Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

DINH THI MONG CAM

Le 28 août 2019

Influence des conditions d'élaboration sur les transformations de phases dans les couches minces de cobaltites de fer à structure spinelle

Ecole doctorale :

SCIENCES DE LA MATIERE

Spécialité :

Sciences et Génie des Matériaux

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Thèse dirigée par :

Philippe TAILHADES, Lionel PRESMANES et Antoine BARNABE

Jury :

CR. Mikhael BECHELANY	CNRS-IEM, Montpellier	Rapporteur
DR. Geneviève POURROY	CNRS-IPCMS, Strasbourg	Rapporteur
PR. Sylvie MALO	ENSICAEN-CRISMAT Caen	Examinateur
PR. Pierre CHAMELOT	Université Paul Sabatier-LGC, Toulouse	Examinateur
DR. Philippe TAILHADES	CNRS-CIRIMAT, Toulouse	Invité
CR. Lionel PRESMANES	CNRS-CIRIMAT, Toulouse	Invité
PR. Antoine BARNABE	Université Paul Sabatier-CIRIMAT, Toulouse	Invité

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) de l'université Paul Sabatier à Toulouse dans l'équipe Oxydes à Valences Mixtes. Mes premiers remerciements vont à Christophe Laurent, directeur du CIRIMAT, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier le Ministère de l'Education et de la Formation du Gouvernement Vietnamien de m'avoir octroyé une bourse de séjour pour que je puisse venir faire le doctorat en France. Je remercie également l'Université de Science – Université Nationale du VietNam à Ho Chi Minh Ville d'avoir créé les conditions favorables à mon départ.

Je remercie les deux rapporteurs de mon jury de thèse : Madame Pourroy Geneviève Directrice de recherches au CNRS - Institut de Physique, Strasbourg et Monsieur Mikhael Bechelany, Chargé de recherches au CNRS - Institut Européen des Membranes, Montpellier pour leurs commentaires et leurs remarques pertinentes tant sur le manuscrit que sur l'oral.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Pierre Chamelot, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, d'avoir accepté la présidence du jury de thèse. Je remercie également Madame Sylvie Malo, Professeur à l'ENSICAEN, Caen pour avoir participé au jury de cette thèse.

Mes profonds remerciements vont à mes trois encadrants: Philippe Tailhades, Directeur de recherche au CNRS à Toulouse, Lionel Presmanes, Chargé de recherche au CNRS à Toulouse et Antoine Barnabé, Professeur à l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Je les remercie pour leur patience, leur disponibilité, leurs connaissances ainsi que leurs très bons conseils au cours des années de thèse.

Un grand Merci à Le Trong Hoa, grâce à qui j'ai eu l'occasion de travailler au CIRIMAT. Je le remercie pour ses aides, ses conseils, son enthousiasme et son soutien tout au long de cette thèse.

Je tiens à adresser tout particulièrement mes profonds remerciements à Corine, Isabelle et Yohann pour leur participation à des réunions d'avancement de thèse ainsi qu'à des

séances de répétition et pour leur relecture des articles et du manuscrit. En particulier, merci à Corine pour les séances de practices en français et pour son soutien et son aide précieuse au cours des premières années de thèse. Merci à Isabelle pour sa patience, les belles images AFM, et notamment pour les traitements sous faisceau laser.

Merci à Michel pour sa disponibilité à toutes mes questions diverses, les belles photos, le soutien moral que tu m'as apporté à coup des « Pandanus » et de confiture d'orange fait-maison et notamment pour son soutien à imprimer le manuscrit pour le Jury.

Je souhaite également remercier chaleureusement tous les membres du CIRIMAT (Jean-Jacques, Marie Claire, Abdé, Benjamin, et bien d'autres…) pour leurs aides et pour leurs sympathies.

Je tiens à remercier les doctorants et les anciens du groupe notamment, Imane, Mai Anh, Ly, Inthuga pour leurs discussions aussi bien scientifiques que personnelles qui m'ont beaucoup aidée à garder le moral.

Un grand Merci à mes amis vietnamiens à Toulouse pour la solidarité, la sincérité et l'aide sans faille au cours de mes années passées à l'étranger.

Pour finir, Je tiens aussi à remercier ma famille : mes parents, mes beaux-parents, mes petites sœurs, mes beaux-frères et mes belles-sœurs qui ont toujours cru en moi, qui m'ont soutenu à distance dans les moments difficiles. Merci pour vos encouragements ! Merci pour tout!. Merci à mes grands amours (mon mari Thai Duy, mon fils Thai Anh, ma fille Thai Nhien)! Merci d'être là!. Thai Duy, merci pour ta patience, ton soutien, tes encouragements, tes conseils et tout ton amour. Particulièrement, merci à mon fils et ma fille qui m'ont apporté une immense motivation et une forte énergie pour surmonter les moments les plus difficiles.

Merci à tous et à toutes !!!

Lời Cảm Ơn

Luận án Tiến sĩ này được thực hiện tại Viện Carnot CIRIMAT (Trung tâm liên trường đại học về nghiên cứu và kỹ thuật vật liệu) trực thuộc trường đại học Paul Sabatier tại Toulouse, trong nhóm nghiên cứu OVM. Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn tới ông Christophe Laurent, trưởng phòng nghiên cứu đã đồng ý tiếp nhận tôi đến thực hiện luận án tại CIRIMAT.

Tôi xin cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo của Chính phủ Việt Nam đã cấp học bổng để tôi học tập tại Pháp. Tôi cũng xin cảm ơn đến Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu và Ban giám hiệu trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành chương trình đào tạo.

Tôi cảm ơn Bà Pourroy Geneviève, viện sĩ tại CNRS - Viện Vật lý, Strasbourg và ông Mikhael Bechelany, chuyên viên nghiên cứu tại CNRS, Montpellier, đã nhận lời phản biện luận án và đưa ra những nhận xét giá trị về nội dung luận án cũng như về phần trình bày của tôi trước hội đồng bảo vệ luận án.

Tôi xin cảm ơn giáo sư Pierre Chamelot trường Đại học Paul Sabatier Toulouse, đã nhận lời làm chủ tịch hội đồng. Tôi cũng xin cảm ơn giáo sư Sylvie Malo tại ENSICAEN, Caen đã tham gia hội đồng bảo vệ luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc đến các thầy hướng dẫn: Thầy Philippe Tailhades, viện sĩ CNRS tại Toulouse, Thầy Lionel Presmanes, chuyên viên nghiên cứu CNRS tại Toulouse và Thầy Antoine Barnabé, giáo sư tại Đại học Paul Sabatier Toulouse. Các thầy đã luôn kiên nhẫn, sẵn sàng dành thời gian truyền đạt kiến thức cũng như lời khuyên bổ ích cho tôi trong suốt những năm làm luận án.

Xin chân thành cảm ơn anh Lê Trọng Hòa, đã giúp tôi có cơ hội làm việc tại CIRIMAT. Tôi cảm ơn anh đã luôn nhiệt tình giúp đỡ, chỉ bảo và động viên tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án này.

Tôi muốn gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến Corine, Isabelle và Yohann đã tham gia đóng góp ý kiến trong các buổi họp liên quan đến tiến độ thực hiện luận án cũng như các buổi bảo

vệ thử và đã giúp chỉnh sửa cho tôi các bản thảo bài báo cũng như bản thảo luận án. Đặc biệt, cảm ơn Corine cho các buổi thực hành bằng tiếng Pháp và những giúp đỡ vô giá của cô trong những năm đầu tiên tôi đến CIRIMAT thực hiện luận án. Cảm ơn Isabelle vì sự kiên nhẫn, sự hướng dẫn tận tình để tôi có những ảnh AFM đẹp trên các mẫu màng mỏng và đặc biệt là sự hỗ trợ của cô trong việc xử lý mẫu bằng tia laser.

Cảm ơn Michel luôn sẵn sàng giải đáp cho tôi mọi thắc mắc, lưu lại cho tôi những bức ảnh đẹp trong những thời khắc quan trọng, hỗ trợ máy in và đưa ra các nhận xét nhằm hoàn thiện bài báo cáo luận án của tôi.

Tôi cũng muốn cảm ơn chân thành đến toàn thể cán bộ nhân viên của CIRIMAT (Jean-Jacques, Marie Claire, Abdé, Benjamin, và nhiều người khác ...) đã rất thân thiện, quan tâm và luôn sẵn sàng giúp đỡ tôi trong thời gian tôi làm luận án.

Xin cảm ơn các bạn trong nhóm nghiên cứu như Imane, Mai Anh, Ly, Inthuga, vì các cuộc thảo luận khoa học và những chia sẻ trong cuộc sống mà nhờ vào đó tôi đã có thể giữ vững tinh thần để hoàn thành các công việc nghiên cứu.

Xin chân thành cảm ơn những người bạn Việt Nam của tôi ở Toulouse vì sự đoàn kết, sự chân thành và sự giúp đỡ hết lòng của các bạn.

Cuối cùng, con muốn cảm ơn đến Ba mẹ đã luôn tin tưởng và ủng hộ con. Con/chị cảm ơn sự động viên, cổ vũ của Ba mẹ chồng, hai em gái, và hai em chồng!. Đặc biệt, cảm ơn chồng Thái Duy, con trai Thái Anh, con gái Thái Nhiên yêu dấu! Cảm ơn cả nhà đã luôn ở đây, bên cạnh tôi!. Cảm ơn chồng đã kiên nhẫn, hỗ trợ, cổ vũ, và dành tất cả tình yêu cho em. Cảm ơn con trai và con gái đã cho mẹ động lực mạnh mẽ và năng lượng to lớn để vượt qua những thời khắc khó khăn nhất. Cảm ơn cả gia đình vì tất cả mọi thứ!

Toulouse, 08/2019

Introduction générale **1**

Chapitre I: Introduction Bibliographique **7**

I.1. Introduction **9**

I.2. Diagramme de phase du système Fe-Co-O **10**

I.2.1. Domaine riche en fer Fe_3O_4-$CoFe_2O_4$ **11**

I.2.2. Domaine riche en cobalt $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 ..... **11**

I.3. Décomposition spinodale dans le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 ..... **16**

I.3.1. Phénomène de décomposition spinodale **16**

I.3.1.1. Lacune de miscibilité et séparation des phases **16**

I.3.1.2. Mécanisme de décomposition spinodale **19**

I.3.2. Décomposition spinodale dans le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 ..... **22**

I.4. Oxydes de cobalt spinelles $Co_xFe_{3-x}O_4$ **29**

I.4.1. Structure cristalline spinelle de $Co_xFe_{3-x}O_4$ **29**

I.4.2. Répartition des cations sur les sites des spinelles $Co_xFe_{3-x}O_4$ **32**

I.4.3. Etude de la décomposition spinodale sur $Co_xFe_{3-x}O_4$ **35**

Références bibliographiques **36**

Chapitre II: Techniques Expérimentales **45**

II.1. Techniques de synthèse **47**

II.1.1. Synthèse des poudres d'oxyde de cobaltite de fer **47**

II.1.1.1. Synthèse des oxalates de cobalt – fer **47**

II.1.1.2. Synthèse des poudres d'oxyde $Co_xFe_{3-x}O_4$.....48

II.1.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radio- fréquence 50

II.1.2.1. Méthode de pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence **50**

II.1.2.2. Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence.....**57**

II.1.2.3. Appareil de pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence.....**64**

II.2. Techniques d'analyse 65

II.2.1. Analyses cristallographiques par diffraction des rayons X 65

II.2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudres **65**

II.2.1.2. Diffraction des rayons X sur couches minces.....66

II.2.2. Analyses morphologiques.....66

II.2.2.1. Microscopie à force atomique (AFM).....**66**

II.2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....**68**

II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....**69**

II.2.3. Analyses structurales par spectroscopie Raman.....69

II.2.3.1. Principe **69**

II.2.3.2. Description de l'appareillage.....**71**

II.2.3.3. Application à l'analyse des couches de cobaltite de fer.....**72**

II.2.4. Détermination des épaisseurs des couches minces par profilomètrie 73

II.3. Traitement des couches minces pour l'étude de la décomposition spinodale.....74

II.3.1. Traitement thermique 74

II.3.2. Insolation laser 74

Références bibliographiques 76

Chapitre III: Caractérisations avancées de la transition spinodale dans les films minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.....81

III.1. Introduction 83

III.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence 84

III.2.1. Préparation des matériaux de pulvérisation 86

III.2.2. Préparation du substrat pour le dépôt 89

III.2.3. Elaboration des couches minces 90

III.3. Caractérisation des couches minces déposées par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence 91

III.3.1. Echantillons bruts.....91

III.3.1.1. *Caractérisation structurale par diffraction des rayons X* **91**

III.3.1.2. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman **92**

III.3.1.3. Observation morphologique au microscope à force atomique **94**

III.3.2. Echantillons recuits et première caractérisation de la décomposition spinodale 95

III.3.2.1. Observation morphologique au microscope à force atomique.....**95**

III.3.2.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....**98**

III.3.2.3. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman.....**101**

III.4. Préparation des échantillons en vue de leur caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) en vue planaire.....103

III.4.1. Préparation des échantillons par FIB pour la caractérisation MET...103

III.4.2. Caractérisation MET des nanostructures périodiques obtenues par décomposition spinodale dans des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ 108

III.5. Conclusion.....113

Références bibliographiques.....115

Chapitre IV: Influence des conditions de pulvérisation cathodique sur la nature des phases obtenues.....119

IV.1. Introduction.....121

IV.2. Préparation des échantillons.....121

IV.3. Etude de la nature des phases obtenues.....123

IV.3.1. Dépôts avec une forte puissance de pulvérisation.....123

IV.3.2. Dépôts à une grande distance cible - substrat.....128

IV.3.3. Effet de la pression d'argon.....131

IV.3.4. Effet de la puissance de polarisation du substrat.....137

IV.4. Influence de la combinaison polarisation du substrat et faibles pressions d'argon sur les températures de transformation de phase.....145

IV.5. Conclusion.....152

Références bibliographiques.....155

Chapitre V: Etude des transformations de phases dans les films minces induites par insolation laser 159

V.1. Introduction 161

V.2. Etudes de la décomposition spinodale produite par chauffage laser 162

V.2.1. Insolation laser 162

V.2.2. Transformation de phase en fonction de la puissance 162

V.3. Conclusion 176

Références bibliographiques 178

Conclusion générale 181

Introduction Générale

La décomposition spinodale est un mécanisme de séparation de phase qui peut se produire dans une lacune de miscibilité du diagramme de phase. Ce mécanisme semble prometteur pour le contrôle microstructural à l'échelle nanométrique. En effet, à l'intérieur de la lacune de miscibilité, une solution solide homogène n'est pas stable. Elle se décompose progressivement en deux phases différentes, soit par nucléation et croissance, soit par décomposition spinodale. La décomposition spinodale peut induire une organisation périodique de phases à une échelle submicronique. Cette organisation est particulièrement intéressante lorsqu'au moins une des phases est ferro- ou ferri- magnétique. Des phénomènes de magnétorésistance géante ont ainsi été observés dans des matériaux ferromagnétiques obtenus à partir de la décomposition spinodale [1, 2]. D'autres effets sur les propriétés magnétiques ou électriques, liés à cette organisation spécifique à l'échelle nanométrique pourraient aussi être obtenus dans des matériaux de ce type.

Dans le diagramme de phases du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4, il existe une lacune de miscibilité dans le domaine de composition riche en cobalt. Cette lacune s'étend au voisinage de la température ambiante, entre environ y = 0,37 et y = 0,90 lorsque y = Co/(Co + Fe). Les oxydes purs obtenus à environ 900 °C dans l'air et dont les compositions sont situées dans cette lacune de miscibilité, sont donc soumis à une transformation de phase lors de leur refroidissement depuis 900°C ou lors de traitements thermiques longs en dessous de 900°C. Cette transformation conduit à la formation à l'échelle nanométrique d'alternances pseudo-périodiques de phases spinelles riches en cobalt et riches en fer dans la partie centrale de la lacune de miscibilité (i.e. $0,47 < y < 0,83$). Lorsque la composition de la phase spinelle dépasse ces limites (i.e. $0,37 \leq y \leq 0,47$ et $0,83 \leq y \leq 0,90$), la décomposition spinodale est relayée par un mode de germination et de croissance. Ce mode permet la précipitation de deux spinelles de compositions encore plus différenciées et les microstructures de chaque phase ne sont plus réparties selon une organisation périodique (microstructures aléatoires).

Les alternances de phases spinelles riches en cobalt et riches en fer dues à la décomposition spinodale ont déjà été mises en évidence dans des films déposés par voie sol-gel [3] ou des poudres bien cristallisées initialement synthétisées à 900 °C puis recuites à 700 °C [4] ou dans des couches déposées sous champ magnétique sur des substrats monocristallins par ablation laser [5]. Dans ces travaux, les cobaltites de fer étaient systématiquement constitués de cristallites de tailles bien supérieures à la dizaine de nanomètres.

Pour ce travail, qui s'inscrit à la suite d'autres thèses préparées au Laboratoire sur les cobaltites de fer [6], [7], la méthode d'élaboration utilisée (pulvérisation cathodique radio-fréquence d'une cible céramique $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$) conduit à l'obtention de couches minces constituées de cristallites de diamètre moyen voisin de la dizaine de nanomètres. Dans de telles couches, les observations qui ont été faites jusqu'alors, n'ont jamais permis de révéler les organisations pseudo-périodiques que l'on pourrait attendre au terme de traitements menés dans des conditions devant conduire à une transformation spinodale. La première partie du manuscrit a donc été consacrée à la mise en œuvre de préparations d'échantillons et de méthodes d'observation différentes de celles jusqu'alors utilisées, pour tenter de mettre en évidence le phénomène ayant échappé à toutes les observations antérieures. Il s'agissait en effet, soit de révéler les microstructures recherchées et de compléter ainsi les travaux de nos prédécesseurs, soit de réunir les preuves suffisantes pour affirmer qu'elles ne peuvent se former et en expliquer les raisons.

L'autre défi que nous voulions relever était de trouver des voies permettant de transformer les couches de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ en deux phases spinelles à des températures aussi basses que possible et dans les temps les plus brefs, voire d'obtenir directement par pulvérisation cathodique les deux phases. Cette démarche était en particulier intéressante pour aller vers une meilleure maîtrise et une meilleure compréhension des procédés de pulvérisation et de traitements mis en œuvre. En vue d'une exploitation potentielle des transitions spinodales pour développer des propriétés spécifiques dans des matériaux intégrés dans des dispositifs, il était par ailleurs important de minimiser les températures et les temps de traitement.

Au-delà des deux premiers chapitres consacrés respectivement à une étude bibliographique sur le diagramme de phase du système Fe-Co-O, la décomposition spinodale et la structure cristalline des cobaltites de fer $Co_xFe_{3-x}O_4$, puis à la description des techniques expérimentales et analytiques utilisées, le manuscrit comporte donc trois chapitres expérimentaux. L'un aborde la problématique de l'observation des effets microstructuraux liés à la transformation spinodale et l'influence de la nanostructuration des couches élaborées. Le suivant traite de l'effet des conditions de dépôts sur les phases obtenues et de leur influence ultérieure sur les recuits nécessaires aux transformations de phase. Enfin, un dernier chapitre est dédié à une première exploration des conséquences de traitements laser sur la transformation

des couches élaborées. L'objectif étant là encore de trouver des voies de traitement plus rapides conduisant à des transformations de phase.

Références bibliographiques

[1] **A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss**, *«Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 262, n° 1, p. 23‑31, mai 2003.

[2] **M. G. M Miranda, E. Estévez-Rams, G. Matinez, N. M. Baichich**, *«Phase separation in $Cu_{90}Co_{10}$ high-magnetoresistance materials»*, ***Physical Review B***, p. 68 014434, 2003.

[3] **K. J. Kim, J. H. Lee, C. S. Kim,** *«Phase decomposition and related structural and magnetic properties of iron-cobaltite thin films»*, ***J. Korean Phys. Soc***., vol. 61, n° 8, p. 1274‑1278, oct. 2012.

[4] **H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, Ph. Tailhades**, *«Phase decomposition study in $Co_xFe_{3-x}O_4$ iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation»*, ***Solid State Sci***., vol. 10, n° 5, p. 550‑556, mai 2008.

[5] **Nipa Debnatha, Takahiko Kawaguchi, Wataru Kumasaka, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, and Naoki Wakiya**, *«As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition»*, ***J. Magn. Magn. Mater***., févr. 2017.

[6] **T. M. A. Bui,** *«Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches minces»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.

[7] **H. Le Trong**, *«Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle: élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.

Chapitre I: Introduction Bibliographique

I.1. Introduction

Les matériaux magnétiques sont largement utilisés dans de nombreux dispositifs, qui jouent un rôle essentiel dans un large panel d'appareils ou de systèmes électroniques. Parmi les différents matériaux magnétiques, les oxydes magnétiques appelés ferrites qui contiennent du fer comme principal élément métallique, ont été étudiés et appliqués pendant les cinq dernières décennies [1-4]. Leur large gamme d'application englobent les aimants (matériaux magnétiques durs), l'enregistrement magnétique et les dispositifs micro-onde. Les dispositifs à haute fréquence sont de plus en plus utilisés dans les domaines des télécommunications et des systèmes radar [5-10]. Les ferrites sont également très utilisés dans les circuits électroniques, dans les dispositifs de distribution d'énergie, dans la suppression des interférences électromagnétiques [11, 12], et dans le domaine biomédical (par exemple pour la délivrance de médicament) [13-20] ainsi que dans les capteurs de gaz [21-29]. Ces applications sont basées sur les propriétés très fondamentales des ferrites : une aimantation à saturation significative, une résistivité électrique élevée, de faibles pertes électriques et une très bonne stabilité chimique.

Le magnétisme a été découvert pour la première fois dans Fe_3O_4 sous forme de minéral naturel. Fe_3O_4 est parfois écrit comme $FeO.Fe_2O_3$ ce qui indique que Fe_30_4 est appelé oxyde de fer (II, III). La grande diversité et l'importance technologique des ferrites viennent des nombreuses possibilités de substitutions des cations divalents Fe^{2+} par d'autres cations divalents au sein des solutions solides. Cela donne autant de propriétés magnétiques différentes que de combinaisons possibles [30–32]. Par analogie à $FeO.Fe_2O_3$, les ferrites peuvent s'écrire de manière générique $MeO.Fe_2O_3$ où Me représente des cations divalents tels que Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, etc…. En termes de structure cristalline, les ferrites peuvent être classées en trois groupes : spinelle, grenat et hexaferrite. Leur structure cristalline est déterminée notamment par la taille et la charge des ions métalliques qui équilibreront la charge des ions oxygène ainsi que par les quantités relatives de ces ions.

Les oxydes spinelles à base de fer-cobalt $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($1 \leq x \leq 3$) ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années en tant que candidats potentiels pour l'enregistrement magnétique haute densité et pour les supports d'enregistrement magnéto-optique en raison de leur faible coût et de leurs propriétés physiques uniques telles que leur température de Curie

élevée, leur grande anisotropie magnétique, leur aimantation modérée et leur excellente stabilité chimique [33, 34]. De plus, récemment, les oxydes de la famille de $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($1 \leq x \leq 3$) qui sont des semi-conducteurs de type p, ont été largement étudiés comme matériaux pour la détection de gaz en raison de leur polyvalence pour détecter une large gamme de gaz et de leur stabilité dans des environnements difficiles. Parmi eux, Co_3O_4, est un matériau de détection de gaz prometteur en raison de ses performances en termes de réponse et de sélectivité vis-à-vis des gaz. Cependant, les mécanismes de détection mis en jeu demeurent encore mal définis.

De manière générale les propriétés des oxydes spinelles $Co_xFe_{3-x}O_4$ dépendent entre autres de leur composition chimique et de la répartition des cations métalliques au sein des différents sites qui ont par exemple un rôle très important dans la détermination des interactions magnétiques et donc des propriétés magnétiques.

I.2. Diagramme de phase du système Fe-Co-O

Les équilibres de phase dans le système Co-Fe-O ont été étudiés par un grand nombre de chercheurs et divers types de diagrammes de phases ont été publiés dans la littérature [35–47].

J. Robin et J. Bénard ont d'abord étudié les oxydes mixtes de cobalt-fer (le système Fe_2O_3-Co_3O_4) dans l'air. Le diagramme de phases est représenté dans la Figure I.1 [35, 36]. Ce diagramme a été construit à partir de l'ensemble des mesures du paramètre cristallin de 13 échantillons (de composition variable) refroidis rapidement, soit 130 points expérimentaux, en fonction de la teneur en cobalt et de la température (au maximum 1000 °C).

Pour des températures supérieures à 300 °C, le diagramme présente deux domaines de composition :

- Domaine riche en fer Fe_3O_4-$CoFe_2O_4$: dans lequel la composition en cobalt représentée par le rapport des cations Co/(Co+Fe) passe de 0 à 33,3 % (zone I sur la Figure I.1).
- Domaine riche en cobalt $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 : dans lequel la composition en cobalt passe de 33,3 % à 100 % (zones II, III, IV sur la Figure I.1).

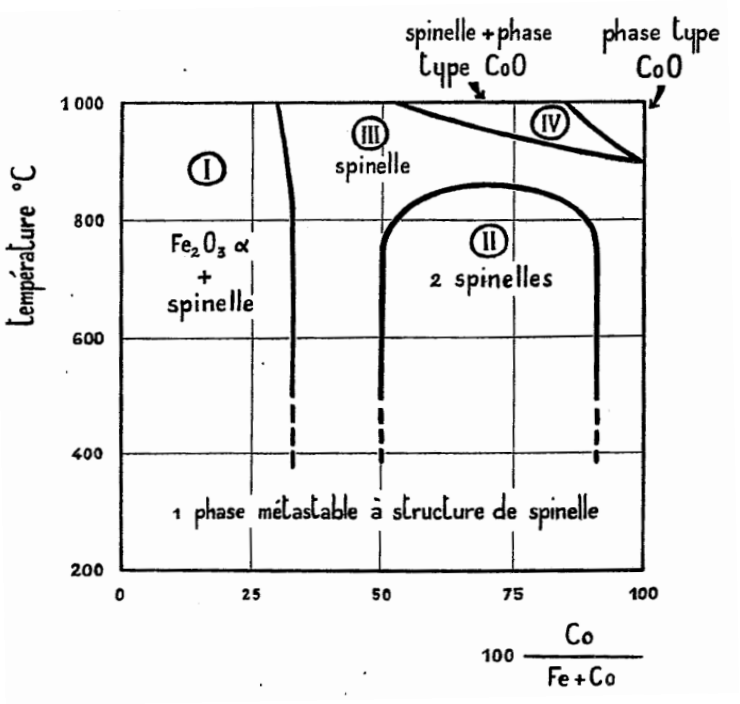

Figure I.1. Diagramme de phase des oxydes mixtes de cobalt-fer [35, 36].

I.2.1. Domaine riche en fer Fe_3O_4-$CoFe_2O_4$

Dans ce domaine, pour les températures supérieures à 300 °C, les oxydes riches en fer avec des compositions en Co de 0 à 33,3 % se composent d'un oxyde à structure spinelle et d'un oxyde à structure rhomboédrique Fe_2O_3 (structure de type corindon). Les mesures du paramètre cristallin de la phase spinelle des échantillons biphasés montrent que cette phase spinelle répond à la formule $CoFe_2O_4$. Toutefois, ce domaine se restreint lorsque la température augmente au-dessus de 720 °C et la limite correspond à 30 % en cobalt à 1000 °C.

I.2.2. Domaine riche en cobalt $CoFe_2O_4$-Co_3O_4

Le diagramme de phase concernant le domaine des oxydes riches en cobalt $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 se subdivise en trois zones :

- Une zone biphasée constituée d'oxydes spinelles mixtes contenant de 51 à 90 % de cobalt (noté II sur la Figure I.1). Cette zone se situe à des températures inférieures à 860 °C. Elle correspond à une lacune de miscibilité dans laquelle les oxydes se décomposent en deux phases à structure spinelle. La teneur limite de la

phase la moins riche en cobalt est voisine de 51 % correspondant à la composition spinelle $Co_{1,53}Fe_{1,47}O_4$ alors que celle de la phase la plus riche en cobalt est voisine de 90 %, correspondant à la composition spinelle $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$. Lorsque la température augmente au-dessus de 770 °C cette zone biphasée se resserre pour se fermer à 860 °C et au-dessus de cette température on obtient à nouveau une phase unique.

- Une zone monophasée d'oxydes spinelles mixtes ($Co_xFe_{3-x}O_4$) contenant de 33 à 100 % de cobalt (noté III sur la Figure I.1) . Cette zone entoure la zone (II) à deux phases spinelles. Pour les compositions en cobalt comprises entre 51 et 100 %, la limite supérieure en température de cette région est aux alentours de 900 °C. Toutefois, elle se déplace vers des températures plus élevées pour des teneurs en cobalt plus faibles de 51 % à 33 %.

- Une zone biphasée d'oxydes mixtes contenant plus de 51 % de cobalt, au-dessus de 900 °C (noté IV sur la Figure I.1). A ces hautes températures, les oxydes spinelles initiaux perdent en effet de l'oxygène et forment une phase monoxyde (cobaltowüstite (Co,Fe)O notée par la suite CW) (Formule I.1) possédant une structure cubique à faces centrées identique à celle de CoO (structure type NaCl) en équilibre avec une nouvelle phase spinelle.

$$(Co, Fe)_3O_4 \rightarrow 3\ (Co, Fe)O + ½\ O_2 \qquad \textbf{(Formule I.1)}$$

Les résultats d'identification de phases et les mesures de paramètre cristallin montrent qu'à la pression ordinaire, lorsque la température s'élève de 900 °C à 1000 °C, les compositions en Co du monoxyde passent de 100 à 85 % ; celles du spinelle varient de 100 à 51 %.

Consécutivement aux recherches de J. Robin et J. Bénard, plusieurs équipes scientifiques [37–46] ont également étudié les phases dans le système Fe-Co-O mais avec une gamme de température plus large. Avec une température supérieure pouvant atteindre 1800 °C, ces équipes ont confirmé la coexistence de $(Co,Fe)_3O_4$ et du monoxyde mixte (Co,Fe)O à haute température. Des diagrammes de phase du système Fe-Co-O similaires à celui obtenu par J. Robin et J. Bénard mais plus précis et plus étendus, ont donc été proposés.

Aukrust et Muan [39] ont utilisé à la fois la thermogravimétrie et une technique de trempe pour déterminer le diagramme de phase. Dans le cas des expériences de trempe, les limites de phase du spinelle et de la cobaltowüstite ont été déterminées à partir d'analyses par diffraction des rayons X (DRX) et d'études microscopiques. Ils ont mesuré la non-stœchiométrie de CW en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1200 °C en utilisant la thermogravimétrie. Les résultats ont été vérifiés par analyse chimique en mesurant les quantités de Fe^{2+} et de Fe^{3+} dans les échantillons trempés. Cependant, les phases en équilibre n'ont pas été identifiées et certains des points expérimentaux correspondent probablement à des régions dans lesquelles deux phases coexistent (CW + spinelle) ou (CW + alliage).

D. P. Mass et A. Muan [40] ont effectué des expériences de trempe similaires pour le système CoO-Fe_2O_3-SiO_2 dans l'air depuis 1313 °C et ont estimé les frontières de phase du spinelle et du CW. La détermination des paramètres cristallins montre que la phase spinelle et le monoxyde (Co,Fe)O coexistent, ce qui est en cohérence avec les résultats obtenus par J. Robin et J. Bénard [35].

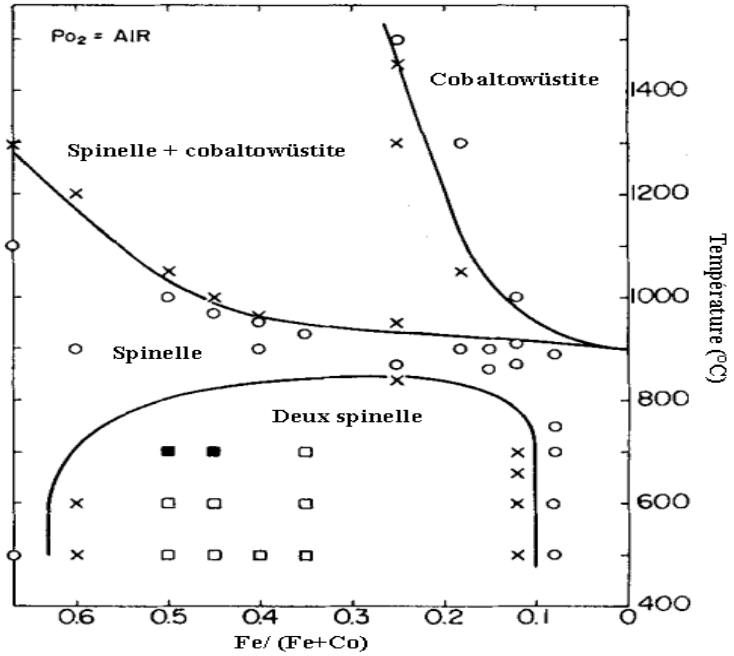

Figure I.2. Diagramme de phase du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 sous air de M. Takahashi et M. E. Fine [41]. Les cercles désignent des échantillons dans une zone monophasée, les croix, ceux dans une zone à deux phases, les carrés vides ceux pour lesquels des dédoublements de pics de diffraction des rayons X ont été observés lors du vieillissement à la température indiquée et les carrés pleins ceux dans lesquels aucun dédoublement n'a été observé.

M. Takahashi et M. E. Fine [41] ont déterminé le diagramme de phase du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 (les compositions riches en cobalt) dans l'air avec un intérêt majeur pour la lacune de miscibilité des spinelles. Les frontières de phase ont été déterminées sur la base des résultats DRX. Ce diagramme de phase présente une lacune de miscibilité plus étendue dans laquelle les compositions en cobalt des deux phases spinelles extrêmes coexistant sont de 37 % ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$) à 90 % ($Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$) comme montré dans la Figure I.2.

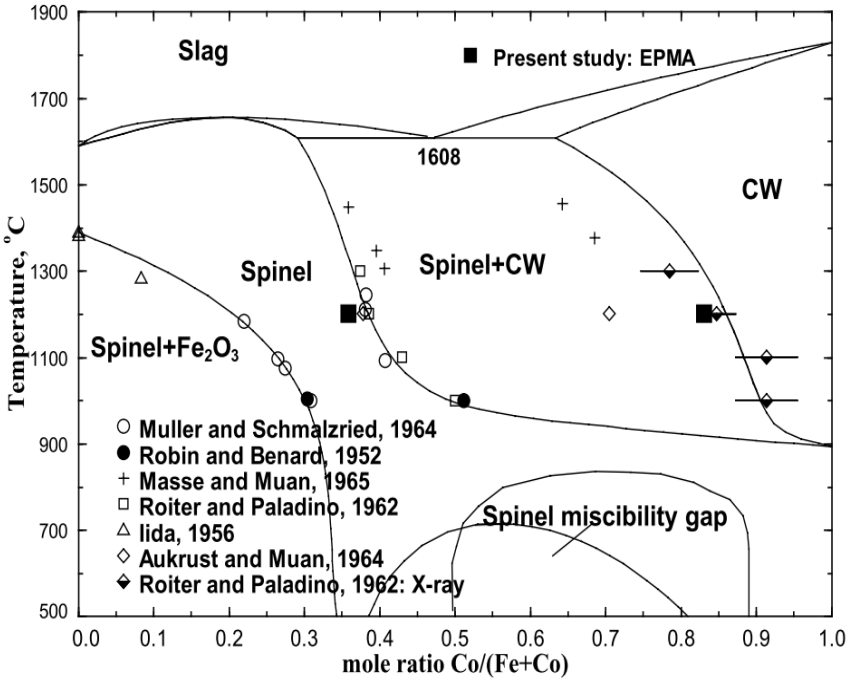

Figure I.3. Diagramme de phase calculé pour le système Fe-Co-O sous air par I. H. Jung et al. [46].

I. H. Jung et al. [46] ont utilisé une modélisation thermodynamique pour déterminer le diagramme de phase dans le système Fe-Co-O en fonction de la température sous air et de la pression partielle d'oxygène de 900 °C à 1300 °C. La Figure I.3 montre le diagramme de phase calculé par I. H. Jung et al. ainsi que toutes les données expérimentales disponibles d'un certain nombre d'auteurs. Les résultats montrent que le diagramme de phase calculé est en bon accord avec les données expérimentales de la littérature, à l'exception des points expérimentaux de trempe d'Aukrust et de Muan [39]. De plus, I. H. Jung et al. ont effectué quelques expériences critiques à 1200 °C dans l'air. Les compositions à l'équilibre des phases spinelle et CW à 1200 °C dans l'air ont été déterminées comme étant respectivement de 35,84 % et 83,01 % de cobalt comme montré dans la Figure I.3 (■). Les résultats des expériences sont en bon accord avec les

calculs thermodynamiques et avec les résultats de B. D. Roiter et A. E. Paladino [37]. Toutefois les travaux des I. H. Jung et al. montrent que le spinelle $CoFe_2O_4$ est instable à une température inférieure à 427 °C sous air, en contradiction avec les résultats expérimentaux. La lacune de miscibilité calculée pour la phase spinelle est en revanche en accord avec les résultats expérimentaux rapportés par J. Robin et J. Bénard [35].

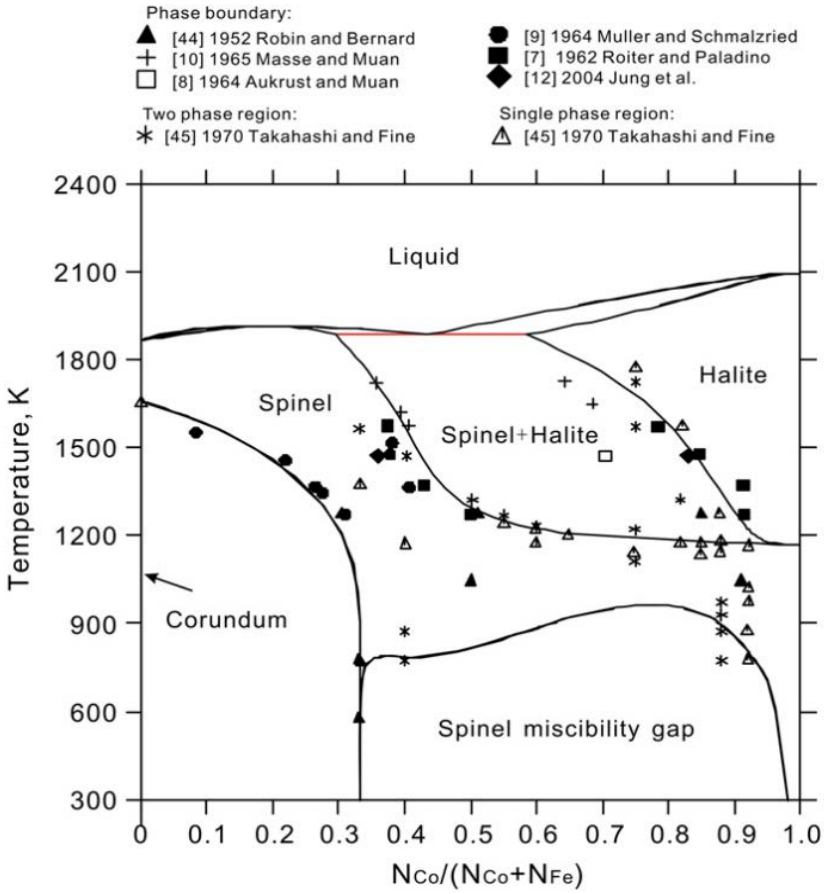

Figure I.4. Diagramme de phase calculé du système Fe-Co-O sous air par W. W. Zhang et M. Chen [47].

Récemment, le système Co-Fe-O a été à nouveau modélisé thermodynamiquement en utilisant la méthodologie CALPHAD par W. W. Zhang et M. Chen [47]. Le diagramme de phase calculé de Co-Fe-O sous air est présenté et comparé avec les données expérimentales dans la Figure I.4. Les frontières de phase calculées sont en bon accord avec la plupart des données expérimentales. La région monophasée spinelle s'étend de Co_3O_4 pur à Fe_3O_4 pur. Une lacune de miscibilité existe à une température inférieure à 1000 K, l'une des phases proches de

$CoFe_2O_4$ spinelle de type inverse et l'autre proche de Co_3O_4 spinelle de type normal. Le spinelle $CoFe_2O_4$ est stable jusqu'à la température ambiante, en accord avec les résultats expérimentaux.

I.3. Décomposition spinodale dans le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4

I.3.1. Phénomène de décomposition spinodale

I.3.1.1. Lacune de miscibilité et séparation des phases

Une lacune de miscibilité existe dans un diagramme d'équilibre de phases en fonction de la température et de la composition, en dessous de la température critique T_c. Par exemple, pour le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4, la température critique T_c est environ de 860 °C et la composition en Co dans la lacune de miscibilité s'étend de 37 à 90 % comme présenté sur la Figure I.2 [41]. Dans la lacune de miscibilité, deux phases coexistent lors du refroidissement d'une solution solide continue au-dessous d'une température critique. Le phénomène de séparation des phases peut se produire de manière à ce que la croissance ne soit pas en expansion spatiale mais plutôt avec une variation de l'amplitude locale de composition.

La séparation de phases peut se manifester par l'apparition de nouvelles propriétés de la matière, comme par exemple le ferromagnétisme et la supraconductivité. Les nouvelles phases ou les nouveaux états dont les propriétés ont des applications importantes apparaissent en dessous d'une température critique. Cette séparation de phase n'est pas toujours induite par la modification des dispositions atomiques ou moléculaires, mais dans le cas du ferromagnétisme et de la supraconductivité, par la modification des propriétés électroniques. Il existe deux types de mécanisme de séparation de phase : l'un est la décomposition binodale, qui sépare une phase uniforme en deux phases d'équilibre par le processus de nucléation et de croissance, l'autre est la décomposition spinodale, dans laquelle il n'y a pas de barrière thermodynamique au développement d'une nouvelle phase.

Gibbs [48] a été le premier à décrire les types de comportement de phases en proposant une distinction claire entre les régions d'équilibre métastable et instable. Il a montré que la condition de stabilité (ou métastabilité) d'une phase est que la dérivée seconde de l'enthalpie libre molaire soit positive. Si elle est négative, le système est instable. Si elle est nulle, le mode spinodal est défini. Pour le cas d'une solution binaire solide avec deux constituants A et B de

concentrations respectives x_A et x_B, si G^0_A et G^0_B désignent les enthalpies libres des substances pures A et B, G (x_A, x_B) est l'enthalpie libre de la solution [49] :

$$G = x_A G^0_A + x_B G^0_B + u\, x_A x_B + RT\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad \textbf{(Formule I.2)}$$

où R est la constante des gaz parfaits, et u est un paramètre d'interaction entre les constituants A et B dans le mélange.

