figure 5.5 : (a) Image HRTEM montrant la phase spinelle très bien cristallisée, coexistant avec la phase wurtzite très mal cristallisée (b) Image HRTEM montrant deux zones distinctes de la phase wurtzite : une zone Fe:ZnO riche en Fe très mal cristallisée à l'interface avec le substrat et une zone ZnO sans fer mieux cristallisée.

L'image de la **Figure 5.5a** obtenue à haute résolution montre une zone en milieu de film. Elle permet de comparer les états cristallins des phases spinelle et wurtzite : la phase spinelle est très

bien cristallisée avec un réseau de plans (111) et (11-1) bien apparents sans déformations, tandis que la phase wurtzite ne laisse apparaître que des portions réduites de plans (001) bien alignés. Par ailleurs, la phase wurtzite dans le film est loin d'être homogène. Elle est certes souvent fortement enrichie en fer à l'interface (phase de type Fe : ZnO), et en conséquence mal cristallisée; mais plus loin de l'interface, des zones wurtzite sans fer (phase de type ZnO) mieux cristallisées peuvent aussi exister. Ces deux points sont illustrés par la **Figure 5.5b**. Enfin, des analyses EDS quantitatives récentes sur les films (coll. X. Portier, Caen) ont révélé que les cristallites de spinelle ne présentent qu'une très faible concentration en Zn (autour de 2 %). Le film composite {wurtzite et spinelle} s'écrirait donc comme { Fe : ZnO + Fe₃O₄ }.

5.2.2 Epitaxie

L'épitaxie des deux phases wurtzite et spinelle dans ces films bi-phasés a aussi été étudiée, et la **Figure 5.6** présente des figures de pôles typiques obtenues à partir d'un même film composite pour la phase wurtzite **(a)** et pour la phase spinelle **(b)**.

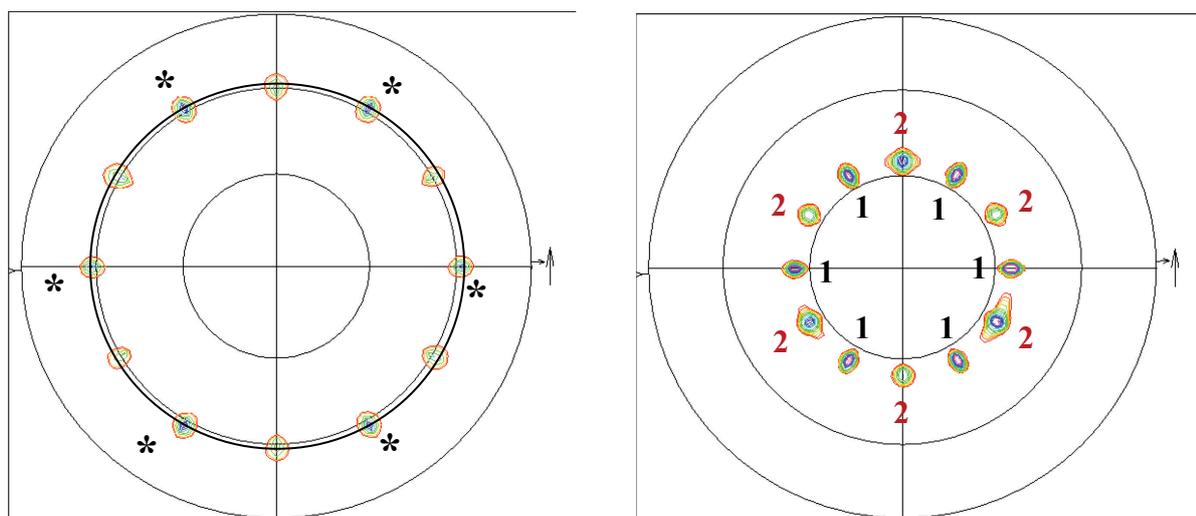
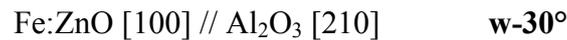


Figure 5.6 (a) Figure de poles (101) de la phase wurtzite **Figure 5.6 (b)** Figure de poles (220) de la phase spinelle

La figure de pôles **(a)** a été obtenue avec les plans (101) de la phase Fe : ZnO ($2\theta = 36.25^\circ$), et 12 pôles apparaissent sur cette figure. Il s'agit en fait de deux séries de six pôles qui correspondent d'une part au 6 pôles Fe : ZnO (101) (indiqués par *) à un angle de déclinaison $\Psi = 61.8^\circ$, et d'autre part aux 6 pôles (311) de la phase spinelle à une déclinaison $\Psi = 58.5^\circ$, et pour lesquels l'angle de diffraction est $2\theta = 35.3^\circ$, une valeur suffisamment proche de la valeur de Fe : ZnO (101) pour contribuer dans la mesure. La position azimutale des six pôles Fe : ZnO

par rapport aux axes du substrat (ici l'axe [100] du substrat Al_2O_3 est aligné suivant l'horizontale) permet d'en déduire la relation d'épitaxie dans le plan :



Cette relation correspond à une rotation de 30° des hexagones du plan (001) Fe : ZnO par rapport aux hexagones du plan $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Cette « épitaxie 30° » a déjà été commentée au **Chapitre 3**.

La figure de pôle **(b)** correspond à la phase spinelle et elle a été obtenue avec les plans (220) de la spinelle ($2\theta = 29.8^\circ$). Douze pôles sont présents à $\Psi = 35.6^\circ$, et ils correspondent à deux séries de six pôles caractérisant des relations d'épitaxie différentes.

- La première série de 6 pôles indexés (1) sur la figure correspond à la relation d'épitaxie :



Cette relation d'orientation avec une symétrie d'ordre 6 correspond également à une rotation de 30° des hexagones du plan (111) spinelle par rapport aux hexagones du plan (001) du substrat et elle a aussi déjà été commentée au **Chapitre 3**.

- Les 6 autres pôles indexés (2) dans la figure (b) caractérisent la relation d'épitaxie :



Dans cette épitaxie, les hexagones du plan (111) spinelle présentent la même orientation que les hexagones du plan (001) du substrat : épitaxie « hexagone sur hexagone » ou « épitaxie 0° ». Un examen plus attentif des six pôles montre que trois de ces pôles sont plus intenses que les autres. Ceci traduit le fait que deux types distincts de cristallites spinelle existent pour l'« épitaxie 0° »: **(i)** des cristallites avec une symétrie d'ordre 3 et **(ii)** des cristallites avec une symétrie d'ordre 3 tournés de 30° par rapport aux précédents ou des cristallites avec une symétrie d'ordre 6. Ce comportement a été systématiquement observé dans tout le domaine où les deux phases wurtzite et spinelle coexistent. Une autre spécificité des pôles intenses est la présence d'épaulements à $\pm 10-12^\circ$ de la position azimutale du pôle. La relation d'épitaxie additionnelle est :



Dans le cas des films nano-composites {wurtzite + spinelle}, trois relations d'épitaxie différentes pour la phase spinelle sont donc observées alors que dans le cas des films monophasés Zn : Fe_3O_4 une seule relation d'épitaxie était présente (cf. **Chap. 3**).

Comme vu au **Chapitre 3**, la comparaison des paramètres de maille respectifs dans les plans Fe : ZnO(001) ou Zn : Fe_3O_4 (111) et dans les plans du substrat Al_2O_3 (001) fait apparaître

un fort désaccord paramétrique. Dans ce cas, les différentes relations d'épithaxie s'interprètent dans le cadre de l'épithaxie par accord de domaine (« domain matching epitaxy ») où une coïncidence s'établit entre m mailles du substrat et p mailles du film. Les valeurs de m et p déduites de la relation $md_s = pd_f$, où d_s et d_f sont les distances interatomiques respectives dans les directions parallèles du substrat et du film, sont résumées dans la **Table 5.1** ; le désaccord paramétrique Δ et la taille minimum D des domaines d'épithaxie sont aussi précisés.

Epithaxie	Relations de coïncidence	Désaccord de réseau Δ et taille de domaine D
w-30° Fe: ZnO [100] // Al₂O₃ [210]	$m = 7$ (6) $p = 6$ (5)	$\Delta = - 1.38$ (- 1.41) % $D = 28.1 \text{ \AA}$
s-30° Zn: Fe₃O₄ [10-1] // Al₂O₃ [210]	$m = 5$ $p = 7$	$\Delta = + 0.8$ % $D = 41.5 \text{ \AA}$
s-0° Zn: Fe₃O₄ [10-1] // Al₂O₃ [100]	$m = 5$ $p = 4$	$\Delta = - 0.19$ % $D = 23.8 \text{ \AA}$
s-11° Zn: Fe₃O₄ [11-2] // Al₂O₃ [320]	$m = 13$ $p = 6$	$\Delta = - 0.28$ % $D = 61.8 \text{ \AA}$

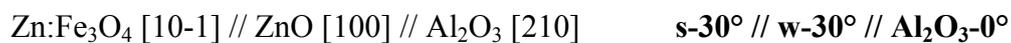
Table 5.1 : Paramètres des épithaxies de la phase wurtzite (w-30°) et de la phase spinelle (s-30°, s-0° et s-11°).

Les études concernant la croissance épithaxiale de ferrite dopée au zinc ($Zn_yFe_{3-y}O_4$) sont assez peu nombreuses, et les résultats publiés concernent essentiellement des croissances sur des substrats cubiques (MgO, MgAl₂O₄) [Gon97, Che08], mais pas sur substrat Al₂O₃(001). En revanche, la croissance épithaxiale de films de Fe₃O₄ pur sur substrat Al₂O₃(001) a été étudiée et les deux relations d'épithaxie **s-0°** et **s-30°** rapportées, même si la relation **s-0°** semble la plus souvent observée [Got01, Gao97b]. Comme déjà commenté au **Chapitre 3**, l'épithaxie **s-0°** semble la plus favorable tant pour le désaccord paramétrique que pour la faible taille du domaine minimum d'épithaxie. Cependant les figures de pôles montrent que la fraction de domaines spinelles épithaxiés selon l'orientation 30° est au moins égale à celle des domaines épithaxiés selon l'orientation 0°, et par ailleurs seule l'orientation 30° a été observée pour les films monophasés Zn : Fe₃O₄. La présence du Zn dans les films est certainement à l'origine de cette relation d'épithaxie **s-30°** qui est très similaire à celle observée dans le cas des cristallites wurtzite. Deux possibilités peuvent être envisagées pour expliquer l'influence du Zn. Tout

d'abord, les analyses RBS et TEM ont montré la présence d'un enrichissement en Zn (cristallites de type Fe : ZnO) vers l'interface avec le substrat. De tels cristallites de ZnO sont épitaxiés selon l'orientation à 30°. Ces cristallites de ZnO peuvent alors servir de « tremplin » pour la croissance de la phase spinelle. Dans ce cas, la phase spinelle peut croître sur la phase wurtzite avec la relation d'épitaxie suivante :



Cette épitaxie présente de fait un très faible désaccord paramétrique $\Delta = -0.37\%$, avec une faible taille de domaine minimum d'épitaxie $D = 35.6 \text{ \AA}$. Dans ces conditions la phase spinelle adopte logiquement une « épitaxie 30° » avec le substrat Al_2O_3 via l'épitaxie de couches superposées :



D'autre part, le plan $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ de surface est un plan polaire, et dans les conditions de croissance adoptées, un plan d'atomes d'oxygène. Dans ces conditions, lors de la croissance de la phase spinelle, le premier plan de cette phase devrait être un plan cationique. Dans la structure spinelle, deux types de plans cationiques (111) existent : les plans constitués uniquement de sites octaédriques et les plans constitués uniquement de sites tétraédriques. Comme le Zn n'occupe que les sites tétraédriques, en supposant que les plans avec du zinc soient les premiers à croître, on aurait une situation similaire à celle rencontrée lors de la croissance de ZnO sur Al_2O_3 , et donc « l'épitaxie 30° ». Dans le cas où les premiers plans seraient des plans de sites octaédriques donc occupés par le Fe, la situation serait identique à celle observée lors de la croissance de Fe_3O_4 pur sur Al_2O_3 , résultant alors plutôt en l'épitaxie « 0° » que « 30° ».

Enfin, un désordre d'occupation atomique dans les plans (111) de la phase spinelle pourrait être à l'origine des symétries 3 et 6 observées pour l'épitaxie $\mathbf{s-0^\circ}$. L'existence de cristallites présentant différentes symétries dans le plan (111) a déjà été rapportée dans le cas de la croissance de films In_2O_3 de structure bixbyite sur substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ [Sei14]. Ce fait a été interprété en supposant l'existence de cristallites bixbyite « ordonnée » et « désordonnée » dans les films. Une approche similaire pourrait être proposée dans le cas des cristallites spinelle $\mathbf{s-0^\circ}$ avec une répartition ordonnée ou désordonnée des cations $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

5.2.3 Propriétés physiques : perspectives

Le transport électrique dans les films {wurtzite+spinelle} n'obéit pas forcément à un comportement simple. Nous avons vu au **Chapitre 3** que lorsque la concentration des deux phases était voisine, la résistivité en fonction de la température $\rho(T)$ ne suivait pas un comportement typique de SC mais que deux régimes de conduction différents prédominaient à haute et basse température, respectivement. La **Figure 5.7a** montre la simulation de $\rho(T)$ pour un film composite avec 50 % de fer ($Zn_{0.52}Fe_{0.48}O_{1.25}$) sur la base de deux résistances en parallèle dans le film selon $1/\rho = 1/\rho_1 + 1/\rho_2$, chaque résistance évoluant avec T selon une dépendance de type Arrhénius. Aux hautes températures (300 – 200 K), le transport de charge s'opère avec une résistivité globale assimilable à la seule résistivité ρ_1 . Cette résistivité peut être associée à celle des grains spinelle, l'énergie d'activation des porteurs étant de 100 meV. A partir de 150 K, la résistivité ρ_1 devient trop importante et le transport de charge s'effectue par d'autres chemins dans le film, par exemple *via* des joints de grains et/ou des zones wurtzite conductrices. Ceci est modélisé par la résistivité ρ_2 qui évolue très peu avec T. On notera que la résistivité $\rho_1(300\text{ K})$ est ici bien supérieure à celle d'un film spinelle pur car les zones spinelle dans le film composite sont éloignées les unes des autres.