En supposant $x = x_A$ avec $x_A + x_B = 1$ et donc $x_B = 1 - x$, l'équation s'écrit alors :

$$G = x G^0_A + (1-x) G^0_B + u\, x(1-x) + RT\,[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \qquad \textbf{(Formule I.3)}$$

Le Formule I.3 permet d'étudier le comportement de la solution, en particulier, en trouvant sa limite de métastabilité, qui est donnée par la condition

$$\frac{d^2G}{dx^2} = 0$$

$$-2u\, x(1-x) + RT = 0 \qquad \textbf{(Formule I.4)}$$

C'est l'équation d'une courbe très simple qui donne la forme de la courbe spinodale. Cette courbe est représentée par la ligne spinodale de la Figure I.5.a pour le diagramme de phase qui intéresse notre étude.

La courbe de la variation d'enthalpie libre est tracée en fonction de la composition pour la température de séparation de phase T_2 (Figure I.5.b). Les compositions en phase d'équilibre sont celles correspondant aux minima d'enthalpie libre. Les régions ($x_1x'_1$) et ($x_2x'_2$) correspondent à une dérivée seconde positive d'enthalpie libre ($\frac{d^2G}{dx^2} > 0$). Les régions de courbure négative ($\frac{d^2G}{dx^2} < 0$) se situent dans les points d'inflexion de la courbe ($\frac{d^2G}{dx^2} = 0$).

Selon la condition de Gibbs [48], le diagramme de phase d'un système binaire en fonction de la température et de la composition (Figure I.5.a) montrant une lacune de miscibilité peut être divisé en trois régions: stable, métastable et instable. Une solution solide à l'extérieur de la ligne binodale est stable et la solution correspondante est homogène car toute fluctuation finie de la composition s'accompagne d'une augmentation de l'énergie libre. La solution solide à l'intérieur de la ligne spinodale est instable car toute petite fluctuation de la composition qui

produit les régions riches en A et riches en B entraînera une diminution de l'énergie libre et, par conséquent, la séparation des phases se produira spontanément sans barrière énergétique. C'est ce qu'on appelle la décomposition spinodale. La région entre les lignes binodale et spinodale est métastable car une fluctuation finie de la composition peut s'accompagner d'une réduction de l'énergie libre bien que la solution soit stable par rapport à une fluctuation de la composition infinitésimale. Par conséquent, la séparation de phase en deux solutions solides se produit par nucléation et croissance et il existe également une barrière énergétique à surmonter.

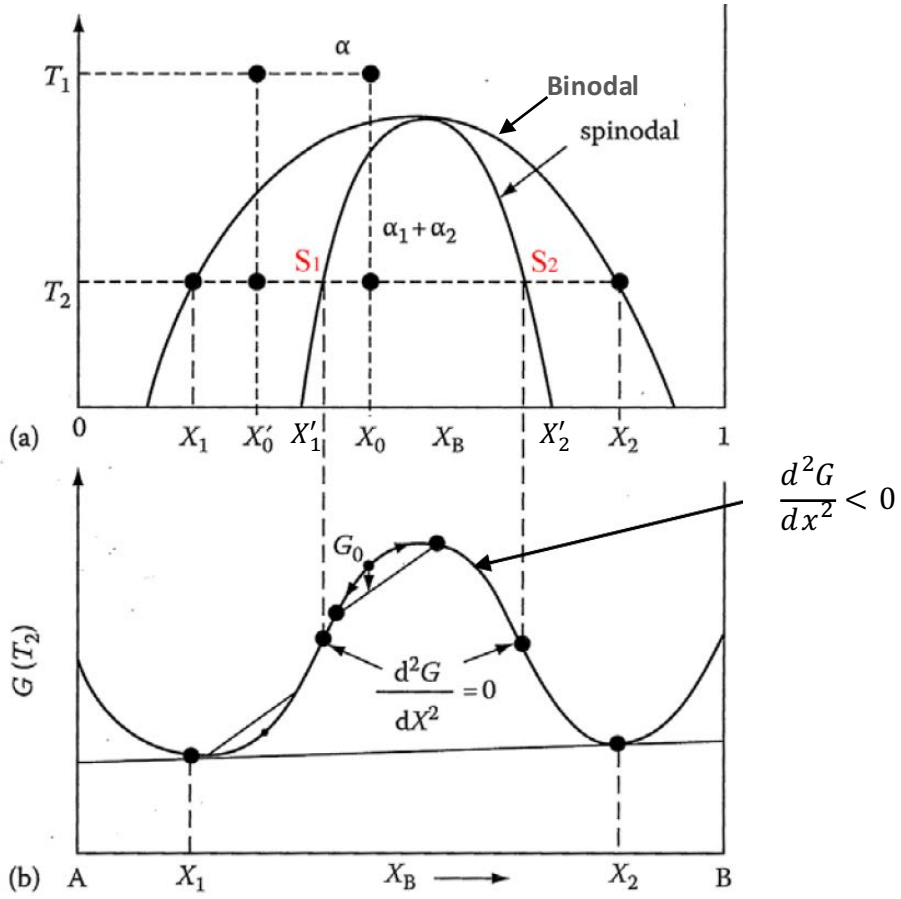

Figure I.5. Diagramme de phase d'un système binaire en fonction de la température et de la composition avec une lacune de miscibilité (a) et la variation de l'enthalpie libre molaire du système en fonction de la composition, à la température T_2 (b).

Par conséquent, la séparation des phases se produit lorsque le système est dans la lacune de miscibilité. Si le système est dans la zone métastable, le mécanisme se fait par nucléation et croissance, alors que s'il se trouve dans la zone instable, il évolue par décomposition spinodale.

I.3.1.2. Mécanisme de décomposition spinodale

En tant que cas particulier de la séparation de phase, la décomposition spinodale est un mécanisme par lequel une solution de deux composants ou plus, peut se séparer en phases distinctes avec des compositions chimiques et des propriétés physiques très différentes. La décomposition spinodale a d'abord été proposée par M. Hillert [50]. À partir d'un modèle de solution régulière, il a dérivé une équation de flux pour la diffusion unidimensionnelle sur un réseau discret. Il a résolu l'équation du flux numériquement et a constaté que, à l'intérieur de la lacune spinodale, il y avait une variation périodique de la composition en fonction de la distance.

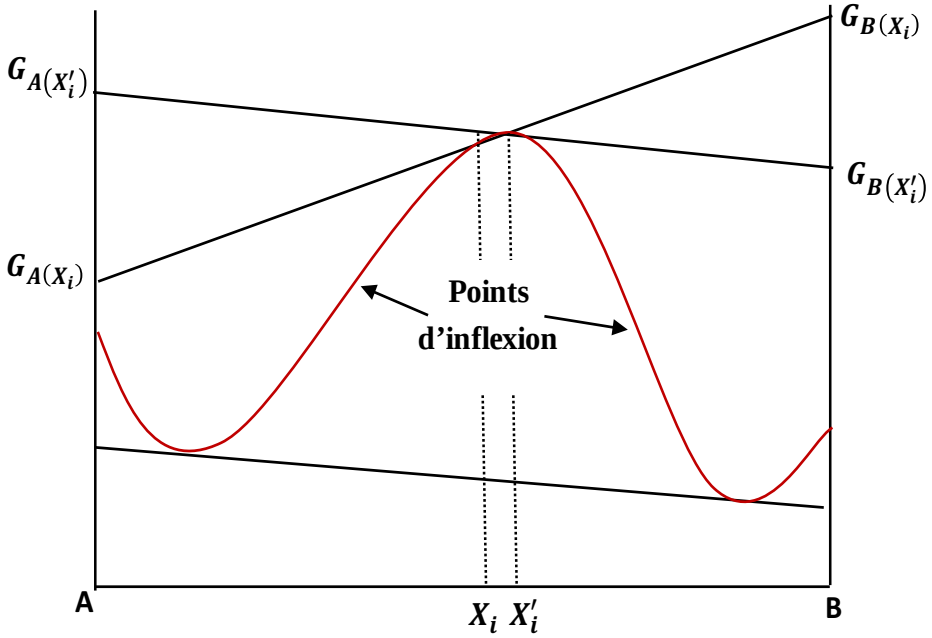

Figure I.6. Variation du potentiel chimique en fonction de la composition.

Pour expliquer le mécanisme de décomposition spinodale, on s'appuie sur la courbe d'enthalpie libre molaire du système binaire monophasé, à une température T (Figure I.6) et la progression d'une petite fluctuation dans le domaine de décomposition spinodale (Figure I.7). Si une solution solide avec une composition X_i en élément B, située dans le domaine de la décomposition spinodale, est traitée à une température T_1 ($T_1 > T_c$), puis refroidie rapidement à une température inférieure à T, la composition sera initialement la même partout. Il n'y a pas de différence de concentrations locales entre les deux régions locales adjacentes (C_B^{gauche} =

C_B^{droite}). Puisqu'il n'y a pas de gradient de concentration, il n'y a pas de diffusion entre gauche et droite et la solution reste au début dans un système monophasé. La densité du système à ce stade a un profil plat égal à une valeur moyenne ρ_0 comme présenté dans le « stade 1 » de la Figure I.7. Cependant, la solution devient rapidement instable. Une fluctuation infinitésimale entraîne une différence de concentration, telle que $C_B^{gauche} > C_B^{droite}$. La densité du système a maintenant un profil ondulé avec des maxima et des minima autour de la densité moyenne ρ_0 (« stade 2 » - Figure I.7). On constate qu'une fluctuation de concentration de X_i à X_i' (augmentation de la concentration en B) se traduit par une diminution du potentiel chimique du constituant B, ($G_B(X_i) > G_B(X_i')$) et une augmentation du potentiel chimique du constituant A, ($G_A(X_i) < G_A(X_i')$) comme montré sur la Figure I.6. Selon la loi de Gibbs, les constituants B adjacents à la zone où la fluctuation de composition s'est produite, vont diffuser vers cette dernière zone dans un sens inhabituel, c'est-à-dire vers des concentrations croissantes. La diffusion ne se fait pas de gauche à droite, c'est-à-dire de la concentration supérieure à la plus basse, mais à l'opposé de droite à gauche, c'est-à-dire de la concentration inférieure à la plus élevée (***«uphill diffusion»***). Il apparaît alors dans la solution, des zones de plus en plus enrichies en B et d'autres zones de plus en plus appauvries en B, telle que $C_B^{gauche} >> C_B^{droite}$ (« stade 3 » - Figure I.7). Le phénomène est en quelque sorte auto catalytique et s'auto-propage pour aboutir à la décomposition spinodale (« stade 4 », « stade 5 » - Figure I.7). En effet, sur le bord extérieur d'une zone appauvrie en soluté se développent des gradients de composition et de potentiels chimiques qui induisent à leur tour des diffusions de matière loin du cluster original pour aboutir à la formation de nouveaux clusters, si bien que des séries de petits clusters disposés périodiquement dans l'espace se forment rapidement.

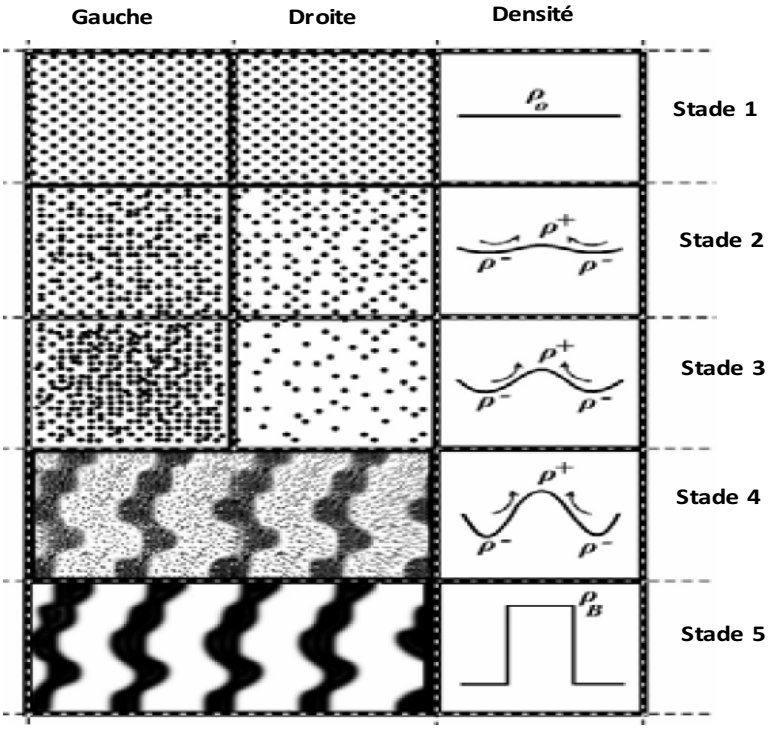

Figure I.7. Progression d'une petite fluctuation de concentration en élément B dans le domaine de décomposition spinodale [51].

Suite aux travaux de M. Hillert, J.W.Cahn [52–55] a développé la théorie de ce processus reliant quantitativement les flux de matière aux gradients de potentiel chimique de façon à décrire l'évolution d'un système devenu hétérogène en composition en fonction du temps et de l'espace. Chaque composant de l'alliage a un potentiel chimique $\mu = \partial f/\partial c$. Le gradient de potentiel chimique ($\nabla\mu$) (équivalent à une 'force thermodynamique') crée un flux de matière J dans la solution solide,

$$J = - M_0 \nabla\mu \qquad \textbf{(Formule I.5)}$$

Dans cette équation, M_0 est un coefficient de transfert supposé constant (il est en réalité une fonction de T). Pour un système binaire A-B les flux J_A et J_B sont reliés entre eux par l'équation :

$$J_A = -J_B = M_0 \nabla(\mu_A - \mu_B) \qquad \textbf{(Formule I.6)}$$

En l'absence de réaction chimique on a une équation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} + \nabla J = 0 \qquad \textbf{(Formule I.7)}$$

Cahn et Hilliard [52] utilisent l'équation de Van der Waals pour l'énergie du mélange binaire pour développer un modèle de décomposition spinodale à travers la loi de diffusion de Fick.

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = M\nabla^2 \left[\frac{\partial f}{\partial c} - K\nabla^2 c(r,t)\right] \qquad \textbf{(Formule I.8)}$$

où M = M_0 /N, N est le nombre d'Avogadro, c(r, t) étant une variable de composition décrivant un matériau hétérogène en fonction du temps et de l'espace; K est analogue à une énergie d'interface pour les fluctuations.

Par conséquent, la décomposition spinodale est un mécanisme de séparation de phase qui peut se produire dans l'espace de miscibilité du diagramme de phase. Ce mécanisme engendre une fluctuation continue des compositions chimiques dans l'ensemble de la région spinodale.

I.3.2. Décomposition spinodale dans le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4

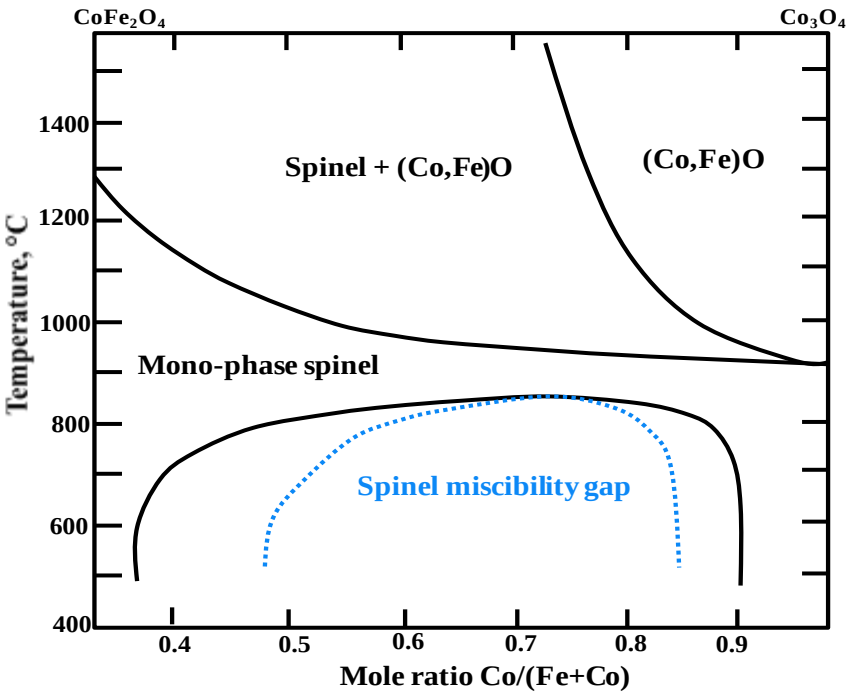

Figure I.8. Diagramme de phase du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 [45].

Comme mentionné précédemment, la décomposition spinodale est un mécanisme de séparation de phase qui peut se produire dans une lacune de miscibilité du diagramme de phase. Dans le diagramme du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 (Figure I.8), la lacune de miscibilité se trouve

dans un domaine de composition riche en cobalt et pour des températures inférieures à 860 °C. Selon les résultats des études par M. Takahashi et al. [41] les compositions de deux phases spinelles extrêmes coexistant dans cette lacune sont de 37 % de Co ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ pour une composition riche en Fe) et 90 % de cobalt ($Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ pour une composition riche en Co). Toutefois la lacune de miscibilité calculée par l'utilisation d'une modélisation thermodynamique est différente des résultats expérimentaux, comme présentée dans les Figures I.3 et I.4 [46,47].

La poudre $Co_xFe_{3-x}O_4$ traitée thermiquement dans la lacune de miscibilité est décomposée par le mode spinodal [41, 42]. De plus, il a été également mis en évidence deux modes de décomposition sur des poudres $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($1,5 \leq x \leq 1,95$) : un mode de décomposition spinodale observé sur tous les échantillons traités au-dessous de 600 °C et un mode de nucléation et croissance pour l'échantillon à 1,5 en Co traité à 700 °C. Ces résultats expérimentaux ont aidé à préciser les descriptions théoriques de la région de décomposition spinodale dans la lacune de miscibilité. Donc, afin d'étudier le phénomène de décomposition spinodale, il est très important de déterminer la zone de la décomposition spinodale dans le diagramme phase.

S. Hirono et al. [45] ont utilisé la théorie de Cook et Hilliard [56] pour déterminer la région de décomposition spinodale. Les résultats du calcul ont démontré qu'elle se produit lorsque les compositions du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 se situent entre la ligne pointillée (ligne spinodale) de la Figure I.8. Dans le reste de la lacune de miscibilité, à l'extérieur de la ligne pointillée, le mode de nucléation et croissance se produit. De plus, par expérimentation, ces auteurs ont préparé des couches de cobaltite de fer avec les compositions à l'intérieur de la ligne pointillée par la voie sol-gel. La couche Co_2FeO_4 (Co : Fe = 2 :1) a été décomposée par le mode spinodal à 700 °C (Figure I.9). Toutefois, la couche $Co_{1,5}Fe_{1,5}O_4$ (Co : Fe = 1 : 1) a été décomposée par un mode de nucléation et croissance à 700 °C. Ces résultats sont en d'accord avec ceux obtenus pour les poudres de cobaltite de fer [42].

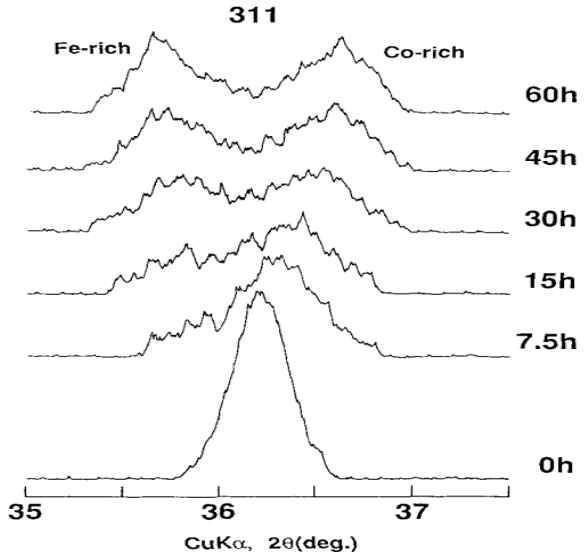

Figure I.9. Evolution du pic (311) des couches Co_2FeO_4 en fonction du temps à 700 °C [45].

Quand le système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 est décomposé par un mode spinodal, la phase ferrimagnétique (phase riche en Fe) et la phase non magnétique (phase riche en Co) sont agencées périodiquement au niveau nanométrique. La Figure I.10 représente la microstructure de la couche Co_2FeO_4 (Co : Fe = 2 :1) traitée thermiquement à 700 °C pendant 45 h. La structure lamellaire se compose des phases riches en fer (claires) et des phases riches en cobalt (sombres) formées par décomposition spinodale. La périodicité de la structure est de 2 à 5 nm. Ces nanostructures sont formées spontanément et alternent des phases à propriétés magnétiques et électriques différentes ce qui entraînerait une augmentation du champ coercitif en raison du blocage du mouvement des parois du domaine magnétique.

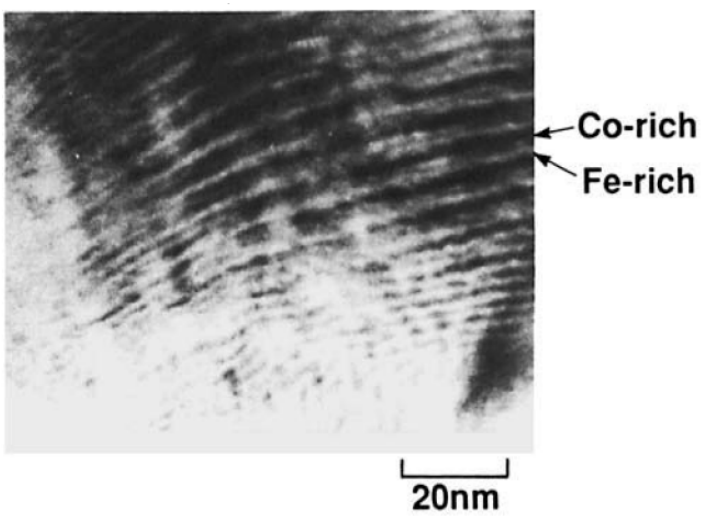

Figure I.10. Microstructure de la couche Co_2FeO_4 traitée à 700 °C pendant 45 h [45].

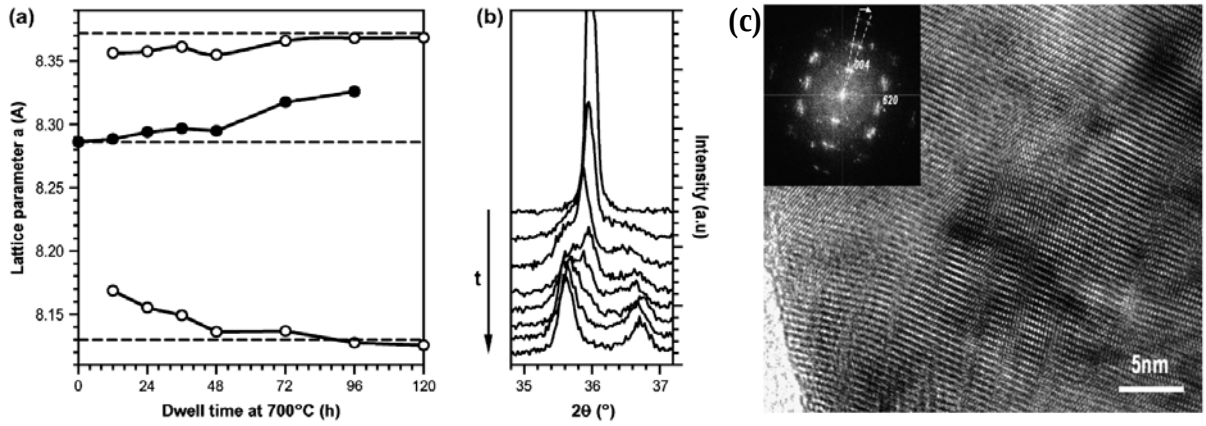

Figure I.11. Evolution (a) du paramètre de maille, (b) du pic correspondant (311) lors de la décomposition à 700°C et (c) image MET de la poudre décomposée pendant 36 h [57].

H. Le Trong et al. [57, 58] ont mis en évidence la décomposition spinodale à 700 °C sur la poudre monophasée de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ grâce aux résultats de diffraction des rayons X, de spectroscopie Mössbauer et de microscopie électronique à transmission. A partir de la poudre monophasée, les deux nouvelles phases spinelles sont graduellement formées pendant le traitement. Les résultats montrent que la décomposition peut être considérée comme terminée après 120 h à 700 °C. La Figure I.11 (a et b) montre que les deux nouvelles phases spinelles sont graduellement formées au cours du traitement. L'image MET de la poudre décomposée pendant 36 h (Figure I.11.c) présente la modulation à l'échelle nanométrique de ces deux phases. Après la décomposition complète (700 °C pendant 120 h), la phase riche en fer et la phase riche en cobalt sont $Co_{1,16}Fe_{1,84}O_4$ et $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ respectivement.

Kim et al. [59] ont étudié la décomposition des couches $Co_xFe_{3-x}O_4$ élaborées par voie sol-gel pour une gamme de composition plus continue (avec $1 \leq x \leq 3$). Après un traitement à 800 °C pendant 4 h, la séparation de phase n'est révélée que sur les couches dont x = 1,8 ; 2 et 2,2. Cette séparation est également due à la décomposition spinodale.

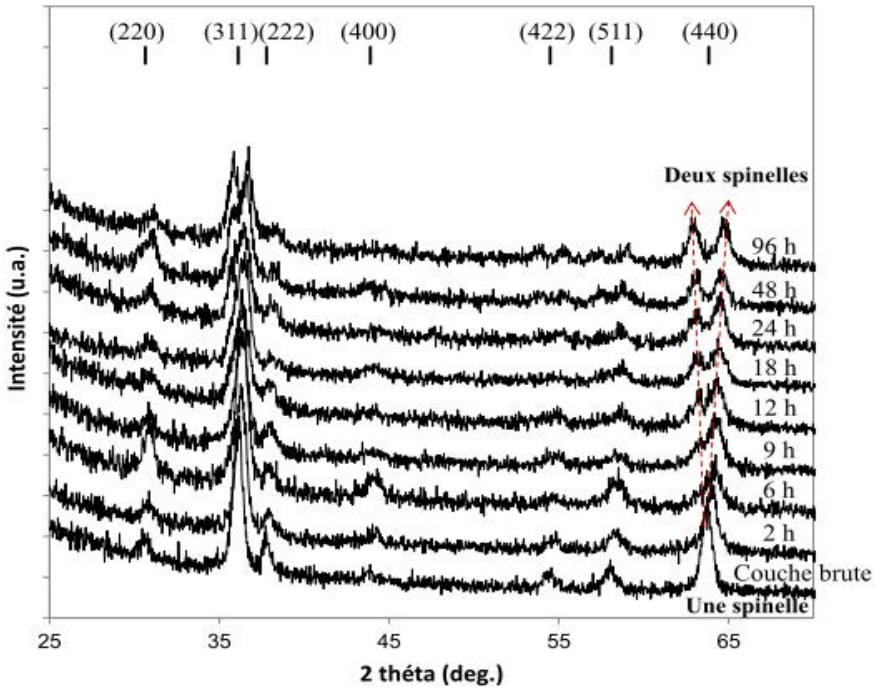

Figure I.12. Evolution des diffractogrammes des rayons X des couches traitées à 600 °C en fonction du temps de traitement [60].

T. M. A. Bui et al. [60] ont élaboré les couches minces de cobaltite de fer ($Co_{1,73}Fe_{1,27}O_4$) de structure spinelle par pulvérisation cathodique radiofréquence. Les couches déposées à puissance de 20 W et pression d'argon de 0,5 Pa ont été traitées à plusieurs températures pour différentes durées. Le phénomène de décomposition spinodale a été mis en évidence sur les couches traitées à 600 °C (Figure I.12). Les diffractogrammes des rayons X des couches traitées montrent bien la formation progressive, à partir de la phase initiale, de deux nouvelles phases spinelles, l'une étant riche en cobalt et l'autre riche en fer. Lors du traitement thermique, cette formation s'exprime par la séparation graduelle de tous les pics caractéristiques de la phase initiale en deux pics dont un est décalé vers les angles plus grands (phase riche en cobalt) et l'autre vers les angles plus faibles (phase riche en fer). Après 96 h de traitement, les compositions des deux nouvelles phases sont proches de celles de l'extrémité de la lacune de miscibilité ($Co_{1,16}Fe_{1,84}O_4$ et $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$) (Figure I.13).

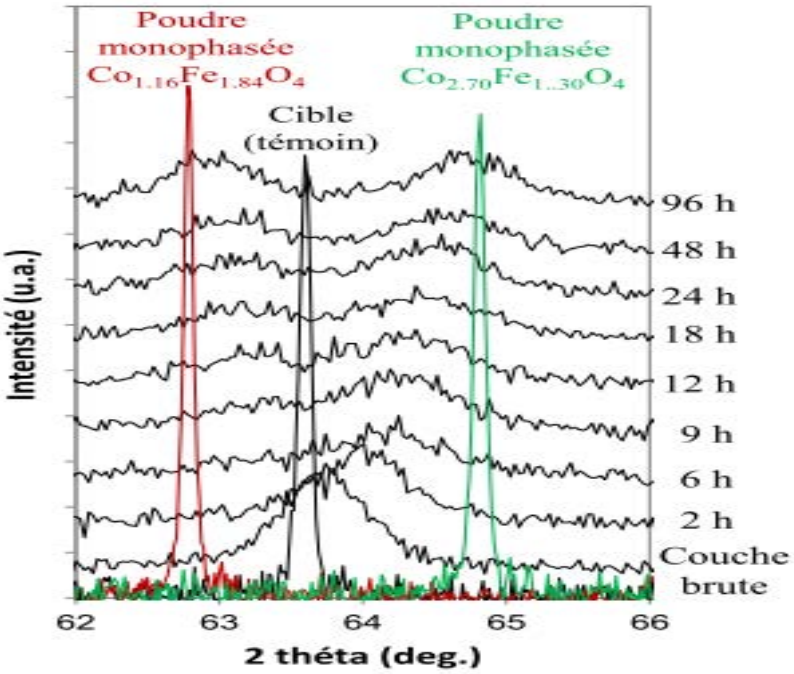

Figure I.13. Evolution du pic (440) des couches traitées à 600°C en fonction du temps en comparaison avec les diffractogrammes de la cible et des poudres monophasées $Co_{1,16}Fe_{1,84}O_4$ et $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ [60].

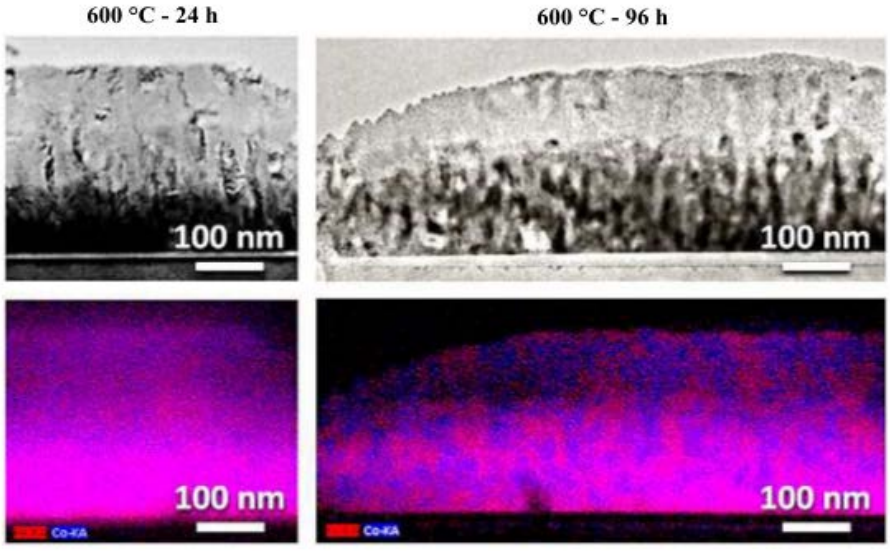

Figure I.14. Images MET et cartographie EDS (Fe en rouge et Co en bleu) d'une coupe transverse pour des couches traitées à 600 °C - 24 h et à 600 °C - 96h respectivement [60].

De plus, ces auteurs ont tenté de visualiser le phénomène de décomposition par les observations en microscopie électronique en transmission couplées avec l'analyse X (EDS) sur des coupes transverses de couches traitées à 600 °C pendant 24 h (état de décomposition

intermédiaire) et 96 h (décomposition complète). Après 24 heures de traitement, la distribution de cobalt et de fer est homogène sur toute la surface de la coupe. En revanche, une ségrégation aléatoire du cobalt et du fer est nettement observée sur la couche traitée à 96 h (Figure I.14).

Récemment, Nipa Debnath et al. [61] ont rapporté que la décomposition spinodale dans des films minces de $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ déposés à 700 °C pendant 20 min par ALD, a été favorisée par l'application d'un champ magnétique pendant la croissance du film mince, ce qui permettrait, d'après eux, d'augmenter la longueur de diffusion de surface des atomes grâce au bombardement ionique entraîné par l'application de ce champ. Les travaux précédents décrivant la décomposition spinodale dans les films minces de $Co_xFe_{3-x}O_4$ [45, 59, 60] ont révélé qu'un recuit post-dépôt de plusieurs heures était nécessaire pour amorcer la séparation des phases. Nipa Debnath et al. démontrent que l'avancement de la décomposition spinodale dans les films, peut être renforcé uniquement par le bombardement ionique induit par un champ magnétique (Figure I.15 et I.16). D'après ces auteurs, ce bombardement réduit l'énergie d'activation de la 'uphill' diffusion caractéristique de la décomposition spinodale.

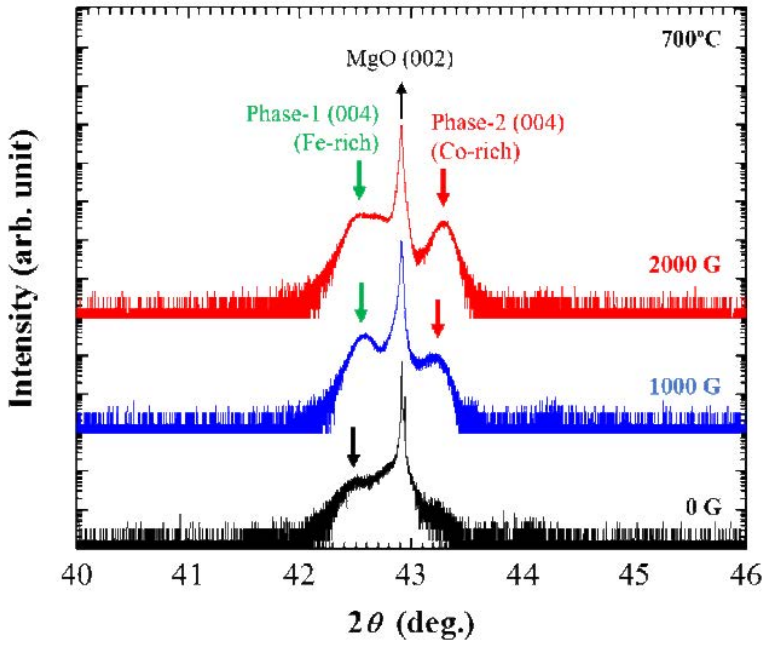

Figure I.15. XRD des films minces de $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ déposés par ALD à 700°C sur des substrats de MgO (001) avec un champ magnétique externe de 0, 1000 et 2000 G. Les flèches descendantes indiquent la décomposition spinodale [61].

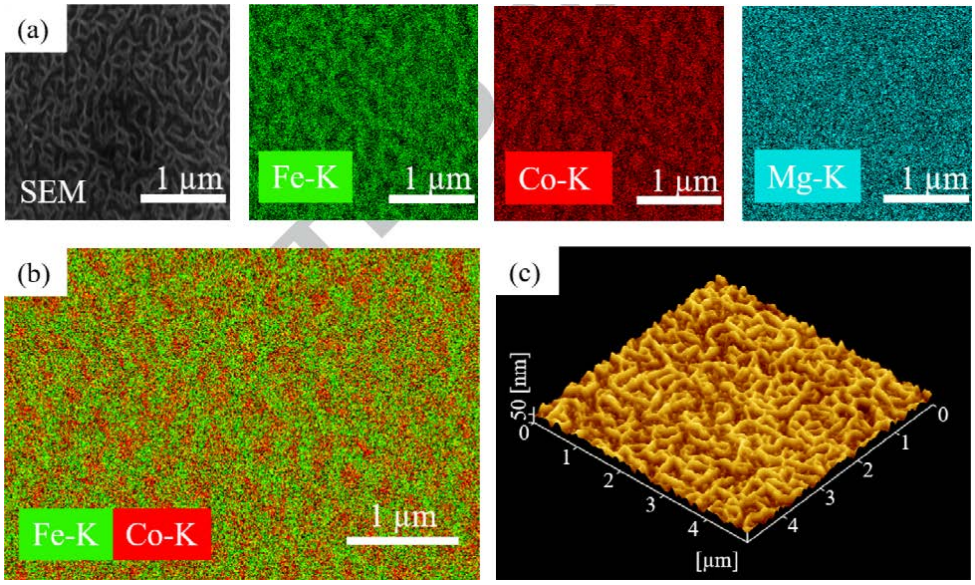

Figure I.16. a) Images FEG-SEM et mapings EDS, b) l'image correspondant au maping EDS pour Fe et Co, et c) micrographie AFM 5 × 5 µm^2 montrant la topographie de surface des films $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ préparés sous un champ de 2000 G [61].

Les études de tous ces auteurs ont également montré les évolutions des propriétés magnétiques au fur et à mesure de la décomposition spinodale. Par exemple, les cobaltites décomposés présentent un champ coercitif fort du fait que la décomposition spinodale génère des zones ferrimagnétiques (de la phase riche en Fe) juxtaposées à des zones non-magnétiques (de la phase riche en Co) (« pinning effect ») [42, 45].

A partir de ces études, la décomposition spinodale apparaît comme une méthode prometteuse pour le contrôle microstructural à l'échelle nanométrique dans les couches de cobaltite de fer. De plus la séparation de phase contrôlée dans certains alliages ferromagnétiques peut également mener à l'apparition de phénomènes de magnétorésistance géante, ce qui est très intéressant pour des applications potentielles [62, 63].

I.4. Oxydes de cobalt spinelles $Co_xFe_{3-x}O_4$

I.4.1. Structure cristalline spinelle de $Co_xFe_{3-x}O_4$

Les oxydes de cobalt $Co_xFe_{3-x}O_4$ sont ferrimagnétiques et ont une structure cristalline de type spinelle. La structure spinelle prend son nom du minéral $MgAl_2O_4$, qui cristallise dans le système cubique. Cette structure fut observée pour la première fois par Bragg [64] et par Nishikawa [65].

Le spinelle est formé par un agencement compact de type cubique face centré d'ions oxygène. Les ions oxygène forment deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B) entourés par respectivement 4 et 6 ions oxygène (Figure I.17. a, et b). Ces sites sont disponibles pour l'occupation des cations métalliques (Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+} et Fe^{3+}). Une maille unitaire spinelle contient Z = 8 motifs, soit 32 ions oxygène. Il y a donc 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. Sur l'ensemble des sites, seuls un huitième (8) des sites tétraédriques et la moitié (16) des sites octaédriques disponibles sont occupés par des cations. Ainsi, 2/3 des cations notés B occupent les sites octaédriques et 1/3 des cations notés A occupent des sites tétraédriques selon la formule A $[B]_2$ O_4. Au total, il y a donc 32 anions oxygène et 24 cations faisant un total de 56 ions dans une maille unitaire. En conséquence, les paramètres de réseau du spinelle sont grands, pour $CoFe_2O_4$: a = 8,38 Å, Co_2FeO_4 : a = 8,24 Å. La Figure I.17.d schématise la structure spinelle.

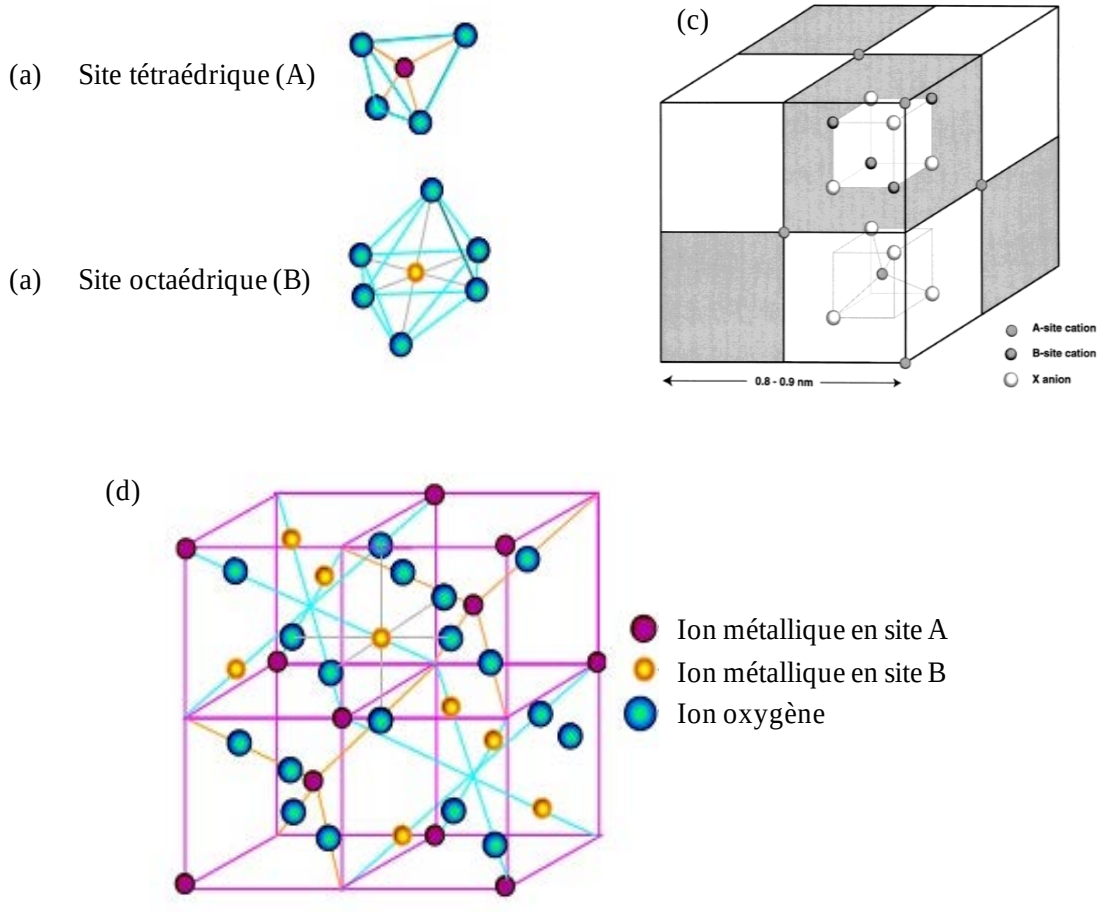

Figure I.17. Schéma de la structure cristalline spinelle [66].

Une autre façon de décrire la structure spinelle [66] est de considérer deux types de sous-cellules cubiques d'arête a/2 et de formule AB_2O_4 appelés octants. Ces octants présentent soit que des sites tétraédriques (4 cubes blancs représentés à la Figure I.17.c contenant chacun 1,5 site Td), soit un mélange de sites tétraédriques et octaédriques (4 cubes gris représentés à la Figure I.17 c contenant chacun 0,5 site Td et 4 sites Oh).

Comme mentionné ci-dessus, les ions oxygène forment une structure cubique à faces centrées. Mais en réalité il y a de légers écarts dus à une déformation causée par les ions métalliques. Les sites tétraédriques, qui sont plus petits que les sites octaédriques, sont parfois trop petits pour contenir un ion métallique. Une conséquence est que tous les sites tétraédriques sont dilatés par un déplacement des quatre ions oxygène vers l'extérieur. Les sites octaédriques sont alors réduits de la même quantité que les premières expansions. Une mesure quantitative du déplacement des oxygènes est le paramètre u, donné par la distance représentée sur la Figure I.18 entre un ion oxygène et la face du cube, qui est égale à (u.a). Pour un arrangement idéalement cubique compact des ions oxygène, u est égal à 3/8 (soit 0,375). En fonction de la nature des cations A et B, les ions oxygène peuvent s'éloigner de leur position idéale, le paramètre u devient alors supérieur à 0,375. Le paramètre de position de l'oxygène est déterminé par les équations [67]:

$$r_A = \left(u - \frac{1}{4}\right) a\sqrt{3} - R_0 \qquad \textbf{(Formule I.9)}$$

$$r_B = \left(\frac{5}{8} - u\right) a - R_0 \qquad \textbf{(Formule I.10)}$$

où r_A: rayon de la sphère (rayon ionique) dans le site A

r_B : rayon de la sphère (rayon ionique) dans le site B

R_0 : rayon ionique de l'oxygène

a : paramètre cristallin.

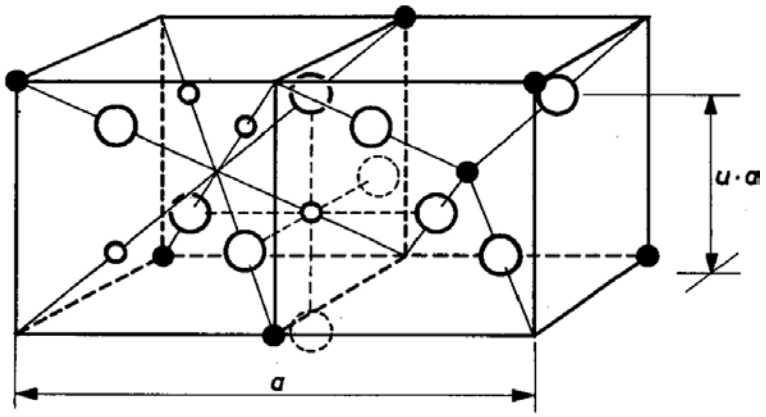

Figure I.18. Paramètre u de déplacement des ions oxygène [67].

I.4.2. Répartition des cations sur les sites des spinelles $Co_xFe_{3-x}O_4$

Il est nécessaire de comprendre la répartition des ions dans les deux types de sites des spinelles car les propriétés structurales, électriques et magnétiques en dépendent fortement [32, 68, 69]. Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites A et B, on définit 2 types de spinelles : spinelle direct et spinelle inverse. Les spinelles dans lesquels tous les cations trivalents occupent les sites octaédriques et tous les cations divalents occupent les sites tétraédriques sont appelés spinelles normaux ou directs. Une déviation par rapport à l'arrangement normal du spinelle peut se produire, la moitié des cations trivalents occupant les sites tétraédriques et les cations divalents occupant les sites octaédriques. Cela donne lieu à une structure spinelle complétement inverse (structure inverse). En dehors de $ZnFe_2O_4$ et $CdFe_2O_4$, la majorité des ferrites spinelles simples comprenant le ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$, présente une structure spinelle inverse. Cependant des analyses structurales par diffraction des rayons X et des neutrons ont montré que des structures intermédiaires peuvent exister. Ainsi le concept de degré d'inversion est donné pour définir le pourcentage de chaque type de cation occupant les sites tétraédriques et octaédriques. La formule générale pour la répartition des cations dans un ferrite spinelle $MeFe_2O_4$ est représentée par [66]

$$\underbrace{Me^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta}}_{\text{Site A}}\underbrace{\left[Me^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}\right]}_{\text{Site B}}O_4 \qquad \textbf{(Formule I.11)}$$

où δ est le degré d'inversion qui représente la répartition cationique parmi les sites disponibles dans une structure spinelle. Pour une structure directe δ = 0, pour une structure inverse δ = 1 et pour une distribution complétement aléatoire δ = 2/3, Me^{2+} et Fe^{3+} devraient être distribués

également dans tous les sites disponibles. Si les cations divalents sont présents sur des sites tétraédriques et octaédriques, le spinelle est partiellement inversé et $0 < \delta < 1$.

Puisque les propriétés particulières des ferrites sont strictement liées à la distribution des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle, le contrôle de la distribution des cations fournit un moyen d'adapter leurs propriétés. La répartition des cations dans la structure spinelle est fortement influencée par leur rayon ionique, leur énergie de stabilisation et leur configuration électronique [67]. De plus elle est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques [32, 68]. Le degré d'inversion peut être changé par traitement thermique notamment par la vitesse de refroidissement du matériau à partir d'une température élevée. δ tend vers 2/3 pour de grandes vitesses de refroidissement à partir de hautes températures (trempe dans l'eau par exemple). Lors d'une trempe la vitesse de refroidissement est en effet beaucoup plus élevée que la vitesse de diffusion des cations et, par conséquent, les cations sont piégés dans leurs positions relativement aléatoires dues à l'agitation thermique à haute température.

En théorie, le ferrite de cobalt stœchiométrique $CoFe_2O_4$, a une structure inverse ($\delta = 1$). Cependant, en raison de l'effet du traitement thermique, $CoFe_2O_4$ a le plus souvent une structure partiellement inverse. Des valeurs de δ proches de $\delta = 0{,}68$; 0,70 ; 0,80 et même aussi élevées que 0,96 ont été rapportées pour $CoFe_20_4$ dans diverses études [68, 70, 71]. Ces différents degrés d'inversion sont dus à différents procédés d'élaboration ou de traitement thermique [68, 72–74]. Le Tableau I.1 illustre les changements de répartition cationique engendrés par différents traitements thermiques appliqués à $CoFe_2O_4$.

Tableau I.1. Variations de répartitions cationiques de quelques ferrites de cobalt en fonction de différents traitements thermiques (R.L.: refroidissement lent).

$Co_xFe_{3-x}O_4$	Préparation	Répartition	Référence
1	1250 °C/24 h, trempé	$Co^{2+}_{0,24}Fe^{3+}_{0,76}\left[Co^{2+}_{0,76}Fe^{3+}_{1,24}\right]o_4$	[68]
1	1250 °C/24 h, R.L. 4 °C/h	$Co^{2+}_{0,07}Fe^{3+}_{0,93}\left[Co^{2+}_{0,93}Fe^{3+}_{1,07}\right]o_4$	[68]
1	1300 °C, R.L. 12 °C/h	$Co^{2+}_{0,177}Fe^{3+}_{0,823}\left[Co^{2+}_{0,823}Fe^{3+}_{1,177}\right]o_4$	[73]
1	1300 °C, R.L. 10 °C/min	$Co^{2+}_{0,257}Fe^{3+}_{0,743}\left[Co^{2+}_{0,743}Fe^{3+}_{1,257}\right]o_4$	[73]
1	1300 °C, trempé	$Co^{2+}_{0,304}Fe^{3+}_{0,696}\left[Co^{2+}_{0,696}Fe^{3+}_{1,304}\right]o_4$	[73]
1	900 °C/1h, trempé	$Co^{2+}_{0,21}Fe^{3+}_{0,79}\left[Co^{2+}_{0,79}Fe^{3+}_{1,21}\right]o_4$	[75]

Lorsque les teneurs en cobalt sont élevées (x ≥ 1), dans les spinelles de composition $Co_xFe_{3-x}O_4$, le cation trivalent Co^{3+} remplace les ions Fe^{3+}dans les sites octaédriques et il n'y a pas de cation Fe^{2+} [72]. La totalité des cations divalents sont en effet des cations Co^{2+}. Chaque type de cation a une préférence pour certains sous réseaux. Les cations Co^{2+} n'ont qu'une faible préférence pour les sites A [76]. Les cations Fe^{3+}ont une préférence pour les sites A mais, selon Navrotsky et Kleppa [76], cette préférence est faible. Les cations Co^{3+}ne peuvent pas occuper les sites A [77] mais ont tendance à se placer dans les sites B [78], compte tenu de la stabilité de leur configuration électronique $3d^6$ dans un environnement octaédrique [79]. Ces tendances d'occupation sont en accord avec les résultats de la thèse de Le Trong Hoa [75]. Selon cet auteur, la répartition cationique de $Co_xFe_{3-x}O_4$ est exprimée par le Formule I.12 suivante :

$$Co^{2+}_{1-\alpha}\, Fe^{3+}_{\alpha}[Co^{2+}_{\alpha} Fe^{3+}_{3-x-\alpha} Co^{3+}_{x-1}]O_4 \qquad \textbf{(Formule I.12)}$$

où α est la teneur de Fe^{3+} sur les sites tétraédriques A dans la formule au-dessus, $\alpha = R_A*(3-x)$ où R_A est la concentration en ions Fe^{3+} dans les sites A déterminée par spectroscopie Mössbauer.

Lorsque la teneur en cobalt (x) augmente, la structure a tendance à passer d'un spinelle inverse à un spinelle normal. Le Tableau I.2 présente les répartitions cationiques calculées à partir des résultats de spectroscopie Mössbauer des compositions dont le degré d'inversion diminue de 0,79 à 0 lorsque x augmente de 1 à 2,46 respectivement. Pour les compositions très riches en cobalt (x > 2,5), les cations dans les sites A sont principalement les ions Co^{2+} [72, 75]:

Tableau I.2. Répartitions cationiques de quelques cobaltites de fer [75].

Formule	Préparation	Répartition cationique
$Co_{1,00}Fe_{2,00}O_4$	900 °C/1h, trempé	$Co^{2+}_{0,21}Fe^{3+}_{0,79}\left[Co^{2+}_{0,79}Fe^{3+}_{1,21}\right]o_4$
$Co_{1,22}Fe_{1,78}O_4$	900 °C/1h, trempé	$Co^{2+}_{0,38}Fe^{3+}_{0,62}\left[Co^{2+}_{0,62}Fe^{3+}_{1,16}Co^{3+}_{0,22}\right]o_4$
$Co_{1,73}Fe_{1,78}O_4$	900 °C/1h, trempé	$Co^{2+}_{0,61}Fe^{3+}_{0,39}\left[Co^{2+}_{0,39}Fe^{3+}_{1,88}Co^{3+}_{0,73}\right]o_4$
$Co_{2,46}Fe_{0,54}O_4$	900 °C/1h, trempé	$Co^{2+}_{1,00}\left[Fe^{3+}_{0,54}Co^{3+}_{1,46}\right]o_4$

I.4.3. Etude de la décomposition spinodale sur $Co_xFe_{3-x}O_4$

Dans le diagramme de phase $CoFe_2O_4$-Co_3O_4, il existe une lacune de miscibilité dans laquelle la décomposition spinodale peut conduire à une alternance régulière de phases spinelles respectivement riches en cobalt et en fer. Cela a été principalement observé dans les poudres de cobaltite de fer comme mentionné dans les parties précédentes. Dans le cadre d'applications futures potentielles, il est cependant nécessaire de pouvoir préparer des films minces et d'y induire une décomposition spinodale à basse température. Cependant, à l'exception des études de notre groupe, trois publications seulement ont porté sur la décomposition spinodale dans des films minces $Co_xFe_{3-x}O_4$ [45, 59, 61]. Pour deux d'entre elles [45, 59], la décomposition spinodale a été observée après un recuit au-dessus de 800 °C, ce qui est un inconvénient pour des applications technologiques. Cet inconvénient a été surmonté par notre groupe [60] grâce à la préparation de films minces par pulvérisation radiofréquence. Avec ce processus de dépôt, une couche obtenue a une bonne uniformité d'épaisseur, une adhérence élevée du film avec le substrat et une bonne structure cristalline. De plus, la décomposition commence quelques minutes après que la couche mince $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ ait été traitée à 450 °C.

Références bibliographiques

[1] **J. Smit & H.P.J. Wijn**, *«Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical application»*. ***Netherlands: Philips Technical Library***, 1959.

[2] **A. Goldman**, *«Handbook of Modern Ferromagnetic Materials»*. ***Boston, MA: Springer*** US, 1999.

[3] **A. Goldman**, *«Modern ferrite technology»*, 2nd ed. ***NY: Springer***, New York, 2005.

[4] **R. Valenzuela**, *«Magnetic Ceramics»*. ***Cambridge University Press***, 2005.

[5] **G. F. Dionne, D. E. Oates, D. H. Temme, J. A. Weiss**, *« Ferrite-superconductor devices for advanced microwave applications»*, ***IEEE Trans. Microw. Theory Tech.,*** vol. 44, n° 7, p. 1361‑1368, juillet 1996.

[6] **E. Schloemann,** *«Advances in ferrite microwave materials and devices»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 209, n° 1–3, p. 15‑20, février 2000.

[7] **M. Pardavi-Horvath**, *«Microwave applications of soft ferrites»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 215–216, p. 171‑183, juin 2000.

[8] **Nan Mo, Young-Yeal Song, Carl E. Patton**, *«High-field microwave effective linewidth in polycrystalline ferrites: Physical origins and intrinsic limits»*, ***Journal of Applied Physics,*** 97, 093901, 2005.

[9] **N. Mo, J. J. Green, P. Krivosik, C. E. Patton**, *«The low field microwave effective linewidth in polycrystalline ferrites»*, ***J. Appl. Phys.***, vol. 101, n° 2, p. 023914, 2007.

[10] **Vincent G. Harris, Anton Geiler, Yajie Chen, Soack Dae Yoon, Mingzhong Wu, Aria Yang, Zhaohui Chen, Peng He, Patanjali V.Parimi, Xu Zuo, Car lE. Patton, Manasori Abe, Olivier Acher, Carmine Vittoria**, *«Recent advances in processing and applications of microwave ferrites»*, ***Curr. Perspect. Mod. Microw. Mater.***, vol. 321, n° 14, p. 2035‑2047, juillet 2009.

[11] **M. Angeli, E. Cardelli, E. Della Torre**, *«Modelling of magnetic cores for power electronics applications»*, ***Phys. B Condens. Matter***, vol. 275, n° 1‑3, p. 154‑158, janv. 2000.

[12] **P. R. Wilson, J. N. Ross, A. D. Brown**, *«Modeling Frequency-Dependent Losses in Ferrite Cores»*, ***IEEE Trans. Magn.***, vol. 40, n° 3, p. 1537‑1541, mai 2004.

[13] **C. Zhang, H. Vali, C. S. Romanek, T. J. Phelps, S. V. Liu**, *«Formation of single-domain magnetite by a thermophilic bacterium»*, ***Am. Mineral.***, vol. 83, n° 11, p. 1409–1418, 1998.

[14] **H. Hofmann, Z. Rahman, U. Schubert**, Éd., *«Nanostructured Materials»*. Vienna: ***Springer Vienna***, 2002.

[15] **Andreas Jordan, Regina Scholz, Klaus Maier-Hau, Manfred Johannsen, Peter Wust, Jacek Nadobny, Hermann Schirra, Helmut Schmidt, Serdar Deger, Stefan Loening, Wolfgang Lanksch, Roland Felix**, *«Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia»*, ***Proc. Third Int. Conf. Sci. Clin. Appl. Magn. Carr.***, vol. 225, n° 1–2, p. 118‑126, 2001.

[16] **J. Giri, P. Pradhan, T. Sriharsha, D. Bahadur,** *«Preparation and investigation of potentiality of different soft ferrites for hyperthermia applications»*, ***J. Appl. Phys***., vol. 97, n° 10, p. 10Q916, 2005.

[17] **D.-H. Kim, S.-H. Lee, K.-N. Kim, K.-M. Kim, I.-B. Shim, Y.-K. Lee**, *«Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application»*, ***Proc. Fifth Int. Conf. Sci. Clin. Apllications Magn. Carr***., vol. 293, n° 1, p. 320‑327, mai 2005.

[18] **T. Matsunaga, S. Kamiya**, *«Use of magnetic particles isolated from magnetotactic bacteria for enzyme immobilization»*, ***Appl. Microbiol. Biotechnol***., vol. 26, n° 4, p. 328‑332, 1987.

[19] **I. Šafařík, M. Šafaříková**, *«Use of magnetic techniques for the isolation of cells»*, ***J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.***, vol. 722, n° 1–2, p. 33‑53, février 1999.

[20] **K. Sode, S. Kudo, T. Sakaguchi, N. Nakamura, T. Matsunaga**, *«Application of bacterial magnetic particles for highly selective mRNA recovery system»*, ***Biotechnol. Tech.***, vol. 7, n° 9, p. 688‑694, 1993.

[21] **M. Sugimoto**, *«The Past, Present, and Future of Ferrites»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 82, n° 2, p. 269‑280, févr. 1999.

[22] **V R Singh**, *«Smart sensors: Physics, technology and applications»*, ***Indian J. Pure Appl. Phys.***, vol. 43, n° 1, p. 7‑16, 2005.

[23] **Z. Tianshu, P. Hing, Z. Jiancheng, K. Lingbing**, *«Ethanol-sensing characteristics of cadmium ferrite prepared by chemical coprecipitation»*, ***Mater. Chem. Phys.***, vol. 61, n° 3, p. 192‑198, nov. 1999.

[24] **K. Madhusudan Reddy, L. Satyanarayana, S. V. Manorama, R. D. K. Misra**, *«A comparative study of the gas sensing behavior of nanostructured nickel ferrite synthesized by hydrothermal and reverse micelle techniques»*, ***Mater. Res. Bull.***, vol. 39, n° 10, p. 1491‑1498, août 2004.

[25] **Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, J. Meng**, *«Preparation of Ferrite MFe_2O_4 (M = Co, Ni) Ribbons with Nanoporous Structure and Their Magnetic Properties»*, ***J. Phys. Chem. B***, vol. 112, n° 36, p. 11292‑11297, sept. 2008.

[26] **C. G. Reddy, S. V. Manorama, V. J. Rao**, *«Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials»*, ***J. Mater. Sci. Lett.***, vol. 19, n° 9, p. 775–778, 2000.

[27] **I. Sandu, L. Presmanes, P. Alphonse, P. Tailhades**, *«Nanostructured cobalt manganese ferrite thin films for gas sensor application»*, ***EMRS 2005 Symp. ESynthesis Charact. Appl. Mesostructured Thin Layers***, vol. 495, n° 1–2, p. 130‑133, janv. 2006.

[28] **P. Rao, R. V. Godbole, D. M. Phase, R. C. Chikate, S. Bhagwat**, *«Ferrite thin films: Synthesis, characterization and gas sensing properties towards LPG»*, ***Mater. Chem. Phys.***, vol. 149‑150, p. 333‑338, janv. 2015.

[29] **A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar**, *«Ferrite Gas Sensors»*, ***IEEE Sens. J.***, vol. 11, n° 4, p. 849‑861, avr. 2011.

[30] **Vojtech Chlan**, *«Hyperfine Interactions in Ferrites with Spinel Structure»*, ***Thesis***, Charles University, Prague, 2010.

[31] **S. Singhal, S. Jauhar, S. K. Tripathi, K. Dharamvir, R. Kumar, G. S. S. Saini**, *«Comparative Study of Structural and Magnetic Properties of Soft Ferrites (MFe_2O_4: M = Co, Ni, Zn, Mg) Synthesized via Aerosol Method»*, ***AIP Conference Proceedings*** 1393, p. 187‑188, 2011.

[32] **D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias**, *«A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni)»*, ***J. Phys. Chem. C,*** vol. 113, n° 20, p. 8606‑8615, mai 2009.

[33] **W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, L. F. Feiner, R. Metselaar, M. A. C. Devillers**, *«A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites (invited)»*, ***J. Appl. Phys.***, vol. 85, n° 8, p. 5100, 1999.

[34] **Y. Suzuki**, *«Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films»*, ***Annu. Rev. Mater. Res.***, vol. 31, n° 1, p. 265‑289, août 2001.

[35] **J. Robin, J. Bénard**, *«Recherches sur la structure et la stabilité des phases dans le système Fe_2O_3-Co_3O_4»*, ***Comptes Rendus Académie Des Sciences***, France, p. 734‑735, 1952.

[36] **J. Robin**, *«Recherches sur la consitution et la stabilité de quelques solutions solides à base d'oxyde de cobalt»*, ***Thèse***, *Paris*, vol. 10, n° 12, p. 389‑412, 1955.

[37] **B. D. Roiter, A. E. Paladino**, *«Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System Fe—Co—O»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 45, n° 3, p. 128–133, 1962.

[38] **W. Müller, H. Schmalzried**, *«Defect Structure in Cobalt Ferrite»*, ***Ber Bunsenges Phys Chem***, vol. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., p. 270, 1964.

[39] **E. Aukrusl, A. Muan**, *«Thermodynamic Properties of Solid Solutions with Spinel-Type Structure: II.The System Co_3O_4-Fe_3O_4, at 1200°C»*, ***Trans Metull SOC AIME***, vol. 230, p. 1395‑99, 1964.

[40] **D. P. Masse, A. MUAN**, *«Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Cobalt Oxide—Iron Oxide—Silica in Air»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 48, n° 9, p. 466–469, 1965.

[41] **M. TAKAHASHI, M. E. FINE**, *«Coercive Force of Spinodally Decomposed Cobalt Ferrite with Excess Cobalt»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 53, n° 11, p. 633‑634, nov. 1970.

[42] **M. Takahashi, J. R. C. Guimarães, M. E. Fine**, *«Spinodal Decomposition in the System $CoFe_2O_4$-Co_3O_4»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 54, n° 6, p. 291‑295, juin 1971.

[43] **P. J. Murray, (the late) J.W. Linnett**, *«Mössbauer studies in the spinel system $Co_xFe_{3-x}O_4$»*, ***J. Phys. Chem. Solids***, vol. 37, n° 6, p. 619‑624, janv. 1976.

[44] **M. R. GUIRE, T. R. S. Prasanna, G. Kalonji, R. C. O'HANDLEY**, *«Phase Equilibria in the Iron Oxide-Cobalt Oxide-Phosphorus Oxide System»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 70, n° 11, p. 831–837, 1987.

[45] **S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto**, *«Preparation and phase separation behavior of $(Co, Fe)_3O_4$ films»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 76, n° 7, p. 1788–1792, 1993.

[46] **I.-H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, Y.-B. Kang**, *«Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe–Co–O system»*, ***Acta Mater***., vol. 52, n° 2, p. 507‑519, janv. 2004.

[47] **W.-W. Zhang, M. Chen**, *«Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system»*, ***Calphad***, vol. 41, p. 76‑88, juin 2013.

[48] **J. W. Gibbs**, *«The collected works of J. Willard Gibbs»*. ***New Haven: Yale University*** Press, 1948.

[49] **P. Papon, J. Leblond, P. H. Meijer, S. L. Schnur**, *«The physics of phase transitions»*. ***Springer***, 2002.

[50] **MH Hillert,** *«A theory of nucleation for solid metallic solutions»*, ***Massachusets Institute of Technology***, Praca doktorska, 1956.

[51] **E. P. Favvas, A. C. Mitropoulos**, *«What is spinodal decomposition»*, ***J. Eng. Sci. Technol. Rev.***, vol. 1, n° 1, p. 25–27, 2008.

[52] **J. W. Cahn, J. E. Hilliard**, *«Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid»*, ***J. Chem. Phys.***, vol. 31, n° 3, p. 688‑699, sept. 1959.

[53] **J. W. Cahn**, *«On spinodal decomposition»*, ***Acta Metall.***, vol. 9, n° 9, p. 795–801, 1961.

[54] J**. W. Cahn**, *«On spinodal decomposition in cubic crystals»*, ***Acta Metall.***, vol. 10, n° 3, p. 179–183, 1962.

[55] **J. W. Cahn,** *«Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems»*, ***J. Chem. Phys.***, vol. 42, n° 1, p. 93‑99, janv. 1965.

[56] **H. E. Cook, J. E. Hilliard**, *«A simple method of estimating the chemical spinodal»*, ***Trans AIME***, n° 233, p. 142‑46, 1965.

[57] **H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, Ph. Tailhades**, *«Phase decomposition study in $Co_xFe_{3-x}O_4$ iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation»*, ***Solid State Sci.,*** vol. 10, n° 5, p. 550‑556, mai 2008.

[58] **H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, Ph. Tailhades,** *«Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites $Co_xFe_{3-x}O_4$ (1*

$\leq x \leq 2.46$) *before and after spinodal decomposition* », ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 334, p. 66‑73, mai 2013.

[59] **K. J. Kim, J. H. Lee, C. S. Kim**, *«Phase decomposition and related structural and magnetic properties of iron-cobaltite thin films»*, ***J. Korean Phys. Soc.***, vol. 61, n° 8, p. 1274‑1278, oct. 2012.

[60] **T. M. A. Bui, H. Le Trong, L. Presmanes, A. Barnabé, C. Bonningue, P. Tailhades,** *«Thin films of $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ prepared by radio frequency sputtering – the first step towards their spinodal decomposition»*, ***CrystEngComm***, vol. 16, n° 16, p. 3359, 2014.

[61] **N. Debnath, Takahiko Kawaguchi, Wataru Kumasaka, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya**, *«As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, 432, P.391–39, 2017.

[62] **M. G. M Miranda, E. Estévez-Rams, G. Matinez, N. M. Baichich**, *«Phase separation in $Cu_{90}Co_{10}$ high-magnetoresistance materials»*, ***Physical Review B***, p. 68 014434, 2003.

[63] **A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss**, *«Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 262, n° 1, p. 23‑31, mai 2003.

[64] **W. H. Bragg**, *«XXX. The structure of the spinel group of crystals»*, ***Philos. Mag. Ser.*** *6*, vol. 30, n° 176, p. 305‑315, août 1915.

[65] **S. Nishikawa**, *«Structure of some crystals of spinel group»*, ***Tokyo Sugaku-Buturigakkwai Kizi Dai 2 Ki***, vol. 8, n° 7, p. 199–209_1, 1915.

[66] **K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes**, *«Structure of spinel»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 82, n° 12, p. 3279–3292, 1999.

[67] **J. Smit & H.P.J. Wijn**, *Ferrites*. Netherlands: Philips Technical Library, 1959.

[68] **G. A. Sawatzky**, *«Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel $CoFe_2O_4$»*, ***J. Appl. Phys.***, vol. 39, n° 2, p. 1204, 1968.

[69] **A. M. Kumar, P. A. Rao, M. C. Varma, G. Choudary, K. H. Rao**, *«Cation Distribution in $Co_{0.7}Me_{0.3}Fe_2O_4$ (Me = Zn, Ni and Mn)»*, ***J. Mod. Phys.***, vol. 02, n° 09, p. 1083‑1087, 2011.

[70] **D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias**, *«X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix»*, ***J. Phys. Chem. C***, vol. 111, n° 17, p. 6308‑6317, mai 2007.

[71] **S. Iida**, *«Phase Diagram of Iron-Cobalt-Oxygen System. (I) Experimental Study»*, ***J. Phys. Soc. Jpn.***, vol. 11, n° 8, p. 846‑854, août 1956.

[72] **P. J. Murray, (the late) J.W. Linnett**, *«Cation distribution in the spinels $Co_xFe_{3-x}O_4$»*, ***J. Phys. Chem. Solids***, vol. 37, n° 11, p. 1041‑1042, 1976.

[73] **M. R. De Guire, R. C. O'Handley, G. Kalonji**, *«The cooling rate dependence of cation distributions in $CoFe_2O_4$»*, ***J. Appl. Phys.***, vol. 65, n° 8, p. 3167, 1989.

[74] **T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, F. M. Costa,** *«Structural and morphological characterization of $FeCo_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ spinels prepared by a coprecipitation method»*, ***Solid State Sci.,*** vol. 5, n° 2, p. 383‑392, février 2003.

[75] **H. Le Trong**, *«Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle: élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.

[76] **A. Navrotsky, O. J. Kleppa**, *«The thermodynamics of cation distributions in simple spinels»*, ***J. Inorg. Nucl. Chem.***, vol. 29, n° 11, p. 2701‑2714, nov. 1967.

[77] **S. Kawano, N. Achiwa, N. Yamamoto, S. Higashi**, *«Metal-ion distribution and magnetic structure of Fe-substituted cobaltite spinel: $FeCo_2O_4$»*, ***Mater. Res. Bull.***, vol. 11, n° 8, p. 911‑916, août 1976.

[78] **I. C. Nlebedim, A. J. Moses, D. C. Jiles**, *«Non-stoichiometric cobalt ferrite, $Co_xFe_{3-x}O_4$ (x=1 to 2): Structural, magnetic and magnetoelastic properties»*, ***J. Magn. Magn. Mater***., vol. 343, p. 49‑54, oct. 2013.

[79] **J. D. Dunitz, L. E. Orgel,** «*Electronic properties of transition-metal oxides-II*», ***J. Phys. Chem. Solids***, vol. 3, n° 3, p. 318‑323, janv. 1957.

Chapitre II: Techniques Expérimentales

II.1. Techniques de synthèse

II.1.1. Synthèse des poudres d'oxyde de cobaltite de fer

II.1.1.1. Synthèse des oxalates de cobalt – fer

Les oxalates mixtes $(Co_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4.2H_2O$ sont synthétisés par une méthode de chimie douce. Puisque les oxalates mixtes de fer et de cobalt sont iso-structuraux de la forme allotropique β de l'oxalate de fer di-hydraté $FeC_2O_4.2H_2O$ (structure orthorhombique) [1, 2], la précipitation de ces oxalates mixtes est facilitée.

Les propriétés morphologiques et granulométriques des oxalates dépendent du choix du pH, du solvant, en particulier de sa constante diélectrique, ainsi que de la vitesse d'addition des réactifs, de la température et de l'agitation des solutions.

Les conditions d'élaboration des particules submicroniques d'oxalates à morphologie contrôlée ont déjà fait l'objet d'études par de nombreux chercheurs au laboratoire CIRIMAT [3-6]. A partir du savoir-faire des chercheurs du laboratoire, nous avons optimisé le protocole de synthèse de précurseurs oxaliques de la manière suivante :

- Dissolution de l'acide oxalique $H_2C_2O_4.2H_2O$ dans l'éthanol à 95 %.

- Dissolution du chlorure de fer $FeCl_2.4H_2O$ et du chlorure de cobalt $CoCl_2.6H_2O$ dans les proportions adéquates dans un solvant constitué d'eau et d'éthylène glycol dans un rapport à 60/40 en volume. Une faible quantité d'acide chlorhydrique est ajoutée pour éviter l'oxydation rapide des ions ferreux en ions ferriques dans la solution. Pour ne pas privilégier la précipitation d'un oxalate aux dépens de l'autre, les concentrations des sels métalliques sont telles que la précipitation d'oxalate a lieu dans des conditions de très forte sursaturation.

- La solution saline obtenue est introduite dans la solution oxalique à une vitesse contrôlée à l'aide de pompes péristaltiques (v = 20 ml/min). Les points d'addition de la solution saline sont dispersés pour que la précipitation d'oxalate soit homogène dans toute la solution.

- Le précipité formé est lavé à l'eau distillée à plusieurs reprises pour éliminer les ions chlorures et il est récupéré à l'aide d'une centrifugeuse.

- Le dernier lavage est effectué à l'éthanol puis il est suivi par un séchage rapide dans une étuve ventilée à 80 °C pour éviter une dégradation de la morphologie par dissolution et recristallisation des particules.

Les poudres d'oxalates obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X, analyses thermiques (thermo-gravimétrique et thermo-différentielle) et microscopie électronique à balayage. Les résultats de ces analyses ont été détaillés dans les thèses de doctorat de notre groupe [7, 8]. Il a été ainsi démontré que les conditions opératoires utilisées permettaient l'obtention d'oxalates mixtes de structure identique à celle de l'oxalate de fer dihydraté de type β (humboldite), les particules étaient aciculaires avec des longueurs comprises entre 0,2 et 0,3 µm et ces oxalates se décomposaient sous air avant 300 °C.

Nous ne reviendrons pas sur les caractérisations structurales et microstructurales des oxalates qui sont bien connues. Au cours de notre travail de thèse, les poudres d'oxalates $(Co_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4.2H_2O$ ont été synthétisées avec des compositions différentes en Co (x = 1,1 ; 1,5 ; 1,7 ; 2 ; 2,7 et 3) puis ont été transformées en cobaltites de fer ($Co_xFe_{3-x}O_4$) par une décomposition thermique spécifique qui est présentée dans le paragraphe suivant.

II.1.1.2. Synthèse des poudres d'oxyde $Co_xFe_{3-x}O_4$

Pour obtenir des cobaltites de fer de structure spinelle $Co_xFe_{3-x}O_4$, il faut un traitement thermique de décomposition sous air des précurseurs oxalates mixtes à 600 °C. La décomposition des oxalates se fait par voie thermique, mais il faut respecter certaines conditions si on désire conserver globalement la forme des particules du précurseur. La poudre d'oxalate doit être disposée en fines couches pour optimiser le contact avec l'air, avant de subir le traitement thermique de décomposition. La décomposition est effectuée à une vitesse lente (10 °C/h) jusqu'à 250 °C afin d'éliminer tout le monoxyde de carbone qui se dégage localement au fur et à mesure de la décomposition de l'oxalate. Cette faible vitesse est également utilisée pour éviter la formation d'une atmosphère réductrice susceptible de faire apparaître des particules pyrophoriques de fer ou de cobalt métallique. Ces dernières engendrent en effet, lors de leur

oxydation, une élévation locale de température qui entraîne le frittage entre particules et donc la dégradation de leur forme initiale.

Le traitement thermique est ensuite poursuivi à une vitesse de montée en température de 150 °C/h jusqu'à 600 °C sous air avec un palier de 2 h afin de mieux cristalliser et densifier les particules d'oxyde formées. Le processus de traitement thermique de décomposition d'oxalate mixte est présenté dans la Figure II.1.

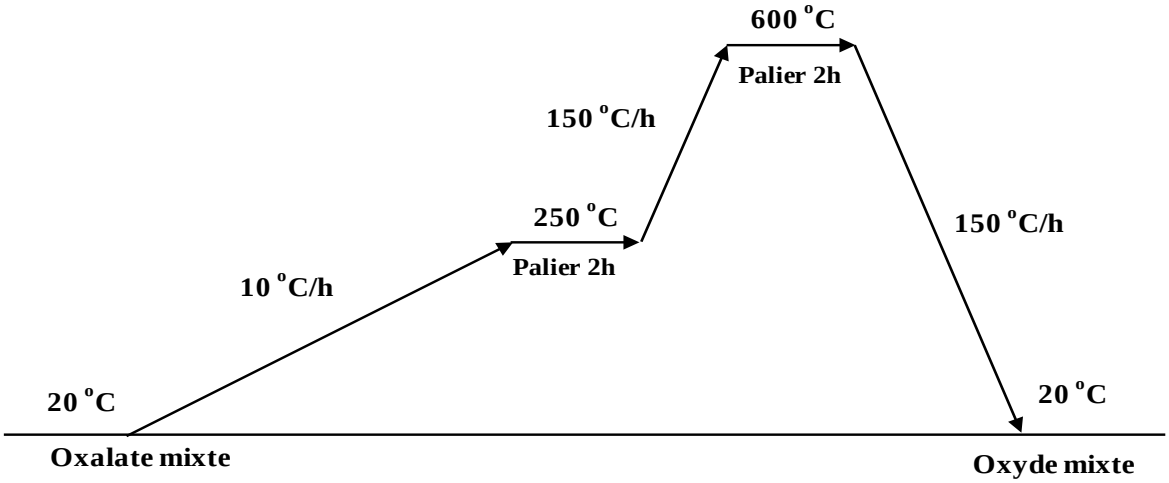

Figure II.1. Schéma du traitement thermique de décomposition des oxalates mixtes.

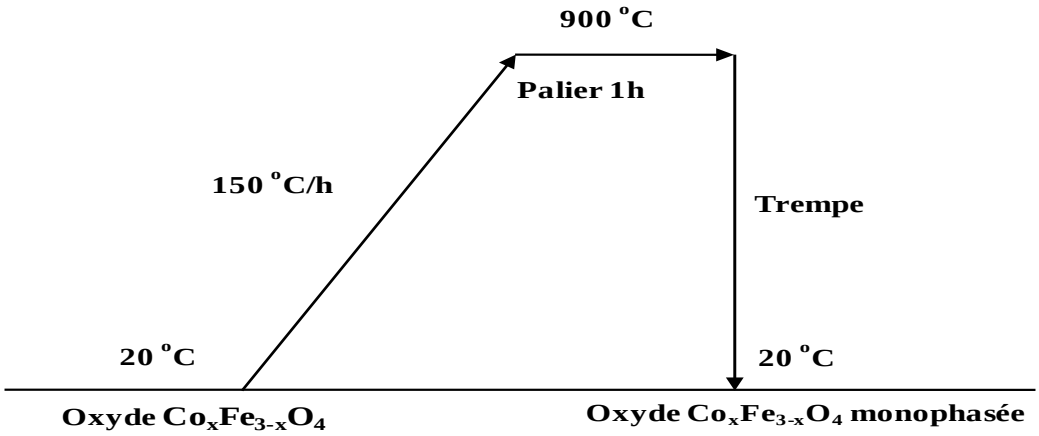

Figure II.2. Schéma du traitement thermique pour obtenir des oxydes monophasés.

Après avoir subi une décomposition sous air à 600 °C, les oxalates $(Co_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4.2H_2O$ ont été transformés en oxydes $Co_xFe_{3-x}O_4$. Les oxydes $Co_xFe_{3-x}O_4$ dont la

composition se situe dans la lacune de miscibilité du diagramme de phase limitée par: $Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ pour la phase riche en fer et $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ pour la phase riche en cobalt, ont ensuite subi un nouveau traitement thermique à 900 °C, puis une trempe sous air pour obtenir les oxydes $Co_xFe_{3-x}O_4$ monophasés. Le schéma du traitement thermique est présenté dans la Figure I.2.

Les poudres d'oxydes $Co_xFe_{3-x}O_4$ monophasés avec des compositions en cobalt différentes (x =1,1 ; 1,5 ; 1,7 ; 2 ; 2,7 et 3) seront utilisées comme les références dans le chapitre III et chapitre V.

II.1.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radio- fréquence

II.1.2.1. Méthode de pulvérisation cathodique magnétron radio- fréquence

- ***Pulvérisation cathodique :***

Il existe de nombreuses façons de déposer des matériaux tels que les métaux, les céramiques ou polymères sous forme de films minces sur un substrat. Parmi celles-ci, la pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui est devenu l'un des moyens industriels les plus courants pour fabriquer des films minces.

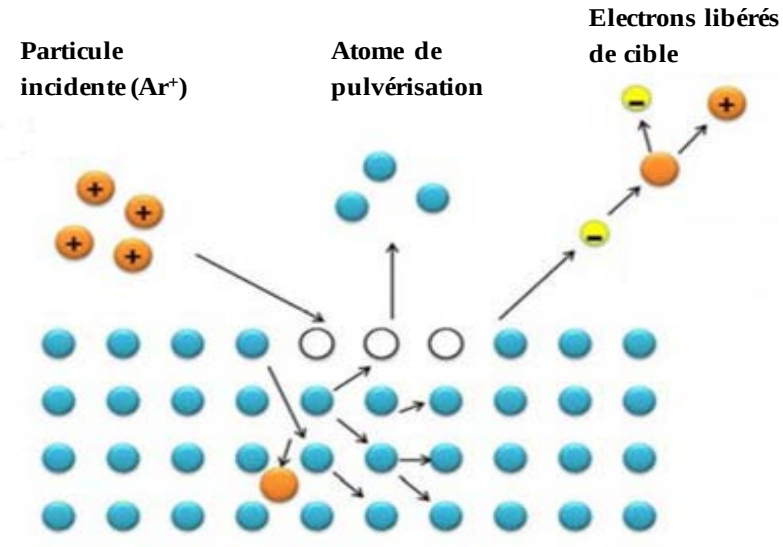

Figure II.3. Procédé de pulvérisation.

Les particules incidentes (ions) impactent les atomes de la surface de la cible constituée du matériau destiné à être déposé, avec une énergie suffisante pour rompre des liaisons et arracher des atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. Pendant le dépôt par pulvérisation cathodique, les atomes éjectés de la cible sont déposés sur le substrat dans un environnement de vide poussé (Figure II.3).

Selon la source utilisée pour générer des ions, on distingue deux types de pulvérisation : la pulvérisation par faisceau ionique ou celle par plasma. Compte tenu des moyens expérimentaux à notre disposition, nous nous sommes cantonnés ici à décrire la pulvérisation par les ions générés dans le plasma créé lors d'une décharge luminescente.

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt polyvalente applicable à l'élaboration de couches minces constituées de matériaux électriquement conducteurs ou isolants. En revanche, ce procédé ne peut pas s'appliquer facilement aux dépôts de matériaux organiques en raison de leur fragilité face au bombardement ionique.