Par contre, lorsque la phase spinelle prédomine par rapport à la phase wurtzite dans le film composite, le transport électrique s'effectue quasi-exclusivement *via* cette phase grâce à des chemins de percolation et la dépendance $\rho(T)$ est alors très voisine de celle d'un film spinelle monphasé. La **Figure 5.7b** présente des courbes $\rho(T)$ typiques de films composites légèrement plus riches en fer (de compositions proches de $Zn_{0.4}Fe_{0.6}O_{1.2}$). Dans les deux cas, le régime Arrhénius d'activation thermique dans la phase spinelle est retrouvé jusqu'à une température proche de $T_v = 125\text{ K}$, s'ensuit le régime VRH de Mott jusqu'à environ 80 K. Aux plus basses températures, la résistivité soit sature, soit continue à augmenter suivant le régime ES.

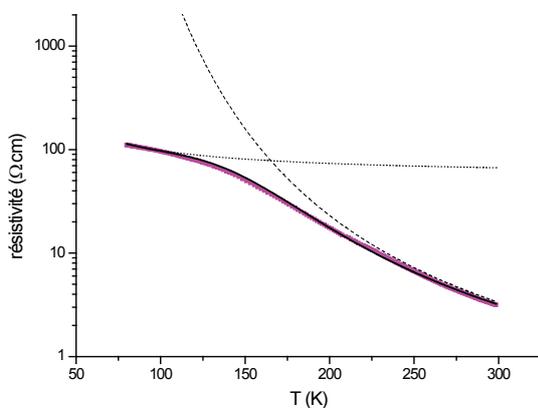


Figure 5.7 (a) Résistivité d'un film $Zn_{0.52}Fe_{0.48}O_{1.25}$

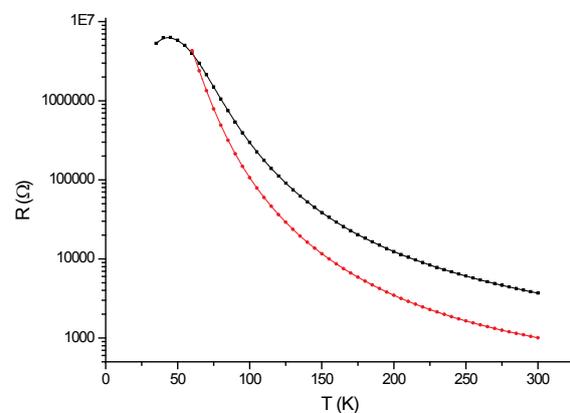


Figure 5.7 (b) Résistances de films $Zn_{0.4}Fe_{0.6}O_{1.2}$

Les mesures de magnétorésistance MR montrent un comportement proche de celui observé avec les films spinelle monophasés. La **Figure 5.8** compare les courbes MR(H) obtenues dans le cas des deux films composites présentés en **Figure 5.7b** à la magnétorésistance mesurée dans le cas d'un film spinelle (111) monophasé. L'évolution de la MR avec le champ est devenue quasi-linéaire et les valeurs atteintes à fort champ ont été réduites. Le comportement global irait dans le sens d'une diminution des parois d'antiphase dans la phase spinelle des films composites ; en revanche, l'absence de saturation à haut champ montre que la diffusion des spins aux joints de grains est importante.

Du point de vue optique, la transmittance dans le domaine UV-visible ne peut s'interpréter simplement comme en témoigne la **Figure 5.9** (à comparer à la **Figure 3.19**).

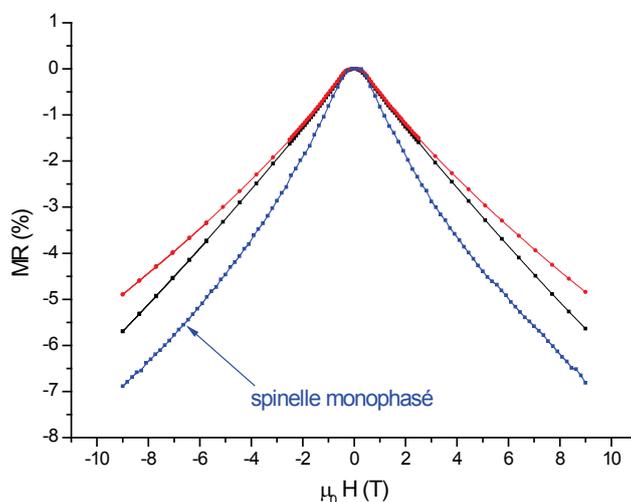


Figure 5.8 : MR de films composites $Zn_{0.4}Fe_{0.6}O_{1.2}$ comparées à la MR d'un film spinelle monophasé.

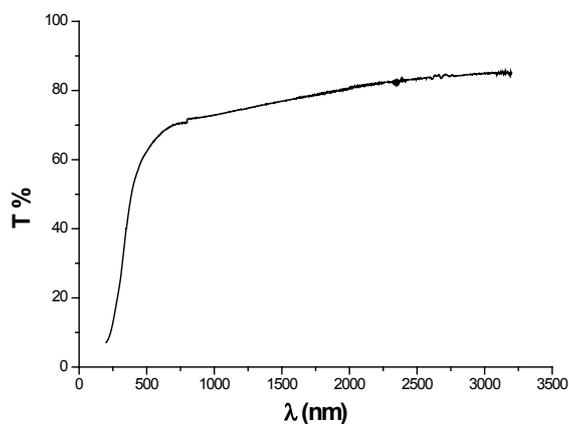


Figure 5.9: Courbe de transmittance du film $Zn_{0.52}Fe_{0.48}O_{1.25}$

L'étude structurale qui précède a mis en lumière la complexité de l'organisation des deux phases dans le film composite, et la multiplicité des interfaces existantes entre les cristallites wurtzite et les cristallites spinelle. Nous pensons que cette complexité pourrait être avantageusement utilisée dans le domaine de la thermoélectricité. La conduite d'expériences de thermoélectricité dépasse le cadre de cette thèse mais une collaboration a été engagée avec T.T.D. Dai, N. Semmar et A. Melhem du GREMI, Université d'Orléans, pour mesurer le pouvoir thermoélectrique (facteur de mérite) de nos films composites {wurtzite+spinelle}. Ces mesures ont donc été effectuées et interprétées dans ce laboratoire, sur des films formés sur substrats SiO₂ (1µm)/Si de grandes dimensions (2.5 cm x 2.5 cm). Le facteur de mérite ZT, qui caractérise l'aptitude d'un matériau donné à convertir la chaleur en énergie électrique (un gradient de température induisant un courant électrique), est défini par :

$$ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$$

ZT est donc le rapport du facteur de puissance FP ($FP = S^2 \sigma = S^2 / \rho$ où S est le coefficient Seebeck), à la conductivité thermique κ du matériau. Les ZT élevés caractérisent des matériaux thermoélectriques de bonne qualité et nécessitent à la fois de fortes valeurs de S et de faibles valeurs de résistivité et de conductivité thermique. La **Table 5.2** résume les résultats obtenus dans le domaine de température proche de l'ambiante :

ρ	S	κ	ZT (à l'ambiante)
$\Omega \text{ cm}$	$\mu\text{V} / \text{K}$	$\text{W} / \text{m K}$	$\text{V K}^2 / \text{I}$
$1.64 \cdot 10^{-2}$	- 60.9	2	$0.34 \cdot 10^{-2}$
	(entre 300 et 360 K)		

Table 5.2 : Coefficients thermoélectriques des films {wurtzite + spinelle}.

Les valeurs de résistivité sont proches de celles mesurées pour les films formés sur Al₂O₃ et montrent la percolation de la phase spinelle dans ces nano-composites. Le coefficient Seebeck S semble assez faible, ce qui est un handicap pour de fortes valeurs de ZT. En revanche, la conductivité thermique est faible, en liaison avec la nature nano-composite de ces films, ce qui est un élément positif. Ceci n'est cependant pas suffisant pour obtenir des fortes valeurs de ZT.

Ces valeurs devraient être comparées avec celles mesurées sur deux oxydes **(i)** Al : ZnO qui présente les plus fortes valeurs de ZT dans le domaine des oxydes [Tsu97], et **(ii)** Fe : ZnO qui a récemment été étudié [Lia15]. Cependant, dans les deux, cas il s'agit de matériaux massifs et non pas de films minces et les applications projetées dans ces deux cas concernent le domaine des hautes températures ($T > 600^{\circ}\text{C}$), alors que pour les films nano-composites les applications potentielles visées ne peuvent concerner que des systèmes nomades, donc des températures proches de l'ambiante. En conséquence, les valeurs de ZT publiées concernent ce domaine de haute température et ne sont donc pas toujours comparables avec celles des films nano-composites.

Cependant, pour les mesures à T ambiante, il apparaît clairement qu'en terme de conductivité thermique, celle des films nano-composites est largement inférieure à Al : ZnO (un facteur 20), et à Fe : ZnO (un facteur 5). En ce qui concerne la résistivité, les valeurs de films nano-composites sont équivalentes à celles de Al : ZnO, et largement inférieures à celles de Fe : ZnO. Ces deux éléments positifs pour les films nano-composites doivent être tempérés par le fait que les valeurs de coefficients Seebeck sont inférieures à celles rapportées pour Al : ZnO et Fe : ZnO, même si une comparaison directe n'est pas possible dans ce dernier cas.

5.3 Films nano-composites {wüstite et spinelle}

Pour la croissance de films nano-composites {wüstite et spinelle}, la cible doit être suffisamment pauvre en Zn afin d'éviter la formation préférentielle de la phase wurtzite, et en même temps, comme il sera montré dans la suite, la concentration en Zn doit permettre la stabilisation de la phase wüstite. Une concentration en Zn autour de 20 % a permis de satisfaire ces deux impératifs ; tous les films présentés dans cette section ont été formés à l'aide d'une seule et même cible pauvre en zinc (~ 20 %).

Les phases wüstite et spinelle ont des rapports de concentrations en oxygène et fer assez différents, 1 pour la wüstite et 1.33 pour le spinelle. Le choix de la pression dans l'enceinte d'ablation et le choix de la température de croissance sont donc deux paramètres influant fortement sur la proportion des deux phases dans les films (qui pourront ainsi être monophasés ou biphasés).

5.3.1 Stabilisation de la phase wüstite dans les films : dépendance avec T et P_{O_2}

5.3.1.1 Dépendance avec la température du substrat

La cible utilisée ne contenant que peu de zinc, la croissance à 500°C et sous vide résiduel ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) conduit à des films où seule la phase spinelle est présente. Cela est encore le cas à 450° C mais, pour des températures de croissance inférieures, la situation est radicalement différente. La **Figure 5.10** montre des diagrammes de diffraction X de films obtenus sous vide résiduel avec des températures du substrat $Al_2O_3(001)$ variables, de 500° C jusqu'à l'ambiante. Sur ces diagrammes, les deux pics 111 et 222 de la phase spinelle vers 18.25° et 37° sont présents sans ambiguïté pour $T = 500^\circ C$ et 450° C. Très différemment, à 350° C et 200° C le signal de diffraction est quasi-inexistant dans la région aux faibles angles (là où on s'attend à trouver un pic 111 spinelle) ; par contre, un signal notable est mesuré vers $2\theta = 36.35^\circ$ ou 36.2° . Puisque la présence de la phase spinelle peut être exclue vue l'absence de pic 111 vers 18°, nous pouvons relier le signal mesuré vers 36.3° à la présence quasi-exclusive d'une phase wüstite ($Zn : FeO$) *via* la réflexion 111 de cette phase. La croissance à la température ambiante donne lieu à nouveau à la présence de la phase spinelle ; on notera que le pic 111 associé est néanmoins très décalé vers les petits angles. Concernant le signal mesuré vers 36.5° , il convient de regarder dans le détail sa forme pour discriminer les deux composantes éventuelles, 111 wüstite et/ou 222 spinelle.