- ***Mécanisme de pulvérisation cathodique :***

Bien que le principe de la pulvérisation soit apparemment simple, les mécanismes réels en jeu sont assez complexes. Un gaz de décharge est introduit dans une chambre à vide à une pression de 1 à 10 mTorr. L'argon est typiquement utilisé car il est inerte et facilement disponible sous une forme pure. Une tension en courant continu (DC) est placée entre la cible et le substrat qui ionise les atomes d'argon et crée dans l'enceinte un plasma constitué d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. Ce plasma est également connu en tant que décharge luminescente en raison de la lumière émise. Les ions argon sont accélérés dans un champ électrique vers la cathode, également appelée cible. Les électrons libérés lors de l'ionisation de l'argon et les électrons secondaires produits lors du bombardement des ions Ar^+ sur la cible, entretiennent le processus de décharge lors de leurs collisions avec d'autres atomes d'argon [9] (Figure II.4). La collision des ions Ar^+ avec la cible, permet l'éjection de ses atomes en surface dont une grande partie parcourt la distance nécessaire pour atteindre le substrat. Elle conduit aussi à leur condensation en un film mince bien adhérent. En première approximation, si l'on néglige l'échauffement de la cible et les éventuelles réactions chimiques qui peuvent avoir lieu à sa surface, on peut considérer que la vitesse de dépôt est constante. L'élaboration de films

minces avec des épaisseurs précises s'effectue alors en contrôlant simplement le temps de dépôt.

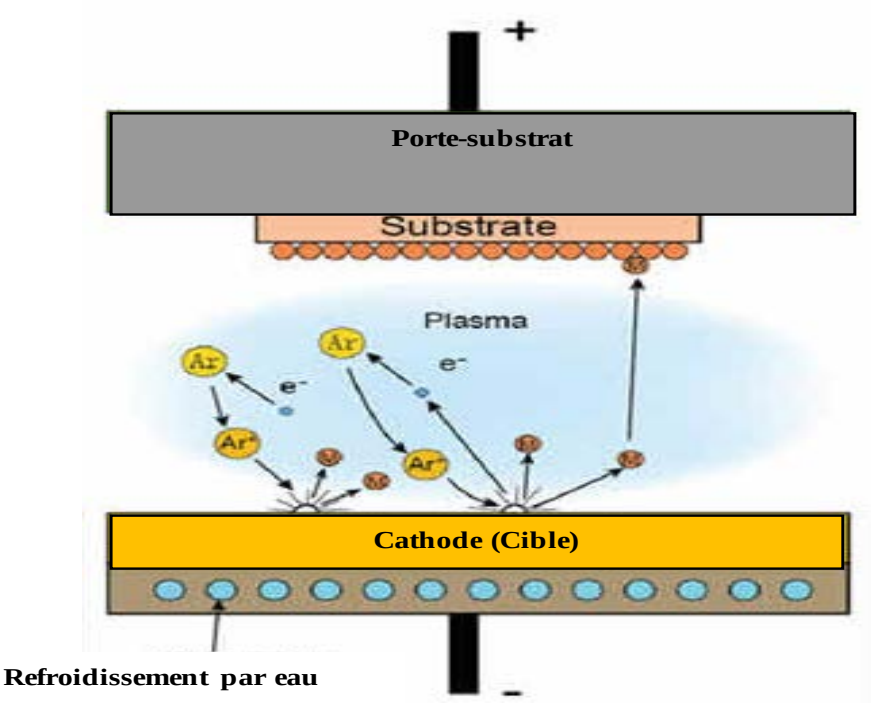

Figure II.4. Mécanisme de pulvérisation cathodique.

L'interaction des ions avec la surface du solide (cible) peut provoquer les phénomènes suivants [10]:

- L'éjection d'électrons généralement désignés comme des électrons secondaires,
- L'éjection d'atomes de la cible en raison de l'impact des ions, appelée pulvérisation,
- La réflexion d'ions après neutralisation,
- L'implantation d'ions,
- Des collisions en cascade ce qui provoque des défauts structuraux dans des couches de surface,
- Des rayonnements électromagnétiques.

Selon l'énergie Ei des ions, certains des phénomènes mentionnés ci-dessus deviennent prédominants. Pour le procédé de dépôt par pulvérisation, deux d'entre eux - l'éjection d'atomes de la cible (pulvérisation) et l'émission d'électrons secondaires, sont les plus intéressants.

Le processus de pulvérisation commence lorsque l'énergie Ei de l'ion incident dépasse ce que l'on appelle l'énergie seuil de pulvérisation $E_0 \sim 4E_s$ où E_s est l'énergie de liaison de surface du matériau cible. Cette énergie ne doit pas être trop grande afin d'éviter la pénétration dans le matériau cible (implantation ionique). Le rendement de la pulvérisation cathodique S, défini comme étant le nombre d'atomes éjectés par le nombre d'ions incidents, peut être calculé comme indiqué ci-dessous:

$$S = \frac{3\alpha}{\pi^2} \frac{m_t m_i}{(m_t + m_i)^2} \frac{E_i}{E_s} \qquad \textbf{(Formule II.1)}$$

où:

- m_i et m_t sont les masses des ions incidents et des atomes de la cible, respectivement
- α est un facteur de correction dépendant de l'angle de pulvérisation.

L'expression de S montre que le rendement de pulvérisation augmente linéairement avec l'énergie des ions incidents E_i. Dans la pratique, les énergies des ions sont de l'ordre de 1 keV. Quand les énergies E_i sont plus élevées, le rendement S tend à diminuer en raison du phénomène d'implantation ionique qui devient prédominant.

Le rendement de pulvérisation est affecté par la pression de travail à l'intérieur de l'enceinte. A forte pression, il se produit une augmentation de la probabilité de collisions entre les ions incidents et les molécules de gaz ce qui entraîne une perte d'énergie des ions et par conséquent une chute du rendement de pulvérisation. Ainsi, pour empêcher un tel phénomène, le procédé de pulvérisation doit fonctionner sous des pressions aussi faibles que possible.

Le deuxième phénomène, qui doit être mentionné ici, est l'émission d'électrons secondaires due à l'impact des ions, qui est d'une grande importance pour entretenir le phénomène de décharge luminescente dans les gaz. Son rendement γ est caractérisé par le nombre d'électrons secondaires émis par un ion incident. La valeur de γ dépasse rarement 0,2

pour les énergies d'ions inférieures à 1 keV et il y a une faible dépendance du rendement γ avec l'énergie des ions. Chaque électron secondaire doit générer un grand nombre d'ions. Par exemple, si le rendement était de 5 %, chaque électron secondaire devrait générer 20 paires ion-électron pour atteindre l'état d'équilibre. Si un nombre plus faible de paires ion-électron sont générés, le plasma va rapidement perdre en intensité jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. Pour les isolants, les valeurs de γ sont généralement beaucoup plus élevées. L'énergie typique des électrons émis sont d'environ quelques eV.

Pour un système de pulvérisation cathodique diode DC, la chambre de travail et / ou le porte-substrat jouent le rôle d'anode. La cathode est constituée ou recouverte du matériau à pulvériser (cible). Malgré une simplicité évidente du procédé et de l'équipement, il existe plusieurs inconvénients dans ce système de pulvérisation diode DC:

- Une tension élevée (plusieurs kV) est nécessaire pour initier et maintenir la décharge,
- Une faible densité de courant ionique est obtenue à la cathode (moins de 1mA / cm^2).
- Une pression de gaz de travail relativement élevée, de l'ordre de 100 mTorr, est nécessaire au maintien de la décharge, ce qui produit des vitesses de dépôt faibles en raison de la diffusion générée par les faibles libres parcours moyens.
- les matériaux diélectriques et isolants ne peuvent pas être déposés en raison de l'effet de charge conduisant à l'extinction de la décharge.

Il y a deux façons possibles d'accroître l'intensité de la décharge luminescente afin de permettre le maintien de la pulvérisation :

- L'utilisation d'un système diode radiofréquence (RF) pour augmenter la probabilité d'ionisation.
- L'utilisation d'un champ magnétique pour augmenter la longueur du trajet des électrons avant qu'ils soient collectés sur l'anode substrat, (augmentation du nombre de collisions et donc d'ionisation).

Pulvérisation cathodique radiofréquence :

L'alimentation électrique fonctionne à haute fréquence, la valeur la plus commune étant de 13,56 MHz (radio-fréquence). L'augmentation de la probabilité d'ionisation est la première raison pour laquelle l'excitation de radiofréquence est utilisée dans des systèmes de pulvérisation cathodique. Par ailleurs, elle ouvre de nouvelles possibilités de pulvérisation pour des matériaux isolants ce que ne permet pas le mode DC car les charges positives apportées par les ions et accumulées à la surface de la cible isolante ne peuvent pas être neutralisées (effet de charge). Dans les dispositifs RF, la polarisation de la cible est inversée périodiquement ce qui permet d'éliminer l'accumulation de charges positives à la surface des cibles isolantes au cours de l'alternance positive de chaque cycle. Cela permet la pulvérisation de matériaux isolants ou de métaux dont la surface se modifie dans un environnement réactif (avec un gaz de décharge de type Ar + O_2 par exemple). Un second avantage clé d'un système diode RF est que l'oscillation du champ électrique produit un mouvement d'électrons accru avec un accroissement de la probabilité de provoquer une collision ionisante et une augmentation de la densité d'ions Ar^+ dans le plasma. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit en revanche à un bombardement intense de la couche en croissance, par les électrons secondaires très énergétiques [11].

Pulvérisation cathodique magnétron :

La pulvérisation magnétron (Figure II.5) consiste à ajouter un fort champ magnétique à proximité de la cible afin de provoquer un déplacement hélicoïdal des électrons le long des lignes de flux magnétique. Le plasma est ainsi confiné à une zone proche de la cible, sans provoquer de dommages à la couche mince en cours de croissance. De plus, les électrons étant piégés à proximité de la cible, la longueur du trajet des électrons dans la région de la cathode augmente et entraîne une augmentation de la probabilité d'ionisation des atomes d'argon. Ceci tend à générer un plasma stable avec haute densité d'ions ce qui signifie plus d'atomes éjectés de la cible et donc une augmentation de l'efficacité du processus de pulvérisation.

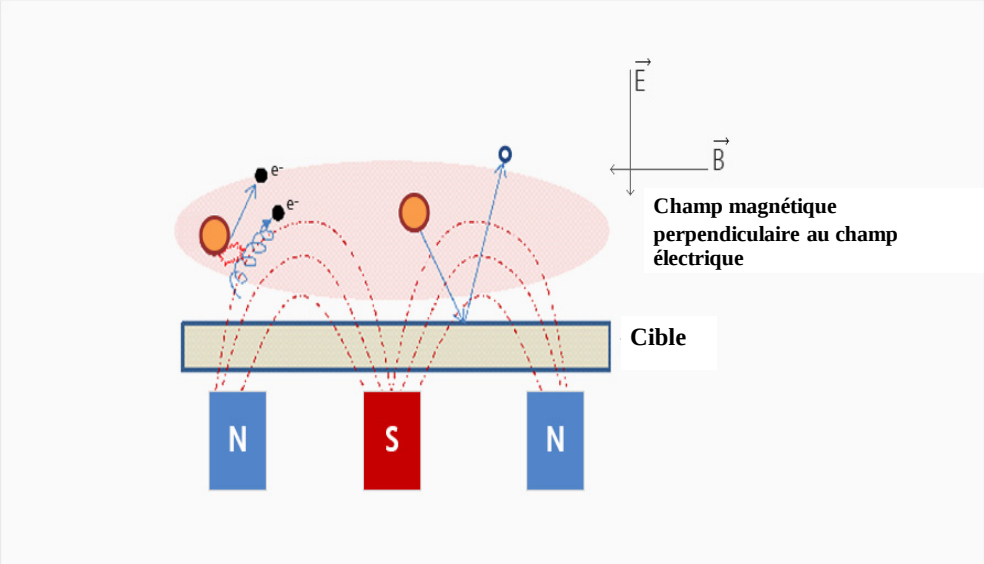

Figure II.5. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Une source typique de magnétron fonctionne avec une intensité de champ magnétique de 0,02 à 0,04 T. La superposition des champs électriques et magnétiques (ordre de grandeur de 0,02 à 0,04 T) conduit à la diminution de la tension nécessaire pour maintenir la décharge, de plusieurs kilovolts (valeur typique d'un système diode DC) à quelques centaines de volts. Le courant de décharge magnétron I dépend fortement de la tension cathode-anode U, suivant la relation de la forme : $I \sim U^n$, où n est un indice de la performance du piège magnétique. Par conséquent, à pression de travail identique, la densité de courant augmente d'environ 1 mA/cm^2 pour une diode DC, à plus de 100 mA/cm^2 pour une source magnétron. La puissance dissipée à la cathode est en théorie seulement limitée par l'efficacité du refroidissement par eau. En réalité, le confinement des électrons près de la cible provoque une intensification du bombardement et engendre un accroissement considérable de son échauffement lors de la pulvérisation. C'est pourquoi dans le cas des cibles céramiques pulvérisées avec une source RF, la puissance utilisée en configuration magnétron est généralement beaucoup plus basse qu'en configuration sans magnétron, afin d'éviter un échauffement excessif qui pourrait conduire à la fissuration voire à la rupture de la cible. Néanmoins, les dispositifs RF magnétron sont utilisés avec succès pour la pulvérisation cathodique de matériaux diélectriques.

En outre, la pression limite de fonctionnement pour les sources magnétron, est abaissée dans la gamme de 10^{-1} Pa, ce qui permet l'obtention de couches moins contaminées par les gaz résiduels. De plus, la présence du piège magnétique empêche le bombardement direct des

substrats par les électrons secondaires énergétiques, contrairement à ce qui est observé en configuration diode DC de base. Il est donc possible de déposer des films minces sur des substrats sensibles à la température tels que des polymères organiques [10].

II.1.2.2. Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence

➢ ***Croissance des couches***

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

• Formation d'amas :

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatomes (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatomes diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

• Nucléation :

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à se désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

• Saturation :

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

• Coalescence :

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux, selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique RF dépend donc de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatomes (atomes adsorbés) et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre.

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires…). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatomes. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat. Ils sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

- ***Composition chimique***

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+, électrons secondaires…) possèdent

une énergie cinétique plus élevée. C'est ainsi que Ben Amor et al. [12], lors de dépôts de ZnO à puissance RF constante, ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la re-pulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche, mais également une augmentation du nombre de particules. Le nombre de collisions subies aux abords de la cible augmente alors, ce qui engendre une diminution de l'énergie des particules.

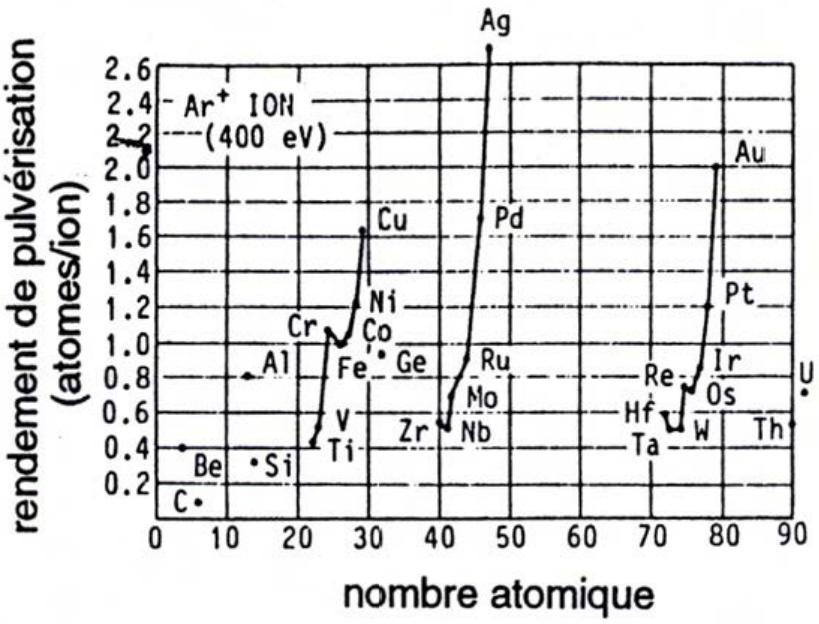

Figure II.6. Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique [13].

La composition chimique du film élaboré, dépend également de celle de la cible. Chaque atome pris dans une phase donnée possède en effet un rendement de pulvérisation différent [14]. Celui-ci est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par atome d'argon incident et dépend de l'énergie des particules incidentes, de leur angle d'incidence ainsi que de la force

des liaisons chimiques des atomes de surface. Comme le montre la Figure II.6, il dépend également du nombre atomique.

Cependant un mécanisme simple en pulvérisation, permet en théorie, d'élaborer des couches minces ayant la même composition que le matériau cible. En effet, pendant les premiers instants de la pulvérisation, la composition de la surface de la cible sera déficiente de l'élément dont le rendement est le plus élevé. Elle s'enrichit donc, indirectement, en élément de plus faible rendement. Puisque sa concentration augmente, la probabilité de pulvérisation de cet élément augmente. Un équilibre va donc s'installer à la surface de la cible. Il peut se traduire sous la forme [13]:

$$\frac{S_A C'_A}{S_B C'_B} = \frac{C_A}{C_B} \qquad \textbf{(Formule II.2)}$$

avec S_A et S_B les rendements de pulvérisation des éléments A et B composant une cible. C_A et C_B étant les concentrations de ces éléments dans la cible, C_A' et C_B' les concentrations superficielles à la surface de la cible.

- ***Microstructure***

L'influence de la température du substrat et de la pression de dépôt sur la microstructure de films minces a souvent été étudiée dans la littérature [15].

La température du substrat influe sur la mobilité des adatomes en surface. Une augmentation de la température du substrat implique une augmentation de la mobilité de surface des espèces adsorbées, facilitant leur coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

La pression influe sur l'énergie et les angles entre la normale au substrat et la trajectoire des particules incidentes [16, 17]. A forte pression, le libre parcours moyen (λm) des particules pulvérisées diminue (λm est inversement proportionnel à la pression du système), ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Il se produit alors une perte d'énergie des espèces incidentes d'une part, et une augmentation des angles d'incidence par rapport à la normale au substrat, d'autre part.

Alors que la perte d'énergie est responsable d'une baisse de la mobilité des adatomes et d'une moindre élévation de la température du film en croissance, l'augmentation des angles d'incidence provoque des effets d'ombrage. Une forte pression de dépôt aura donc tendance à conduire à des dépôts poreux. L'influence de l'énergie et de l'angle des particules incidentes sur la microstructure a été abondamment étudiée grâce à différents types de simulation [18 - 20] et à la mise en place de dispositifs spécifiques de dépôts.

L'influence conjointe de la pression de dépôt et du rapport T/T_f (T étant la température du substrat et T_f, la température de fusion du matériau déposé) sur la microstructure a été étudiée par Thornton [21] et Anders [22] à partir de films relativement épais (100 nm < épaisseur < 25 µm). Le modèle de Thornton (Figure II.7) fait ainsi apparaître quatre zones distinctes.

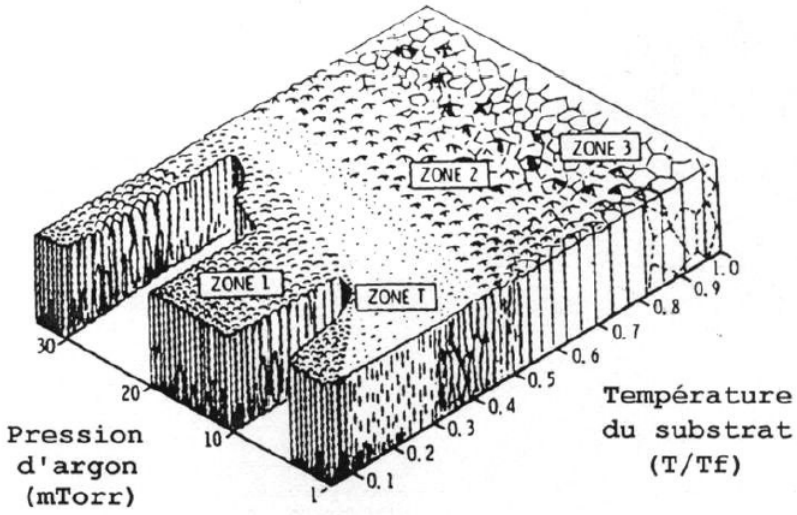

Figure II.7. Modèle de structure de zone [21].

La zone 1 est définie pour de faibles valeurs de T/T_f. La mobilité des adatomes est alors restreinte et les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement à la normale au plan du substrat. Il en résulte une structure colonnaire. Les colonnes sont séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrage, ce qui conduit à une structure rugueuse et peu dense.

Aux fortes pressions de dépôt, l'argon adsorbé à la surface du film en croissance limite la diffusion de surface, ce qui permet de conserver cette structure pour de fortes valeurs de T/T_f. Inversement, aux basses pressions, les particules incidentes sont très énergétiques. De ce fait,

la mobilité des adatomes croît considérablement et la structure n'est plus conservée même aux faibles valeurs de T/T_f.

La zone T (transition) apparaît pour des rapports T/T_f plus élevés. La diffusion de surface augmente de manière significative et les espaces vides entre les colonnes ont tendance à se remplir. Il en découle une structure de grains fibreux difficiles à différencier, séparés par des joints denses, et présentant une surface très peu rugueuse.

Aux basses pressions de dépôt, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat, ce qui minimise les effets d'ombrage. De plus, l'énergie des adatomes est plus élevée. En conséquence, à basse pression, des films très peu rugueux et denses peuvent être obtenus, même pour de faibles températures de dépôt.

La zone 2 est obtenue pour des températures encore plus hautes. La mobilité atomique est alors très élevée et les migrations des joints de grains sont possibles. La structure est formée de grains colonnaires s'étendant sur toute l'épaisseur du film et séparés par des joints inter-cristallins denses. La pression d'argon utilisée a peu d'influence à ces températures.

Enfin, la zone 3 est présente pour les plus fortes valeurs de T/T_f. La diffusion massique est le phénomène majoritaire qui va conduire à l'obtention d'une structure formée de grains équiaxiaux.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau à déposer [23] et les conditions de dépôt utilisées (puissance, distance cible-substrat, géométrie du bâti …), les différentes zones peuvent se trouver décalées et des variations dans l'étendue des domaines peuvent également être observées. A. Anders [22] a proposé quelques changements par rapport au modèle de Thornton.

L'axe de température T/T_f a été remplacé par la température générale T*, qui comprend la température T/T_f précédente plus un décalage en température causé par l'énergie potentielle des particules arrivant à la surface de l'échantillon.

L'axe de la pression d'argon a été remplacé par un axe logarithmique en énergie E*, décrivant les effets de déplacement et d'échauffement causés par l'énergie cinétique du bombardement des particules.

Enfin, l'axe z qui n'a jamais été défini jusqu'à présent, représente l'épaisseur des films minces t*, permettant de maintenir une approche qualitative de la structure des films indiquant notamment l'épaisseur réduite par densification ou bombardement. Cet axe permet d'inclure les épaisseurs négatives (i.e. zone de décapage ionique).

Une représentation améliorée du modèle de Thornton est présentée en Figure II.8, où quelques caractéristiques du diagramme de Thornton sont reprises et de nouvelles y sont ajoutées, notamment l'effet des énergies potentielles et cinétiques des particules arrivant à la surface de l'échantillon.

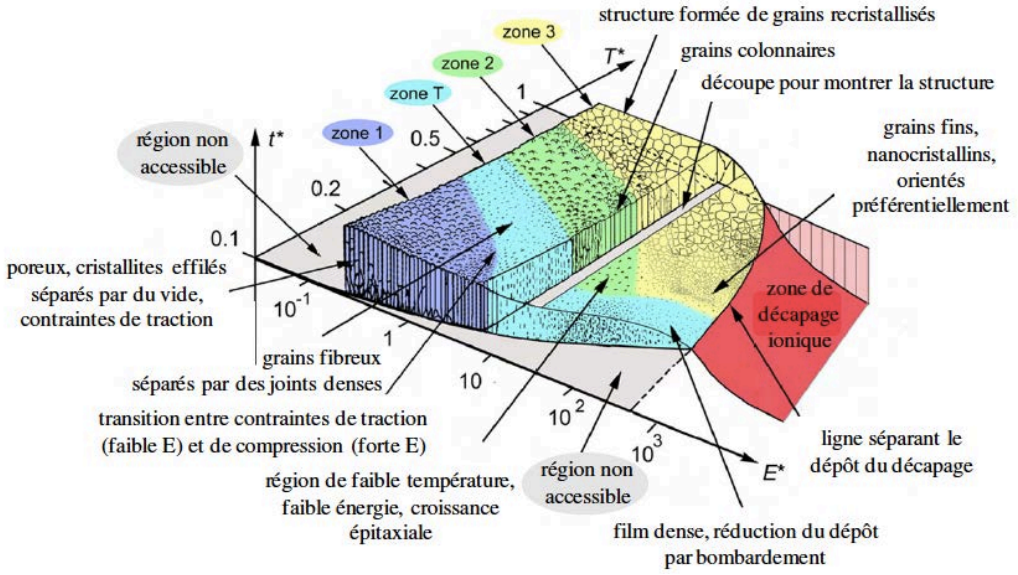

Figure II.8. Diagramme de structure de zone applicable aux dépôts énergétiques [22].

Il est à noter que dans le cas d'une modification de la distance cible-substrat, des phénomènes similaires à ceux observés lors de la variation de la pression de dépôt sont susceptibles de se produire. Si l'on fixe la pression d'enceinte, les espèces arrivant sur le substrat vont posséder un libre parcours moyen donné. Par ailleurs, si la distance cible-substrat est supérieure au libre parcours moyen, les particules subissent de nombreuses collisions avant d'arriver sur la couche, ce qui correspond au cas d'un dépôt à pression élevée. Inversement, si

cette distance est inférieure au libre parcours moyen, les atomes arrivent sur le substrat avant qu'ils n'aient subi de collision, ce qui est similaire à un dépôt sous faible pression.

II.1.2.3. Appareil de pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence

L'appareil de pulvérisation utilisé au cours de ces travaux est un ALCATEL CIT de type A450 à configuration diode (Figure II.9).



Figure II.9. Bâti de pulvérisation cathodique ALCATEL CIT (modèle A450).

Cet appareil est équipé de :

- un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode en mode pulvérisation et d'un générateur 300 W permettant la polarisation simultanée du substrat (mode 'bias')

- un système de pompage (une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire turbo-moléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa

- deux portes-cibles refroidis pouvant recevoir pour chacun, une cible d'un diamètre maximal de 100 mm

- deux aimants amovibles pouvant être placés derrière les cibles lors des phases de dépôts en configuration magnétron
- deux postes de dépôt refroidis
- un sas d'isolement permettant de charger et de décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.

Le gaz utilisé est de l'argon pur avec un débit réglable pour obtenir la pression souhaitée dans l'enceinte. Les substrats (verre et quartz) sont refroidis en permanence par une circulation d'eau réfrigérée dans le plateau de support. La pression, la puissance de dépôt et la distance cible-substrat seront changées pour étudier leur influence sur les dépôts et rechercher des conditions optimales susceptibles de provoquer une décomposition spinodale in-situ sans post-traitement thermique.

II.2. Techniques d'analyse

II.2.1. Analyses cristallographiques par diffraction des rayons X

II.2.1.1. Diffraction des rayons X sur poudres

Les analyses de phases ont été effectuées sur des diffractogrammes collectés à partir de poudres à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye à technologie Microstrip©. Les radiations utilisées sont celles correspondant à une anticathode au cuivre : λ ($CuK_{\alpha 1}$) = 1,5405 Å et λ ($CuK_{\alpha 2}$) = 1,5443 Å. Un filtre en nickel situé en position arrière permet d'éliminer par absorption sélective les radiations parasites (raies K_β et fluorescence). Les acquisitions ont été effectuées dans un domaine angulaire en 2θ allant de 10° à 100°, avec un pas de mesure de 0,015° et un temps de comptage de 0,13 secondes par pas. Ce temps équivaut à un temps de comptage d'environ 22 secondes par pas pour un détecteur ponctuel.

Les diffractogrammes de poudres sont analysés de manière globale à l'aide du logiciel BRUKER EVA et/ou en en utilisant la méthode d'affinement structural de Rietveld [24, 25]. Cette méthode peut être brièvement décrite comme la minimisation par la méthode des moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités calculées (I_i^{Calc}) et mesurées (I_i^{Mes}) à chaque pas de mesure angulaire i du diffractogramme selon l'équation :

$$S = \sum_i w_i \left| I_i^{Calc} - I_i^{Mes} \right|^2 \qquad \textbf{(Formule II.3)}$$

le terme w_i représente le poids statistique attribué au $i^{ème}$ pas.

Cette méthode permet d'affiner un modèle structural théorique aux données expérimentales. Les logiciels FullProf et WinPlotR développés par Rodriguez – Carjaval [26] et Roisnel [27] ont permis de simuler les diffractogrammes expérimentaux en ajustant les paramètres représentatifs de la structure cristalline et/ou des conditions d'enregistrement.

II.2.1.2. Diffraction des rayons X sur couches minces

L'identification de phases sur couches minces a été effectuée sur des diffractogrammes collectés en incidence rasante, soit par un diffractomètre SIEMENS D5000 soit par un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE. Pour le D5000, la détection est faite par un détecteur ponctuel à semi-conducteur (BRUKER Sol-X) refroidi par effet Peltier. La grande résolution en énergie de ce détecteur ($\Delta E < 0,3$ keV) permet d'éliminer les raies de diffraction non désirées (comme la raie K_β) ainsi qu'une bonne partie de la fluorescence. Pour le D8, un filtre au nickel, un système d'optique primaire (fentes de Göbel) permettant d'avoir un faisceau parallèle, un détecteur BRUKER LynxEye à technologie Microstrip© en mode 0D, ont été utilisés. Dans tous les cas, l'angle faisceau - échantillon reste constant et sa valeur est fixée ($\alpha = 1°$). La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie K_α du cuivre : λ ($CuK_{\alpha1}$) = 1,5405 Å et λ ($CuK_{\alpha2}$) = 1,5443 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un domaine angulaire en 2θ de 20° à 80° par pas de 0,01-0,03 ° et un temps de comptage par pas de 7-20 secondes.

II.2.2. Analyses morphologiques

II.2.2.1. Microscopie à force atomique (AFM)

Le laboratoire dispose d'un microscope AFM VEECO D3000 qui comprend un capteur de déplacement à visée optique, un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. L'intérêt principal de l'AFM est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une bonne résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions) ainsi qu'une valeur de la rugosité. De façon générale, la résolution est d'autant meilleure que la rugosité est faible (Figure II.10).

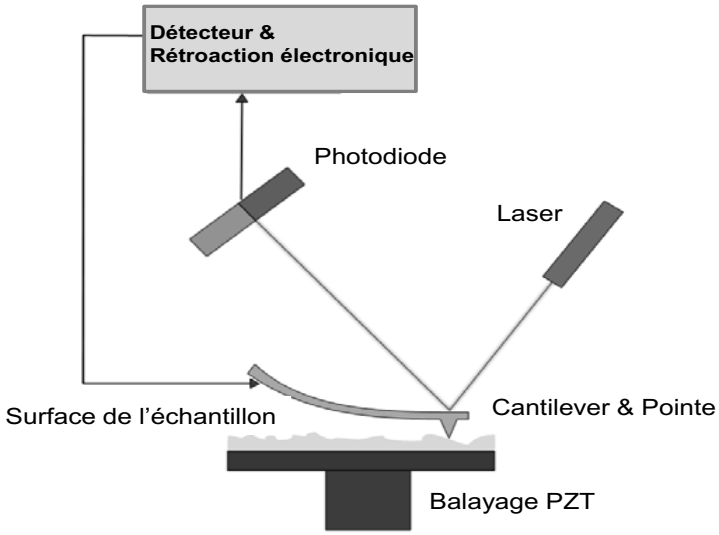

Figure II.10. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Le capteur comprend essentiellement une céramique piézo-électrique qui impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal, un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle.

Les analyses microscopiques des couches minces ont été réalisées en utilisant le mode 'Tapping' (TMAFM) développé par Digital Instruments. Le piézoélectrique placé à la base du levier, oscille au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'air libre. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi minimisées. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. Le mode TMAFM est adapté à l'analyse des polymères, des échantillons fragiles et isolants.

Outre l'imagerie, cette technique de caractérisation permet également l'évaluation de la rugosité de surface Ra. Cette rugosité est définie comme étant la déviation moyenne

arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure l_c. La rugosité s'exprime selon l'équation suivante :

$$R_a = \frac{l}{l_c} \int_0^{l_c} |z| dx \qquad \textbf{(Formule II.4)}$$

où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et à la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

II.2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation de la morphologie des couches minces ainsi que la cartographie de composition chimique ont été effectuées sur un microscope électronique en transmission (MET) JEOL 2100F en mode haute résolution (MEHR) et en configuration balayage en transmission (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy). En configuration STEM, il permet, grâce à des bobines déflectrices de réaliser un balayage de la sonde sur l'échantillon. Un détecteur annulaire, des diaphragmes de sélection ainsi qu'un traitement informatique permettent de reconstruire l'image en champ clair et en champ sombre point par point.

Ce microscope travaille à une tension d'accélération des électrons pouvant aller jusqu'à 200 kV. Ce type d'appareil offre la possibilité de travailler dans l'espace réel en mode image, mais aussi dans l'espace réciproque en mode diffraction par sélection d'aire (Selected Area Electron Diffraction: SAED).

Certaines caractérisations MET ont également été réalisées sur le MET JEOL JEM ARM200F de l'UMS CASTAING. Ce microscope est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique en sonde, d'une source à émission de champ à cathode froide opérant à 200 kV, d'une caméra ultra-rapide Ultrascan 2k × 2k (Gatan) pour l'imagerie MET, d'un détecteur JEOL en champ clair (BF) et d'un détecteur JEOL annulaire aux grands angles en champ sombre (HAADF) pour l'imagerie en mode STEM, et d'un détecteur de rayons X JEOL Centurio pour la cartographie EDS ultra-haute résolution. Toutes ces caractéristiques permettent d'atteindre des limites de résolution atomique (0,78 Å).

L'amincissement des couches minces (déposées sur substrat Si) est réalisé soit par abrasion mécanique suivie d'un polissage ionique haute précision (GATAN PIPS 691), soit par usinage à l'échelle nanométrique via un MEB équipé d'une colonne ionique à ions gallium

pouvant débiter jusqu'à 65 nA de courant (MEB/FIB Helios 600i de l'UMS CASTAING). La procédure spécifique utilisée pour la réalisation des lames minces par FIB est détaillée au Chapitre III.

II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des poudres ainsi que celle des couches minces a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à effet de champ à l'aide des microscopes JEOL JSM 6700F et JEOL JSM 7800F de l'UMS CASTAING (http://ccarcastaing.cnrs.fr/). Ils mettent en œuvre un canon à émission de champ, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui permet l'acquisition d'images de très haute résolution et de très grande qualité. En effet, ce canon, aussi appelé source FEG (Field Emission Gun), permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une augmentation de sa brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution (~ 2 nm à 5 kV) à des grandissements plus importants que dans les cas de microscopes à balayage classiques.

Ces microscopes nous ont permis d'observer la microstructure de couches minces à la fois en surface et sur la tranche. Cette observation a nécessité un traitement de dégazage sous vide des échantillons, car on constate une pollution des couches minces au cours du temps par adsorption d'espèces telles que l'eau ou les carbonates, ce qui conduit à un phénomène de charge lors de l'observation au MEB-FEG. Après le dégazage, le bord des couches minces a été recouvert d'une laque d'argent (Ag) pour faciliter l'écoulement des charges et l'ensemble a été métallisé au platine (Pt) ou au carbone (C) à l'aide d'un appareil de pulvérisation cathodique ou d'un évaporateur.

Pour les poudres, les échantillons sont collés sur le support recouvert de « scotch de carbone » puis métallisés au platine.

II.2.3. Analyses structurales par spectroscopie Raman

II.2.3.1. Principe

La diffusion Raman repose sur l'effet produit par l'excitation monochromatique d'un composé lorsqu'elle est appliquée à une fréquence supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires (Figure II.11). Une partie des photons diffusés de manière inélastique

comporte une fréquence différente de celle de la radiation incidente; la diffusion est alors qualifiée de Raman Stokes ou de Raman anti-Stokes suivant que la fréquence des photons diffusés est respectivement inférieure ou supérieure à la fréquence du rayonnement incident (Figure II.12).

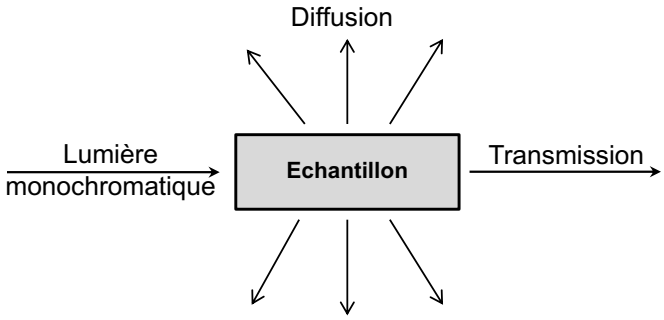

Figure II.11. Schéma explicatif du principe de la spectroscopie Raman.

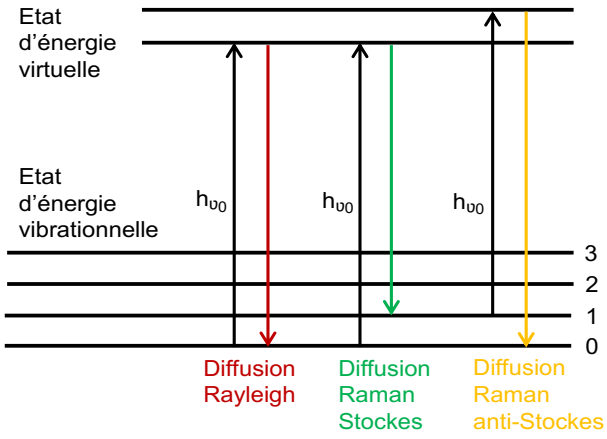

Figure II.12. Les types de diffusion.

Il existe deux types de diffusion:

- la diffusion élastique Rayleigh (10^{-3} – 10^{-4} % de I_0), la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde.
- la diffusion inélastique (10^{-6}–10^{-9}% de I_0) incluant deux processus :
    - processus Stokes, servant à créer des vibrations dans l'échantillon étudié
    - processus anti-Stokes, servant à détruire ces vibrations.

La diffusion Stokes est généralement plus intense que la diffusion anti-Stokes, elle est donc beaucoup plus utilisée.

II.2.3.2. Descriptions de l'appareillage

Les analyses ont été réalisées au sein du Laboratoire sur un spectromètre micro-Raman JOBIN YVON LABRAM HR 800 en mode de rétrodiffusion (Figure II.13).

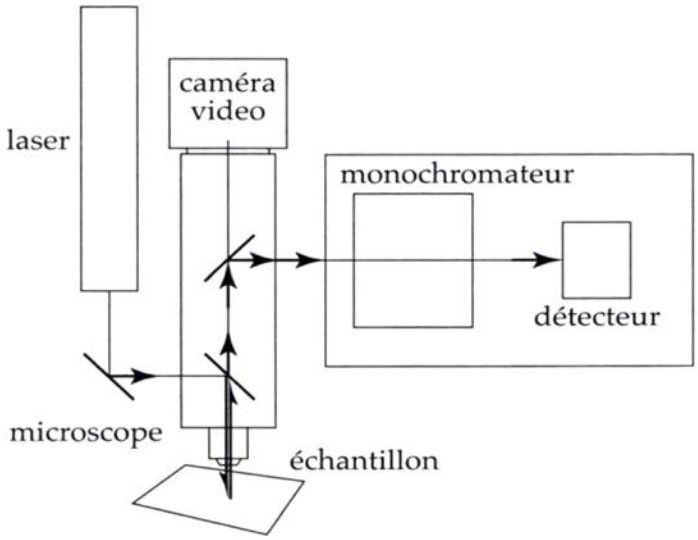

Figure II.13. Principe du microscope Raman en mode rétrodiffusion.

La source utilisée est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde excitatrice est 532 ou 633 nm. Le faisceau ainsi constitué et focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope de type OLYMPUS à des grossissements x10, x50 et x100. Les filtres de puissance modulent l'intensité du faisceau incident. Le spectromètre est relié à un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device). Le réseau de 600 ou 1800 traits du spectromètre est utilisé pour disperser en longueur d'onde le rayonnement.

Les mesures des spectres Raman sur les couches minces obtenues ont été recueillis dans des conditions ambiantes avec une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm. L'acquisition des spectres a été réalisée sur le logiciel Labspec 5 pendant 200 secondes à l'aide d'un objectif x 100 et d'un réseau de 600 g mm $^{-1}$ pour une gamme de nombre d'ondes compris entre 100 et 1000 cm^{-1}. Pendant la mesure, la puissance laser résultante à la surface de l'échantillon a été ajustée à 0,7 mW pour éviter la transformation du film mince de cobaltite de fer (en particulier

pour éviter la décomposition spinodale). L'examen de plusieurs taches a montré que les échantillons étaient homogènes.

II.2.3.3. Application à l'analyse des couches de cobaltite de fer

La théorie des groupes donne accès au nombre de vibrations pour une structure cristalline donnée. Pour la structure spinelle, les modes de vibrations [28, 29] sont présentés dans le Tableau II.1. Les cinq modes ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) sont actifs en spectroscopie Raman, le mode F1u est actif en spectroscopie infrarouge et les modes (F1g, A2u, 2Eu, 2F2u) sont silencieux.

Tableau II.1. Les modes de vibrations de la structure spinelle.

Mode de	Nombre de	Règle sélective
A_{1g}	1	**Raman**
E_g	1	**Raman**
F_{1g}	1	Inactive
T_{2g}	3	**Raman**
A_{2u}	1	Inactive
E_u	2	Inactive
F_{1u}	4	Infrarouge
F_{2u}	2	Inactive

Concernant la structure spinelle, un certain nombre de données sont disponibles dans la littérature sous forme de positions des raies ou de spectres. Cependant, l'aspect du spectre Raman d'une composition donnée peut être modifié en fonction de la distribution cationique (de type normale ou inverse) [30-36] qui, à son tour, dépend des méthodes d'élaboration et des conditions de traitement. Les facteurs provenant des appareillages utilisés (puissance et longueur d'onde du laser, température…) peuvent toutefois rendre les comparaisons des spectres difficiles. Le Tableau II.2 présente les nombres d'onde des raies de la composition $CoFe_2O_4$, donnés par différents auteurs.