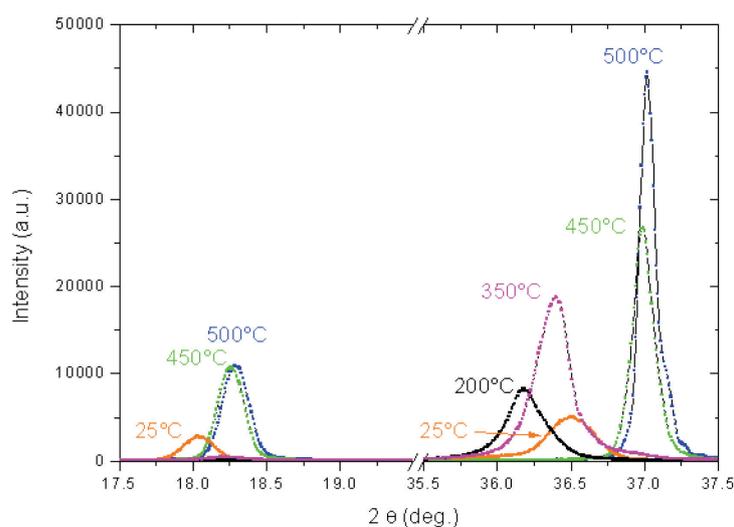


Figure 5.10: Evolution des diagrammes θ - 2θ selon la température du substrat ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Différentes croissances ont été effectuées pour vérifier la reproductibilité de ces résultats. La stabilisation de la phase wüstite entre 350°C et 25°C au détriment de la phase spinelle a été systématiquement confirmée. Les différentes croissances à l'ambiante ont par contre montré que la valeur exacte de la pression résiduelle dans l'enceinte jouait notablement sur la proportion des deux phases (spinelle versus wüstite) dans le film formé. Plus la pression est basse (e.g. $\times 10^{-8}$ mbar) et plus la proportion de phase wüstite est importante par rapport à celle de la phase spinelle. Plus la pression est haute (e.g. 7.10^{-6} mbar) et plus la proportion de phase wüstite est faible par rapport à celle de la phase spinelle.

La **Figure 5.11** présente des zooms de diagrammes $\theta - 2\theta$, normalisés à l'épaisseur, de films obtenus sous pression résiduelle (3×10^{-7} mbar), avec les températures de croissance respectives 350°C, 200°C et 25°C (notée RT). Pour chaque diagramme, les positions des pics caractéristiques des phases wüstite pure (FeO) et spinelle pure (Fe₃O₄) sont précisées.

- Pour le **film à 350°C**, la zone 17.5 - 18.75° spécifique à la réflexion 111 d'une phase spinelle ne présente quasiment aucun signal. En conséquence, le signal observé vers 36.33° peut être attribué à la seule phase wüstite (i.e. à la réflexion 111 d'une phase de type Zn : FeO), avec un paramètre de maille égal à 4.28 Å. Le film peut être considéré comme **mono-phasé {wüstite}**.
- Pour le **film à 200°C**, la zone 17.5 - 18.75° présente un faible signal, correspondant à la réflexion 111 d'une phase spinelle Zn : Fe₃O₄. La position de ce pic 111 (18.1°) permet de déterminer le paramètre de maille de la phase spinelle (8.48 Å) et de prévoir la position du pic 222 de cette même phase dans la zone 35-37.5° (ici vers 36.68°). Le signal mesuré dans cette zone angulaire est plutôt centré vers 36.27°, et s'interprète comme la somme de deux composantes : une composante minoritaire liée à la phase spinelle (36.68°) et une composante majoritaire liée à la phase wüstite (36.27°). Le film est **composite {wüstite majoritaire + spinelle}**.
- Pour le **film à 25°C**, la zone 17.5-18.75° présente un signal non négligeable vers 18.1°, attribuable à la phase spinelle avec un paramètre de maille de l'ordre de 8.48 Å. Dans la zone 35-37.5°, le signal mesuré fait clairement apparaître à la fois une composante spinelle Zn : Fe₃O₄ (pic 222) vers 36.68°, ainsi qu'une seconde composante liée à la présence de la phase wüstite Zn : FeO (pic 111) vers 36°. Le film est **composite biphasé {wüstite + spinelle}**.

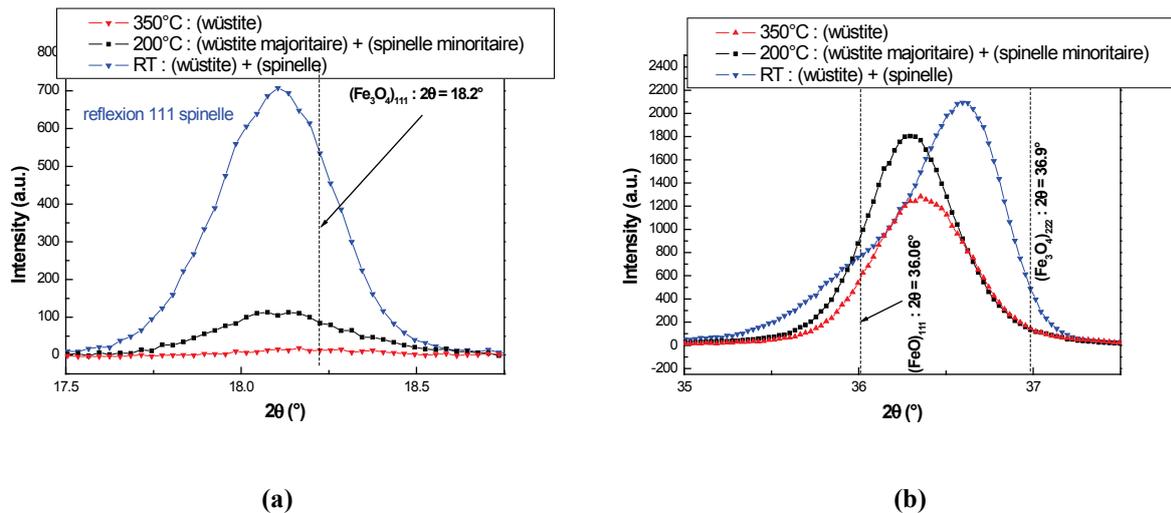


Figure 5.11 : Zooms des diagrammes de films déposés aux températures 350°C, 200°C, et 25°C = RT **(a)** évolution du pic 111 de la phase spinelle. **(b)** évolution du signal du au pic 222 spinelle et 111 wüstite.

Les signaux dans la zone 35-37.5° ont été systématiquement simulés sur la base de deux gaussiennes, s'appuyant sur la position du signal 111 de la phase spinelle. La **Figure 5.12** présente la simulation pour le film déposé à 25°C (RT). Les contributions de chacune des phases, bien que différentes par leur largeur, sont ici comparables en intensité intégrée.

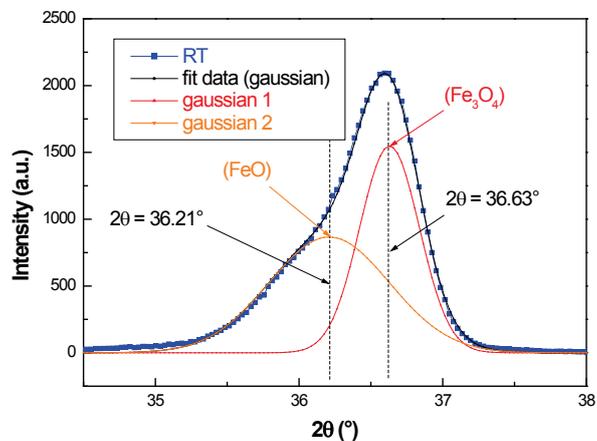


Figure 5.12 : Simulation des contributions respectives de la phase wüstite et de la phase spinelle pour un échantillon élaboré à température ambiante et $P_{O_2} = 3 \times 10^{-7}$ mbar.

L'évolution du paramètre de maille de la phase spinelle et du paramètre de maille multiplié par 2 de la phase wüstite en fonction de la température de croissance est représentée en **Figure 5.13**, celle des aires des pics 111 correspondants à chaque phase en **Figure 5.14**.

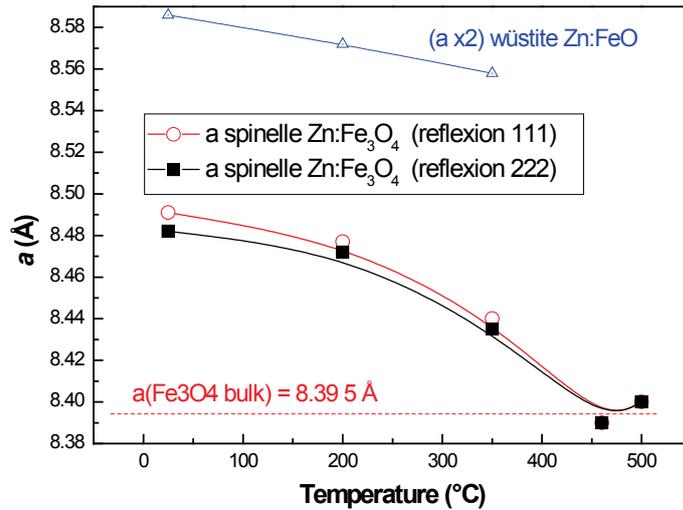


Figure 5.13 : Paramètre de maille de la phase spinelle et paramètre de maille multiplié par 2 de la phase wüstite, en fonction de la température

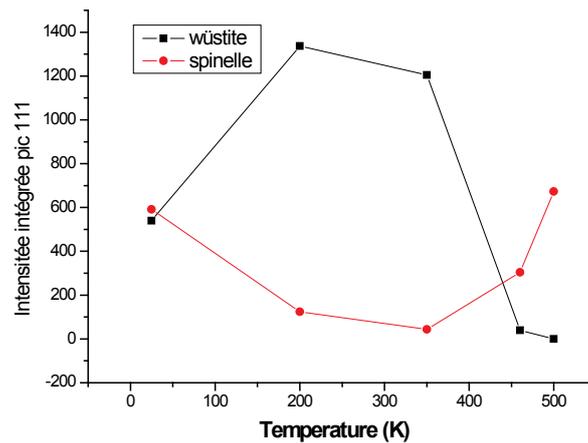


Figure 5.14 : Aires des pics 111 des phases spinelle et wüstite en fonction de la température de croissance.

Pour résumer l'influence de la température de croissance à pression d'élaboration faible (10^{-7} mbar), nous dirons que les phases wüstite (Zn : FeO) et spinelle (Zn : Fe₃O₄) coexistent à température ambiante ; lorsque la température de croissance augmente, il se produit une diminution de la contribution de la phase spinelle au bénéfice de la phase wüstite, jusqu'à la valeur critique de 350°C où seule la phase wüstite est stabilisée. Pour des températures supérieures à 350°C, on observe une brusque chute de la concentration de la phase wüstite et seule subsiste la phase spinelle. Concernant l'évolution des paramètres de maille a de chacune des phases en fonction de la température :

- en ce qui concerne la phase wüstite Zn : FeO, les paramètres a mesurés sont plus faibles que celui des composés bulk de type FeO (4.31 – 4.33Å) ; a passe de 4.293 à 4.279 Å avec la température augmentant. L'écart à la valeur a_{bulk} est de - 0.4 à - 0.85 %,
- pour la phase spinelle, les paramètres a mesurés sont supérieurs au paramètre a_{bulk} (8.395 Å). L'écart maximal est de + 1.0 %.

La taille de la maille élémentaire wüstite (de type $\text{Fe}_{1-\xi}\text{Zn}_\xi\text{O}$) est systématiquement plus faible que sa valeur bulk. Ceci peut être dû à la présence des ions Zn^{2+} (0.74 Å) plus petits que les ions Fe^{2+} (0.78 Å) et/ou à la présence d'ions Fe^{3+} (0.645 Å). Concernant la phase spinelle, les raisons d'une maille plus grande dans la gamme de température donnant lieu à la coexistence des deux phases sont moins évidentes.

5.3.1.2 Dépendance vis-à-vis de la pression de croissance P_{O_2}

A température de croissance constante, la pression d'élaboration P_{O_2} joue aussi un rôle. La **Figure 5.15** présente les diagrammes $\theta-2\theta$ de films élaborés à différentes pressions, à température ambiante puis à 350°C.

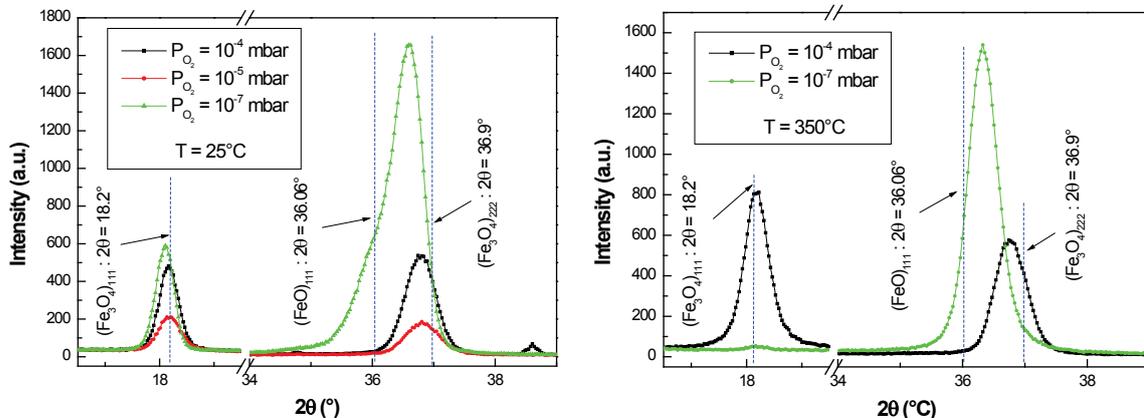


Figure 5.15 : Evolution des phases selon la température et la pression de dépôt.

- lorsque la croissance a lieu à température ambiante, il y a, à pression résiduelle, présence de la phase spinelle, accompagnée d'une proportion du même ordre de grandeur de la phase wüstite. L'augmentation de la pression de dépôt favorise très clairement la phase spinelle au détriment de la phase wüstite,
- une croissance à 350°C conduit à une phase wüstite quasi-unique à basse pression ; cette phase wüstite laisse la place à la phase spinelle lorsque la pression augmente,

- enfin, une croissance à température supérieure à 350°C (diagrammes non montrés), ne laissera apparaître que la phase spinelle, quelle que soit la pression.

Compte tenu de ce qui précède, nous pouvons dresser un diagramme des phases {wüstite et spinelle} résumant l'influence des conditions de croissance (P_{O_2} et T) (**Figure 5.16**). Notons que le domaine d'existence de la phase wüstite est faible et limité par les conditions $T \leq 350^\circ\text{C}$ et $P_{O_2} \sim 10^{-7}$ mbar.

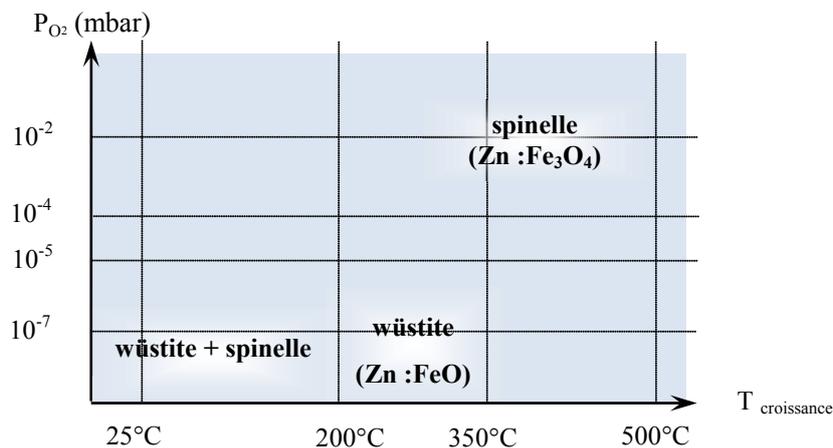


Figure 5.16 : Diagramme de phase relatif à la coexistence des phases wüstite et spinelle.

5.3.2 Stabilisation de la phase wüstite dans les films : rôle du zinc

La **Table 5.3** présente les compositions des différents films, déduites des analyses RBS. Le taux de zinc est maximal entre l'ambiante et 200°C, puis chute au-delà de 350°C. La cristallisation du film sous la seule forme spinelle aux températures élevées ($\geq 450^\circ\text{C}$) semble indiquer que la présence d'une quantité suffisante de zinc est indispensable à la présence de la phase wüstite. D'après la table, on peut estimer cette concentration critique à environ 15 %.

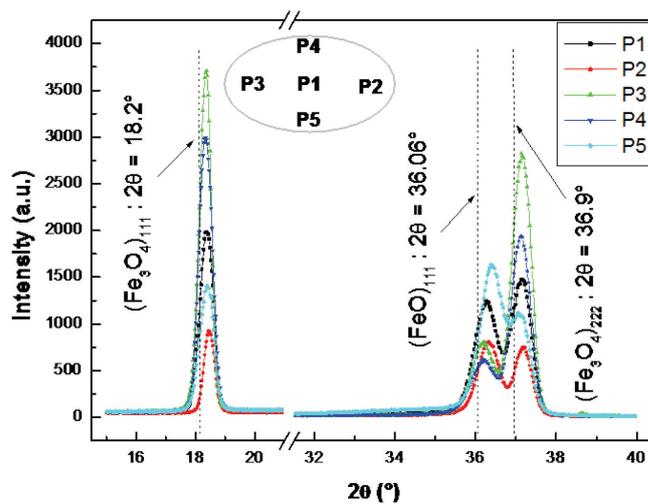
La brutale diminution de la teneur en zinc dans les films à partir de 450°C est due au fait que la pression de vapeur saturante du Zn (P_{sat}) est très supérieure à la pression dans l'enceinte ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar). En particulier, pour $T > 400^\circ\text{C}$ ($P_{\text{sat}} \sim 2$ mbar à 420°C), cette différence de pression conduit à une diminution de l'incorporation du Zn dans les films.

Enfin un autre point à prendre en compte, puisqu'il contribue à la formation préférentielle de la phase spinelle au détriment de la phase wüstite, est l'augmentation notable de l'incorporation en oxygène dans les films lorsque la température augmente. Effectivement, lors de la croissance par PLD à pression d'oxygène fixée, l'augmentation de la température conduit toujours à une augmentation de la composition en oxygène dans les films.

Echantillon	T _{croissance} (°C)	Composition (RBS)	Phases (XRD)	Epaisseur (nm)
1	25	Zn _{0.205} Fe _{0.795} O _{1.165}	wüstite + spinelle	111.5
2	200	Zn _{0.205} Fe _{0.805} O _{1.11}	wüstite maj. + spinelle	125.6
3	350	Zn _{0.15} Fe _{0.85} O _{1.07}	wüstite	141.8
4	450	Zn _{0.075} Fe _{0.925} O _{1.25}	spinelle	105.0
5	500	Zn _{0.105} Fe _{0.895} O _{1.3}	spinelle	75.0

Table 5.3: Composition des échantillons en fonction de la température T (P_{O₂} = 3 · 10⁻⁷ mbar).

Sur des grands substrats, l'anisotropie de la plume PLD permet d'obtenir différentes concentrations locales en zinc et en fer. La **Figure 5.17** présente les diagrammes de diffraction d'un film composite {wüstite+spinelle} sur un substrat de silicium (SiO₂/Si) circulaire large, de diamètre 25 mm ; l'insert précise la position des points de mesure sur le substrat, l'ellipse symbolisant la forme générale du dépôt. Pour cet échantillon, il y a coexistence nette de la phase wüstite et de la phase spinelle, et on notera que les pics caractéristiques de chaque phase dans le domaine 35° < 2θ < 38° (réflexion 111 pour la wüstite et réflexion 222 pour la spinelle) sont bien discriminés. L'analyse par RBS des compositions chimiques aux différents points de l'échantillon confirme ici très clairement que les taux élevés (faibles) de zinc dans le film conduisent à une proportion élevée (faible) de phase wüstite.



(a)

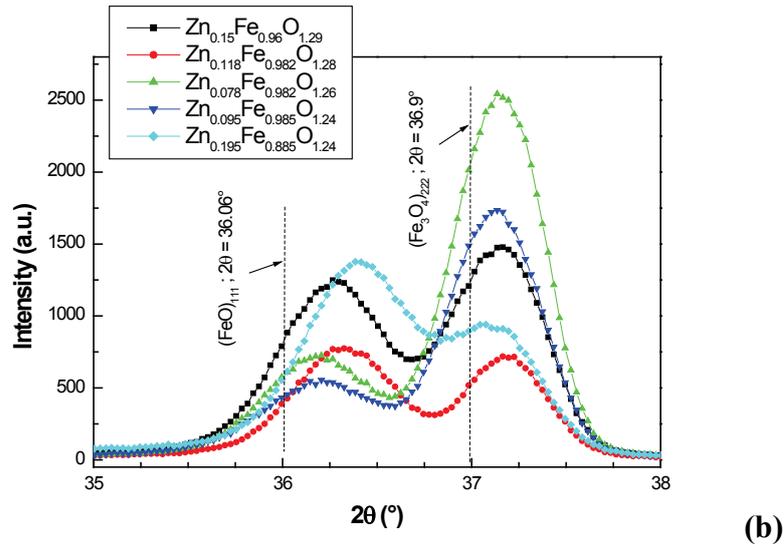


Figure 5.17 : (a) diagrammes θ - 2θ d'un film {wüstite+spinnelle} obtenu sur un substrat large SiO₂/Si. (b) détail du domaine ($35^\circ < 2\theta < 38^\circ$) avec les compositions chimiques correspondantes.

Dans ce qui suit, nous rappelons les résultats rapportés dans la littérature vis-à-vis du lien entre les conditions de croissance et la formation de la phase wüstite. Sous sa forme massive (bulk) et à l'équilibre thermodynamique, FeO n'est normalement pas stable pour des températures inférieures à 575°C et se décompose (dismutation) dans des phases plus stables, à savoir Fe₃O₄ et α -Fe [Dar45, Sch12]. Dans les conditions de basse température ($T < 575^\circ\text{C}$) et de basse pression, la phase wüstite peut néanmoins exister mais avec une déficience en cations [Haz84]. Elle s'écrit généralement sous la forme $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O} = \text{Fe}^{2+}_{1-3\alpha}\text{Fe}^{3+}_{2\alpha}\text{O}$, avec $0.05 \leq \alpha \leq 0.16$. Le dopage par certains cations (Mn^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}) peut aussi stabiliser la phase wüstite massive [San97, San98] en limitant la présence de lacunes [Tor15]. En particulier lorsque le dopant est du zinc, la phase wüstite peut être stabilisée pour des températures inférieures à 500°C. La dismutation du composé Zn : FeO se produit pour des recuits à partir de 500°C, avec formation des phases Fe₃O₄ et ZnO, mais sans formation de la phase α -Fe. Ainsi, une température de croissance élevée (500°C) est un facteur limitant la formation de la phase wüstite massive (ce qui explique sa faible occurrence dans la composition des films étudiés au Chapitre 3).

Lors de la croissance en films minces, la phase wüstite peut plus facilement être formée et des films épitaxiés de FeO non dopés ont déjà été obtenus [Gao97, Sek14]. La particularité de notre étude est de mettre en évidence que pour des films dopés en couches minces, élaborés à pression résiduelle, la stabilisation de la wüstite (Zn : FeO) a lieu même à température ambiante ; comme dans le cas d'un matériau massif, le zinc joue ici un rôle de stabilisation prépondérant. Par contre, cette stabilisation n'est plus effective au-delà de 350°C. L'explication réside ici dans le comportement du zinc, qui tend à s'évaporer à cette température.

Enfin, dans la croissance de films d'oxydes par PLD, c'est le rapport des flux incidents d'oxygène et de cations atteignant la surface du film en croissance qui va déterminer la composition des films. La composition mesurée par RBS est une composition moyenne dont il est possible de tirer le rapport des concentrations en oxygène et en fer. Ainsi ce rapport moyen O/Fe peut être de 1.15 mais localement, le rapport des flux incidents $[O]/[Fe]$ peut être très proche de 1 ou de 1.3 selon la position. A température ambiante, la mobilité de surface des espèces est assez limitée, et la composition du film en un point donné sera fonction du rapport $[O]/[Fe]$ en ce point. Un rapport $[O]/[Fe]$ proche de 1 favorisera la formation locale de la phase wüstite, tandis qu'un rapport de flux de 1.3 conduira à la formation locale préférentielle de la phase spinelle. Ainsi même avec une composition moyenne déterminée par RBS donnant un rapport de concentration O/Fe proche de 1.15, les phases wüstite et spinelle peuvent coexister à température ambiante.

Le point important de nos résultats est certainement la croissance à température ambiante des phases wüstite (111) et spinelle (111) sur substrat $Al_2O_3(001)$. Par ailleurs, bien que ce point ne sera pas développé ici, la croissance des deux phases est épitaxiale (tournée de 30° par rapport à $Al_2O_3(001)$), que ce soit dans les films monophasés comme dans les films biphasés.

5.3.3 Propriétés magnétiques des films monophasés {wüstite}

5.3.3.1 Aimantation à saturation

La **Figure 5.18** fournit le cycle d'aimantation dans le plan d'un film monophasé {wüstite} (déposé sous une pression de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar et à $350^\circ C$ sur substrat $\alpha-Al_2O_3$). On relève une aimantation à saturation M_s quasi-constante en fonction de la température de l'ordre de $40.7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Les mesures de diffraction ont permis de déterminer un paramètre de maille a de 4.277 \AA pour ce composé Zn : FeO, de structure c.f.c. de type sel gemme NaCl, *a priori* antiferromagnétique; on déduit donc une valeur de $0.343 \mu_B$ par maille élémentaire. Cette valeur faible de M_s mais non négligeable est le signe de la présence au sein du film {wüstite} de clusters/grains ferromagnétiques de type spinelle (Fe_3O_4 ou Zn : Fe_3O_4), bien que cette phase spinelle ne soit quasiment pas décelée par diffraction X.

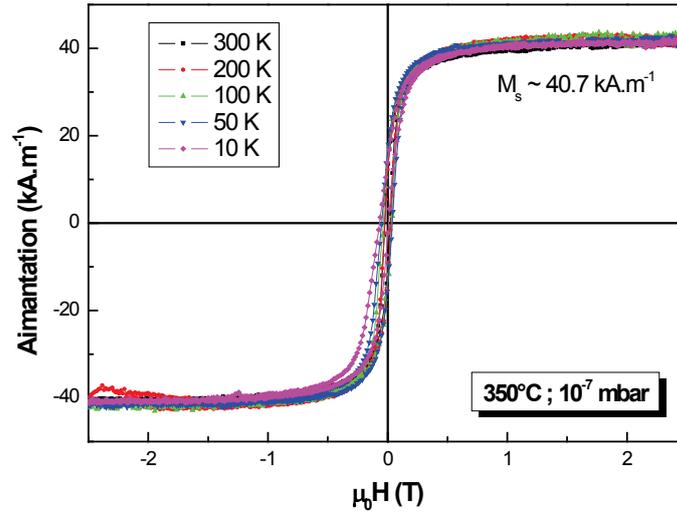
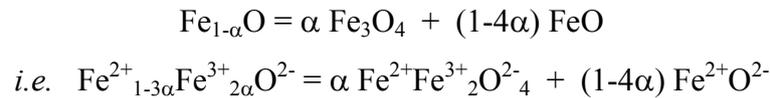


Figure 5.18 : Cycle d'aimantation d'un film mono-phasé de structure wüstite.