Tableau II.2. Nombre d'onde des raies du spectre Raman de $CoFe_2O_4$.

Nombre d'onde (cm^{-1})					
Références	**$T_{2g}(1)$**	**E_g**	**$T_{2g}(2)$**	**$T_{2g}(3)$**	**A_{1g}**
[37]	190	317	477	-	624/680
[35]	210	312	470	575	624/695
[38]	188	300	471	563	617/683
[39]	208	301	468	569	620/695
[40]	213	312	477	537	618/693

Afin de disposer de références fiables, les spectres Raman sont enregistrés sur les poudres monophasées de cobaltites de fer élaborées dans notre laboratoire. Ces spectres sont utilisés comme références pour l'étude de la décomposition spinodale sur couches minces par spectroscopie Raman.

II.2.4. Détermination des épaisseurs des couches minces par profilomètrie

Les épaisseurs des couches minces ont été déterminées à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030 ST (VEECO) dont le principe repose sur la mesure du relief grâce au déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface de l'échantillon.

Afin de connaître le temps de dépôt pour une épaisseur donnée, la vitesse de dépôt a été déterminée sur un échantillon où des marches ont été obtenues par dissolution dans l'acétone de plusieurs traits de feutres apposés avant dépôt. Un étalon est également placé près du substrat pendant le dépôt sur lequel deux marches sont obtenues de la même façon (Figure II.14). Cet étalon permet de vérifier qu'il n'y a pas de dérive de la vitesse de dépôt au cours du temps.

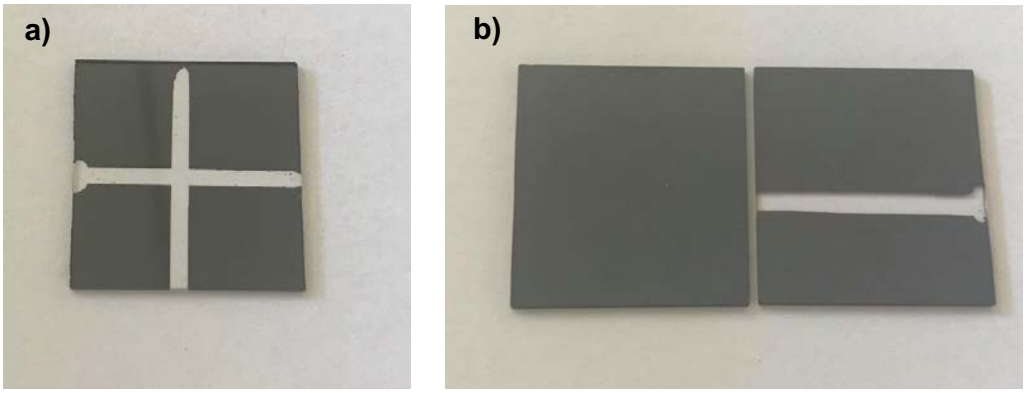

Figure II.14. a) Echantillons pour la détermination de la vitesse de dépôt. b) Couche mince sur quartz (à gauche) et couche étalon sur verre (à droite).

II.3. Traitement des couches minces pour l'étudie la décomposition spinodale

Pour étudier la décomposition spinodale, les couches minces ont été traitées thermiquement dans des fours résistifs conventionnels ou par un faisceau laser.

II.3.1. Traitement thermique classique

Après le dépôt, les échantillons ont subi un traitement sous air à des températures allant de 300 à 600 ^{o}C pendant différents temps de recuit variant entre 5 min et 96 heures. Le chauffage s'effectuait à une vitesse de 150 ^{o}C/h jusqu'à la température étudiée.

II.3.2. Insolation laser

Dans la dernière partie de la thèse, la transformation des couches minces de cobaltites de fer a été testée par chauffage laser.

La plupart des expériences d'insolation laser ont été réalisées à l'aide d'un appareil de photolithographie classique (Dilase 250 de la société Kloé) (Figure II.15). Cette machine est équipée d'une diode laser d'une puissance maximale de 300 mW, émettant un rayonnement bleu (longueur d'onde : 405 nm). Cette diode laser bleue a été choisie en raison de son niveau de puissance assez élevé et de sa compatibilité avec la plupart des oxydes de métaux de transition qui ont une absorption optique élevée à la longueur d'onde de 405 nm. Le faisceau laser focalisé a un diamètre de l'ordre de 5 μm. Les échantillons sont maintenus par aspiration sur un plateau. Le déplacement de l'échantillon se fait selon l'axe X et Y à l'aide de moteurs pas

à pas. Avant de procéder à une irradiation par le laser, il faut effectuer préalablement la focalisation du spot sur la surface, définir la vitesse de déplacement et la puissance laser.

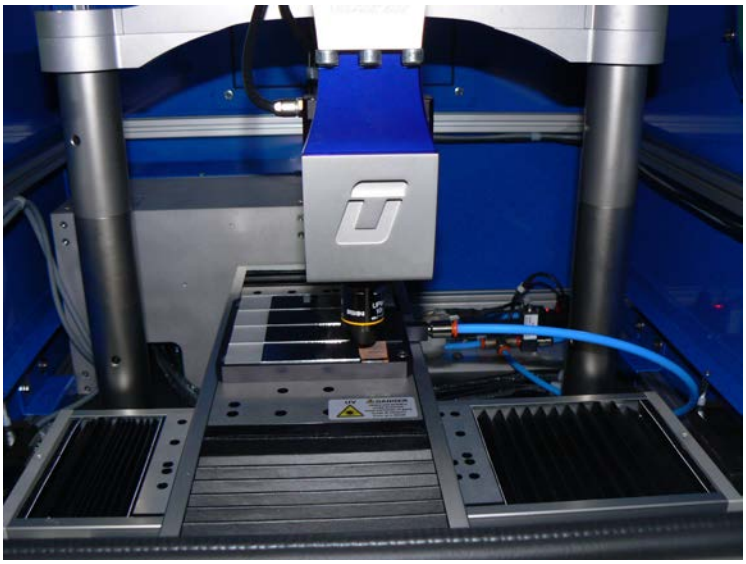

Figure II.15. Appareil de photolithographie classique (Dilase 250 de la société Kloé).

Références bibliographiques

[1] **E. Romero, M.E. Mendoza, R. Escudero**, *«Weak ferromagnetism in cobalt oxalate crystals»*, ***Phys. Status Solidi B***, 248 6,1519-1525, 2011.

[2] **M.C. López, J.L. Tirado, C. Pérez Vicente**, *«Structural and comparative electrochemical study of M(II) oxalates, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn»*, ***J. Power Sources***, 227, 65-71, 2013.

[3] **P. Tailhades**, *«Elaboration, caractérisation et optimisation des propriétés morphologiques et magnétiques de ferrites lacunaires destinés à l'enregistrement haute densité»*, ***Thèse***, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1988.

[4] **I. Chassaing**, *«Elaboration, caractérisation de fines particules et de couches minces de ferrites spinelles lacunaires cobalt-manganèse en vue de leur application à l'enregistrement magneto-optique»*, ***Thèse***, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1993.

[5] **C. Villette**, *«Elaboration et caractérisation des fines particules de ferrites spinelles substitués (Cuivre/Cobalt/Manganèse): relations structure propriétés magnétiques»*, ***Thèse***, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1995.

[6] **L. Presmanes**, *«Couches minces de ferrites mixtes de cobalt-manganèse et de cobaltites mixtes de fer-manganèse pour l'enregistrement magnéto-optique»*, ***Thèse***, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1995.

[7] **T. M. A. Bui**, *«Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches minces»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.

[8] **H. Le Trong**, *«Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle : élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.

[9] **Micro Magnetics**, *«Magnetron Sputtering Technology»*, www.micromagnetics.com.

[10] **W. Gulbiński**, *«Deposition of Thin Films by Sputtering»*, ***Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies***, Y. Pauleau, pp. 309-

333, 2002.

[11] **S. Rossnagel**, *«8 - Sputtering and Sputter Deposition A2 - Seshan, Krisna»*, ***Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)***, ed Norwich, NY: William Andrew Publishing, pp. 319-348, 2001.

[12] **S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Nardin**, *«Characterization of zirconia films deposited by rf magnetron sputtering»*, ***Mat. Sci. Eng. B***, 57, 28, 1998.

[13] **A. Richardt, A-M. Durand**, «Les interactions ions énergétiques-solides», ***Editions IN FINE*** 1997.

[14] **M. Lalanne**, *«Etude de phases delafossite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO de type p»*, ***Thèse***, Toulouse 2010.

[15] **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, *«Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization»*, ***Appl. Surf. Sci***., 254, 5796, 2008.

[16] **A.M. Myers, J.R. Doyle, G.J. Feng, N. Maley, D.L. Ruzic, J.R. Abelson**, *«Energetic particle fluxes in magnetron sputter deposition of A-Si:H»*, ***J. Non-Cryst. Solids***, 137&138, 783, 1991.

[17] **Y. Hoshi, E. Suzuki, H. Shimizu**, *«Control of crystal orientation of Ti thin films by sputtering»*, ***Electrochem. Acta***, 44, 3945, 1999.

[18] **S.P. Ju, C.I. Weng, J.G. Chang,** *«Topographic study of sputter-deposited film with different process parameters»*, ***J. Appl. Phys***., 89, 7825, 2001.

[19] **L. Dong, R.W. Smith, D.J. Srolovitz**, *«A two molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition»*, ***J. Appl. Phys***., 80, 5682, 1996.

[20] **R.W. Smith, D.J. Srolovitz**, *«Void formation during film growth: a molecular dynamics simulation study»*, ***J. Appl. Phys***., 79, 1448, 1996.

[21] **J.A. Thornton**, *«Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings»*, ***J. Vac. Sci. Technol***., 11, 666,

1974.

[22] **A. Anders**, *«A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching»*, ***Thin Solid Film,*** 518 15 4087-4090, 1974.

[23] **O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech**, *«Modified Thornton modes for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour»*, ***Thin Solid Films***, 442, 80, 2003.

[24] **H. M. Rietveld**, *«Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement»*, ***Acta Crystallogr.***, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, Jan. 1967.

[25] **H. M. Rietveld**, *«A profile refinement method for nuclear and magnetic structures»*, ***J. Appl. Crystallogr.***, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.

[26] **J. Rodriguez-Carvajal**, *«Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis»*, ***Phys. B***, no. 192, pp. 55–69, 1993.

[27] **T. Roisnel and Rodriguez-Carvajal**, *«WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum»*, ***presented at the Proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)***, pp. 118–123, 2000.

[28] **W. B. White and B. A. DeAngelis**, *«Interpretation of the vibrational spectra of spinels»*, ***Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.***, vol. 23, no. 4, pp. 985–995, avril 1967.

[29] **H. Shirai, Y. Morioka, and I. Nakagawa,** *«Infrared and Raman Spectra and Lattice Vibrations of Some Oxide Spinels»*, **J. *Phys. Soc. Jpn.***, vol. 51, no. 2, pp. 592–597, 75, 1982.

[30] **H. Cynn, S.K. Sharma, T.F. Cooney, M. Nicol**, *«High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the $MgAl_2O_4$ spinel»*, ***Phys. Rev. B***, 45 1, 500-502, 1992.

[31] **T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, J. Ding**, *«Cation migration and magnetic ordering in spinel $CoFe_2O_4$ powder: micro-Raman scattering study»*, ***J. Phys. Condens. Matter***, 14-37 613, 2002.

[32] **C.M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, M. Massot**, *«Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries. VI: Ordered spinels»*, ***Mater. Sci. Eng. B***, 130 1, 41-48, 2006.

[33] **N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien**, *«Structure and insertion properties of disordered and ordered $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinels prepared by wet chemistry»*, ***Ionics***, 12 2 117-126, 2006.

[34] **M. Lazzeri, P. Thibaudeau**, *«Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered $MgAl_2O_4$ spinel»*, ***Phys. Rev. B***, 74 14,140301, 2006.

[35] **P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan**, «*Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of $CoFe_2O_4$»*, ***J. Solid State Chem.,*** 184, 1, 89-96. Chapitre II: Techniques expérimentales, 2011.

[36] **M.N. Iliev, P. Silwal, B. Loukya, R. Datta, D.H. Kim, N.D. Todorov, N. Pachauri, A. Gupta,** *«Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel $NiCo_2O_4$ films»*, ***J. Appl. Phys***., 114 3, 033514, 2013.

[37] **S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj,** *«Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel $CoFe_2O_4$ Nanoparticles»*, ***J. Phys. Chem. C***, vol. 113, n° 2, p. 590‑596, janv. 2009.

[38] **Z. Wang, R. T. Downs, V. Pischedda, R. Shetty, S. K. Saxena, C. S. Zha, Y. S. Zhao, D. Schiferl, A. Waskowska**, *«High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel $CoFe_2O_4$»*, ***Phys. Rev. B***, vol. 68, no 9, sept. 2003.

[39] **N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus**, *«Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe_2O_4 (M =Co, Ni) / $BaTiO_3$ Bilayers»*, ***J. Solid State Chem***., vol. 233, p. 82‑89, janv. 2016.

[40] **D. Rajan Babu, K. Venkatesan**, *«Synthesis of nanophasic $CoFe_2O_4$ powder by self-igniting solution combustion method using mix up fuels»*, ***J. Cryst. Growth***, vol. 468, p. 179‑184, juin 2017.

Chapitre III: Caractérisations avancées de la transition spinodale dans les couches minces $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$

III.1. Introduction

Il existe une lacune de miscibilité dans le diagramme de phase du système $CoFe_2O_4$ - Co_3O_4. Ce diagramme de phase a été établi à partir de résultats expérimentaux [1–3] et également calculé à partir de données thermodynamiques [4–6]. Dans la lacune de miscibilité, les cobaltites de fer purs, obtenus à environ 900 °C sous air sont donc soumis à une transformation de phase lors de leur refroidissement ou lors de traitements thermiques à long terme, à une température inférieure à 700 °C. Cette transformation se produit par décomposition spinodale ou selon un mode de nucléation et de croissance. Ce processus, observé dans les lacunes de miscibilité de nombreux diagrammes de phase, a été décrit d'une part par les travaux de Cahn et Hilliard [7, 8], et schématisé et illustré expérimentalement par Harrison et Putnis [9], d'autre part. Il a été observé que la décomposition spinodale conduit à la formation de deux phases alternées de spinelles riches en fer et riches en cobalt aussi bien dans des poudres ou couches minces bien cristallisées initialement synthétisées à 900 °C et ensuite recuites à 700 °C [10, 11] ou dans des couches déposées sous champ magnétique sur des substrats monocristallins par dépôt laser pulsé [12]. L'alternance pseudo-périodique se produit environ tous les 5 nm dans les oxydes constitués de cristaux de tailles supérieures ou égales à 100 nm.

Dans des études récentes, les couches minces de cobaltites de fer purs $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$, constitués de cristallites de l'ordre de 10 nm de diamètre et d'une épaisseur de l'ordre de 300 nm, subissent une transformation lorsqu'elles sont traitées à 600 ° C pendant plusieurs heures [13]. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman révèlent clairement cette transformation, accentuée en fonction du temps de traitement. Une étude en microscopie électronique à transmission (MET) sur des coupes transversales de ces couches minces $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ confirme une distribution assez homogène des cations de fer et de cobalt dans des échantillons recuits à 600 ° C pendant 24 h. Une séparation nette des phases riches en cobalt, d'une part, et riches en fer, d'autre part, a été mise en évidence dans des échantillons chauffés à la même température, mais traités pendant 96 h. Lors de ces travaux, il n'a cependant pas été possible de trouver dans les échantillons examinés les alternances pseudo-périodiques de phases spinelles de différentes compositions, caractéristiques de la décomposition spinodale, quelle que soit la durée du traitement.

Pour tenter de révéler une organisation pseudo-périodique, une méthode de préparation spécifique a été mise en œuvre pour extraire la partie supérieure des couches parallèlement à leur surface et observer les cristallites en vue planaire. Cette préparation est très délicate à réaliser de façon homogène sur des couches de seulement 300 nm d'épaisseur. Elle pourrait toutefois être capable de révéler la partie supérieure des grains colonnaires, qui est la mieux cristallisée, et ainsi mettre en évidence l'organisation périodique recherchée dans le plan de la couche. La méthode de préparation des sections en vue planaire par la technique du faisceau ionique focalisé (FIB) a été l'un des objets de ce chapitre.

Plus précisément, les travaux de ce chapitre consistent :

(1) à élaborer des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$, par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence, d'une cible de même composition fabriquée au laboratoire, puis à traiter à 600 °C pendant des durées variées allant jusqu'à 96 h, afin de favoriser la décomposition spinodale.

(2) à préparer des lames minces en coupe planaire par FIB.

(3) à observer ces lames minces au MET avec des résolutions atomiques pour mettre en évidence l'organisation périodique recherchée.

Ce travail pose donc le problème de la préparation non conventionnelle des échantillons par la technique de découpe par faisceaux d'ions focalisés. En outre, il tente de progresser dans la compréhension des mécanismes de décomposition spinodale dans les couches minces nanocristallines et de corréler l'effet de la taille nanométrique des cristallites sur ce processus de transformation de phase.

III.2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence

Les diagrammes de phases du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 calculés sont rappelés sur la Figure III.1 dans la plage de composition de $0,33 \leq y \leq 1$, où y = Co / (Co + Fe). Il montre une lacune de miscibilité en dessous d'environ 700 °C, qui s'étend entre environ y = 0,37 ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$) et y = 0,9 ($Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$) à température ambiante. Pour la cobaltite de fer $Co_xFe_{3-x}O_4$, la décomposition spinodale qui conduit à la formation à l'échelle nanométrique

d'alternances pseudo-périodiques de phases riches en cobalt et en fer, se produit lorsque la composition de la phase initiale de cobaltite de fer $Co_xFe_{3-x}O_4$ se situe dans le domaine central du diagramme appelé domaine spinodal cohérent selon Takahashi et al. [3] (lignes grasses en pointillés noirs du diagramme de phase, i.e. entre le rapport y ~ 0,47 ($Co_{1,4}Fe_{1,6}O_4$) et y~ 0,83 ($Co_{2,5}Fe_{0,5}O_4$)). Lorsque la composition de la phase spinelle dépasse ces limites, c'est-à-dire pour $0,37 \leq y \leq 0,47$ dans la partie riche en fer et $0,83 \leq y \leq 0,90$ dans la partie riche en cobalt, la décomposition spinodale est alors relayée par un mode de croissance par germination. Ce mode permet la précipitation de deux spinelles de compositions encore plus différenciées respectivement riches en cobalt ($Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$) ou riches en fer ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$) et les grains de chaque phase ne sont plus répartis selon une organisation périodique. Dans cette thèse, pour étudier la décomposition spinodale dans les couches minces, nous avons choisi la composition de cobaltite de fer correspondant au rapport y = 0,57 ($Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$).

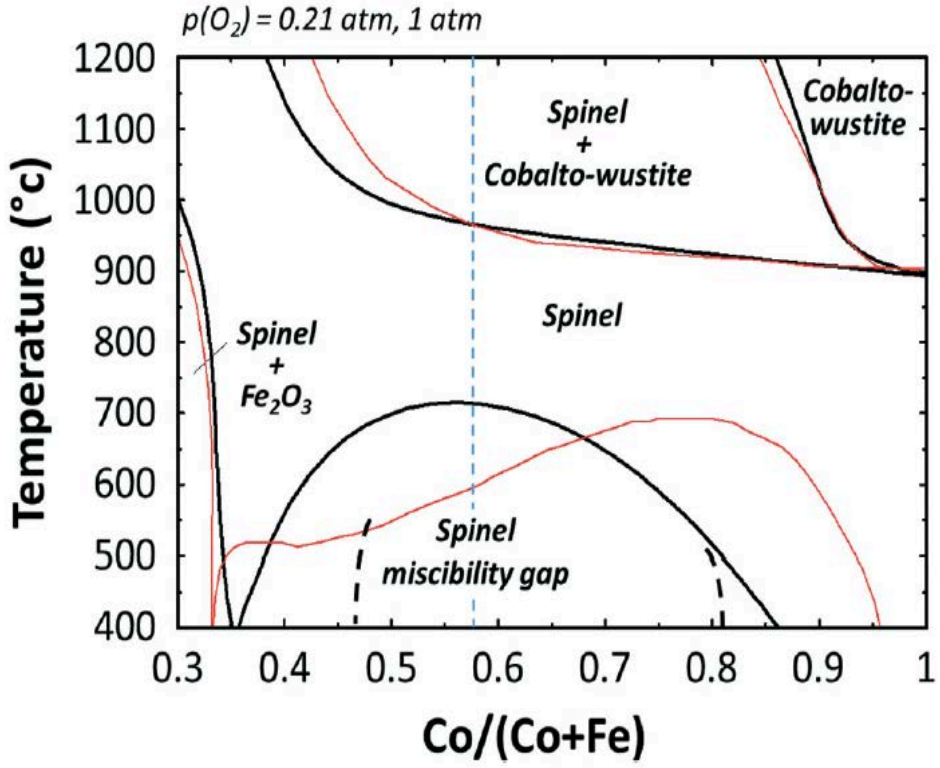

Figure III.1. Diagramme de phase calculé du système Co – Fe – O dans l'air selon les modèles thermodynamiques de I. H. Jung et al. [4] (ligne noire) et W. W. Zhang [5] (ligne rouge). La ligne bleue en pointillé représente la composition $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ des couches étudiées dans le présent travail. Les lignes en pointillés noirs représentent la limite du domaine spinodal cohérent estimé selon M. Takahasi [3].

III.2.1. Préparation des matériaux de pulvérisation

Les étapes d'élaboration des couches minces sont rappelées dans la Figure III.2.

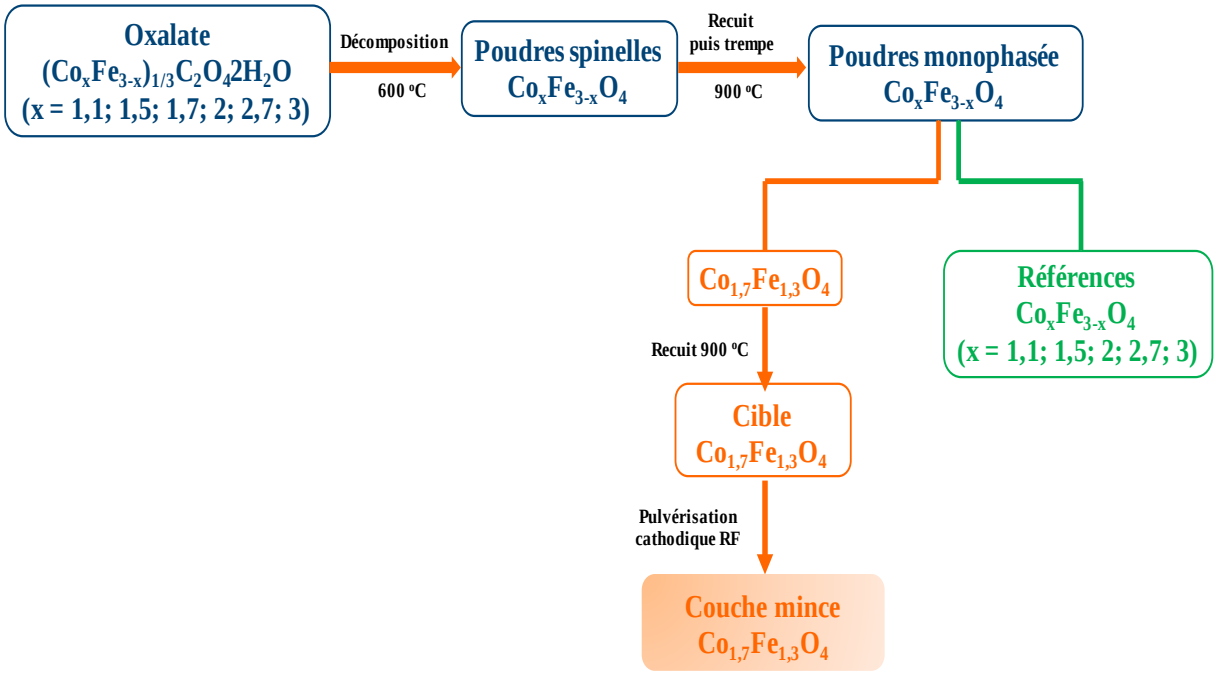

Figure III.2. Etapes d'élaboration des poudres et des couches minces monophasés de cobaltite de fer.

Les synthèses des oxalates mixtes $(Co_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4.2H_2O$ et des poudres de cobaltite de fer de structure spinelle monophasée ont été décrites de manière détaillée dans le chapitre II. Les poudres monophasées de cobaltite de fer obtenues sont mélangées avec un liant organique (Duramax), puis mises en forme dans un moule de 10 cm à l'aide d'une presse hydraulique sous une charge uni-axiale de 60 tonnes (soit 75 MPa). Les étapes suivantes sont le déliantage et le frittage de la cible sous air. La vitesse de montée en température du déliantage est fixée à 50 °C/h pour permettre une décomposition lente du liant. La vitesse de refroidissement reste lente afin de ne pas déformer la cible. Toutes les étapes du déliantage (Figure III.3) sont effectuées sous air pour favoriser la décomposition du liant et éviter la réduction de la cible.

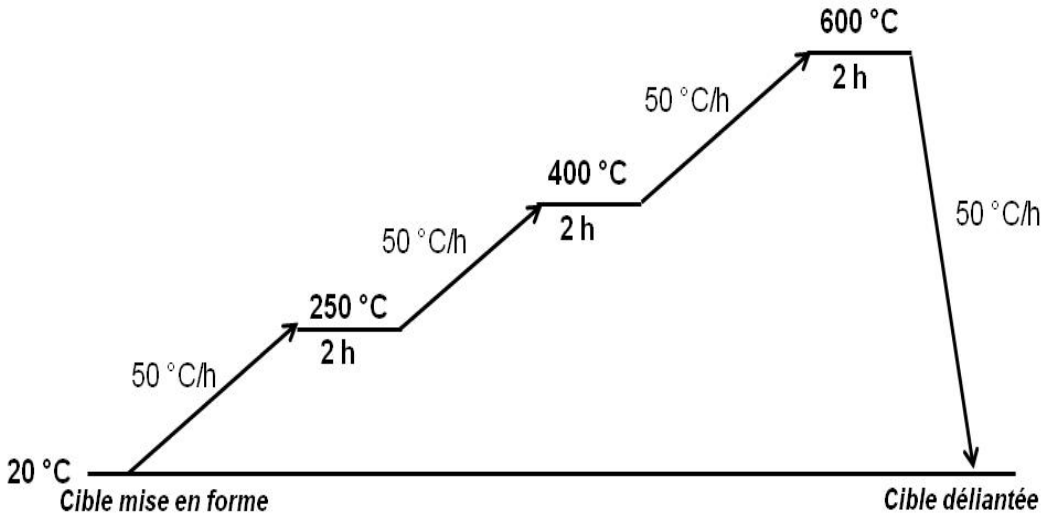

Figure III.3. Diagramme thermique du déliantage de la cible.

La cible déliantée subit ensuite un traitement thermique de frittage pour la densifier. Pour s'assurer de la pureté de la phase, la température de frittage est limitée à 900 °C sous balayage d'air par le diagramme de phase du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4. Pour la composition de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$, un traitement de frittage à 900 °C sous balayage d'air avec un palier de 12 h est réalisé (Figure III.4).

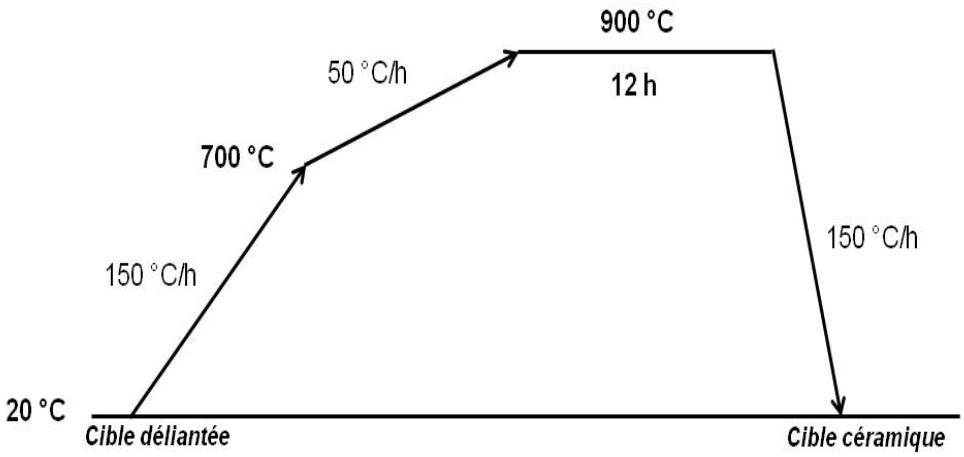

Figure III.4. Diagramme thermique du frittage de la cible.

A l'issue du frittage, la cible céramique est bien plane. Elle présente un diamètre de 92 mm et une densification de 60 %. Cette valeur de densité relative reste faible mais suffisante pour résister au bombardement du plasma.

La Figure III.5 montre les diffractogrammes des rayons X de la poudre $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et de la cible de même composition. Le diffractogramme des rayons X de la poudre après un traitement à 900 °C suivi d'une trempe à l'air, présente une seule phase de structure spinelle. Les raies de diffraction sont très fines et intenses : ceci traduit un bon état de cristallisation et l'existence de peu de défauts. Le diffractogramme des rayons X de la cible est identique à celui de la poudre monophasée $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et confirme que la cible n'est composée que d'une seule phase spinelle. Aucune phase monoxyde (CoO et/ou FeO) n'est observée.

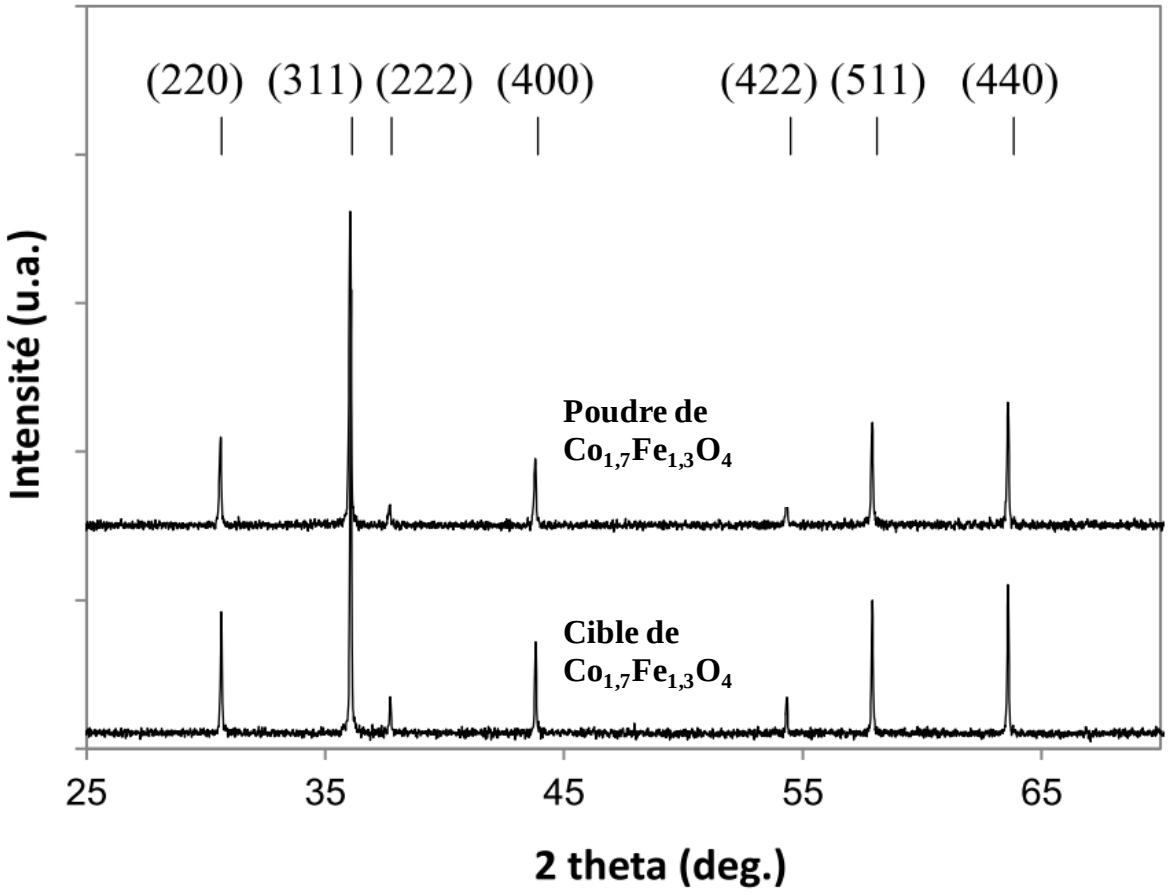

Figure III.5. Diffractogrammes de rayons X de la poudre $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et de la cible.

La cible est ensuite collée sur un porte-cible en cuivre grâce à de la colle conductrice chargée en argent (Kit epoxy argent de Neyco) (Figure III.6), puis montée dans l'enceinte du dispositif de pulvérisation cathodique. Après l'installation dans le bâti de pulvérisation, la cible a été pulvérisée pendant 20 h afin de désorber toutes les espèces contaminantes (H_2O et carbonates par exemple) qui ont tendance à s'adsorber à sa surface.



Figure III.6. Cible réalisée à partir d'une poudre de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et collée sur un support en cuivre.

III.2.2. Préparation du substrat pour le dépôt

Dans cette thèse, les couches minces sont déposées sur différents substrats de verre ordinaire (lame de microscopie), de quartz (quartz Electron Microscopy Sciences), ou de silicium. Pour la pulvérisation cathodique, une couche est obtenue par le dépôt de chacun des atomes éjectés de la cible sur le substrat dans un environnement de vide poussé. Etant donné que la liaison chimique n'est que de quelques angströms, seule une très fine couche d'impureté sur le substrat est suffisante pour empêcher la liaison entre le matériau de la couche et le substrat. Afin que le matériau de la couche mince ait une bonne adhérence sur le substrat, un protocole précis de nettoyage de la surface du substrat avant le dépôt a été établi.

Certaines de ces impuretés (vapeur, graisse, sel, organique ou CO_2…) peuvent être éliminées par l'action d'un solvant, puis lavées avec de l'eau désionisée, mais il restera toutefois quelques monocouches d'impuretés. Ces couches proviennent de l'adsorption physique, même si leur pression partielle est très faible. Il existe quelques méthodes pour éliminer les molécules d'adsorption physique sur la surface du substrat lorsque le substrat est dans une enceinte à vide où il ne sera pas re-contaminé, tels que le chauffage de l'enceinte ou le bombardement du substrat avec des particules de haute énergie.

Il y a donc deux étapes pour nettoyer les substrats. Dans ces travaux, pour la première étape, les substrats sont lavés sous ultrasons successivement dans de l'acétone, une solution d'isopropanol et de l'eau distillée pendant 15 min à 40 °C pour chaque solution, puis séchés

sous un flux d'azote gazeux. Pour la seconde étape, i.e. pour éliminer les couches d'impuretés adsorbées physiquement, les substrats sont installés dans l'enceinte du bâti de pulvérisation qui est chauffée pendant 30 min avant le début du dépôt.

III.2.3. Elaboration des couches minces

Les couches ont été déposées au voisinage de la température ambiante sur des substrats (silicium ou verre ordinaire) refroidis par un système à circulation d'eau. Un vide résiduel proche de 5.10^{-5} Pa a été atteint dans la chambre de pulvérisation avant l'introduction du gaz de pulvérisation. Avant la mise en service de la cible celle-ci a été pré-pulvérisée pendant 20 heures pour éviter toute contamination. La cible a été également systématiquement pulvérisée pendant 10 minutes avant chaque dépôt de film. Le but de ces opérations est de désorber les espèces contaminantes, telles que les molécules d'eau et les carbonates, qui ont tendance à s'adsorber à la surface de la cible et sur les parois du bâti de pulvérisation.

Tableau III.1. Paramètres de dépôt des couches minces $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

Composition de la cible	$Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$
Substrat	verre, silicium, quartz
Vide résiduel	5.10^{-5} Pa
Distance cible – substrat	5 cm
Puissance de dépôt	20 W
Pression de dépôt	0,5 Pa
Epaisseur de films	300 nm

Les conditions de pulvérisation (20 W de puissance RF, 0,5 Pa de pression d'argon et 5 cm de distance cible-substrat) ont été optimisées pour obtenir des films de spinelle pur de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ [13]. Les vitesses de dépôt ont d'abord été calculées à partir du temps de dépôt et de l'épaisseur des films d'étalonnage. L'épaisseur des films a ensuite été fixée à 300 nm pour tous les échantillons étudiés dans ce chapitre, en ajustant le temps de dépôt. Les conditions de pulvérisation sont répertoriées dans le tableau III.1.

Les couches minces obtenues ont été traitées à l'air à 600 °C pendant des durées variables pouvant atteindre 96 h afin de favoriser la décomposition spinodale.

III.3. Caractérisation des couches minces déposées par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence

III.3.1. Echantillons bruts

III.3.1.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X de la couche de cobaltite de fer déposée à 0,5 Pa, 20 W (Figure III. 7) présente des pics de diffraction dont les intensités relatives correspondent à celles de la phase spinelle cubique. Ce résultat montre que la couche obtenue par pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence se compose uniquement d'une phase spinelle. La phase spinelle cubique de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ a été affinée dans le groupe d'espaces F $d\bar{3}m$ (n °166), ce qui a conduit à un paramètre de maille de 8,25 Å, proche de celui de la phase spinelle référente (a = 8,24 Å, fiche PDF# 01-074-3417). Les pics de diffraction de la couche $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ sont fins, ce qui signifie que la couche obtenue a un bon état de cristallisation.

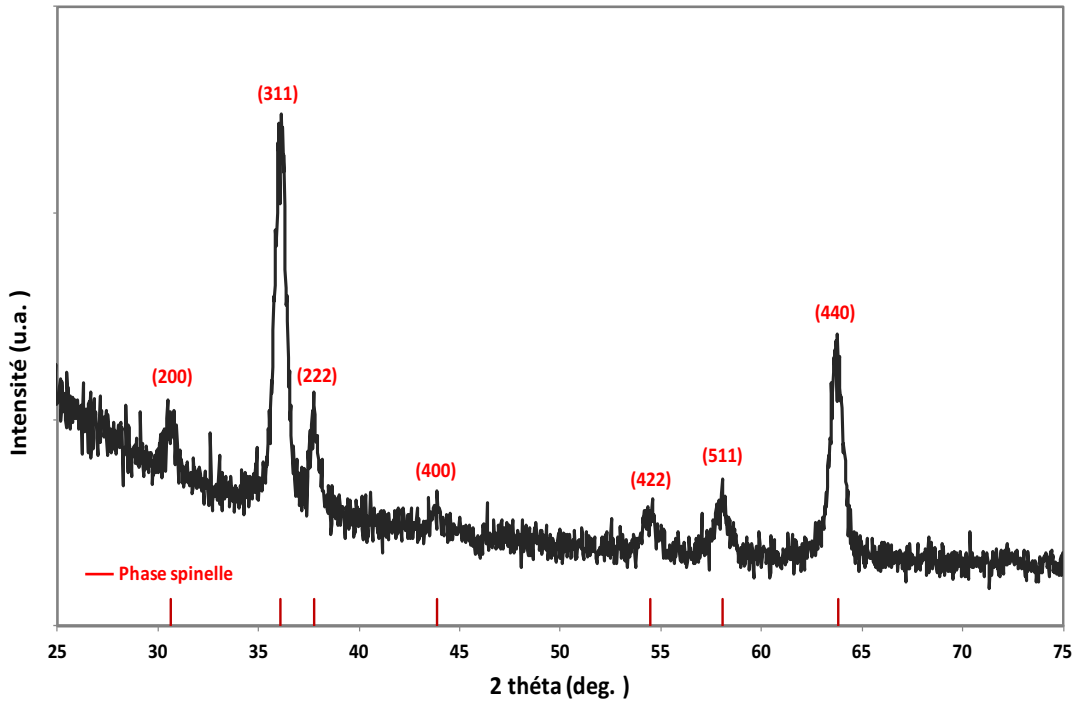

Figure III.7. Diffractogramme des rayons X de la couche mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

III.3.1.2. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

Nous avons également utilisé la spectroscopie Raman dans cette étude. La spectroscopie Raman est très sensible et particulièrement utile pour révéler des changements structuraux [14], [15]. Le cobaltite a une structure spinelle cubique inverse appartenant au groupe d'espace O_h^7 (F d$\bar{3}$m). La maille entière contient 56 atomes. Si l'on considère le réseau de Bravais cubique toutes faces centrées, 14 atomes suffisent à décrire cette maille. Par conséquent, 42 modes de vibration sont possibles. La théorie des groupes du spectre de vibrations de la structure spinelle prédit cinq modes actifs en Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) issus du mouvement des ions O^{2-} et des ions des sites A et B [16, 17].

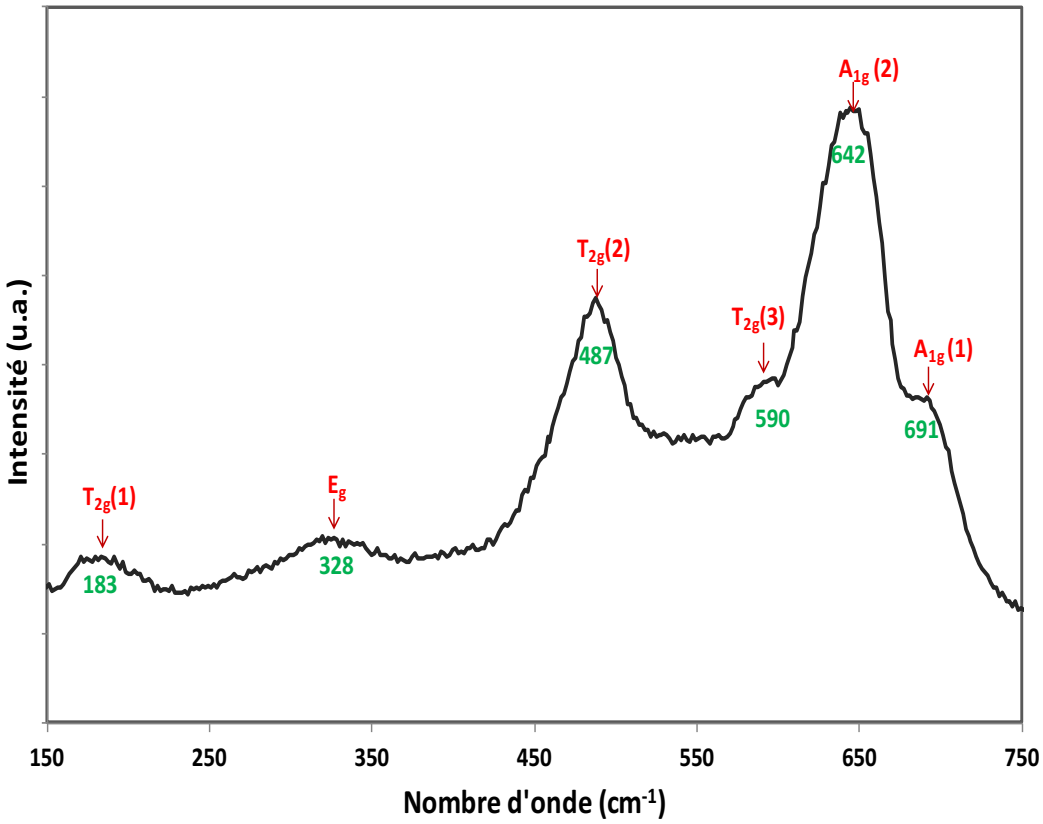

Figure III.8. Spectre Raman de la couche mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

Le spectre Raman à température ambiante, d'une couche de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ est présenté à la Figure III.8. Le spectre indique la présence de six modes de vibration ($3T_{2g} + E_g + 2\ A_{1g}$) situés à 183, 328, 487, 590, 642 et 691 cm^{-1}, typiques de la structure de ferrite spinelle inverse de symétrie cubique. Les bandes ont des intensités fortes à 487 cm^{-1} et 642 cm^{-1}. Nous observons deux modes A_{1g} ce qui est en contradiction avec la théorie des groupes qui prédit un mode

unique. La non-stœchiométrie, la présence de lacunes, les cations interstitiels et les défauts en général peuvent entraîner l'activation de nouveaux modes de phonons non prédits par la théorie des groupes. L'attribution des modes de vibration dans le spectre Raman a été examinée dans des rapports antérieurs [18–21]. Selon ces études, dans les spinelles cubiques, les fréquences supérieures à 600 cm^{-1} sont dues à la symétrie A_{1g} impliquant un déplacement symétrique de l'atome d'oxygène par rapport à un ion métallique dans le site tétraédrique. Les autres modes de phonons basse fréquence sont dus à l'ion métallique impliqué dans le site octaédrique, c'est-à-dire, par exemple, E_g et T_{2g}. Ces modes correspondent à la flexion symétrique et antisymétrique de l'atome d'oxygène dans la liaison métal – oxygène dans le site octaédrique. Pour nos échantillons, les trois raies à 183, 487, 590 cm^{-1} sont attribuées aux modes T_{2g} qui ne proviennent que de vibrations impliquant Fe^{3+} et O^{2-} dans le site octaédrique, alors que les cations bivalents ne sont pas directement impliqués [18, 19]. Les deux raies à 642 et 692 cm^{-1} sont considérées comme les modes A_{1g}. L'apparition de cette vibration supplémentaire A_{1g} est caractéristique de la présence de Fe^{3+} sur le site tétraédrique [22]. Le pic Raman à 326 cm^{-1} est attribué au mode E_g. Précédemment, certaines études ont attribué le mode T_{2g} à des fréquences d'environ 300 cm^{-1}, i.e. les modes à 310 et 308 cm^{-1} observés par Baghaie et al. [22] et Gasparov et al. [16]. L'orientation du cristal dans les deux études n'est pas spécifiée. A partir de mesures Raman polarisées avec un monocristal orienté, Shebanova et al [18] attribuent le mode E_g à ces fréquences (326 cm^{-1} dans nos spectres Raman). Cette nouvelle interprétation du spectre Raman a été utilisée comme référence pour identifier les modes Raman pour le cobaltite de fer dans notre étude [23] ainsi que dans d'autres rapports de la littérature. La comparaison entre les fréquences en mode Raman de cette étude et celles précédemment publiées sur la cobaltite de fer est présentée dans le Tableau III.2. Les résultats montrent que les positions de toutes les bandes trouvées dans les couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ sont cohérentes avec les valeurs données dans la bibliographie.

Tableau III.2. Comparaison des fréquences en mode Raman de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et des cobaltites de fer rapportées dans différentes études [19-21, 24–28].

Référence	Année	Nombre d'onde (cm^{-1})						Nombre mode
		T_{2g}	E_g	T_{2g}	T_{2g}	A_{1g}	A_{1g}	
Cette étude	2018	183	328	487	590	642	691	6
Zhongwu Wang et al. [24]	2003	188	300	471	563	617	683	6
W.H. Wang et X. Ren [25]	2006	183	304	469	573	627	696	6
S. Ayyappan et al. [19]	2009	190	317	477	-	624	680	5
P. Chandramohan et al. [20]	2011	210	312	470	575	624	695	6
S. R. Naik et A. V. Salker [26, 27]	2012 2013	-	308	469	577	617	693	5
N. Quandt et al. [28]	2016	208	301	468	569	620	695	6
D. Rajan Babu et K. Venkatesan [21]	2017	~213	~312	~477	~537	~618	~693	6

En résumé, les spectres XRD et Raman ont révélé que l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron RF conduit à des couches minces monophasées qui se composent d'une phase spinelle pure appartenant au groupe d'espace Oh7 (F d$\bar{3}$m).

III.3.1.3. Observation morphologique au microscope à force atomique

Pour étudier les surfaces des échantillons, des images par microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées en mode « tapping » sur une zone de 1 µm x 1 µm. La Figure III.9 montre des images AFM 2D et 3D de couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ déposées par pulvérisation cathodique RF. L'image de la surface présente une taille de grain uniforme (diamètre moyen de 35 nm). Les valeurs de rugosité quadratique moyenne (R_{ms}) et de rugosité arithmétique moyenne (R_a) sont de 2,832 nm et 2,298 nm respectivement. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs indiquées dans la littérature pour les couches de $CoFe_2O_4$ déposées par la technique de revêtement par centrifugation [28, 29]. Il est évident que notre technique de préparation de film mince conduit à des surfaces plus lisses et plus uniformes.

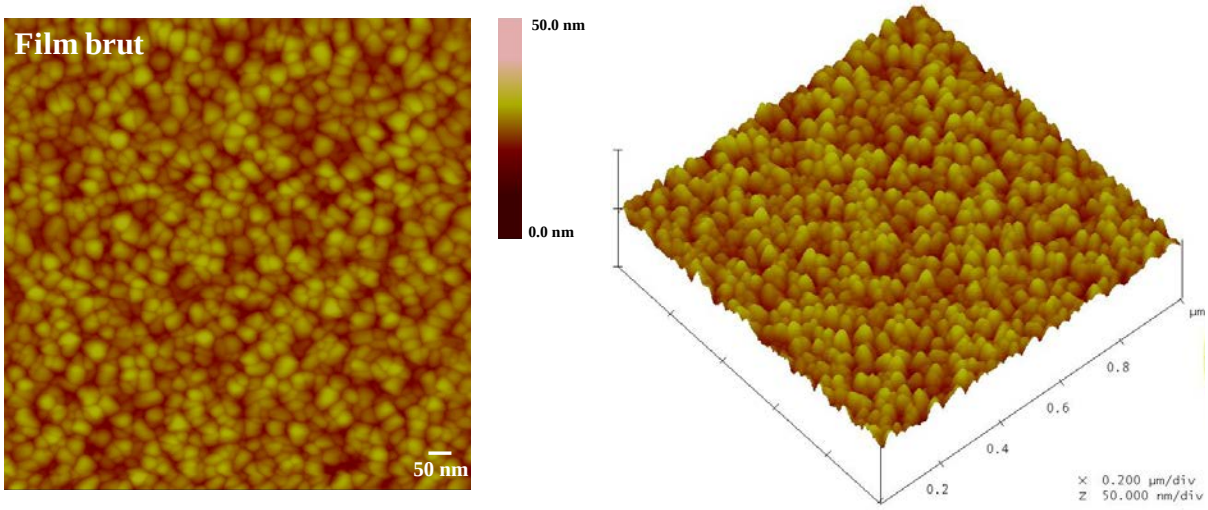

Figure III.9. Images AFM 2D et 3D de couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ déposées par pulvérisation cathodique RF

III.3.2. Echantillons recuits et première caractérisation de la décomposition spinodale

Afin de favoriser la décomposition spinodale, les couches minces monophasées obtenues ont été traitées à l'air à 600 °C pendant différentes durées allant jusqu'à 96 h. Pour pouvoir atteindre ces températures de traitements thermiques, nous avons préparé les couches minces sur des substrats en quartz car le substrat en verre normal commence à se ramollir à environ 450 °C.

III.3.2.1. Observation morphologique au microscope à force atomique

Les surfaces des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuites à 600 ^oC sous air sont également observées par des images AFM en mode « tapping » sur une zone de 1 µm x 1 µm. La Figure III.10 montre des images AFM 2D et 3D de couches minces recuites pendant 12, 24 et 96 h.

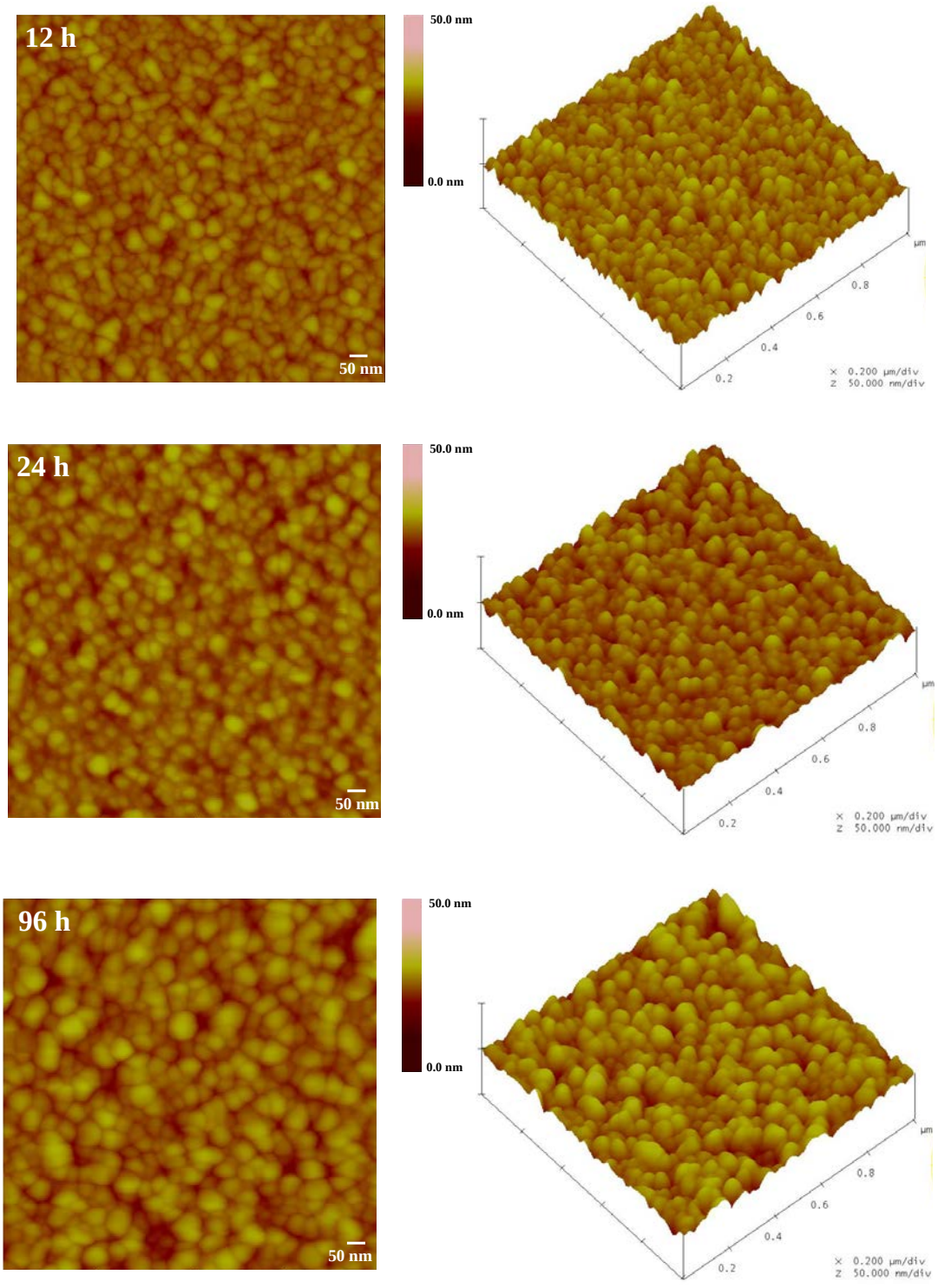

Figure III.10. Images AFM 2D et 3D de couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuites à 600 ^oC pendant 12, 24 et 96 h.

Pour le traitement thermique à 600 ^oC pendant 12 heures, on constate une croissance légère de la taille moyenne des grains et une faible augmentation de la rugosité de surface. La

taille des particules n'est pas uniforme et varie entre 35 et 50 nm. Cette croissance de taille est due à l'agglomération de particules par un phénomène de diffusion à la surface grâce à l'énergie thermique. En raison d'un temps de recuit court, l'agglomération ne se produit qu'à certains endroits sur la surface de l'échantillon.

L'agglomération de particules produit par le traitement thermique à 600 ^oC est observée plus nettement après un temps de recuit de 24 h. L'image AFM pour l'échantillon recuit 24 h montre que l'interface entre les grains n'est plus aussi nette. Ceci laisse supposer une diffusion inter-granulaire et une réorganisation microstructurale en cours. Les valeurs de rugosité quadratique moyenne et de rugosité arithmétique moyenne augmentent aussi jusqu'à R_{ms} = 2,911 nm et R_a = 2,331 nm respectivement.

Pour l'échantillon recuit 96 h, il semble qu'une réorganisation microstructurale ait été effectuée. Après agglomération, les grains fusionnent en grains plus gros avec un diamètre moyen de 70 nm et sont plus uniformes à la surface de l'échantillon. Les frontières de ces derniers grains sont distinctes et nettes. Les rugosités de la couche augmentent considérablement (R_{ms} = 3,294 nm, R_a = 2,647 nm).

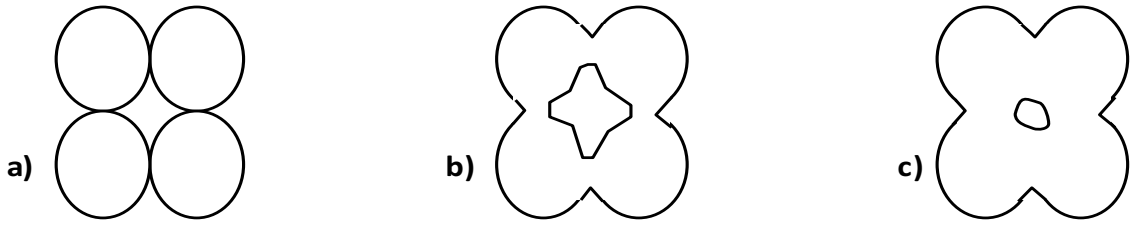

Figure III.11. Etapes d'agglomération des grains.

Les résultats morphologiques observés par AFM des couches traitées pendant des temps différents peuvent être expliqués par la dynamique de la nucléation, de la croissance et de l'évolution des microstructures en couche mince [30]. Le traitement thermique conduira à l'agglomération des grains qui sont en contact. Il est possible de comprendre ce phénomène à partir de la Figure III.11, qui décrit l'agglomération des grains selon le temps de recuit. L'agglomération est due au transfert de masse qui se produit le long de la surface de la couche ou à travers l'intérieur du grain. L'agglomération conduit à un accroissement de la rugosité de la couche.

III.3.2.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La Figure III.12 présente les diffractogrammes des couches traitées pendant différents temps de recuit. Avec l'augmentation du temps de recuit à 600 °C sous air, il se produit une séparation nette des pics de diffraction. Cette division correspond à l'apparition de deux phases spinelles évoluant avec des paramètres de maille de plus en plus différents. Les principaux pics de diffraction observés sur la couche brute s'élargissent et se décalent vers les angles de diffraction les plus importants pendant les premières 12 heures de recuit, ce qui correspond à une diminution des paramètres de maille. Cette variation indique la croissance progressive de la phase riche en cobalt dans les premiers stades du traitement thermique. A partir de 12 h de recuit, un dédoublement est clairement observé aux grands angles pour les pics (511) et (440), correspondant à la formation de deux phases spinelles distinctes. La phase riche en fer est caractérisée par des pics de diffraction qui apparaissent aux angles les plus faibles, ce qui est indiqué par la flèche rouge, alors qu'à la phase riche en cobalt correspondent des pics de diffraction à des angles plus importants, comme indiqué par la flèche verte. Chacune de ces phases présente alors un paramètre cristallin distinct de celui du matériau de départ (Figure III.13b).

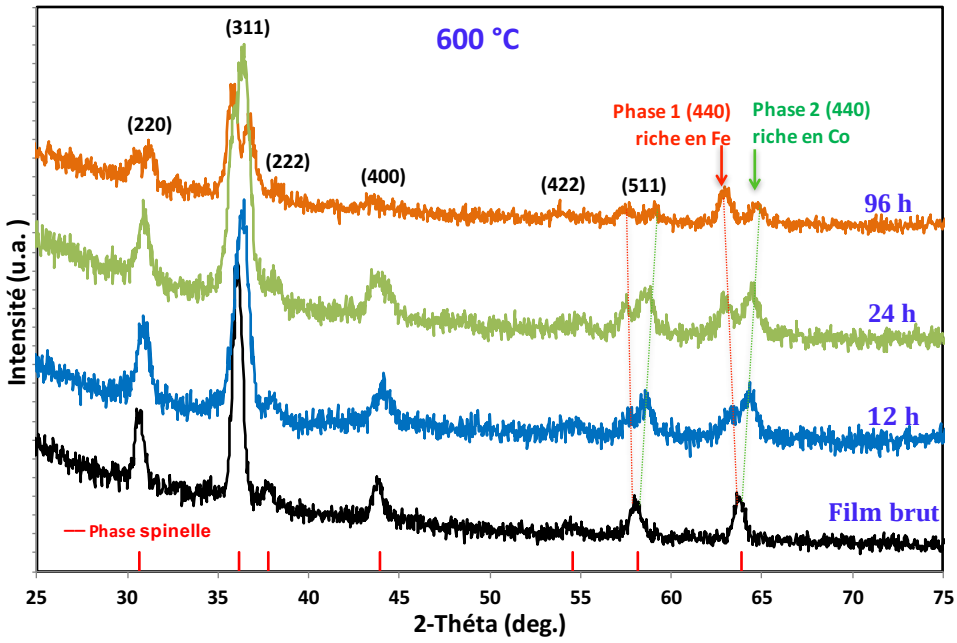

Figure III.12. Diffractogrammes de rayons X de la couche brute de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et des couches recuites à 600 ° C sous air pendant différentes durées.

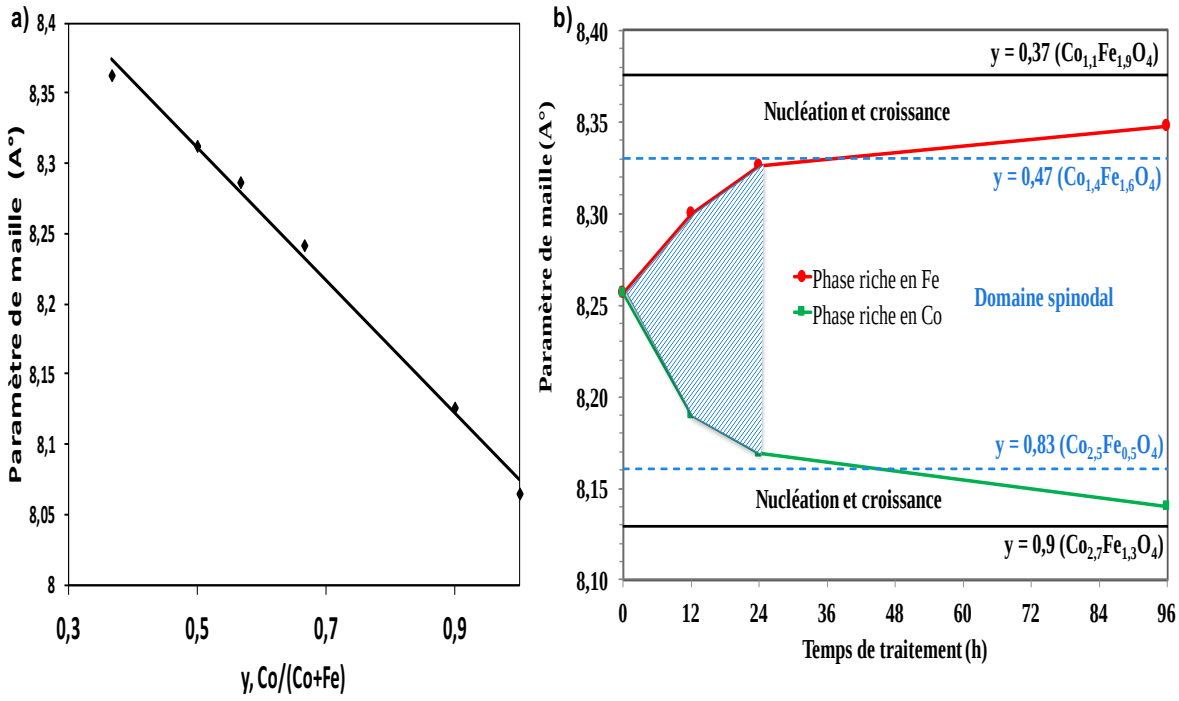

Figure III.13. a) Paramètres de maille de six poudres de composition variable, préparées au laboratoire. **b)** Paramètres de maille des différentes phases spinelles cubique obtenues sur films minces après divers temps de recuit à 600 ° C. Les lignes noires correspondent à la limite de la lacune de miscibilité. Les lignes noires en pointillés représentent la limite du domaine spinodal cohérent estimé selon M. Takahashi et al. [3].

Lorsque le temps de recuit augmente, la séparation des phases est plus clairement observée encore. Ceci est corroboré par la croissance et le décalage vers les faibles angles des pics caractéristiques de la phase riche en fer avec le temps de recuit (présenté par les lignes rouges en pointillés dans la Figure III.12). A partir de 96 h de traitement thermique, tous les pics de diffraction se sont divisés en deux, montrant la formation de deux phases spinelles de paramètres cristallins très différents. Cette formation progressive de deux nouvelles phases spinelles est également observée clairement par l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de recuit à 600 ^{o}C (Figure III.13b). Sur la base des paramètres de maille de référence mesurés sur les six poudres synthétisées à 900 °C au laboratoire (Figure III.13a) et refroidies à la température ambiante pour obtenir une phase spinelle pure dans la plage de $0,33 \leq y \leq 1$, la loi de Vegard autorise l'ajout dans la Figure III.13b des limites de la lacune de miscibilité (soit $0,37 \leq y \leq 0,90$ selon les calculs thermodynamiques [4]) et des limites du domaine spinodal cohérent (soit $0,47 \leq y \leq 0,83$ selon Takahashi et al. [3]). On peut noter sur la Figure III.13b

que, lorsque le temps de recuit augmente, les paramètres de maille des deux phases s'approchent des compositions limites de la lacune de miscibilité, $Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ pour la phase riche en fer et $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ pour la phase riche en cobalt. Pour des durées inférieures à 24 h, les paramètres de maille des deux phases spinelles obtenues par décomposition spontanée, correspondent à des compositions dans le domaine spinodal cohérent, c'est-à-dire avec une alternance pseudopériodique attendue des phases spinelles riches en cobalt et riches en fer. Pour des durées supérieures à 24 h, les paramètres de maille dépassent ces limites et la décomposition spinodale est supposée se produire dans un mode de germination et croissance avec disparition concomitante de l'organisation périodique à l'échelle nanométrique.

Les paramètres de maille de la couche recuite pendant 96 h ont des valeurs proches de ceux des échantillons de poudre aux limites de la lacune de miscibilité proposés par Jung et al. [4] mais toutefois pas exactement identiques. Cela pourrait être dû à :

(1) la très lente cinétique du processus de décomposition, comme le montrent, par exemple, les très faibles variations du paramètre entre 24 et 96 h de recuit, de la phase riche en fer (0,832 nm pour 24 h à 0,834 pour 96 h) observée à la Figure III.13b,

(2) l'imprécision dans les limites de la lacune de miscibilité spinelle. De nombreux auteurs n'ayant pas indiqué les mêmes valeurs (voir par exemple les calculs thermodynamiques [4, 5] tracés à la Figure III.1 ou les données expérimentales [1, 3]),

(3) les limitations dues à la nano-cristallinité et / ou les phénomènes de contrainte dans les matériaux en couches minces.

Ainsi, à partir du résultat de la diffraction des rayons X, nous avons observé une décomposition progressive de la phase dans nos couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ traitées à 600 °C correspondant à une série de phénomènes se produisant lorsque le temps de recuit augmente: le décalage, l'élargissement et le dédoublement des pics de diffraction. Cette décomposition correspond à la formation de deux nouvelles phases spinelles: l'une est la phase riche en Fe, et l'autre est la phase riche en Co.

III.3.2.3. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

La décomposition spontanée est également confirmée par spectroscopie Raman, comme le montre la Figure III.14. Les principaux pics liés aux oxydes spinelles et déjà identifiés dans les études précédentes [18, 20, 21, 28] sont présents et ces pics principaux évoluent avec la durée du traitement thermique. Plus spécifiquement, ces changements concernent :

(1) la très forte croissance des pics $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(3)$ et A_{1g} à environ 189, 600 et 673 cm^{-1}, respectivement,

(2) l'émergence des pics de faible intensité E_g et $T_{2g}(2)$ à environ 305 et 470 cm^{-1}, respectivement,

(3) l'apparition progressive d'un deuxième ensemble de raies proche de la raie $T_{2g}(2)$ (aux environs de 505 cm^{-1}) qui augmente en intensité pendant le processus de recuit.

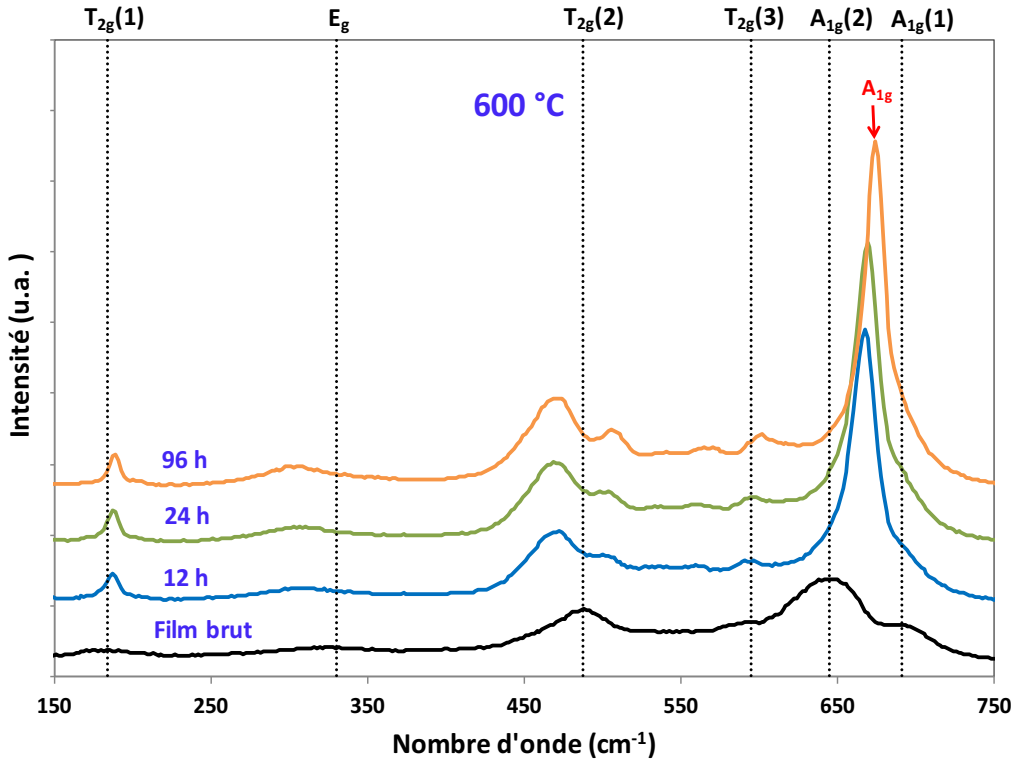

Figure III.14. Spectres Raman de couches mines de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ brute et traitées à 600 ^oC sous air pendant 12, 24 et 96 h.

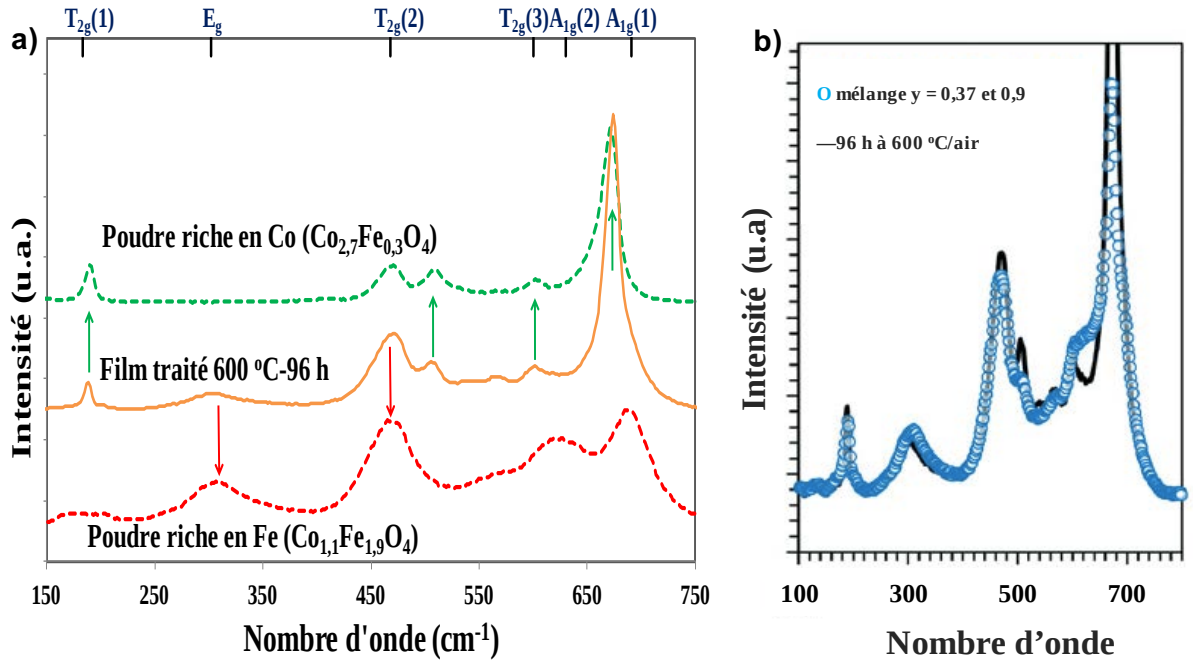

Figure III.15. a). Spectres Raman des échantillons de poudres de $Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ (y = 0,37) et de $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$ (y = 0,9) comparés avec un échantillon de couche mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ traitée à 600 °C sous air 96 h. **b).** Comparaison du spectre calculé de la somme pondérée des échantillons de poudre x = 0,37 et x = 0,90 (points bleus) avec celui de la couche de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuit 96 h (ligne noire).

Pour comprendre les changements des spectres Raman liés à la transformation de phase sur les échantillons en couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ traitées à 600 °C pendant différents temps de recuit, nous avons préparé des échantillons de poudres spinelles pures aux limites de la lacune de miscibilité, i.e. y = 0,37 ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$) pour la composition riche en fer et y = 0,9 ($Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$) pour la composition riche en cobalt. A partir de la comparaison des spectres Raman des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ traitées à 600 °C sous air pendant 96 h avec ceux des poudres riches en fer (y = 0,37) et en cobalt (y = 0,9) (Figure III.15a), on constate dans les couches minces traitées à 600 °C :

- un décalage vers les nombres d'onde plus importants et l'augmentation intense de la raie $A_{1g}(2)$, la croissance de $T_{2g}(1)$ et $T_{2g}(3)$ et l'apparition d'une nouvelle raie située à côté de la raie $T_{2g}(2)$ aux environs de 505 cm^{-1} caractéristiques de la phase riche en cobalt (indiqué par les flèches vertes).

- L'émergence de raies de faible intensité E_g et $T_{2g}(2)$ pour la phase riche en fer (indiquée par les flèches rouges).

Ces comparaisons montrent que les changements dans les couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ traitées à 600 ^oC sous air sont dus aux deux phases spinelles coexistant dans la couche, issues de la transformation.

De plus, la Figure III.15b montre plus clairement que les intensités des raies Raman après 96 h de recuit à 600 °C sous air pourraient être superposées avec celles des échantillons de référence des poudres y = 0,37 et y = 0,9, c'est-à-dire qu'elles convergent vers la décomposition complète de la phase initiale. Pour une durée de recuit intermédiaire de 12 et 24 h, l'évolution du pic Raman est en cours et confirme l'étape de décomposition « spinodale ». Cette observation est en bon accord avec nos études de XRD et les travaux antérieurs [13].

Dans les études DRX et Raman, en plus de la couche brute, deux échantillons recuits ont été identifiés comme échantillons clés dans la caractérisation de cette décomposition spontanée. Le premier est l'échantillon recuit pendant 24 h, car il a été identifié comme faisant partie de ceux où la décomposition spinodale se termine, c'est-à-dire qu'il pourrait être l'échantillon le plus approprié pour mettre en évidence les alternances pseudopériodiques des phases de spinelle riches en cobalt et en fer. Le second est l'échantillon recuit pendant 96 h, car il correspond au temps de recuit le plus long, c'est-à-dire le meilleur échantillon pour mettre en évidence les modifications de la microstructure induites par la transformation en mode germination-croissance. Pour que les échantillons puissent être observés par TEM, les deux couches recuites ont été préparées selon le processus d'amincissement spécifique décrit ci-dessous.

III.4. Préparation des échantillons en vue de leur caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) en vue planaire.

III.4.1. Préparation des échantillons par FIB pour la caractérisation MET

Bien que les résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman aient confirmé la présence de plusieurs phases spinelles dans les couches traitées à 600 °C (24 et 96 h), les caractérisations MET déjà publiées par notre équipe [13] n'ont pas permis d'individualiser les différentes zones de deux phases produites par la décomposition. Les lames observées étaient toutefois des coupes transversales de couches déposées et traitées dans les mêmes conditions que pour cette étude. Or, ces lames n'étant pas suffisamment fines (environ

50 nm) et/ou non homogènes, le faisceau d'électrons traversait toujours plusieurs des cristallites de forme colonnaire, perpendiculaires au plan du substrat et dont le diamètre n'était que d'environ 10 à 20 nm. En conséquence, la superposition de ces derniers ne permettait pas d'observer des cristallites isolées et les images obtenues étaient mal résolues.

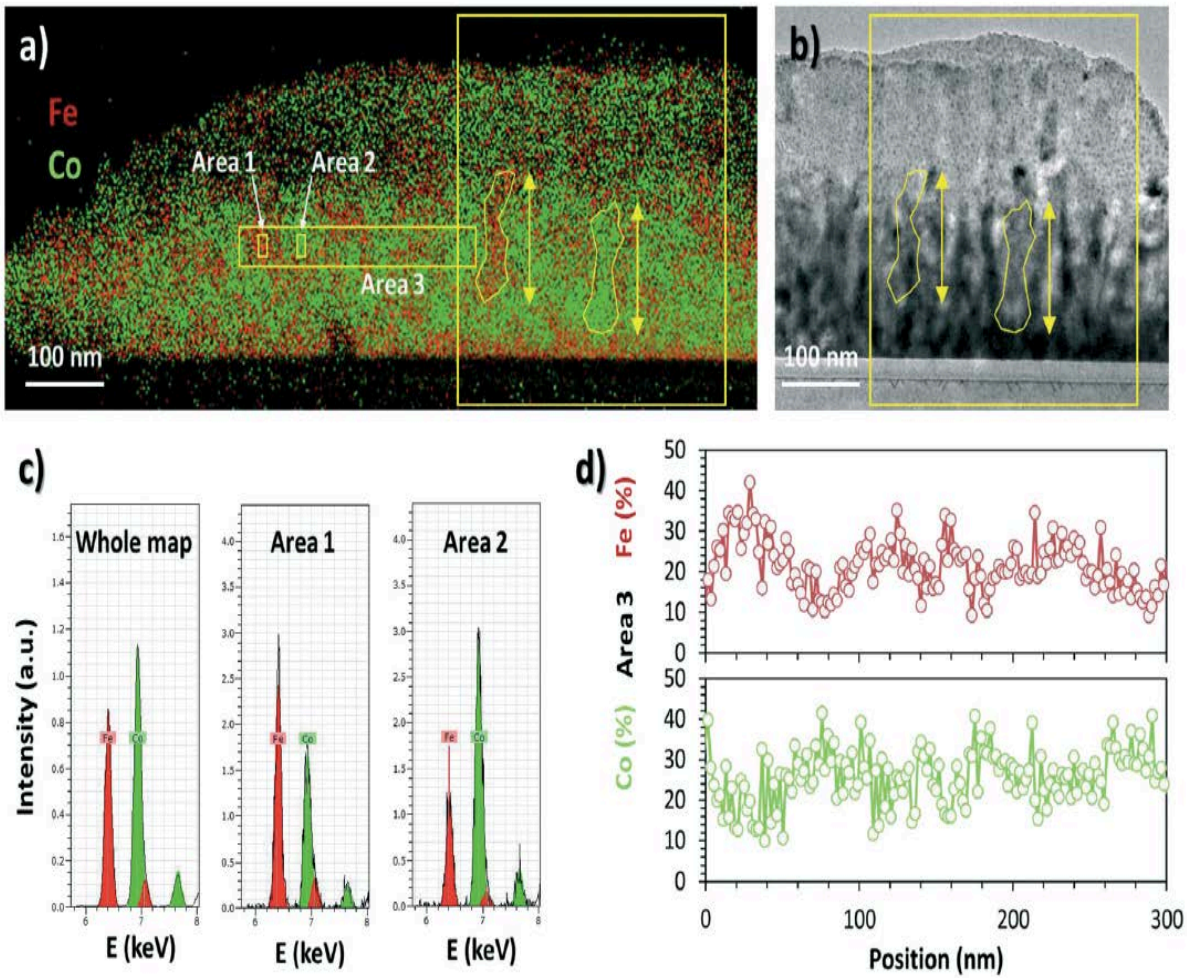

Figure III.16. a) Cartographies EDS mettant en évidence les zones riches en fer (rouge) et en cobalt (vert) Kα et b) micrographies par microscopie électronique à transmission en mode balayage (STEM) correspondant aux coupes transversales des couches de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuites à 600 ° C pendant 96 h. Les analyses EDS locales dans les zones riches en fer et riches en cobalt sont mises en évidences dans les spectres en c). La composition atomique le long de l'axe horizontal de la zone 3 est tracée en d).

Dans l'étude antérieure [13] la caractérisation MET effectuée sur les sections transversales d'échantillons, ne révèle aucun contraste clair entre les deux phases formées par la transformation spinodale à 600 °C pendant 24 h. Les analyses chimiques locales ont

également été incapables de révéler des phases distinctes, le fer et le cobalt étant distribués de manière homogène.

La ségrégation complète, qui survient après un temps de recuit beaucoup plus long (96 h) à 600 ° C, indique des régions riches en cobalt et en fer d'environ 50 nm de diamètre, comme indiqué respectivement dans les zones verte et rouge de la Figure III.16a. La distribution aléatoire des deux phases dans ces régions le long des colonnes et perpendiculairement à celles-ci révèle cependant que la transformation spinodale est remplacée par un processus de nucléation et de croissance pendant une période de traitement aussi longue à 600 °C. Certaines zones riches en fer et en cobalt peuvent être mises en évidence (Figure III.16c). La détermination semi-quantitative de la composition chimique des phases peut être effectuée par analyse X en mode EDS dans ces zones. Des compositions proches de $Co_{1,3}Fe_{1,7}O_4$ et $Co_{2,1}Fe_{0,9}O_4$ ont ainsi été obtenues. Elles diffèrent significativement de la composition moyenne en $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ de la couche brute. Les variations locales du fer et du cobalt à l'échelle de 50 nm (c'est-à-dire la largeur de la colonne) sont également visibles à partir de l'analyse linéaire sur une distance de 300 nm, illustrée par la Figure III.16d. Elles ne peuvent toutefois être définies avec précision à une échelle inférieure (c'est-à-dire dans le diamètre de la colonne). Cela est dû d'une part à la résolution limitée de l'appareil, ce qui implique la sélection de petites superficies de quelques dizaines de nm^2 au minimum pour la quantification EDS, et d'autre part à la superposition des colonnes dans l'épaisseur de l'échantillon étudié. La coupe transverse du processus d'amincissement standard conduit à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres, ce qui est un peu plus grand que le diamètre des colonnes. Par conséquent, il est tout à fait impossible d'observer des domaines monocristallins, et encore plus de mettre en évidence l'organisation à l'échelle nanométrique induite par la décomposition spinodale dans les colonnes.

Dans les images MET en mode STEM (Figure III.16b) et la cartographie EDS correspondante (Figure III.16a) de l'échantillon recuit à 600 °C pendant 96 h, une distribution homogène de Co et de Fe est visible dans plus du tiers de la longueur totale des colonnes (zones entourées dans Figure III.16a et b), c'est-à-dire pour 100 à 150 nm. Un amincissement jusqu'à environ 50 nm perpendiculaire à cette direction permettrait donc d'obtenir des domaines parfaitement monocristallins.

En conséquence, un deuxième ensemble d'échantillons, dédié aux études MET, a ensuite été prélevé dans la partie supérieure des couches minces, dans une direction parallèle au plan du substrat. Cette préparation très délicate capable de révéler des domaines monocristallins a été mise en œuvre pour les échantillons recuits 24 h et 96 h à l'aide d'un MEB FIB à double faisceau FEI Helios NanoLab600i équipé d'un micromanipulateur EasyLift pour la levée in situ. La colonne d'ions a fonctionné à 30 kV pour toutes les étapes, à l'exception du nettoyage final de l'échantillon pour lequel des tensions de 5 kV et 2 kV ont été utilisées. Les courants de faisceau ont varié entre 47 nA et 15 pA.