Pour bien comprendre l'origine du ferromagnétisme dans nos films {wüstite}, il est utile de revenir sur la phase non stoechiométrique $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O} = \text{Fe}^{2+}_{1-3\alpha}\text{Fe}^{3+}_{2\alpha}\text{O}^{2-}$. La répartition des lacunes cationiques dans l'oxyde de fer n'est pas aléatoire ; différentes études [Rot58, Rot60, Koc69, Che71, Ber79] menées sur des poudres et sur des monocristaux de $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O}$ ont permis de montrer qu'elles se répartissaient autour des ions Fe^{3+} sous forme d'agrégats (« clusters ») dont la structure a été classifiée en un modèle par Catlow et Fender [Cat75], et que les ions Fe^{3+} occupaient de manière préférentielle les sites interstitiels tétraédriques A. En particulier, certains agrégats de lacunes conduisent à une répartition ionique de type quasi-spinelle [Cat75]. Comme vu au **Chapitre 1**, les mailles Fe_3O_4 et FeO sont très différentes, mais elles ont en commun un réseau cfc d'ions oxygène (les sites tétraédriques et/ou octaédriques du réseau d'ions oxygène sont par contre différemment occupés par les ions fer). La phase non stœchiométrique $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O}$ peut se décomposer en magnétite stœchiométrique Fe_3O_4 et wüstite stœchiométrique FeO selon :



La distance entre ions oxygène est de l'ordre de 2.97 Å pour la phase spinelle et de l'ordre de 3.05 Å pour la phase wüstite, soit une différence relative de 2.7 %. Raisonnant sur le volume moyen occupé par un ion O^{2-} (ce volume est sensiblement le même dans les deux phases wüstite

et spinelle) et sachant qu'un ion O^{2-} de $Fe_{1-\alpha}O$ conduit à 4α ions O^{2-} de Fe_3O_4 , l'aimantation de la phase $Fe_{1-\alpha}O$ vaut 4α fois l'aimantation de la phase Fe_3O_4 :

$$M_s(Fe_{1-\alpha}O) = 4\alpha M_s(Fe_3O_4)$$

Notons que cette méthode d'évaluation de α a aussi été proposée par Dimitrov *et al* [Dim00]. Ainsi, considérant une aimantation à saturation de Fe_3O_4 de l'ordre de $495 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, une aimantation de $40.7 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ dans un film $\{Fe_{1-\alpha}O\}$ conduirait à une valeur $\alpha = 0.021$.

La composition chimique du film mono-phasé {wüstite} (cf **Table 5.2**) est $Zn_{0.15}Fe_{0.85}O_{1.07}$, c'est-à-dire $Zn_{\nu}Fe_{1-\alpha-\nu}O = Zn_{0.14}Fe_{0.794}O_1$. Le taux de lacunes α dans le sous-réseau cationique est de l'ordre de 0.066. Cette valeur est supérieure (bien que du même ordre de grandeur) à la valeur $\alpha = 0.021$ déduite de l'aimantation sous l'hypothèse simplifiée d'une phase wüstite $Fe_{1-\alpha}O$ sans zinc. De fait, notre film {wüstite} contient une proportion non négligeable de zinc. Il n'est pas possible de connaître comment se répartit ce zinc dans les différents types de grains/clusters au sein du film (de type Zn : Fe_3O_4 ou de type Zn : FeO). Nous pouvons par exemple envisager une décomposition du film selon :



ce qui conduirait à $(1-4\alpha) = 0.86$ soit une valeur $\alpha = 0.035$, plus proche de celle déduite de l'aimantation (0.021).

Enfin, nous avons fait l'hypothèse d'une aimantation de clusters/grains Zn : Fe_3O_4 identique à l'aimantation d'un film spinelle homogène « idéal » parfaitement cristallisé ($495 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$). Cette hypothèse n'est pas très réaliste, sachant que les clusters spinelle sont de petite taille (pas de signal RX) et que la répartition des cations en leur sein est vraisemblablement désordonnée ; on pourra noter qu'une valeur d'aimantation des clusters/grains Zn : Fe_3O_4 dans le film {wüstite} égale par exemple à $291 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ permettrait d'aboutir au taux de lacunes de 0.035 déduit des analyses RBS.

Les mesures en **Figure 5.19** effectuées sur des films monophasés {spinelle}, obtenus à 350°C et $P_{O_2} = 10^{-4} \text{ mbar}$, attestent que l'aimantation est très fortement réduite dans le spinelle formé avec cette température de croissance ($380 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$).

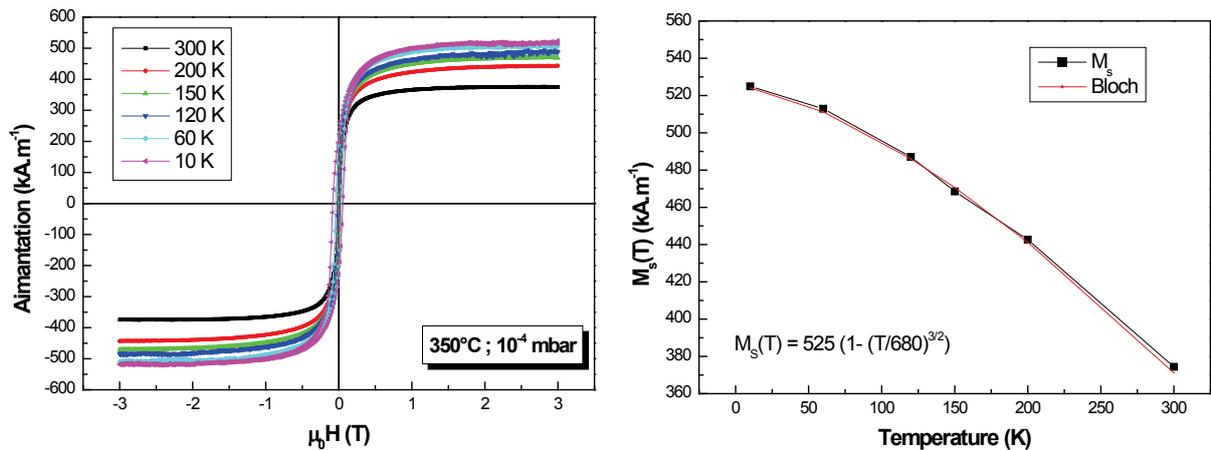


Figure 5.19 : Cycles d'aimantation d'un film mono-phasé spinelle crû à 350°C et $P_{O_2} = 10^{-4}$ mbar et valeurs $M_s(T)$ correspondantes.

5.3.3.2 Couplage d'échange

La **Figure 5.20** présente les portions de cycles d'aimantation du film mono-phasé {wüstite} (3.10^{-7} mbar et 350°C) dans la gamme ± 300 mT. Pour des températures supérieures à 200 K, le cycle est symétrique, alors qu'il présente un décalage de plus en plus important vers les champs négatifs lorsque la température est abaissée en dessous de 200 K. Ceci révèle un phénomène de couplage d'échange (dit encore anisotropie d'échange).

Mis en évidence en 1956 par Meiklejohn et Bean [Mei56] sur des particules de cobalt oxydées à l'air, le couplage d'échange ou « Exchange Bias » (EB) s'observe dans certains systèmes comportant une interface ferromagnétique-antiferromagnétique (FM/AFM), lorsque le système est refroidi sous champ à partir d'une température supérieure à la température de Néel T_N du composé AFM. Le couplage se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis d'une valeur H_E , le cycle devenant ainsi asymétrique en fonction du champ appliqué [Nog99, Sch13]. Dans notre cas, une phase antiferromagnétique (Zn : FeO) et une phase ferromagnétique (Zn : Fe₃O₄) coexistent. Le couplage d'échange entre ces deux phases est illustré par la **Figure 5.21**, qui reprend la courbe d'aimantation à 10 K. Pour simplifier, nous assimilons la phase (Zn:FeO) à une couche complète AFM, et la phase (Zn:Fe₃O₄) à une couche complète FM.

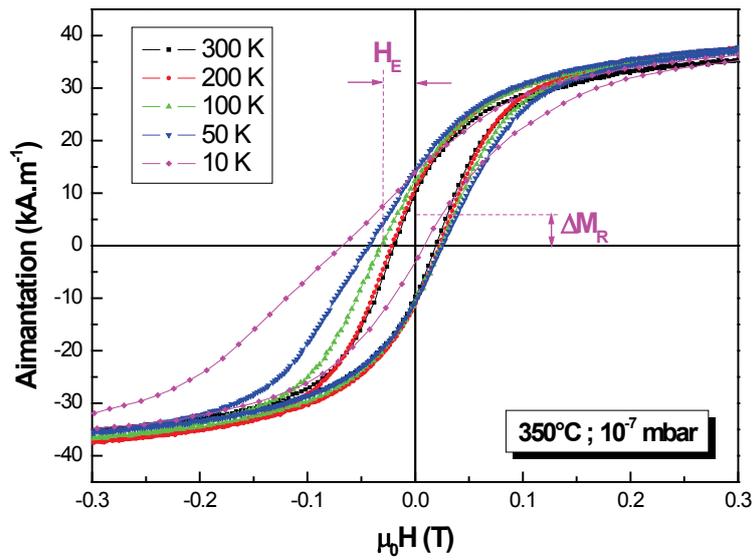


Figure 5.20 : Cycles du film mono-phasé de structure wüstite .
La valeur du champ d'échange H_E est précisée pour $T = 10\text{K}$.