La Figure III.17 montre les principales étapes de la production des lames minces en coupe planaire des films de 300 nm d'épaisseur nominale et recuits 24 h et 96 h:

(1) L'échantillon a d'abord été monté horizontalement dans la chambre du microscope et une région située au bord du film mince a été choisie (Figure III.17a). Le choix d'une telle zone en bordure se justifie par le fait que seule la zone arrière sera à dégager et qu'il sera plus facile de saisir et enlever la lame mince ultérieurement.

(2) Le faisceau d'électrons a été utilisé pour déposer une première couche de Pt de 200 nm d'épaisseur sur une surface de 30 x 15 µm. Le faisceau ionique a ensuite été utilisé pour déposer une seconde couche plus épaisse (3 µm) sur la même zone (Figure III.17b). Ces couches de Pt ont pour objectif de protéger la surface du film lors des bombardements ioniques des étapes suivantes.

(3) Une première coupe transverse a été réalisée (Figure III.17c) au niveau de la bordure afin d'obtenir une surface parfaitement plane.

(4) L'échantillon a été retiré de la chambre et remonté verticalement afin d'avoir la surface plane découpée précédemment montée perpendiculairement (Figure III.17d). L'empilement substrat/film mince/Pt électronique/Pt ionique est alors parfaitement observable (zoom Figure III.17d).

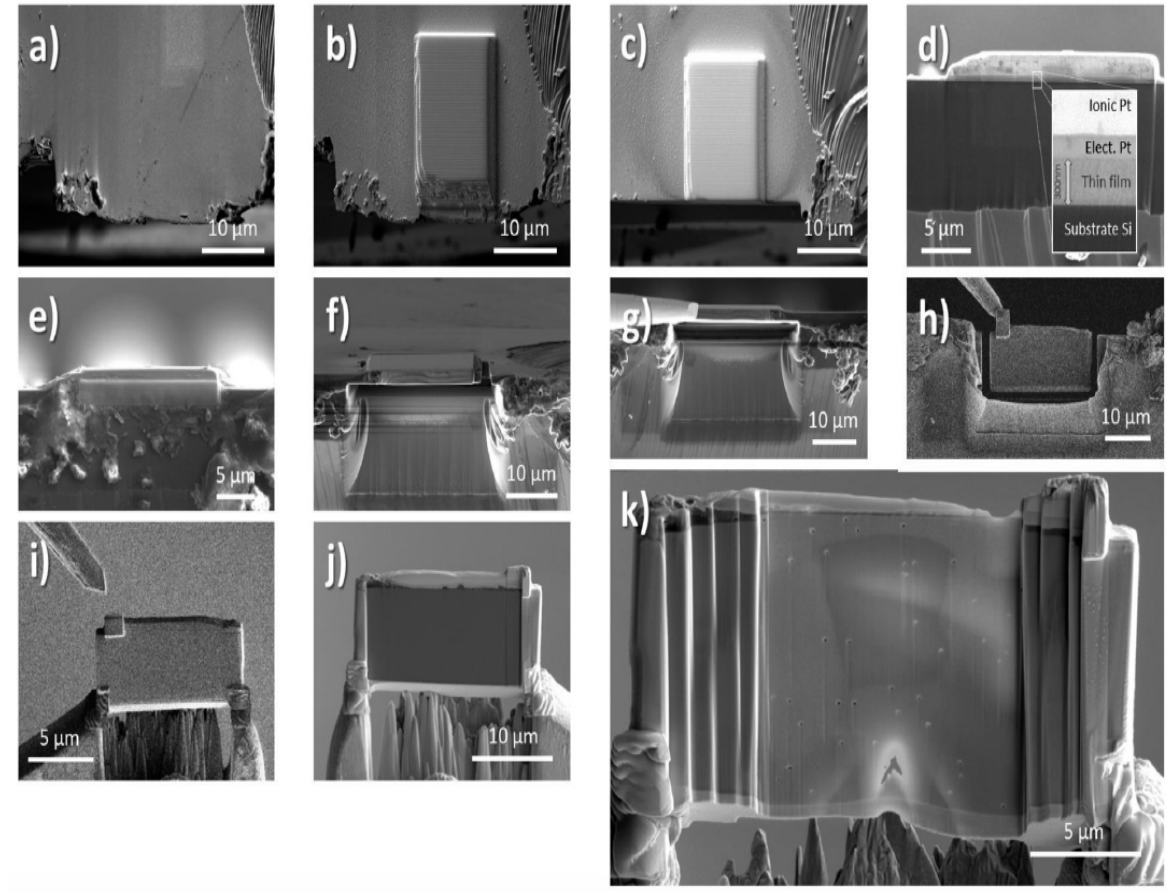

Figure III.17. Images MEB d'électrons et d'ions secondaires montrant les différentes étapes de la production d'un spécimen TEM de vue en plan de couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ à l'aide de FIB. Tout d'abord, une area de la couche au bord du substrat est choisie **(a)**, revêtue de Pt **(b)** et une coupe transversale broyée **(c)**. Ensuite, l'échantillon est retiré de la chambre et re-monté verticalement **(d)**. Après un nouveau revêtement de Pt latéral **(e)**, une tranchée est fraisée à l'arrière **(f)** en laissant une lamelle épaisse qui est ensuite soulevée in situ **(g et h).** L'échantillon est ensuite fixé à une grille de support en cuivre **(i)** et aminci prêt pour l'examen **(j et k)**.

(5) A l'aide du faisceau d'ions, une nouvelle couche protectrice de Pt de 3 µm d'épaisseur sur une surface de 20 × 2 µm a été déposée sur cet empilement (Figure III.17e).

(6) La partie inférieure de l'empilement, i.e. le substrat, a ensuite été dégagé sur une profondeur d'environ 15 µm (Figure III.17f). Cette étape est similaire à la préparation classique d'une lame mince par FIB, excepté le fait que la matière n'est enlevée ici que d'un seul côté de l'échantillon.

(7) L'échantillon a été ensuite partiellement coupé dessous et sur les côtés, et une aiguille de platine a été fixée (Figure III.17g).

(8) L'échantillon a été retiré in situ (Fig. III.17h), puis fixé à une grille de support en cuivre (Figure III.17i).

(9) L'amincissement final de l'échantillon a ensuite été réalisé en utilisant un modèle de décapage progressif, avec un courant de faisceau final de 80 pA (Figure III.17j).

(10) Enfin, les étapes de décapage/nettoyage de 5 kV et 2 kV ont été effectuées de chaque côté (Figure III.17k) en veillant à éliminer tout le Si coté substrat, et tout le Pt coté surface. La difficulté résidant ici dans l'obtention d'une épaisseur suffisamment faible pour que la lame soit transparente aux électrons tout en restant dans l'épaisseur supérieure du film mince.

III.4.2. Caractérisation MET des nanostructures périodiques obtenues par décomposition spinodale dans des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

La structure, la microstructure et la composition de ces lames minces en coupe planaire ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET) en combinant imagerie haute résolution en mode balayage (STEM) et TEM conventionnels, diffraction électronique en aires sélectionnée (SAED) et spectroscopie de rayons X (EDS). Les études TEM ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM ARM200F équipé d'un canon à émission de champ à cathode froide fonctionnant à 200 kV et d'un correcteur d'aberration sphérique en sonde.

Tout d'abord, le film recuit 96 h a été analysé et comparé à ceux des études précédentes (Figure III.16). Les résultats des observations MET sont illustrés à la Figure III.18.

Dans l'image STEM (Figure III.18a), la structure colonnaire précédemment observée est mise en évidence par des grains d'environ 20 nm de diamètre, qui correspondent à la section de la colonne. L'imagerie haute résolution en modes HAADF-STEM et BF-STEM (Figure III.18d et e) confirme que la plupart des zones sélectionnées sont monocristallines, c'est-à-dire que le processus d'amincissement a parfaitement réussi et permet la caractérisation de la partie supérieure d'une colonne unique. Aucune orientation cristallographique spécifique n'a pu être

trouvée, ce qui est en bon accord avec les précédentes études de diffraction X et la symétrie cubique de la structure spinelle.

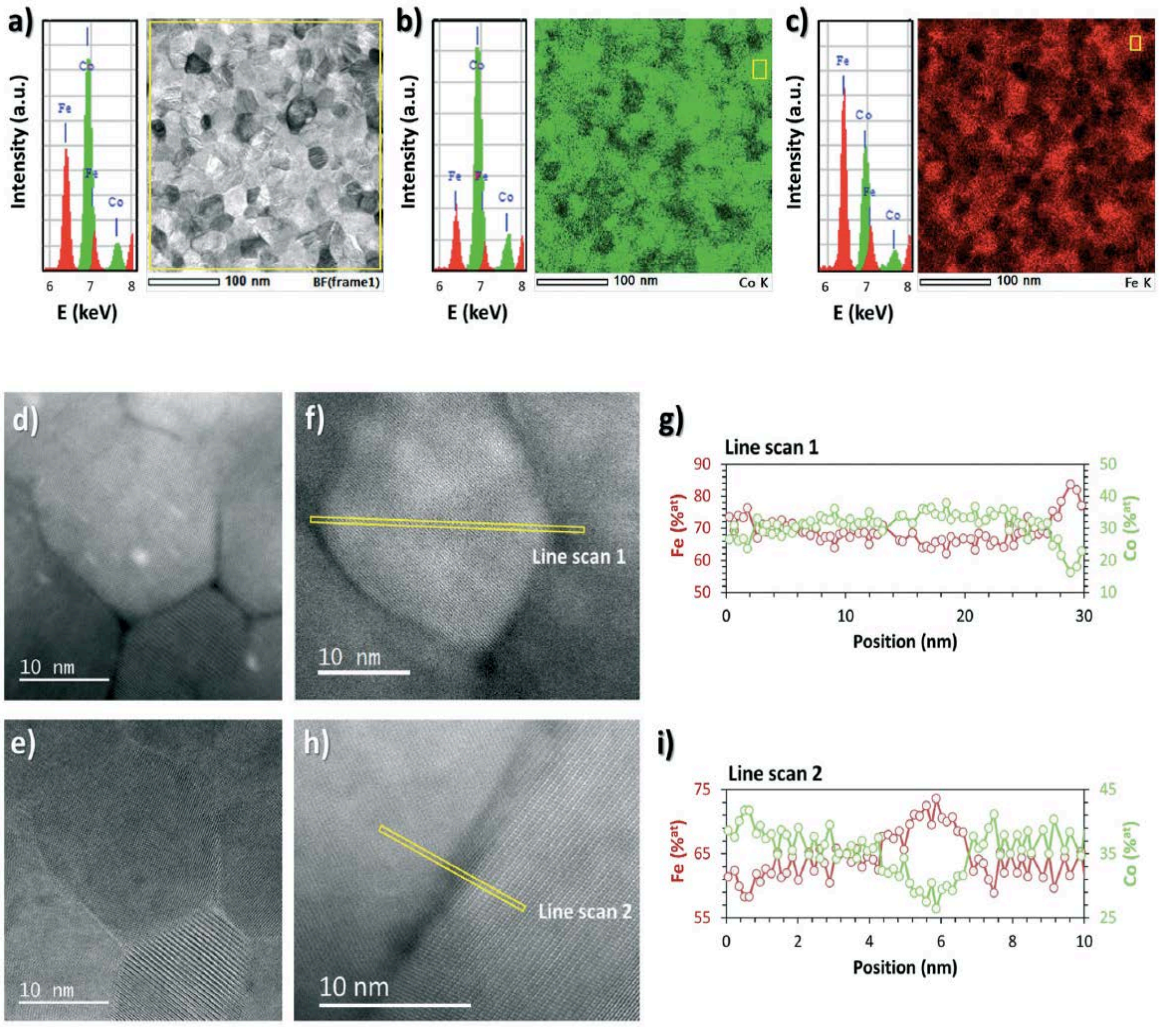

Figure III.18. Analyse MET de la couche mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuite 96 h avec **a)** vues STEM dans le plan et une cartographie EDS mettant en évidence les zones de concentration **b)** du cobalt (vert) et **c)** du fer (rouge), **d)** vues STEM-HAADF et **e)** vue STEM-BF, **f)** et **h)** vues STEM-HAADF et **g)** et **i)** résultats de l'analyse EDS en ligne avec les compositions correspondantes en at.%.

La composition moyenne $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ déduite du spectre EDS total (Figure III.18a) est proche de la valeur nominale de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$. La légère différence peut être due à la superficie analysée limitée (1,3 μm^2) et à la séparation claire des phases riches en cobalt, d'une part, et riches en fer, de l'autre, qui ont été mises en évidence par la cartographie EDS (Figure III.18b et c). Des compositions homogènes riches en Co et riches en Fe ont été observées et atteignent respectivement les compositions $Co_{2,3}Fe_{0,7}O_4$ (Figure III.18b) et $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$ (Figure III.18c)

dans des zones sélectionnées inférieures au diamètre de la colonne. Ces compositions correspondent aux moyennes enregistrées sur une sélection de douze zones différentes.

La composition riche en Fe présente un rapport Co / (Co + Fe) de 0,4 qui est presque identique à celui attendu dans le diagramme de phases (Figure III.1). Ce rapport se situe en dehors du côté gauche de la limite de la transition spinodale, correspondant à la formation de phases par le processus de nucléation et de croissance, ce qui pourrait expliquer l'homogénéité relative de la composition dans le grain, mise en évidence par l'analyse élémentaire à l'échelle atomique tracée à la Figure III.18g. Ceci est également en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.12).

À l'opposé, la composition riche en Co n'atteint qu'un rapport Co / (Co + Fe) de 0,8, ce qui correspond à la limite séparant le mode de germination – croissance de la transformation spinodale. Comme lors de la première étape du processus de décomposition, la phase spinelle de départ tend donc à former une phase spinelle riche en Co comme le montre les résultats de diffraction pour les 12 premières heures de recuit (Figure III.12). Pour compenser, la contrepartie riche en Fe se sépare à les frontières des grains et forme ensuite la phase spinelle riche en Fe dans les grains / colonnes environnants. Cette augmentation de la teneur en Fe est mise en évidence sur côté droit du balayage en ligne 1 (Fig. III.18g) et sur la partie centrale du balayage en ligne 2 (Fig. III.18i).

La couche recuite 24 h a ensuite été analysée afin de tenter d'identifier, dans la largeur de la colonne, l'agencement atomique spécifique dû au processus de décomposition spinodale. Les domaines monophasés et bien organisés sont présents de manière prédominante dans l'ensemble de la couche, comme le démontrent les grains orientés selon l'axe de zone $[1\bar{1}\bar{1}]$ (image HAADF-STEM de la Figure III.19d et la transformée de Fourier (FFT) correspondante Figrue III.19e). Une distance inter planaire typique de 2,9 Å peut être mesurée en bon accord avec la distance réticulaire d_{220} d'un spinelle cubique avec une constante de réseau proche de a = 8,2–8,3 Å.

La composition moyenne déduite du spectre EDS global sur la surface limitée de 0,01 μm^2 s'est avérée être $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ (Figure III.19a). Cette composition est proche de la valeur nominale, comme pour l'échantillon recuit pendant 96 h.

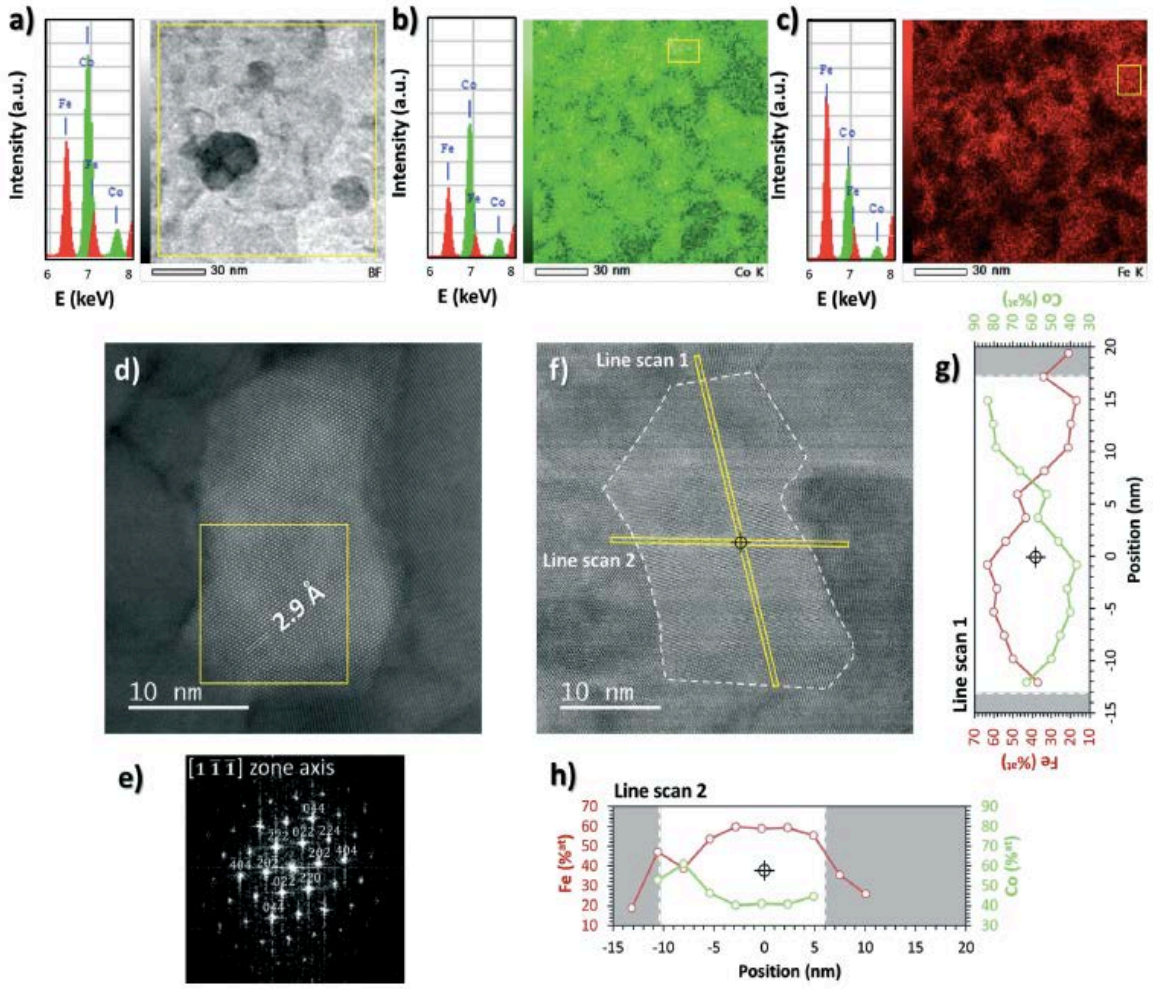

Figure III.19. Analyse MET de la couche mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ recuite pendant 24 h avec **a)** des vues STEM dans le plan et une cartographie EDS en utilisant les rayons K_α pour identifier les zones de concentration **b)** en cobalt (vert) et **c)** en fer (rouge), **d)** Image HAADF-STEM et e) motif FFT correspondant, f) vue BF-STEM et g) et h) analyses EDS avec les compositions correspondantes en pourcentage atomique.

Les analyses effectuées sur une très petite zone sélectionnée de taille typique inférieure au diamètre de la colonne permettent de déterminer les zones extrêmement riches en Fe et en Co. Ces zones sont sélectionnées parmi les images de cartographie EDS, comme indiqué par exemple, sur les Figure III. 19b et 19c. Les compositions riches en Fe et riches en Co atteignent un rapport Co / (Co+Fe) de 0,4 et 0,7 respectivement. Ces limites (0,4 et 0,7) obtenues après 24 h de traitement de recuit sont similaires ou inférieures à celles (0,4 et 0,8) obtenues après 96 h. Avec l'augmentation du temps de recuit, le contenu en Co augmente dans la partie riche en Co, ce qui est en bon accord avec les études de diffraction des rayons X et confirme le fait que la

transition est toujours en cours. Néanmoins, la composition riche en Fe se trouve en dehors de la limite prévue du domaine de transition spinodale, ce qui suppose que les alternances pseudo périodiques attendues des phases spinelles riches en Co et en Fe ont disparu. Ceci est en bon accord avec le fait que dans chaque domaine cristallisé, la composition est assez homogène.

D'autres observations montrent toutefois des cristallites dans lesquels des hétérogénéités de composition sont observées pour l'échantillon traité à 600 ° C pendant 24 h. Ce cas est rencontré uniquement pour les cristallites avec les plus grandes tailles. La Figure III.19 illustre cela. Si la composition chimique est homogène pour les plus petites tailles de cristallite (cf. largeur du grain Figure III.19f et 19h), ce n'est pas la même chose dans la direction d'allongement (Figure III. 19f et g). La partie supérieure du grain présente un excès de cobalt avec un rapport Co / (Co + Fe) proche de 0,8 alors que la partie inférieure présente un excès de fer avec un rapport de Co proche de 0,4.

Ces résultats démontrent que l'échantillon traité pendant 24 h, pour lequel on s'attendait à observer des variations de composition pseudopériodiques induites par la transformation spinodale, présentent rarement cette caractéristique. D'après les observations précédentes, cet échantillon est à la limite des domaines de transformation spinodale et de nucléation-croissance. La survenue peu fréquente d'alternances pseudopériodiques de phases, respectivement riches en fer et en cobalt, pourrait potentiellement résulter de l'état d'avancement de la formation des deux phases spinelles. Cependant, l'alternance caractéristique des phases n'est observée que lorsque les cristallites ont au moins une dimension supérieure à la taille moyenne des cristallites du film. De plus, les anomalies de composition observées par ailleurs dans les joints de cristallites semblent indiquer que ces derniers entravent l'établissement de variations de composition pseudopériodiques. En conséquence, les variations de composition pseudopériodiques ne peuvent alors être observées que dans les plus grosses cristallites, comme illustré à la Figure 19f – h. Dans ce cas seulement, on approche des tailles de cristallites rencontrées dans des oxydes massifs (cobaltites de fer ou aluminates de manganèse, par exemple [3, 31]) dans lesquels les alternances pseudopériodiques de phases générées par la transformation spinodale ont pu être observées. Il semble donc raisonnable de dire que l'absence de variations pseudopériodiques de la composition au sein des cristallites est principalement due à la petitesse de leur taille.

Les alternances pseudopériodiques de phases spinelles respectivement riches en fer et en cobalt, ne peuvent donc être observées dans la majorité des cristallites des couches minces élaborées. Cette situation inhabituelle pour des spinelles soumis aux conditions favorables à une transition spinodale, résulte de la nanostructure du matériau qui inhibe aux joints de cristallites, la propagation périodique de la transformation. À notre connaissance, cette observation n'a pas encore été rapportée dans la littérature.

III.5. Conclusion

Jusqu'à présent, des alternances pseudopériodiques de phases spinelles de compositions différentes n'étaient démontrées que dans des cobaltites de fer issus d'une élaboration à haute température (900 °C). Ces oxydes étaient donc constitués de cristallites de grandes tailles. Les couches minces étudiées par notre groupe, préparées par pulvérisation cathodique au voisinage de la température ambiante, sont toutefois nanocristallisées. Cette microstructure nanométrique n'empêche pas la transformation de phase lors de recuits opérés dans le domaine de température de la lacune de miscibilité. C'est ainsi que par diffraction de rayons X ou par spectroscopie Raman, il a été possible de mettre en évidence un processus de séparation de la phase initiale en deux phases spinelles respectivement riches en fer et en cobalt. Toutefois, les analyses plus locales par microscopie électronique réalisées par le passé sur des coupes transversales ou dans le présent travail sur des coupes parallèles au plan du substrat, ont certes confirmé les transformations cristallines mais n'ont pu révéler les organisations pseudopériodiques que l'on pouvait attendre de la transformation spinodale. L'inhibition de la propagation périodique de la transformation spinodale par les joints de grains, semble à l'origine de cette situation. La nanostructure cristalline des couches minces ne permet donc pas d'organiser les phases spinelles de compositions diffrentes à l'échelle nanométrique. Une approche différente mettant en œuvre des substrats monocristallins pourrait peut-être permettre d'obtenir de couches minces constituées de cristallites plus grosses et d'observer l'organisation pseudopériodique recherchée.

Il convient toutefois de noter qu'au-delà de ce résultat original par rapport aux nombreux travaux réalisés sur les transformations spinodales, notre travail a conduit au développement d'un procédé de préparation spécifique qui a permis d'obtenir des lames minces par FIB, parallèles au plan de couches nanométriques. Dans ces sections, des cristallites individuelles peuvent être observées et étudiées par différentes techniques de microscopie électronique. Ce

procédé a été mis à profit pour mener les études sur la transformation des cobaltites de fer, mais il devrait dans le futur être bénéfique à bien d'autres études sur les films minces d'oxydes.

Références bibliographiques

[1] **J. Robin**, *«Recherches sur la consitution et la stabilité de quelques solutions solides à base d'oxyde de cobalt»*, ***Thèse***, *Paris*, vol. 10, n° 12, p. 389‑412, 1955.

[2] **M. Takahashi, M. E. Fine**, *«Coercive Force of Spinodally Decomposed Cobalt Ferrite with Excess Cobalt»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 53, n° 11, p. 633‑634, nov. 1970.

[3] **M. Takahashi, J. R. C. Guimarães, M. E. Fine**, *«Spinodal Decomposition in the System $CoFe_2O_4$-Co_3O_4»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 54, n° 6, p. 291‑295, juin 1971.

[4] **I.-H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, Y.-B. Kang,** *«Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe–Co–O system»*, ***Acta Mater.***, vol. 52, n° 2, p. 507‑519, janv. 2004.

[5] **W.-W. Zhang, M. Chen**, *«Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system»*, ***Calphad,*** vol. 41, p. 76‑88, juin 2013.

[6] **L. André, S. Abanades, L. Cassayre,** *«High-temperature thermochemical energy storage based on redox reactions using Co-Fe and Mn-Fe mixed metal oxides»*, ***J. Solid State Chem.***, vol. 253, p. 6‑14, sept. 2017.

[7] **J. W. Cahn, J. E. Hilliard**, *«Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid»*, ***J. Chem. Phys.***, vol. 31, n° 3, p. 688‑699, sept. 1959.

[8] **J. W. Cahn**, *«On spinodal decomposition»*, ***Acta Metall.***, vol. 9, n° 9, p. 795–801, 1961.

[9] **R. J. Harrison, A. Putnis**, *«The Magnetic Properties and Crystal Chemistry of Oxide Spinel Solid Solutions»*, ***Surveys in Geophysics*** 19: 461–520, 1999.

[10] **H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, Ph. Tailhades**, *«Phase decomposition study in $Co_xFe_{3-x}O_4$ iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation»*, ***Solid State Sci.***, vol. 10, n° 5, p. 550‑556, mai 2008.

[11] **S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto,** *«Preparation and phase separation behavior of (Co, Fe)$_3$O$_4$ films»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 76, n° 7, p. 1788–1792, 1993.

[12] **N. Debnath, Takahiko Kawaguchi, Wataru Kumasaka, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya**, *«As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition»*, ***J. Magn. Magn. Mater***., 432, P.391–39, 2017.

[13] **T. M. A. Bui, H. Le Trong, L. Presmanes, A. Barnabé, C. Bonningue, P. Tailhades**, *«Thin films of $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ prepared by radio frequency sputtering – the first step towards their spinodal decomposition»*, ***CrystEngComm***, vol. 16, n° 16, p. 3359, 2014.

[14] **T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, J. Ding,** *«Cation migration and magnetic ordering in spinel $CoFe_2O_4$ powder: micro-Raman scattering study»*, ***J. Phys. Condens. Matter***, vol. 14, n° 37, p. L613‑L618, sept. 2002.

[15] **V. Dediu, C. Ferdeghini, F. C. Matacotta, P. Nozar, G. Ruani,** *«Jahn-Teller Dynamics in Charge-Ordered Manganites from Raman Spectroscopy»*, ***Phys. Rev. Lett.***, vol. 84, n° 19, p. 4489‑4492, mai 2000.

[16] **L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, L. Forr**ó, *«Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite»*, ***Phys. Rev. B***, vol. 62, n° 12, p. 7939‑7944, sept. 2000.

[17] **W. B. White, B. A. DeAngelis**, *«Interpretation of the vibrational spectra of spinels»*, ***Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc***., vol. 23, n° 4, p. 985‑995, avr. 1967.

[18] **O. N. Shebanova, P. Lazor**, *«Raman spectroscopic study of magnetite ($FeFe_2O_4$): a new assignment for the vibrational spectrum»*, ***J. Solid State Chem***., vol. 174, n° 2, p. 424‑430, sept. 2003.

[19] **S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj,** *«Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel $CoFe_2O_4$ Nanoparticles»*, ***J. Phys. Chem. C***, vol. 113, n° 2, p. 590‑596, janv. 2009.

[20] **P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan,** *«Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of $CoFe_2O_4$»*, ***J. Solid State Chem.***, vol. 184, n° 1, p. 89‑96, janv. 2011.

[21] **D. Rajan Babu, K. Venkatesan**, *«Synthesis of nanophasic $CoFe_2O_4$ powder by self-igniting solution combustion method using mix up fuels»*, ***J. Cryst. Growth***, vol. 468, p. 179‑184, juin 2017.

[22] **M. Baghaie Yazdi, K.-Y. Choi, D. Wulferding, P. Lemmens, L. Alff,** *«Raman study of the Verwey transition in magnetite thin films»*, ***New J. Phys.***, vol. 15, n° 10, p. 103032, oct. 2013.

[23] **T. M. C. Dinh, A. Barnabé, M. A. Bui, C. Josse, T. Hungria, C. Bonningue, L. Presmanesa, P. Tailhades,** *«FIB plan view lift-out sample preparation for TEM characterization of periodic nanostructures obtained by spinodal decomposition in $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ thin films»*, ***CrystEngComm***, vol. 20, no 40, p. 6146‑ 6155, 2018.

[24] **Z. Wang, R. T. Downs, V. Pischedda, R. Shetty, S. K. Saxena, C. S. Zha, Y. S. Zhao, D. Schiferl, A. Waskowska**, *«High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel $CoFe_2O_4$»*, ***Phys. Rev. B***, vol. 68, no 9, sept. 2003.

[25] **W. H. Wang, X. Ren,** *«Flux growth of high-quality $CoFe_2O_4$ single crystals and their characterization»*, ***J. Cryst. Growth***, vol. 289, n° 2, p. 605‑608, avr. 2006.

[26] **S. R. Naik, A. V. Salker,** *«Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy»*, ***J Mater Chem***, vol. 22, n° 6, p. 2740‑2750, 2012.

[27] **S. R. Naik, A. V. Salker, S. M. Yusuf, S. S. Meena**, *«Influence of Co^{2+} distribution and spin–orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals»*, ***J. Alloys Compd.***, vol. 566, p. 54‑61, juill. 2013.

[28] **N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus**, *«Spin-Coating and Characterization of Multiferroic MFe_2O_4 (M =Co, Ni) / $BaTiO_3$ Bilayers»*, ***J. Solid State Chem.***, vol. 233, p. 82‑89, janv. 2016.

[29] **F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, C. Yan**, *«The sol-gel preparation and AFM study of spinel $CoFe_2O_4$ thin film»*, ***Thin Solid Films***, p. 5, 1999.

[30] **J. E. Greene,** *«Chapter 12 - Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View»*, **in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)***, P. M. Martin, Éd. Boston: William Andrew Publishing, p. 554‑620, 2010.

[31] **S. V. Cherepanova, O. A. Bulavchenko, E. Yu. Gerasimov, S. V. Tsybulya**, *«Low- and high-temperature oxidation of $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ in relation to decomposition mechanism and microstructure»*, ***CrystEngComm***, vol. 18, n° 19, p. 3411‑3421, 2016.

Chapitre IV: Influence des conditions de pulvérisation cathodique sur la nature des phases obtenues

IV.1. Introduction

Afin d'observer la décomposition spinodale dans des échantillons « massifs » de cobaltites de fer (céramiques frittées), des processus de traitement à haute température (au-dessus de 800 ^{0}C) et des temps de recuit longs (au-dessus de 20 h) [1, 2] ont dû être mis en œuvre. Il va de soi que de tels traitements compliqueraient fortement une application technologique éventuelle de ce type de matériaux. Dans nos études [3, 4], grâce à la préparation de films minces par pulvérisation cathodique radiofréquence, l'obtention de deux phases spinelles à l'échelle nanométrique a été obtenue à des températures modérées et des temps de recuit plus courts. Nous avons voulu toutefois explorer différentes conditions d'élaboration pour savoir s'il était possible d'aller plus loin et d'obtenir directement après la pulvérisation cathodique, des couches constituées de deux spinelles respectivement riches en cobalt et riche en fer. On sait en effet que l'ajustement des conditions de dépôt affecte grandement la pureté, la structure cristalline ainsi que les propriétés des films minces. Nous avons donc essayé de jouer sur différents paramètres expérimentaux tels que la puissance, la pression et la distance cible-substrat avec l'espoir de trouver les conditions de dépôt qui engendrent directement la coexistence des deux phases spinelles. Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la polarisation du substrat qui, selon Chen et al. [5], serait favorable à l'initiation d'une transformation spinodale dans le cas de films de TiC.

Nous avons donc préparé une série d'échantillons avec différentes conditions de pulvérisation : puissance, pression, distance cible-substrat, et bias variables, pour étudier leur influence éventuelle sur la décomposition spinodale des films minces de cobaltites de fer.

IV.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont déposés avec différentes conditions de pulvérisation sur des substrats de verre ordinaire (lame de microscopie). La surface des substrats est préalablement nettoyée selon les deux étapes présentées au chapitre III.

Lors de ses travaux de thèse, A. Chapelle [6] a montré que l'utilisation de faibles distances cible-substrat entraîne un fort bombardement de la couche en cours de croissance, conduisant à des couches minces contenant des phases réduites (c'est-à-dire avec un rapport oxygène/métal d'autant plus faible que la distance cible-substrat diminue). A partir de l'utilisation d'une

pression d'argon variant de 0,5 à 1,5 Pa, T.M.A. Bui [7] a montré aussi qu'une réduction conduisait à la formation d'une phase monoxyde dans les couches déposées dans deux cas extrêmes de dépôt, à haute pression (1,5 Pa) et à faible pression (0,5 Pa) lors de l'application d'une puissance de 40 W. Pour cette auteure, l'explication de la réduction de la phase spinelle en phase monoxyde dans les couches est due à un phénomène de réduction sur la cible (et non dans le plasma), sous l'effet de son fort bombardement par les ions Ar+. Afin de conserver la stœchiométrie de la cobaltite de fer présent dans la cible, nous avons essayé d'augmenter la distance cible-substrat à 8 cm et pour réduire l'influence du bombardement de la cible nous avons choisi des pressions inférieures au seuil de 0,5 Pa (0,4, 0,3, et 0,15 Pa).

Cependant, Chen et al. [5] ont montré que la décomposition spinodale dans des films minces de TiC a été renforcée par le bombardement des ions ou/et atomes à haute énergie sur la couche en cours de croissance. Cela se produit suite à l'augmentation de la puissance de pulvérisation et/ou de la polarisation du substrat (bias). Ce résultat est expliqué par une augmentation de la longueur de diffusion des atomes de surface à travers un accroissement de l'énergie d'impact des ions sur la couche en cours de croissance quand la puissance de la pulvérisation et/ou le bias augmentent. Récemment, Nipa Debnath et al. [8] ont aussi démontré que la décomposition spinodale dans les films de $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ a été obtenue sans avoir recours à un traitement classique de recuit pendant plusieurs heures après le dépôt, mais simplement par application d'un champ magnétique lors du dépôt, ce qui induit aussi une modification de l'impact des ions. D'après ces auteurs, cet impact d'ions réduit l'énergie d'activation de la diffusion 'uphill', qui est la caractéristique de la décomposition spinodale. Dans l'espoir de trouver les conditions de dépôt optimales qui permettent l'obtention directe de dépôts constitués de deux phases spinelles, nous avons déposé les couches minces soit avec une haute puissance de dépôt de 50 W, soit en appliquant des puissances de polarisation du substrat comprises entre 0 W et 20 W. Les paramètres de dépôt qui ont été utilisés sont résumés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Paramètres de dépôt des couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

Composition de la cible	$Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$
Substrat	Verre et quartz
Distance cible – substrat	5 cm, 8 cm
Puissance de dépôt	20 W, 50 W
Pression de dépôt	0,4 Pa, 0,3 Pa, 0,15 Pa
Bias	0 W – 20 W
Epaisseur de films	300 nm

Un vide résiduel proche de 5.10^{-5} Pa a été atteint dans le bâti de dépôt avant l'introduction du gaz de pulvérisation (argon pur). L'épaisseur finale du film (300 nm) a été maintenue constante. Avant chaque changement de condition de pulvérisation cathodique, nous avons effectué une pré-pulvérisation de la cible avec les nouvelles conditions choisies pendant 10 h au minimum, pour lui assurer un état stable d'un point de vue chimique.

IV.3. Etude de la nature des phases obtenues

IV.3.1. Dépôts avec une forte puissance de pulvérisation

Nous avons tout d'abord souhaité déposer des couches minces avec une forte puissance (50 W). Cependant, une étude antérieure [3] ayant montré la formation de phases de monoxyde dans les couches minces déposées à 40 W pour une pression de pulvérisation de 0,5 Pa, nous avons abaissé la pression d'argon à une valeur inférieure à 0,5 Pa. Dans cette étude spécifique, nous avons choisi une pression de 0,4 Pa pour déposer les couches minces à une puissance de 50 W.

La Figure IV. 1 représente le diffractogramme des rayons X de l'échantillon déposé à 50 W, comparé à celui obtenu à la puissance habituelle de 20 W, pour une pression de 0,4 Pa et la même distance cible-substrat de 5 cm. L'épaisseur des couches a été fixée à 300 nm.

Pour une faible pression de dépôt (0,4 Pa), les pics de diffraction caractéristiques sont fins et bien définis dans les deux cas (puissance de 20 W et 50 W) ce qui prouve que les couches

ont un bon état de cristallisation et une taille moyenne de cristallite relativement importante. De plus, la comparaison des positions et des intensités relatives de ces raies de diffraction avec les données de diffraction standard (fiche PDF#01-074-3417), montre que tous les diffractogrammes présentent des pics caractéristiques de la phase spinelle de la cobaltite de fer. Aucune phase monoxyde n'est détectable alors même que la puissance de dépôt est de 50 W.

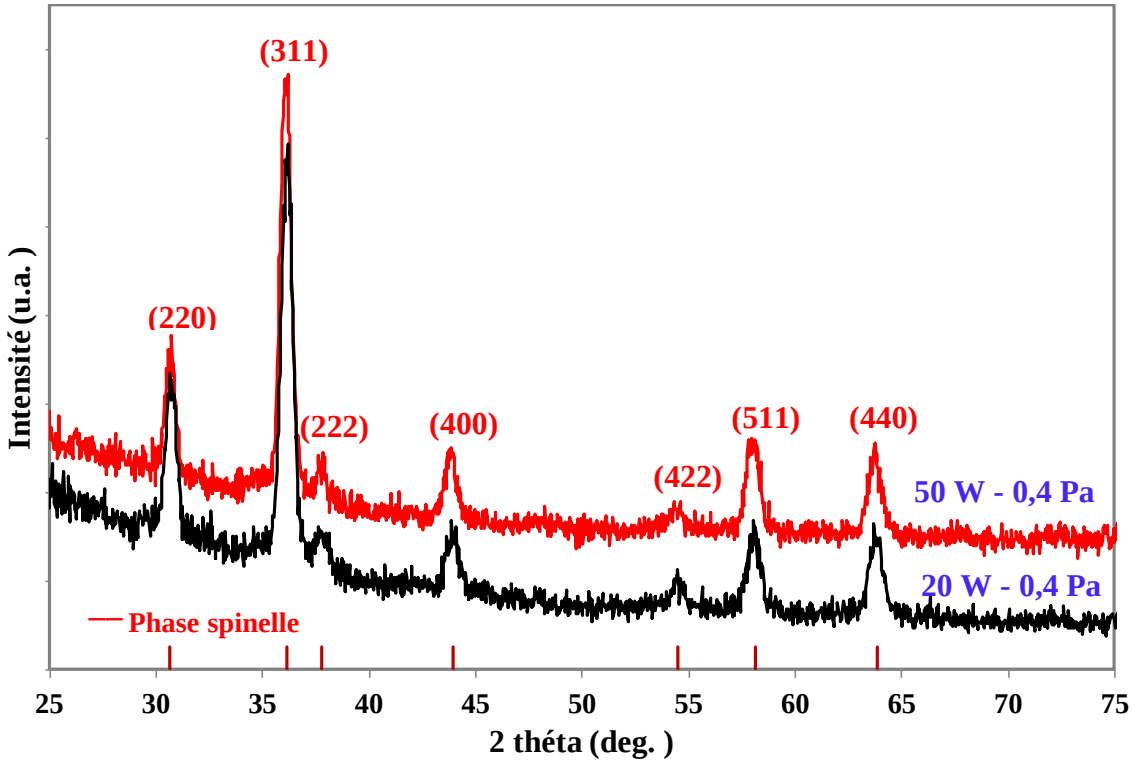

Figure IV.1. Diffractogrammes des rayons X des couches minces déposées à différentes puissances mais à une pression d'argon (0,4 Pa) et une distance cible substrat (5cm) identiques.

Ceci diffère du résultat obtenu dans l'étude précédente [3] pour laquelle, à 0,5 Pa, une augmentation de la puissance RF à 40 W, induisait la présence de phase monoxyde (cobalt et/ou fer) qu'on pouvait observer par diffraction X. Cette différence est due au fait que les couches de l'étude précédente ont été préparées à une pression plus haute (0,5 Pa). Comme on le sait, lors de la pulvérisation d'une cible d'oxyde métallique à haute pression, le nombre d'ions argon dans le plasma augmente. Ceci conduit à un accroissement du bombardement de la cible comme en témoigne l'augmentation de la vitesse de dépôt de 1,38 nm/min pour les couches déposées à 0,4 Pa (présente étude) à 2,5 nm/min pour 0,5 Pa (valeur issue de la référence [7]) pour, par ailleurs, les mêmes conditions de dépôt. La conséquence de ce bombardement plus intense est une augmentation de l'énergie apportée à la surface de la cible, ce qui provoque une élévation

locale de sa température. Or, comme l'illustrent les diagrammes de phases du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4, des températures locales plus élevées tendent à favoriser la réduction, donc la formation de phase monoxyde. On peut ainsi expliquer qualitativement que les dépôts à puissance élevée tendent à favoriser la formation d'une phase monoxyde dans les films minces à partir d'une cible appauvrie en oxygène et que l'abaissement de la pression à 0,4 Pa, en minimisant le bombardement de la cible, permet l'obtention d'une phase spinelle pure sur une plus grande gamme de puissance RF.