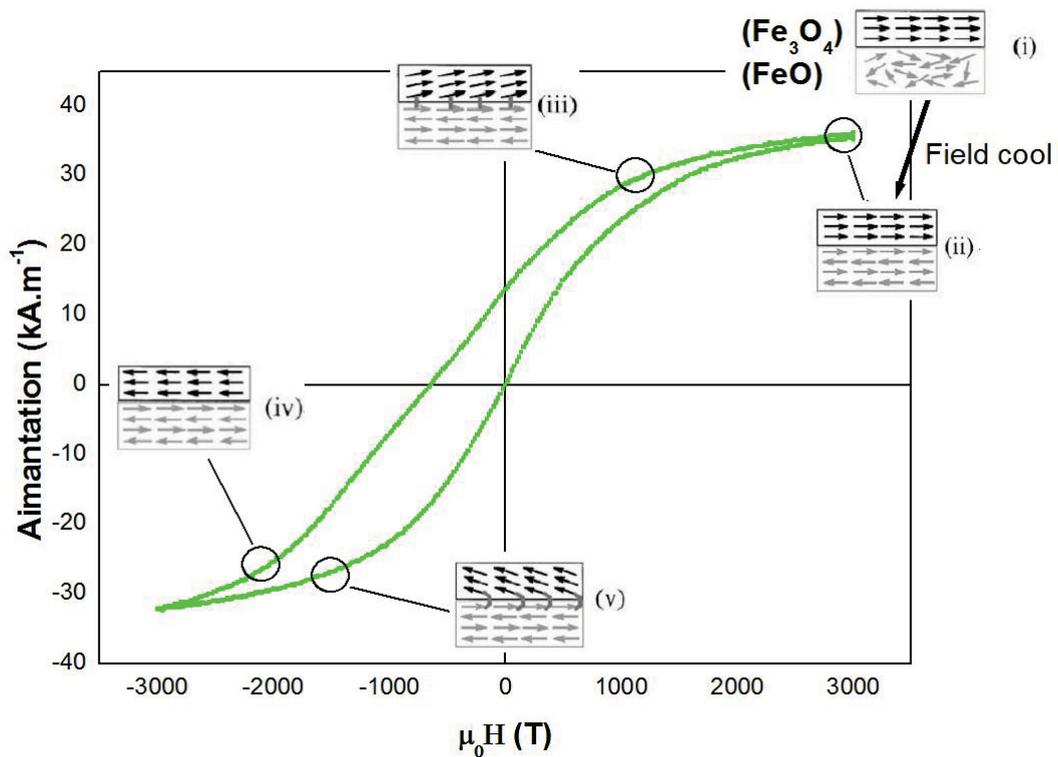


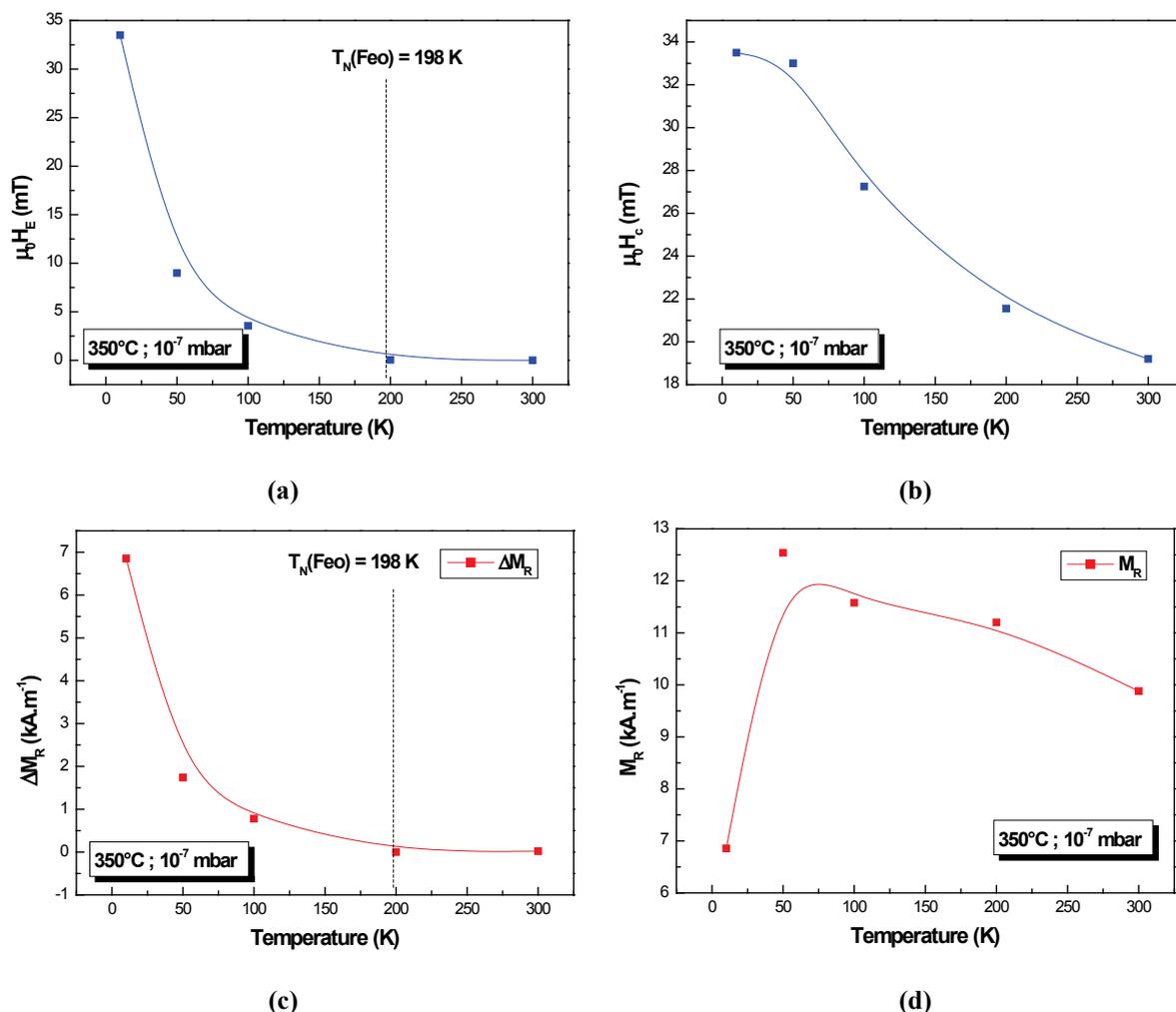
Figure 5.21 : Principe du couplage d'échange FM/AFM (d'après [Nog99]).

- (i) Au départ, le système est à une température T (300 K) supérieure à la température de Néel T_N de la couche (Zn:FeO) AFM (198 K) mais inférieure à la température de Curie T_C de la couche (Zn:Fe₃O₄) FM (856 K) ($T_N < T < T_C$) ; la couche AFM est donc dans un état

paramagnétique. Placés dans un champ extérieur H , les moments de la couche FM vont s'aligner selon la direction de H , la température étant inférieure à T_C ; ceux de la couche AFM restent en revanche désordonnés,

- (ii) La température est abaissée sous T_N . Ce refroidissement de l'échantillon peut soit être effectué sous le champ H appliqué en (i), soit à la rémanence sous champ nul, ce qui a été notre cas; la différence entre les deux procédures concerne la couche FM et le fait que la totalité ou bien seulement une partie de ses moments est alignée selon une même orientation. Supposant une interaction de type ferromagnétique à l'interface entre les deux couches, les moments magnétiques de la couche AFM situés à l'interface vont s'aligner parallèlement à ceux de la couche FM par interaction d'échange et imposer à l'ensemble des moments de la couche AFM un ordre alternativement parallèle et antiparallèle, puisque $T < T_N$,
- (iii) la valeur de H est ensuite diminuée jusqu'à devenir négative: les spins de la couche FM commencent à se retourner. En revanche, si le couplage d'échange FM/AFM à l'interface est assez élevé, les moments de la couche AFM ne basculent pas, et le couplage exercé à l'interface s'oppose à la rotation des moments de la couche FM. Le champ nécessaire pour obtenir leur retournement est augmenté, ce qui explique le décalage du champ coercitif vers les valeurs négatives. La valeur de ce décalage mesure l'influence du couplage d'échange; il est noté champ d'échange H_E ,
- (iv) pour des valeurs négatives élevées de H , l'aimantation de la couche FM s'est complètement retournée et se retrouve à saturation. La couche AFM n'ayant pas subi de modification, les moments de la couche FM à l'interface sont antiparallèles à ceux de la couche AFM,
- (v) H étant ramené à sa valeur initiale positive, le couplage ferromagnétique va favoriser au fur et à mesure la rotation des moments de la couche FM; grâce au couplage de type ferromagnétique à l'interface, le champ H nécessaire au basculement des moments de la couche FM sera plus faible qu'en l'absence de couche AFM.

On pourra se référer à l'article de Nogués et Schuller [Nog99] pour une phénoménologie plus approfondie. La **Figure 5.22a** présente la variation du champ d'échange H_E en fonction de la température T ; on notera que la valeur obtenue pour H_E ne devient significative qu'en dessous d'une température proche de la température de Néel de FeO (198 K), ce qui confirme le rôle joué par la phase (Zn : FeO). Les **Figures 5.22b-d** donnent les variations du champ coercitif H_c , du décalage du moment rémanent ΔM_R , et du moment rémanent M_R en fonction de T .



Figures 5.22 : Variations en fonction de la température : du champ d'échange H_E (a), du champ coercitif H_C (b) du décalage du moment rémanent (c) et de sa valeur absolue (d). Configuration dans le plan (« in plane » InP).

5.3.3.3 Comportement hors plan

Les cycles d'aimantation réalisés sur le même échantillon {wüstite} mais en configuration hors plan sont fournis en **Figure 5.23a** (le cycle hors plan à 300K est comparé au cycle en configuration dans le plan en **Figure 5.23b**). Nous remarquons que : *(i)* aucun champ d'échange H_E n'est mis en évidence dans la configuration hors plan ce qui va dans le sens d'un couplage d'échange s'opérant essentiellement au niveau d'interfaces parallèles au plan du film, *(ii)* l'aimantation rémanente est très faible dans les cycles hors plan quelle que soit la température. Les mesures de type FC-ZFC (**Fig. 5.24**) confirment l'absence de modification de l'aimantation à $T_{N(FeO)} = 198$ K ; elles montrent par contre un léger maximum dans la courbe FC vers $T_{V(Fe_3O_4)} = 125$ K.

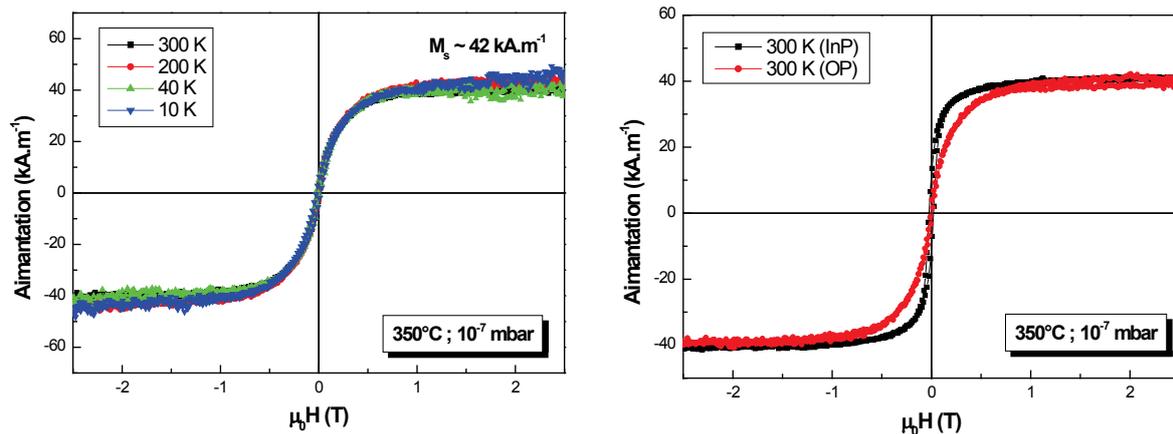


Figure 5.23 : (a) cycle d'aimantation hors-plan (OP) du film wüstite. (b) comparaison des cycles InP et OP à 300 K

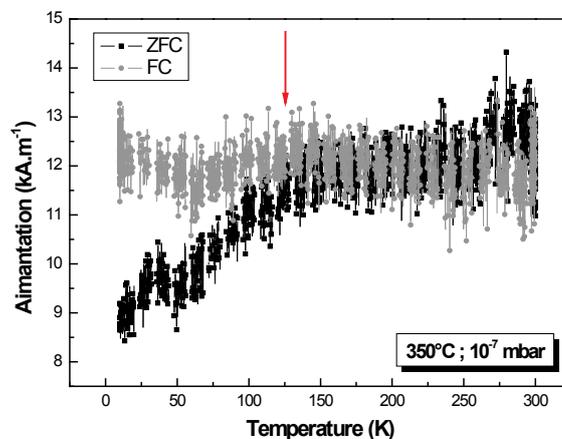


Figure 5.24 : Courbes FC et ZFC en configuration hors-plan du film wüstite.

5.3.4 Propriétés magnétiques des films biphasés {wüstite + spinelle}

5.3.4.1 Comportement dans le plan des films biphasés

Les résultats précédents concernant les films monophasés {wüstite} peuvent être comparés à ceux obtenus avec des films au sein desquels les phases wüstite et spinelle sont stabilisées en proportion égale (films crus à 25°C sous 3×10^{-7} mbar). Les cycles d'aimantation $M(H)$ en configuration dans le plan des films biphasés {wüstite + spinelle} sont présentés en **Figure 5.25**. L'aimantation à saturation M_s est de l'ordre de 125 kA.m^{-1} , soit trois fois plus importante que pour les films monophasés {wüstite}. Cette augmentation de l'aimantation est parfaitement cohérente avec l'observation faite en diffraction X d'une phase spinelle suffisamment bien cristallisée pour donner un signal spécifique à cette phase. Par ailleurs, la

composition du film étant $Zn_{0.205}Fe_{0.795}O_{1.165} = Zn_{0.176}Fe_{0.6824}O_1 = Zn_vFe_{1-\alpha-v}O_1$, l'augmentation par un facteur 3 de M_s va de pair avec l'augmentation par un facteur 2.14 du taux lacunaire en cations : $\alpha = 0.1416$ pour le film biphasé contre $\alpha = 0.066$ pour le film monophasé.

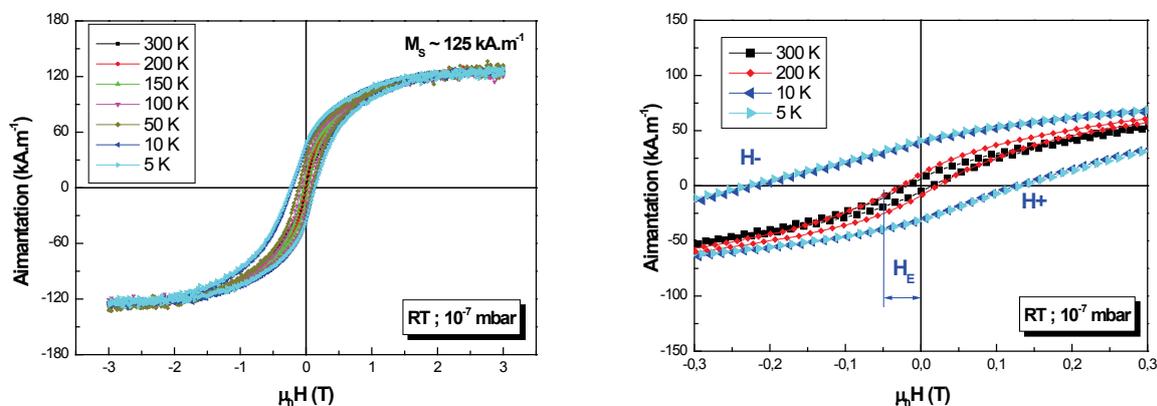


Figure 5.25 : Cycles M-H d'un échantillon {wüstite et spinelle} à différentes températures. (a) scan large (b) détail à champ H faible - Configuration « in plane ».

Comme dans le cas du film monophasé {wüstite}, le film biphasé présente une anisotropie d'échange. Lorsque la température est abaissée en dessous de 200 K, les cycles présentent un décalage vers les champs négatifs. On note cependant que les champs coercitifs du film biphasé sont bien plus importants que ceux du film monophasé.

La **Figure 5.26** présente la variation du champ d'échange H_E et du champ coercitif H_c en fonction de la température (les courbes du film biphasé sont comparées à celles du film monophasé wüstite). Le couplage d'échange est plus fort dans le cas des films biphasés que dans le cas des films monophasés.

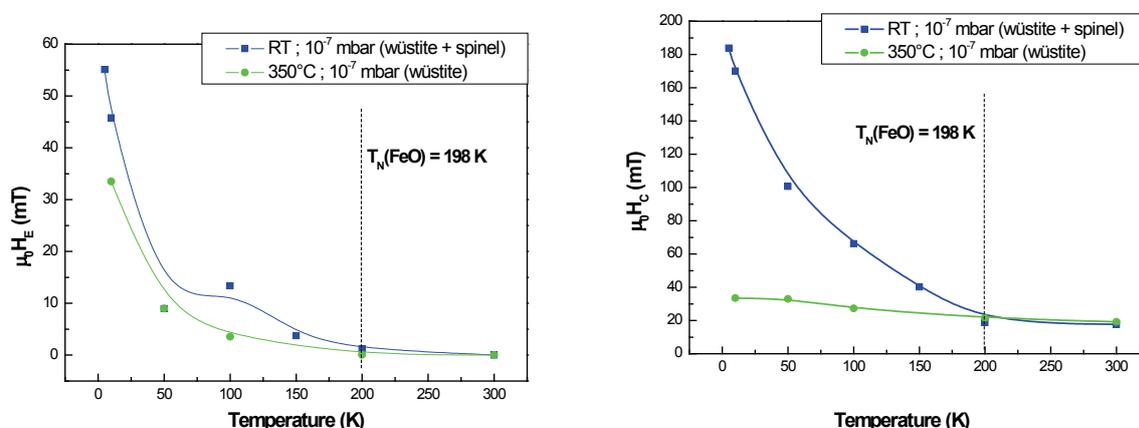


Figure 5.26 : Variation du champ d'échange H_E (a) et du champ coercitif H_c (b) en fonction de la température. Configuration « in plane ».

5.3.4.2 Comportement hors plan des films biphasés

En ce qui concerne les mesures effectuées dans la configuration hors plan (Fig. 5.27 à 5.29), il existe aussi plusieurs différences entre les films biphasés {wüstite+spinelle} et les films monophasés {wüstite}. En premier lieu, les champs coercitifs du film biphasé sont notablement plus grands et ils augmentent quand la température est abaissée ; de même, l'aimantation rémanente augmente avec l'abaissement de la température, les cycles restant symétriques de part et d'autre de la valeur $M_R = 0$. En second lieu, les courbes hors-plan révèlent comme les courbes dans le plan la présence du couplage d'échange AFM/FM. Ce second résultat est très différent de celui obtenu avec le film monophasé {wüstite} pour lequel la configuration hors-plan ne révélait aucune interaction (anisotropie) d'échange. On notera également que pour le film biphasé, les variations de H_E et de H_C avec T hors-plan sont très comparables à celles en configuration dans le plan. Enfin, les courbes ZFC-FC hors-plan du film biphasé mettent en évidence à la fois la température de Néel de Zn : FeO et la température de Verwey de Zn : Fe_3O_4 .

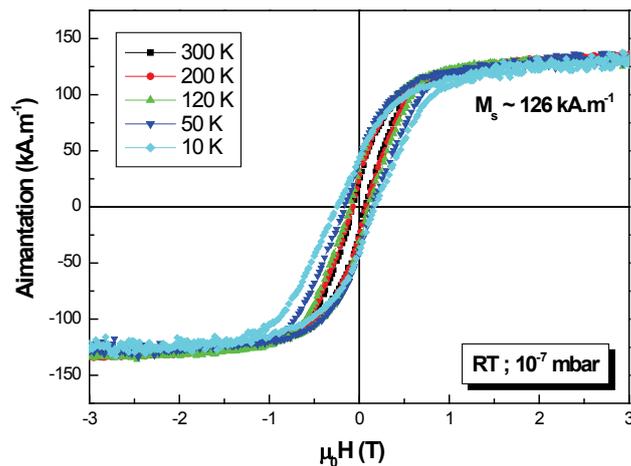


Figure 5.27 : Cycles $M(H)$ pour un film bi-phasé {wüstite et spinelle} - Configuration hors plan.

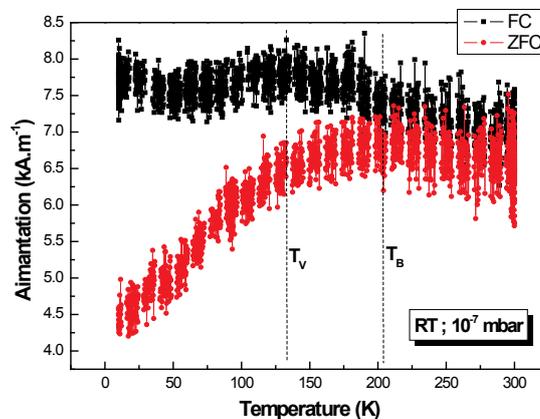


Figure 5.28 : Courbes ZFC-FC hors plan pour un film bi-phasé {wüstite et spinelle}.

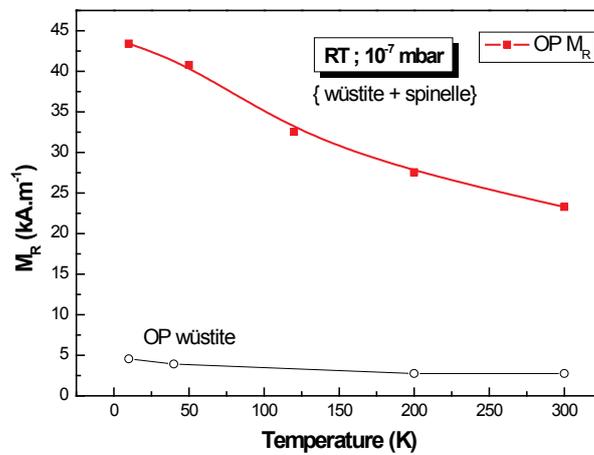
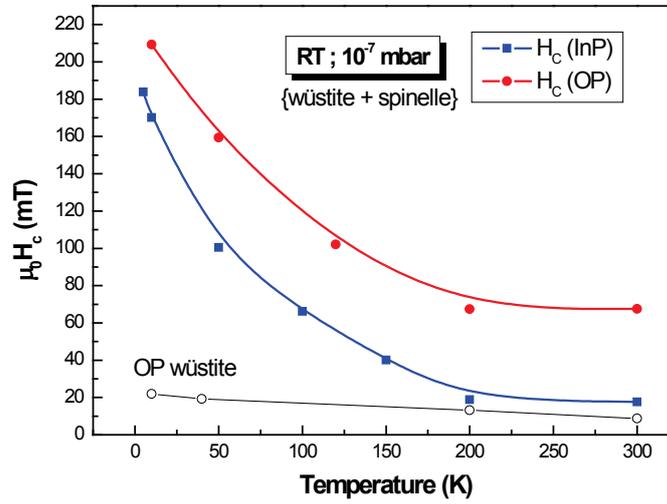
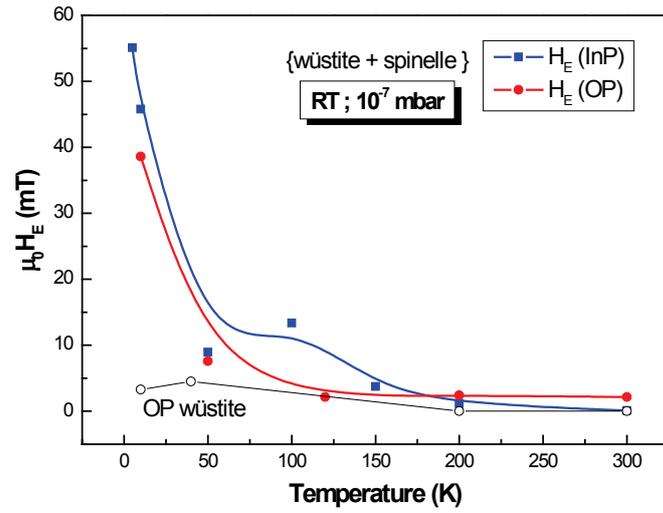


Figure 5.29 : Evolutions de H_E , H_C et M_R pour un film bi-phasé {wüstite et spinelle} dans les configurations « dans le plan » (InP) et « hors plan » (OP) comparées à l'évolution OP d'un film mono-phasé wüstite.

Une mesure $M(H)$ effectuée après refroidissement sous champ de 1 Tesla depuis 300 K jusqu'à la température de 10 K (**Figure 5.30**) montre que des champs d'anisotropie allant jusqu'à 72 mT ainsi qu'une très forte aimantation rémanente ($M_r = 90 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ et $M_r/M_s = 52 \%$) peuvent être obtenus dans la configuration hors-plan.

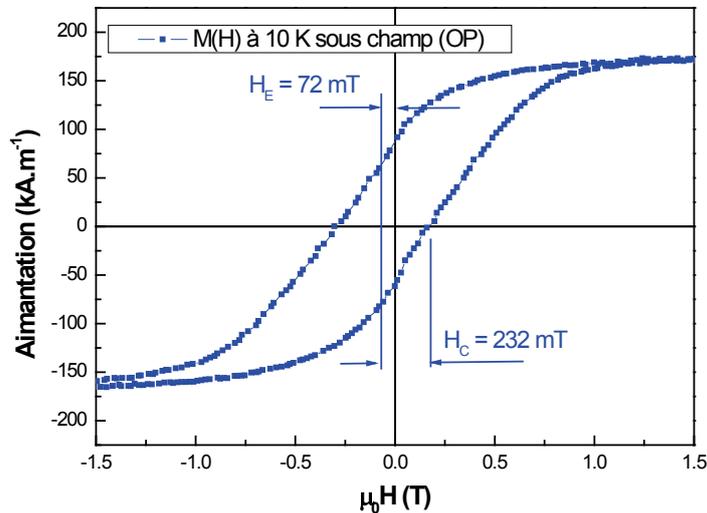


Figure 5.30 : Cycle $M(H)$ hors plan après refroidissement sous champ pour un film bi-phasé {wüstite et spinelle}.

En résumé, le couplage d'échange dans le film biphasé {wüstite + spinelle} est, de manière très inattendue, très efficace en configuration hors-plan. Nous n'avons pas pu effectuer de mesures de microscopie électronique sur cet échantillon, mais il est envisageable que le film soit constitué de colonnes wüstite et colonnes spinelle, alternées, perpendiculaires au plan du film. De telles décompositions spinodales ont été fréquemment observées dans le cas de phases d'oxydes immiscibles.

5.4 Bilan sur les films nanocomposites

5.4.1 Composites {wurtzite et spinelle}

Ces films sont aisément formés à haute température (500°C) sous pression résiduelle (10^{-7} mbar) partant de cibles avec une concentration en fer entre 50 et 75 % du fait de la relative stabilité de chaque phase. *A contrario*, le contrôle de la répartition des deux phases dans le film

est difficile. Schématiquement, les deux phases consistent en une structure wurtzite riche en fer Fe : ZnO, assez mal cristallisée du fait de la teneur en fer, et en une structure spinelle Fe₃O₄, très bien cristallisée et quasiment exempte de zinc. Les grains spinelle sont larges, de taille moyenne 100 nm dans le plan du film et 60 nm hors plan. Sur substrat Al₂O₃(001), les deux phases dans le film sont épitaxiales avec plusieurs variantes possibles pour la phase spinelle (tournées de 30°, 0° ou 10° par rapport au substrat), alors que les films monophasés spinelle ne présentaient qu'un seul variant tourné de 30°. Généralement, les films {wurtzite et spinelle} présentent une bonne conductivité électrique. Des mesures exploratoires de la conductivité thermique et du facteur de mérite ZT semblent indiquer que ces films pourraient être de bons candidats pour les applications thermoélectriques.

5.4.2 Composites {wüstite et spinelle}

Le premier résultat concerne la possibilité de stabiliser la phase wüstite seule Zn:FeO grâce au zinc (~ 15%) dans la gamme de température 200-350° C à pression résiduelle (10⁻⁷ mbar). Les films monophasés {wüstite} sont ferromagnétiques à l'ambiante (~ 41 kA m⁻¹). Ce comportement s'explique par la présence de clusters de type spinelle Zn : Fe₃O₄ existant au sein de la structure sel gemme Zn : FeO. Le couplage AFM/FM aux interfaces entre les deux phases wüstite et spinelle est clairement mis en évidence aux basses températures.

Le second résultat concerne les films composites {wüstite et spinelle} obtenus à pression résiduelle à la température ambiante. Les films sont logiquement ferromagnétiques grâce à la présence de la phase spinelle (~ 126 kA m⁻¹). Cependant, un comportement hors plan très différent de celui observé avec les films monophasés spinelle est mis en évidence : aimantation rémanente élevée, forts champs coercitifs, très fort couplage d'échange AFM/FM entre les deux phases wüstite et spinelle. Ces films composites {wüstite et spinelle} pourraient donc être exploités dans des applications où une forte anisotropie magnétique perpendiculaire au plan est recherchée.

Bibliographie – Chapitre 5

- [Ber79] J. Berthon, A. Revcolevschi, H. Morikawa, B. Touzelin. “Growth of wüstite (Fe_{1-x}O) crystals of various stoichiometries”. *J. Crystal Growth*. **47**, 736-738 (1979).
- [Cat75] C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender. “Calculation of defect clustering in Fe_{1-x}O ”. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 3267-3279 (1975).
- [Che08] Y.F. Chen, D. Spoddig, M. Ziese. “Epitaxial thin film ZnFe_2O_4 : a semi-transparent magnetic semiconductor with high Curie temperature”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 205004 (2008).
- [Che71] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, R.I. Taylor. “High temperature neutron diffraction study of Fe_{1-x}O ”. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2160-2165 (1971).
- [Dar45] L.S. Darken, R. W. Gurry. “The system iron-oxygen, I, The wustite field and related equilibria”. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1398-1412 (1945).
- [Dim00] D.V. Dimitrov, K. Unruh, G.C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos. “Defect clusters in Fe_{1-x}O and their ferrimagnetic properties”. *J. Appl. Phys.* **87**, 9, 7022-7024 (2000).
- [Gao97b] Y. Gao, J. Kim, S.A. Chambers. “Synthesis of epitaxial films of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with various low-index orientations by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy”. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 332-339 (1997).
- [Gao97] Y. Gao, Y. J. Kim, S. A. Chambers. “Preparation and characterization of epitaxial iron oxide films”. *J. Mater. Research*. **13**, 2003-2014 (1997).
- [Gon97] G.Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, V.P. Dravid. “Magnetoresistance and magnetic properties of epitaxial magnetite thin films”. *Phys. Rev. B*. **56**, 9, 5096-5099 (1997).
- [Got01] S. Gota, J.-B. Moussy, M. Henriot, M. -J; Guittet, M. Gautier-Soyer. “Atomic oxygen-assisted MBE growth of Fe_3O_4 (111) on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)”. *Surf. Sci.* **482-485**, 809-816 (2001).
- [Haz84] R.M. Hazen, R. Jeanloz. “Wüstite (Fe_{1-x}O): A Review of Its Defect Structure and Physical Properties”. *Rev. Geophys. and Space Phys.* **22**, 1, 37-46 (1984).
- [Koc69] F. Koch, J.B. Cohen. “The Defect Structure of Fe_{1-x}O ”. *Acta. Cryst.* **B25**, 275 (1969).
- [Lia15] X. Liang. “Thermoelectric Transport Properties of Fe-Enriched ZnO with High-Temperature Nanostructure Refinement”. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**. 7927-7937 (2015).
- [Mei56] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean. “New Magnetic Anisotropy”. *Phys. Rev.* **102**, 1413-1414 (1956).
- [Nog99] J. Nogués and I.K. Schuller. “Exchange Bias”. *Journal of Magnetism and Magnetic.* **192**, 203-232 (1999).
- [Rot58] W.L. Roth. “Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO”. *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).
- [Rot60] W.L. Roth. “Defects in the Crystal and Magnetic Structures of Ferrous Oxide”. *Acta. Cryst.* **13**, 140 (1960).

- [**San97**] T. Sano, M. Tsuji, Y. Tamaura. "Effect of foreign cation of Zn(II) or Mn(II) ion in FeO-wüstite on its disproportionation reaction below 575°C". *Solid State Ionics*. **104**, 311-317 (1997).
- [**San98**] T. Sano, Y. Hosokawa, H. Amano, M. Tsuji, Y. Tamaura. "Stabilized Wüstite Formed from Zn(II)- and Mn(II)-Wüstite below 575°C". *J. Magn. Soc. Jap.* **22**, S1, 58-59 (1998).
- [**Sch12**] F. Schrettle, C. Kant, P. Lunkenheimer, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl. "Wüstite: Electric, thermodynamic and optical properties of FeO". *Eur. Phys. J. B.* **85**, 164 (2012).
- [**Sch13**] A. Schrön, F. Bechstedt. "Magnetic anisotropy of FeO and CoO: the influence of gradient corrections on exchange and correlation". *J. Phys: Condens. Matter*. **25**, 486002 (2013).
- [**Sei14**] W. Seiler, M. Nistor, C. Hebert, J. Perrière. "Epitaxial undoped indium oxide thin films: Structural and physical properties". *Solar Energy Mat. and Solar Cells*. **116**, 34-42 (2014).
- [**Sek14**] M. Seki, M. Takahashi, M. Adachi, H. Yamahara, H. Tabata. "Fabrication and characterization of wüstite-based epitaxial thin films: p-type wide-gap oxide semiconductors composed of abundant elements". *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112105 (2014).
- [**Tor15**] M.C. Toroker, E.A. Carter. "Strategies to suppress cation vacancies in metal oxide alloys: consequences for solar energy conversion". *J. Mat. Sci.* **50**, 5715-5722 (2015).
- [**Tsu97**] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai. "Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high temperature thermoelectric conversion". *J. Mater. Chem.* **7**, 85-90 (1997).

6 Conclusion générale

Le premier objectif de cette thèse était d'établir un diagramme des phases du système Zn-Fe-O en fonction de la concentration en fer (zinc) sous conditions de croissance réductrices (pression résiduelle) et à 500°C. Contrairement au système Zn-Co-O qui donne lieu, pour des concentrations en Co supérieures à 15 %, à la formation de clusters métalliques Co dans une matrice wurtzite ZnO, le système Zn-Fe-O se révèle bien plus complexe. D'une part, la formation de clusters métalliques de Fe n'a jamais lieu, et d'autre part, les films font apparaître différentes phases d'oxydes en leur sein avec une évolution de la proportion et de la nature de ces phases en fonction de la teneur globale en fer. Les phases successivement formées à 500°C sont la phase wurtzite Fe : ZnO (jusqu'à 35 % de fer), la phase de type sel gemme, appelée ici wüstite, Zn : FeO et enfin, pour des concentrations en fer supérieures à 50 %, la phase spinelle Zn : Fe₃O₄. Dans la gamme 35-85 % de fer, les films sont biphasés, voire triphasés. Les propriétés globales peuvent être schématisées comme suit: transparence optique et bonne conductivité électrique pour les films ZnO faiblement dopés en fer (5%), comportement semi-insolant pour les films biphasés dans la gamme 35-50 % de fer, ferromagnétisme et bonne conductivité électrique pour les films monophasés Zn : Fe₃O₄.

Les films spinelle Zn : Fe₃O₄ d'orientation (111) obtenus sur substrat SiO₂/Si ou Al₂O₃(001) bien que sous-stœchiométriques en oxygène se révèlent très intéressants du point de vue de leurs propriétés électriques/magnétiques. De fortes valeurs d'aimantation à saturation sont obtenues (504 kAm⁻¹) qui attestent d'un très bon ordonnancement à longue distance des ions Fe²⁺/Fe³⁺ dans ces films. La loi de Bloch pour ces films monophasés spinelle est parfaitement vérifiée avec des températures de Curie de l'ordre de 1000 K. Le transport de charge s'opère par activation thermique, entre l'ambiante et la température critique de Verwey T_v (120 K). En dessous de T_v, un régime de forte localisation des porteurs (Mott puis Efros-Shklovskii) s'établit. Les films obtenus sur substrats MgO(001) et SrTiO₃(001) sont de moins bonne qualité et montrent que les échanges d'oxygène à l'interface substrat-film affectent les propriétés magnétiques résultantes des films, en diminuant notablement les valeurs d'aimantation à l'ambiante.

Les propriétés de magnétorésistance ont aussi été étudiées. Une procédure de croissance en deux étapes a été mise en place pour diminuer la magnétorésistance extrinsèque due aux parois d'antiphase.

La dernière partie de l'étude a concerné les films nano-composites. Deux types de films biphasés ont été obtenus, combinant les phases {wurtzite et spinelle} ou {wüstite et spinelle}. Les conditions de croissance de ces films ont été identifiées et l'analyse de certaines de leurs propriétés physiques entamée.

Les films {wurtzite et spinelle}, obtenus à 500°C sous pression résiduelle, utilisant une cible avec une concentration en fer entre 50 et 75 %, consistent en de larges grains spinelle (~ 100 nm) proches de la composition Fe_3O_4 , parfaitement cristallisés, orientés (111) et enchâssés dans une matrice wurtzite Fe : ZnO(001) riche en fer. La cristallinité de cette matrice est relativement faible, compte tenu de sa teneur élevée en fer. Par ailleurs, le zinc n'est pas uniformément réparti dans la matrice Fe : ZnO ; un très net enrichissement en zinc dans les zones proches de l'interface a été mis en évidence. Sur substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$, l'orientation des grains spinelle par rapport aux axes du substrat peut se faire à 0° ou 30° alors que les films monophasés spinelle ne sont épitaxiés qu'à 30°. Le nombre de variantes d'épitaxie de la phase spinelle dans les films composites est donc doublé. La multiplicité des interfaces qui en résulte pourrait être un atout dans le cadre de la thermoélectricité. En effet, la présence des grains spinelle conduit à une bonne conductivité électrique des films composites, tandis que les différentes interfaces wurtzite-spinelle permettent de limiter suffisamment la conductivité thermique. Des premières mesures de facteur ZT à l'ambiante semblent prometteuses.

Les films {wüstite et spinelle} sont obtenus à partir de cibles avec une concentration en zinc de l'ordre de 15 %, sous pression résiduelle et dans la gamme de température 25-200 °C. La présence du zinc est un facteur déterminant concernant la stabilisation de la phase wüstite. Des films monophasés {wüstite} Zn : FeO sont même obtenus à 350°C. Ces films monophasés sont faiblement ferromagnétiques en raison de leur caractère non-stœchiométrique, déficitaire en cations. Localement, des clusters de type spinelle sont formés; la composition globale des films est en bon accord, d'une part avec la concentration présumée de ces clusters dans le film, et d'autre part avec les valeurs d'aimantation mesurées (40 kAm^{-1}). Les films composites {wüstite et spinelle} donnent logiquement lieu à des valeurs d'aimantation plus élevées (125 kAm^{-1}). Le couplage d'échange antiferromagnétique / ferromagnétique (AFM / FM) aux interfaces wüstite-

spinelle se manifeste plus fortement que dans le cas des films monophasés wüstite et, de manière inattendue, il est plus important en configuration hors-plan (champ magnétique perpendiculaire au plan du film) que dans le plan. Ce couplage aux interfaces est directement responsable de valeurs d'aimantation rémanente et de champs coercitifs élevées en configuration hors-plan. Une croissance colonnaire des deux phases wüstite et spinelle pourrait être à l'origine de cette anisotropie magnétique.

Films minces nanocomposites $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$: phases wurtzite, sel gemme et spinelle

Cette thèse porte sur la croissance de films minces d'oxydes de zinc/fer ($Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$) par ablation laser pulsée (PLD) et sur la possibilité de contrôler leurs propriétés structurales et physico-chimiques en variant les conditions d'élaboration : pression d'oxygène et température de croissance, proportions respectives de zinc/fer. Pour de fortes valeurs de x ($x > 65\%$), les films sont monophasés de structure wurtzite type ZnO (films Fe:ZnO), avec une transparence optique dans la gamme UV-visible de 80% mais sans propriété ferromagnétique ; en fonction de leur teneur en fer ($1-x$), ils évoluent de très bons conducteurs électriques à quasi-isolants. Pour de faibles valeurs de x ($x < 15\%$), les films sont également monophasés de structure spinelle type Fe_3O_4 (films Zn: Fe_3O_4). Ils présentent de très bonnes propriétés ferromagnétiques dès la température ambiante ainsi qu'une bonne conductivité électrique, les effets de localisation des porteurs de charge se manifestant en dessous de la température de Verwey. Le nombre de parois d'antiphase peut être diminué par une croissance en deux étapes, comme l'atteste les mesures de magnétorésistance. Aux taux intermédiaires de zinc ($15\% < x < 65\%$), les films sont nano-composites. Dans le cas d'une coexistence des phases Fe:ZnO et Zn: Fe_3O_4 , la bonne conductivité de Zn: Fe_3O_4 jointe à la multiplicité des variantes épitaxiales et donc des interfaces fournit un matériau adapté à la thermoélectricité. Dans le cas d'une coexistence de la phase ferromagnétique Zn: Fe_3O_4 avec la phase Zn:FeO antiferromagnétique de type sel gemme, un fort couplage d'échange ainsi qu'une anisotropie magnétique perpendiculaire élevée sont mis en évidence.

Mots clés : films nanocomposites, spinelle Zn : Fe_3O_4 , phase Fe : ZnO, ferromagnétisme/antiferromagnétisme, magnéto-transport, couplage d'échange.

Nanocomposite $Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$ thin films : wurtzite, rocksalt and spinel phases

This thesis deals with the growth of thin films of zinc/iron oxides ($Zn_xFe_{1-x}O_{1+\delta}$) by pulsed laser deposition (PLD) and the possibility of controlling their structural and physicochemical properties by varying the elaboration conditions: oxygen pressure and growth temperature, respective proportions of zinc/iron. For high values of x ($x > 65\%$), the films are single-phase with a ZnO-type wurtzite structure (Fe:ZnO films), with 80% optical transparency in the UV-visible range but without ferromagnetic properties; depending on their iron ($1-x$) content, they evolve from very good electrical conductors to near-insulators. For small values of x ($x < 15\%$), the films are also single-phase with a Fe_3O_4 -type spinel structure (Zn: Fe_3O_4 films). They exhibit very good ferromagnetic properties at ambient temperature as well as good electrical conductivity, the localization effects of charge carriers occurring below the Verwey temperature. The number of antiphase walls can be decreased by a two-step growth, as evidenced by magnetoresistance measurements. At intermediate zinc rates ($15\% < x < 65\%$), the films are nano-composites. In the case of a coexistence of the Fe:ZnO and Zn: Fe_3O_4 phases, the good conductivity of Zn: Fe_3O_4 combined with the multiplicity of epitaxial variants and thus of the interfaces provides a material suitable for thermoelectricity. In the case of a coexistence of the ferromagnetic Zn: Fe_3O_4 phase with the Zn:FeO antiferromagnetic rocksalt phase, strong exchange coupling as well as high perpendicular magnetic anisotropy are demonstrated.

Keywords : nanocomposite films, Zn : Fe_3O_4 spinel, Fe : ZnO phase, ferromagnetism/antiferromagnetism, magneto-transport, exchange coupling.

**INSP – Université Pierre et Marie Curie
4, Place Jussieu
75252 PARIS Cedex 05**