Bien que les diagrammes de phase soient établis dans des conditions d'équilibre thermodynamique qui ne sont certainement pas rencontrées dans un bâti de pulvérisation cathodique, il ne semble pas totalement aberrant de s'en servir pour évaluer la température qui règne localement dans les premières couches atomiques de la cible lors du processus de dépôt. Le résultat précédent tendrait donc à situer la température aux alentours de 900°C (position A présentée dans la Figure IV.2). Une légère augmentation de la pression de dépôt, correspond à une augmentation significative de la température à la surface de la cible, qui permet de basculer dans le domaine biphasé du diagramme de phase (par exemple à la position du point B dans Figure IV.2).

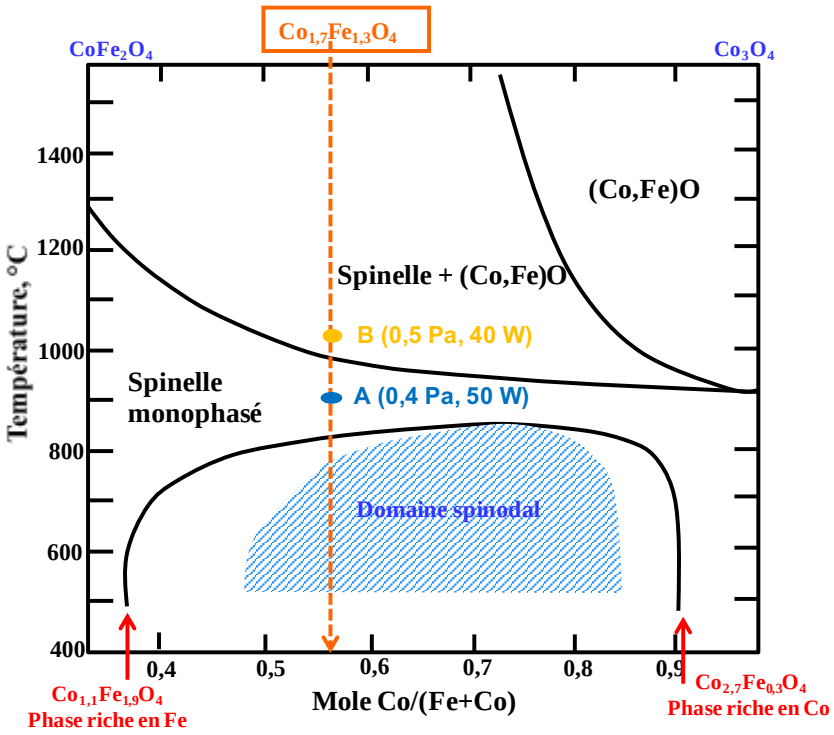

Figure IV.2. Positions des compositions de dépôt dans le diagramme de phase [9]

Ces résultats confirment que :

(1) La formation des phases dans la couche mince dépend tout autant des conditions de pression que de puissance. On comprend ainsi que l'accroissement de température généré sur l'extrême surface de la cible dépend non seulement de l'**énergie** mais également de la **densité** du bombardement par les ions argonx.

(2) Lorsque des couches minces sont déposées à des pressions de pulvérisation élevées, il est plus facile d'obtenir la phase monoxyde dans le film mince que lors d'une pulvérisation à basse pression. Par conséquent, pour obtenir une couche spinelle monophasée, l'utilisation d'une pression basse de 0,4 Pa sera plus « confortable ». Ce résultat est résumé dans la Figure IV.3 qui met en évidence la nature des phases obtenues en fonction de la pression et de la puissance de dépôt en reprenant également les phases observées par M.A. Bui.

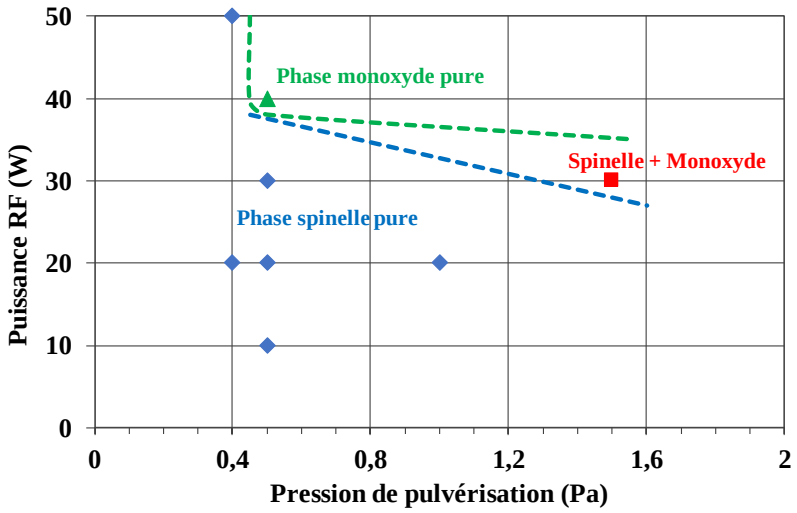

Figure IV.3. Schéma résumant les phases observées par diffraction des rayons X pour différentes conditions de dépôt (les points à 0,4 Pa ont été obtenus dans la présente étude, les autres sont issus de la thèse de M. A. Bui [7]).

En comparant les diffractogrammes des rayons X des échantillons déposés à 0,4 Pa et à 0,5 Pa (Figure IV.4), nous avons constaté que le diffractogramme de l'échantillon déposé à 0,4 Pa présente tous les pics caractéristiques de la phase spinelle. Les intensités de ces pics sont beaucoup plus élevées que celles de l'échantillon déposé à 0,5 Pa. Pour une pression de dépôt de 0,5 Pa, le pic de diffraction (400) est presque indétectable et l'intensité des pics de diffraction

significativement réduite. Ce résultat indique que l'échantillon à 0,4 Pa est mieux cristallisé que celui obtenu à 0,5 Pa.

Prenant en compte les résultats précédents, nous avons choisi une pression de 0,4 Pa pour les études ultérieures de la thèse.

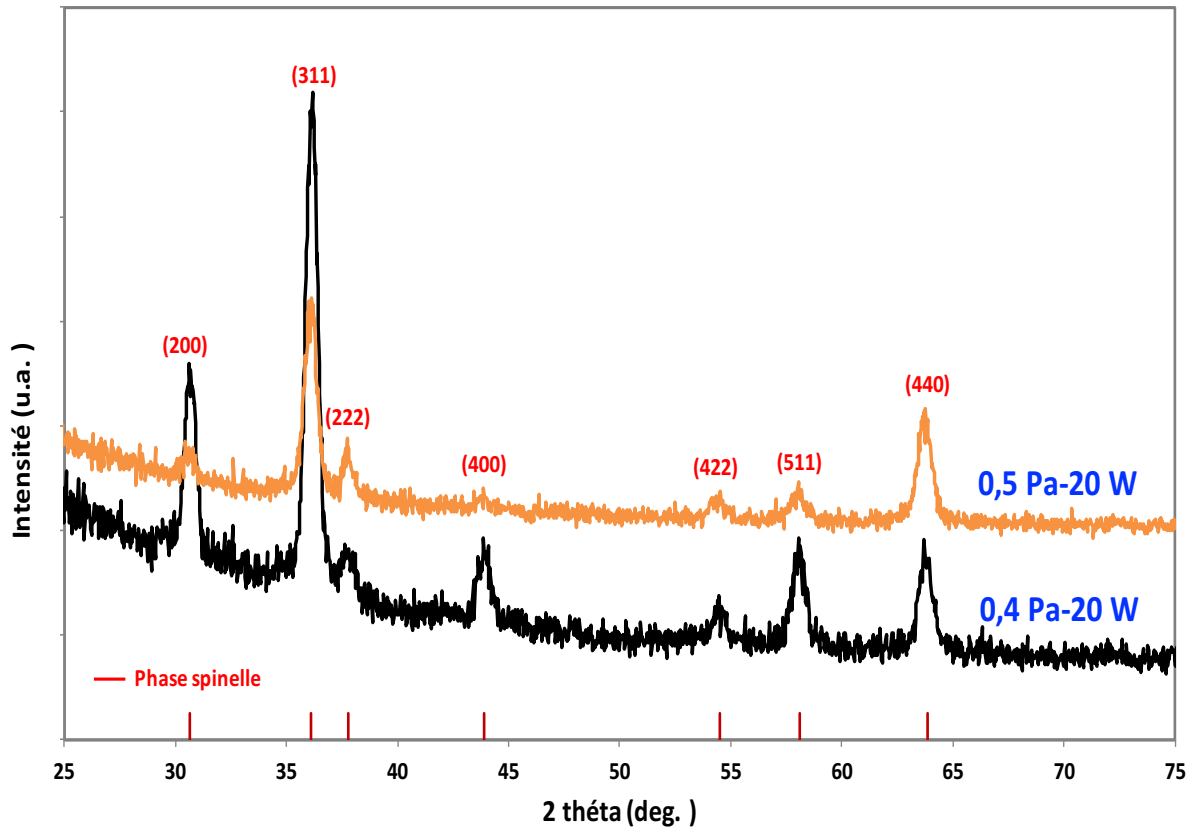

Figure IV.4. Diffractogrammes des rayons X des couches minces déposées à des puissances de 20W et des pressions de 0,4 Pa et 0,5 Pa.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour mieux étudier les phases obtenues dans les couches déposées avec une puissance élevée. Les spectres Raman montrent 6 modes de vibration actifs en Raman (2 A_{1g}, E_g, 3 F_{2g}) que la puissance de dépôt soit de 20 ou de 50 W, comme on peut le voir sur la Figure IV.5. Les positions des raies correspondent à celles de la structure spinelle. Il n'y a pas de changement ni au niveau de l'intensité, ni au niveau de la position des raies lorsque la puissance de dépôt passe de 20 à 50 W. Ce résultat est en bon accord avec celui de la diffraction des rayons X : la couche n'est composée que d'une seule phase spinelle, aucune phase monoxyde n'est détectable pour la forte puissance.

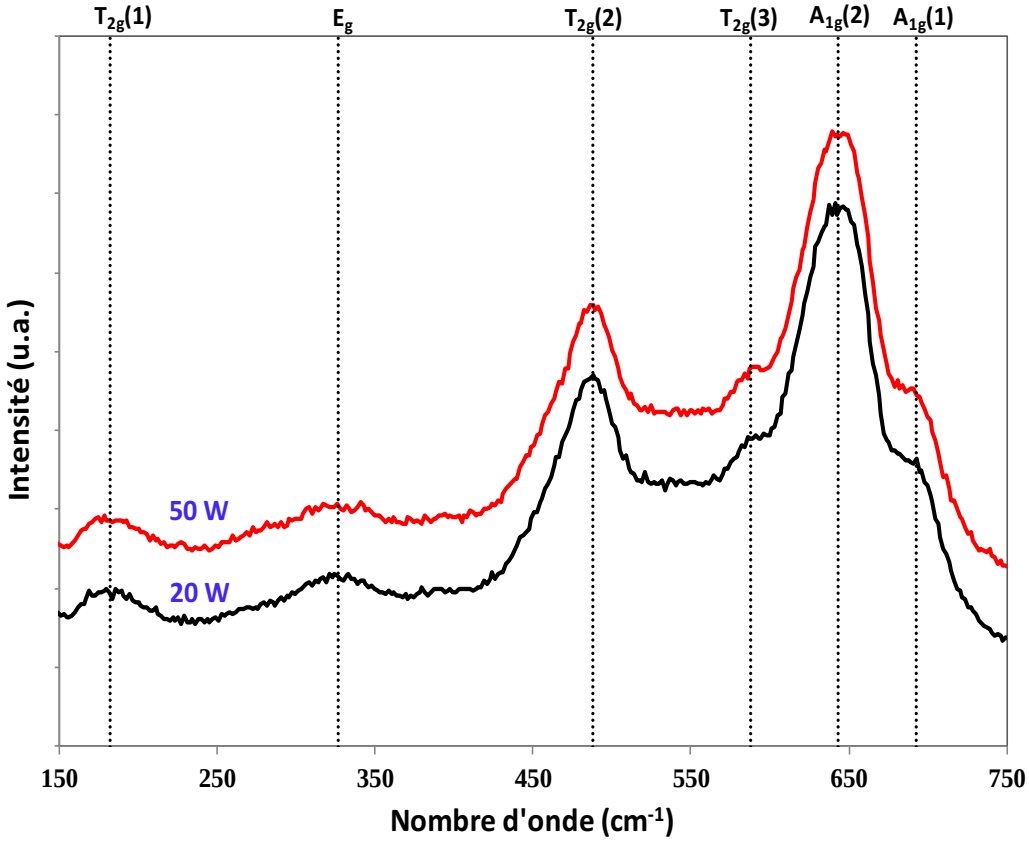

Figure IV.5. Spectres Raman des couches minces déposées aux puissances RF de 20 et 50 W, sous une pression d'argon de 0,4 Pa.

A la pression de travail choisie (0,4 Pa), les dépôts effectués aussi bien à basse comme à haute puissance RF, ne permettent donc pas d'obtenir directement des couches renfermant deux phases spinelles distinctes. L'objectif fixé ne peut donc être atteint par cette voie. Les expériences réalisées élargissent toutefois nos connaissances sur l'élaboration des couches minces de cobaltites de fer. Les conditions mises au point à la puissance de 50 W, conduisent en effet à l'obtention d'une phase pure avec des vitesses de dépôt trois fois plus grandes que pour une puissance de 20 W (5,08 nm/min pour 50 W, 1,38 nm/min pour 20 W).

IV.3.2. Dépôts à une grande distance cible - substrat

Pour une pression de pulvérisation fixée à 0,4 Pa, nous avons augmenté la distance cible-substrat jusqu'à 8 cm pour évaluer l'influence de celle-ci sur la formation de la phase spinelle en gardant les deux puissances de référence utilisées précédemment (20 W et 50 W).

La Figure IV.6 présente les diffractogrammes de rayons X des couches déposées aux différences distances. Les résultats montrent que les couches sont toujours monophasées et possèdent la structure spinelle même à une grande distance cible-substrat (8 cm) et quelle que soit la puissance de dépôt, 20 W (a), ou 50 W (b).

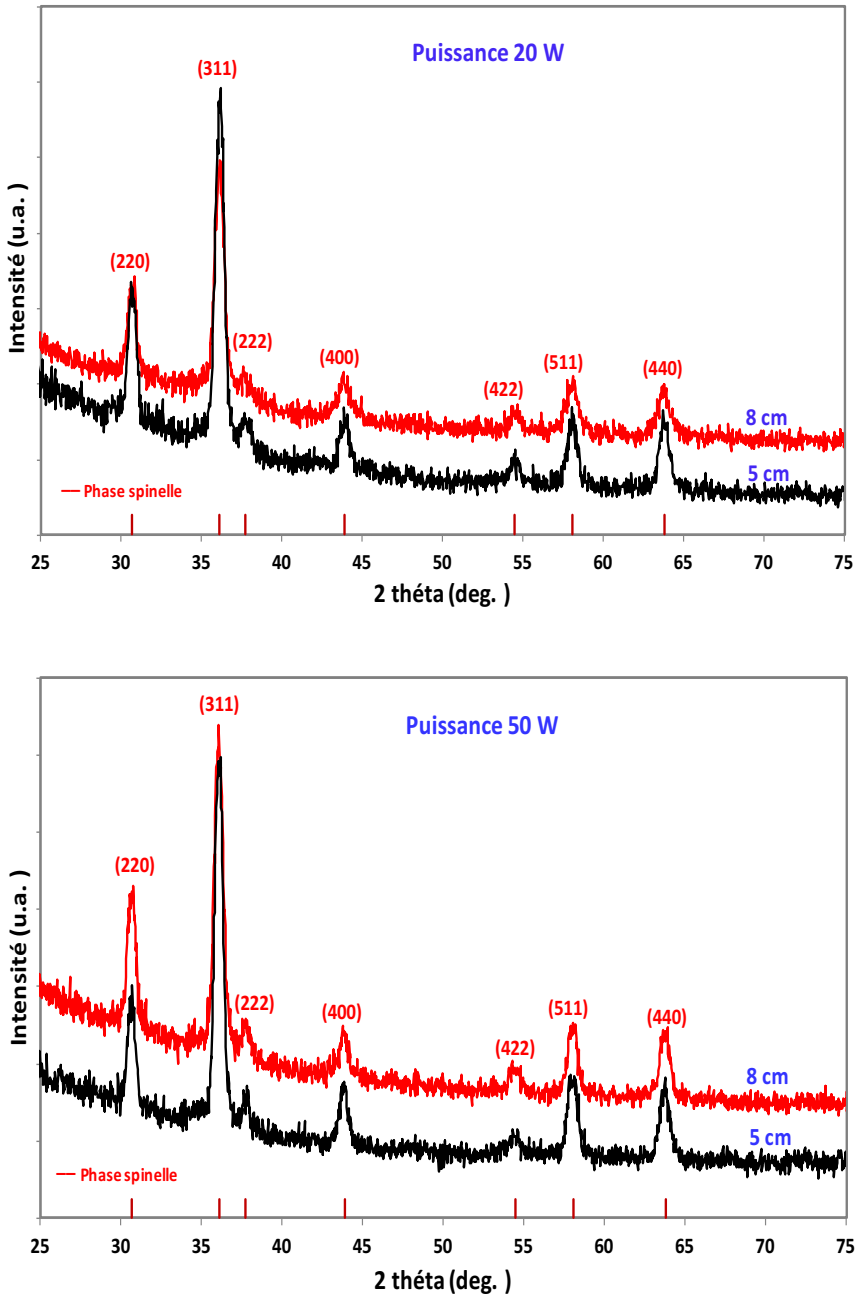

Figure IV.6. Diffractogrammes de rayons X des couches minces déposées aux différentes distances cible-substrat, sous une pression d'argon de 0,4 Pa,
pour les puissances RF de 20 W et 50 W.

Les spectres Raman (Figure IV.7) montrent également des résultats similaires. Les intensités relatives et les positions des raies de vibration ne changent pas quelles que soient les conditions. Pour les dépôts correspondant à nos travaux et compte tenu des amplitudes de variation de la distance cible-substrat permises par notre dispositif expérimental, cette distance n'a pas d'influence significative sur la formation de la couche spinelle.

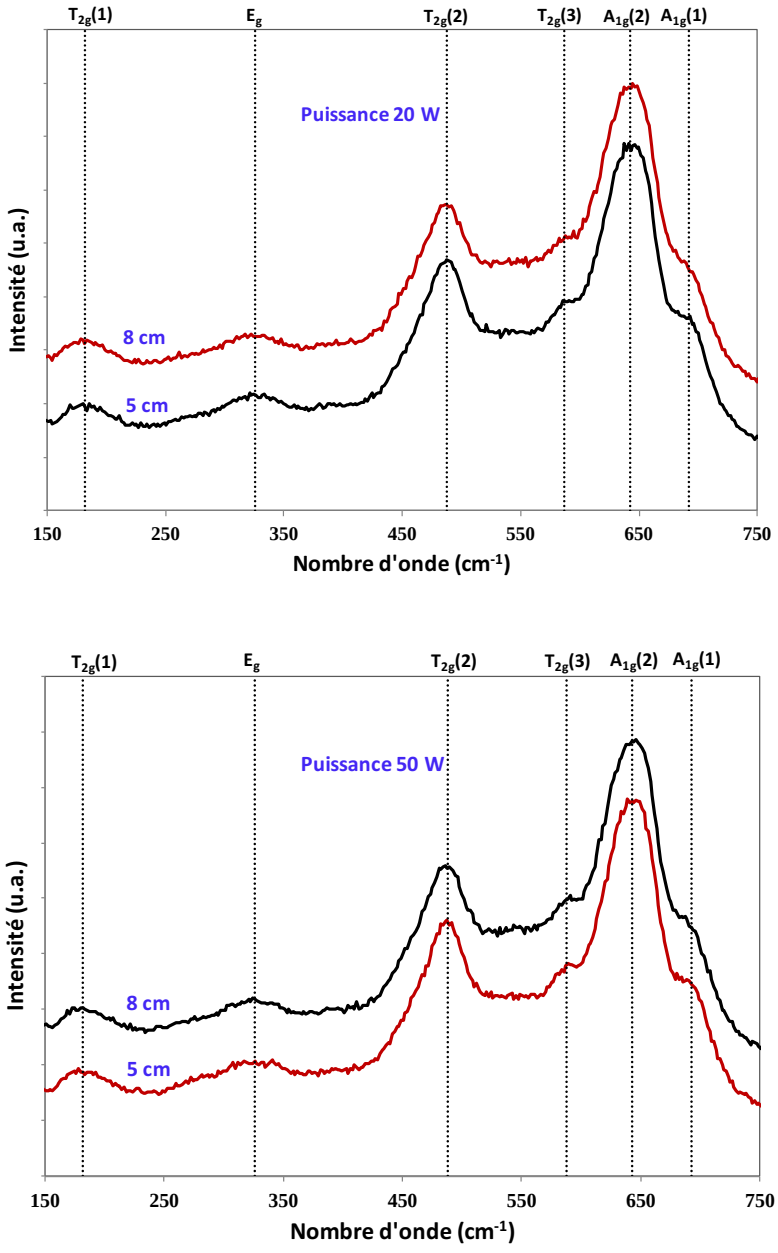

Figure IV.7. Spectres Raman des couches minces déposées aux différentes distances cible-substrat, sous une pression d'argon de 0,4 Pa, pour les puissances RF de 20 W et 50 W.

IV.3.3. Effet de la pression d'argon

Au cours de leurs travaux, T.M.A. Bui [7] et H. Le Trong [10] ont montré la formation progressive de la phase monoxyde pour des pressions de pulvérisation élevées. Nous avons voulu de notre côté explorer des conditions d'élaboration à basse pression, c'est-à-dire à une valeur inférieure à 0,4 Pa. Cependant, pour une pression aussi faible, la densité des particules de gaz dans la chambre à vide est très faible. Cela entraîne des difficultés pour maintenir la décharge dans le gaz plasmagène. Pour surmonter cela, nous avons utilisé une forte puissance de pulvérisation de 50 W car le taux de pulvérisation et en conséquence la vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique, croissent avec la puissance de dépôt [11].

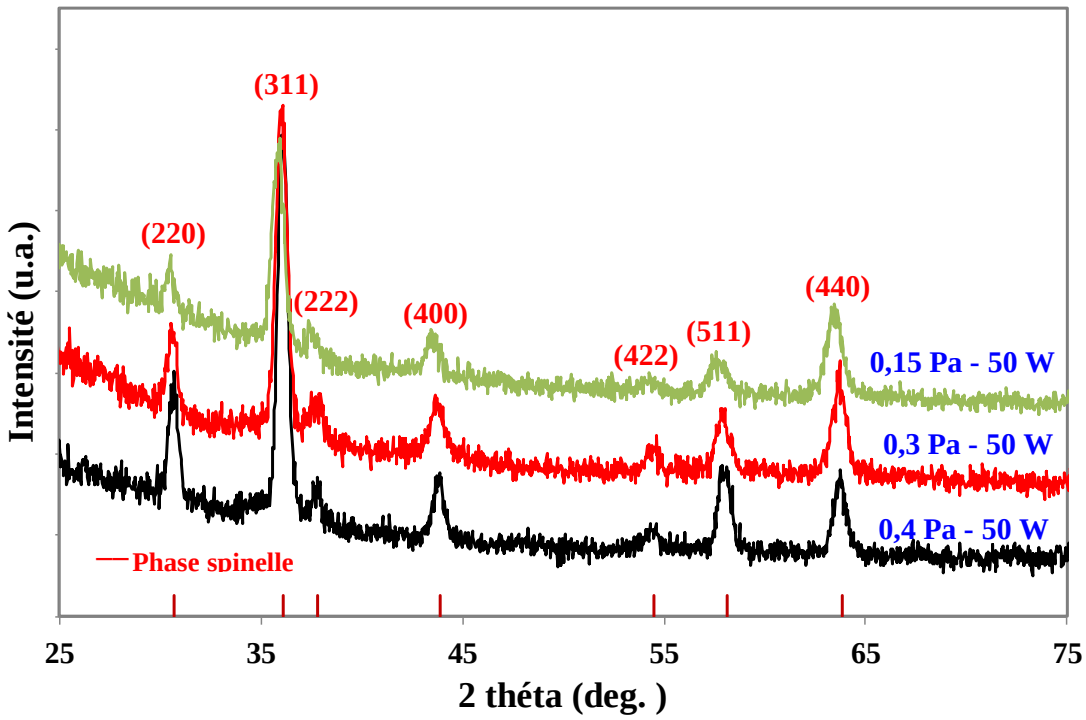

Figure IV.8. Diffractogrammes des rayons X des couches minces déposées à différentes pressions avec une puissance de 50 W, la distance cible-substrat étant fixée à 5 cm.

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces déposées à 0,4 ; 0,3 et 0,15 Pa sont rassemblés dans la Figure IV.8. Ils montrent la présence d'une seule phase spinelle dans les couches déposées aux différentes pressions. Quand la pression de dépôt diminue, tous les pics de diffraction se décalent vers des angles plus faibles. A composition égale et sans présence de phases secondaires, ce changement indique qu'une contrainte mécanique se développe dans les couches.

Une méthode utilisée pour déterminer les contraintes de films, y compris les films épitaxiés, est basée sur les méthodes de diffraction des rayons X.

Les contraintes dans une direction (σ_x), par exemple x, provoquent une déformation du matériau dans cette direction $\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x}$. Donc nous avons la formule suivante:

$$\sigma_x = E\varepsilon_x \rightarrow \varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \qquad \textbf{(Formule IV.1)}$$

dans laquelle, E est le module d'Young. C'est la loi de Hooke. Pour une déformation 3D générale d'un matériau isotrope, la loi de Hooke généralisée est donnée dans la Formule IV.2 [12] :

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \upsilon\left(\sigma_y + \sigma_z\right)\right]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}\left[\sigma_y - \upsilon(\sigma_x + \sigma_z)\right] \qquad \textbf{(Formule IV.2)}$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \upsilon\left(\sigma_x + \sigma_y\right)\right]$$

dans laquelle, ν est coefficient de Poisson, $(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ et $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_y)$ sont les déformation et les contraintes dans les directions x, y, z respectivement.

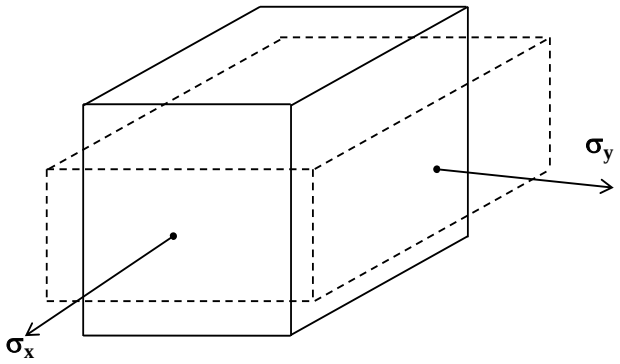

Figure IV.9. Contraintes sur deux axes de la couche.

Généralement, la contrainte dans les films minces est biaxiale car le film est tendu en deux dimensions. Cela signifie qu'il existe des contraintes dans le plan du film (σ_x, σ_y), comme le montre la Figure IV.9, mais aucune contrainte dans la direction z perpendiculaire au plan de

croissance en film mince ($\sigma_z = 0$) [12–14]. Pour le film isotrope polycristallin ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$), la contrainte biaxiale produit une déformation le long de l'axe z (ε_z), et respecte la loi de Hooke 3D, présentée dans Formule IV.3:

$$\varepsilon_z = -\frac{2\upsilon}{E}\sigma \qquad \textbf{(Formule IV.3)}$$

dans laquelle, σ est la contrainte du film mince.

La déformation (ε_z) produite par la contrainte biaxiale du film peut être obtenue à partir des distances inter-réticulaires des plans (hkl), parallèles à la surface du film polycristallin (selon la direction z). Elle est donnée par la formule suivante [13–16]:

$$\varepsilon_z = \frac{d_{(hkl)} - d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}} \qquad \textbf{(Formule IV.4)}$$

dans laquelle $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire (hkl) dans le film mince contenant la contrainte et $d_{o(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire (hkl) de l'échantillon standard non contraint dans la direction z perpendiculaire au plan du film. On peut déterminer la contrainte résiduelle des couches minces (σ) par diffraction des rayons X à partir de la Formule IV.5:

$$\sigma = -\frac{E}{2\upsilon}\frac{d_{(hkl)} - d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}} \qquad \textbf{(Formule IV.5)}$$

Quand $\sigma_c > 0$ ($d_{(hkl)} < d_{0(hkl)}$) une contrainte de tension se développe dans la couche et lorsque $\sigma_c < 0$ ($d_{(hkl)} > d_{0(hkl)}$), c'est une contrainte de compression. Nous nous sommes ici intéressés au pic généré par la diffraction entre les plans (311) qui sont les plus intenses et les mieux définis. Pour le cobaltite de fer à structure spinelle ($Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$) de paramètre cristallin a = 8,255 Å, la valeur de $d_{(311)}$ de l'échantillon de référence non contraint (présentée dans chapitre III, Figure III.5) est de 2,489 Å. En comparant les valeurs de $d_{(311)}$ des couches déposées aux différentes pressions (Tableau IV.2) avec celle de l'échantillon de référence, et si l'on considère que cette variation de distance n'est liée qu'aux contraintes qui se développent dans les couches, on constate que cette contrainte se crée dans les couches obtenues à basse pression. A 0,4 Pa, aucune contrainte n'est visible dans le film mince. Une contrainte de compression se développe et s'accroît lorsque la pression de dépôt diminue. Ces résultats

s'expliquent par le phénomène de bombardement des ions ou des particules de pulvérisation à haute énergie sur la couche mince en croissance.

En effet, l'abaissement de la pression a pour effet d'augmenter l'énergie des espèces incidentes en réduisant la diffusion dans la phase gazeuse. Pour une pression plus faible, le libre parcours moyen des particules augmente dans le plasma lors du trajet entre la cible et le substrat et celles-ci subissent beaucoup moins de collisions, c'est-à-dire que l'énergie des particules en provenance de la cible augmente. Celles-ci bombardent la surface de la couche mince en croissance, diffusent profondément dans la couche, s'insèrent entre les nœuds de la maille et poussent les atomes voisins vers l'extérieur. Le résultat final est un élargissement de la maille cristalline, donc l'augmentation de la distance réticulaire $d_{(311)}$ comme cela est montré dans le Tableau IV.2 et sur la Figure I.V 10, quand la pression de dépôt diminue. Cet élargissement conduit à la présence d'une contrainte de compression dans la couche à une basse pression. Dans de nombreux cas, le réglage de la pression de dépôt peut être utilisé pour ajuster les contraintes dans une couche mince.

Il existe d'autres possibilités pour maîtriser les contraintes dans les couches, notamment en appliquant une polarisation électrique au substrat. Ce cas sera abordé dans la partie IV.3.4.

Tableau IV.2. Largeur à mi-hauteur (FWHM), distances inter-réticulaires entre les plans (311) et nombre d'onde $A_{1g}(2)$ des couches minces aux différentes pressions.

Pression (Pa)	**0,4**	**0,3**	**0,15**
FWHM (311) (deg.)	0,586	0,672	0,682
$d_{(311)}$ (Å)	2,488	2,492	2,502
Nombre d'onde $A_{1g}(2)$ (cm^{-1})	643	650	655

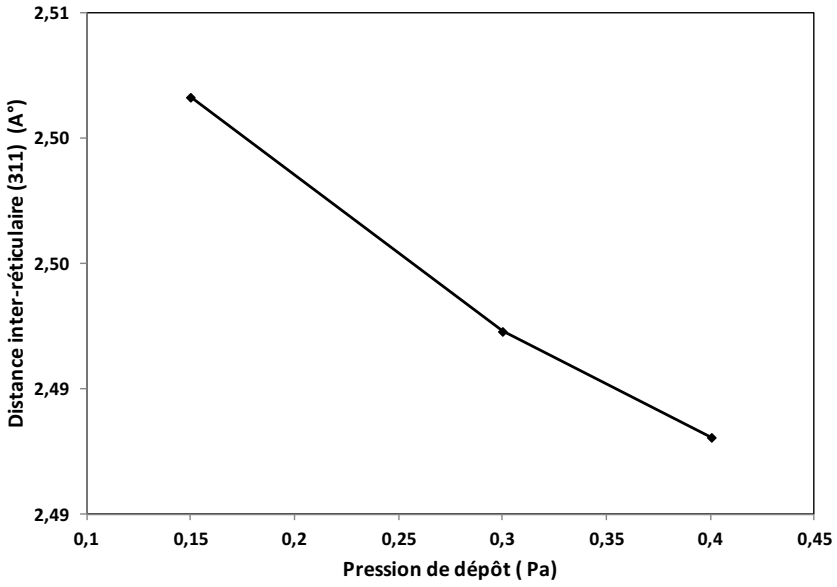

Figure IV.10. Evolution de la distance inter-réticulaire entre les plans (311) en fonction de la pression de dépôt.

La spectroscopie Raman a été principalement utilisée comme technique complémentaire à la diffraction des rayons X, donnant des informations sur la composition chimique et la cristallinité de l'échantillon. Cependant, depuis les premiers rapports d'Anastassakis et al. sur la sensibilité du pic de Raman aux contraintes mécaniques [17], la technique est de plus en plus appliquée en tant que capteur de contraintes. L'un des premiers articles traitant théoriquement de l'influence de la contrainte sur les modes de Raman est celui de Ganesan et al. [18]. D'après ces auteurs, les contraintes peuvent affecter les fréquences des modes Raman et conduisent à leur décalage. Nous avons donc analysé les films déposés à différentes pressions par la spectroscopie Raman pour mettre en évidence le décalage des bandes induit par la contrainte.

La Figure IV.11 présente les spectres Raman des couches minces déposées à 0,4 ; 0,3 et 0,15 Pa. Quand la pression de dépôt diminue, les raies de vibration Raman correspondant à la symétrie A_{1g} se décalent vers des nombres d'onde plus importants (comme on peut le voir dans Tableau IV.2 et sur la Figure IV.12). Ce décalage est également observé dans une moindre mesure pour les raies $T_{2g}(2)$ moins intenses. À partir de l'étude des contraintes sur le silicium, Ingrid De Wolf [19] a montré que la contrainte de compression uniaxiale ou biaxiale entraîne une augmentation de la fréquence Raman, tandis que la contrainte de tension provoque une

diminution. Il apparaît donc que la spectroscopie Raman révèle aussi l'augmentation de la contrainte de compression dans les films minces lorsque la pression de dépôt diminue.

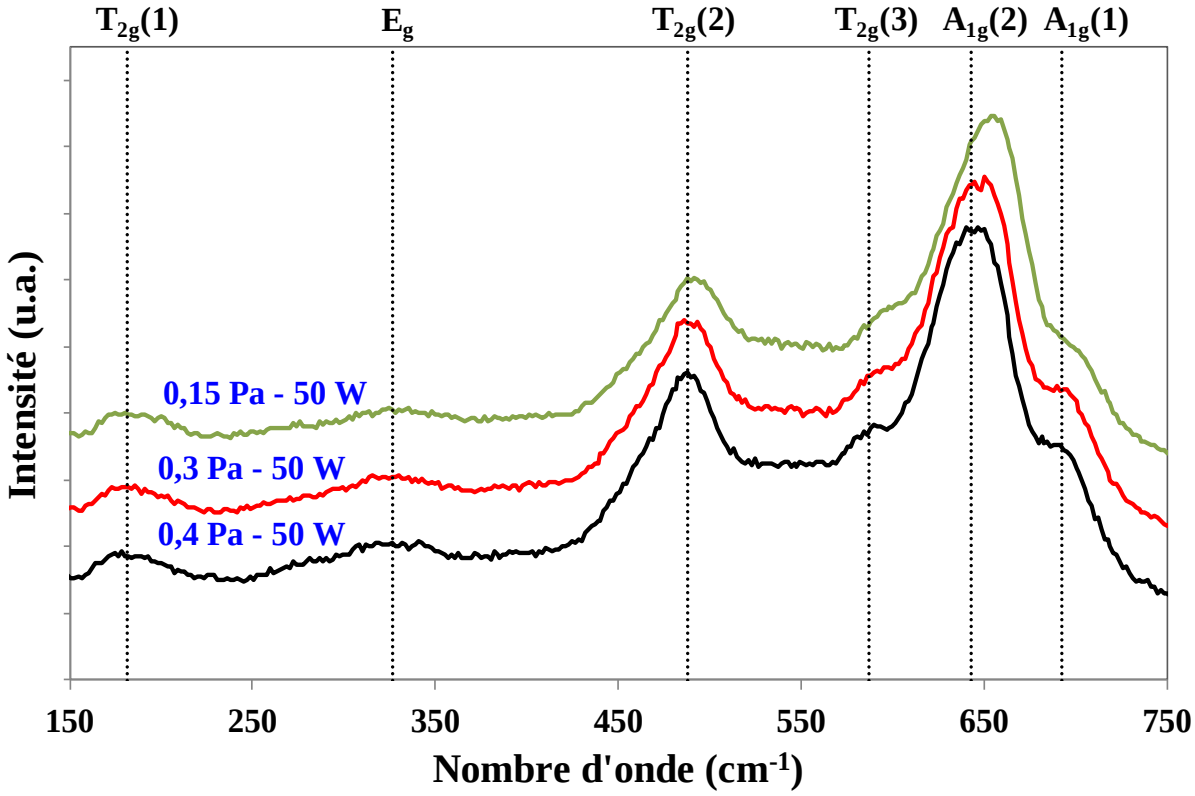

Figure IV.11. Spectres Raman des couches minces déposées aux différentes pressions.

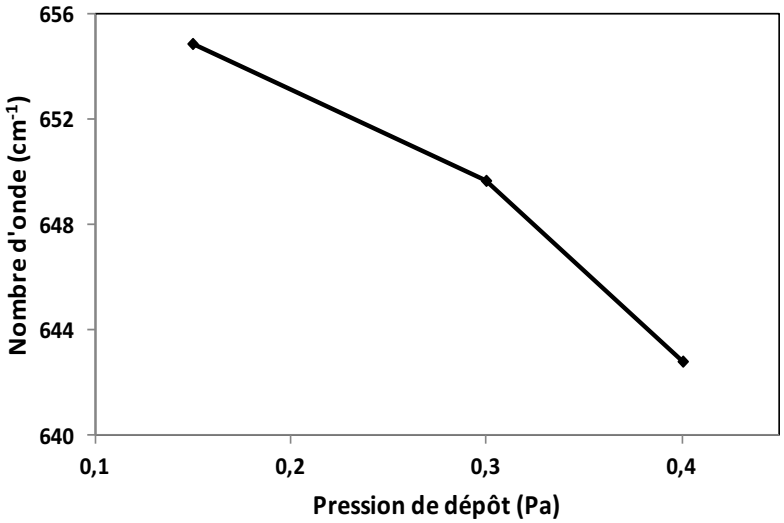

Figure IV.12. Evolution du nombre d'onde de la raie $A_{1g}(2)$ en fonction de la pression.

Selon la littérature, il a été montré que les modes de vibration apparaissant au-delà de 600 cm^{-1} (par exemple, modes A_{1g} (2) à environ 650 cm^{-1}) caractérisent la présence de Co^{2+} dans les sites tétraédriques (sites A) [20–22]. C'est ainsi que ce mode de vibration est prépondérant pour des cobaltites de fer très riches en cobalt. C'est le cas de $[Co_1^{2+}]_A\left[Fe_{0,54}^{3+}Co_{1,46}^{3+}\right]_B$ pour lequel tous les ions Co^{2+} sont localisés en site tétraédrique [23]. Compte tenu que se sont essentiellement les raies de symétrie A_{1g} correspondant à la vibration de Co^{2+} sur le site A qui se déplacent, tandis que d'autres pics sont peu, voire pas affectés lorsque la pression de pulvérisation diminue, cela pourrait indiquer que la déformation se produit en majorité dans les sites tétraédriques.

Les conditions de dépôt à basse pression ne font pas apparaître toutefois une deuxième phase spinelle comme nous l'aurions souhaité.

IV.3.4. Effet de la puissance de polarisation du substrat

Selon la littérature [5, 8] et comme nous l'avons rappelé précédemment, l'augmentation de l'énergie d'impact des ions sur la couche en croissance pourrait conduire à l'organisation spontanée à l'échelle nanométrique des 2 phases spinelles dans la couche mince, sans traitement thermique. Une ultime tentative a donc été menée dans l'espoir d'obtenir directement lors du dépôt, deux phases spinelles et trouver la voie permettant de s'affranchir des traitements thermiques longs à des températures élevées, nécessaires à la transformation d'un cobaltite de fer. L'étude qui a été conduite en faisant varier la polarisation du substrat, nous offrait aussi la possibilité de mieux comprendre l'effet du bombardement de la couche mince en croissance par des particules à haute énergie et leur influence éventuelle, non seulement sur la nature et la multiplicité des phases formées, mais aussi sur le développement des contraintes.

La polarisation du substrat, que l'on nommera très souvent « bias », correspond à la puissance RF appliquée au plateau porte substrat. La configuration utilisée crée autour du substrat un champ électrique qui lui est perpendiculaire. Dans la région affectée par le champ électrique, les ions positifs sont accélérés avec une haute énergie avant leur impact sur le substrat. La densité ionique au niveau de la surface du substrat est alors élevée. Elle est à l'origine de changements potentiels de la structure et des propriétés des dépôts.

Bien que de nombreuses études aient rapporté l'effet du bias sur la structure et les propriétés des films minces obtenus par pulvérisation cathodique, nous n'avons pas encore trouvé d'étude de l'effet du bias sur les couches minces de cobaltite de fer. Dans notre travail, les puissances bias explorées sont comprises entre 0 et 20 W. La puissance appliquée à la cible, la pression, la distance cible-substrat et l'épaisseur des dépôts sont fixés à 20 W, 0,4 Pa, 5 cm et 300 nm respectivement.

Malgré les nombreux essais effectués, il n'a pas été possible de mettre en évidence la coexistence de deux spinelles dans les couches minces issues des conditions expérimentales explorées. Cependant, on observe la manifestation d'une contrainte mécanique et d'une réduction, grâce à l'application du bias au cours des dépôts.

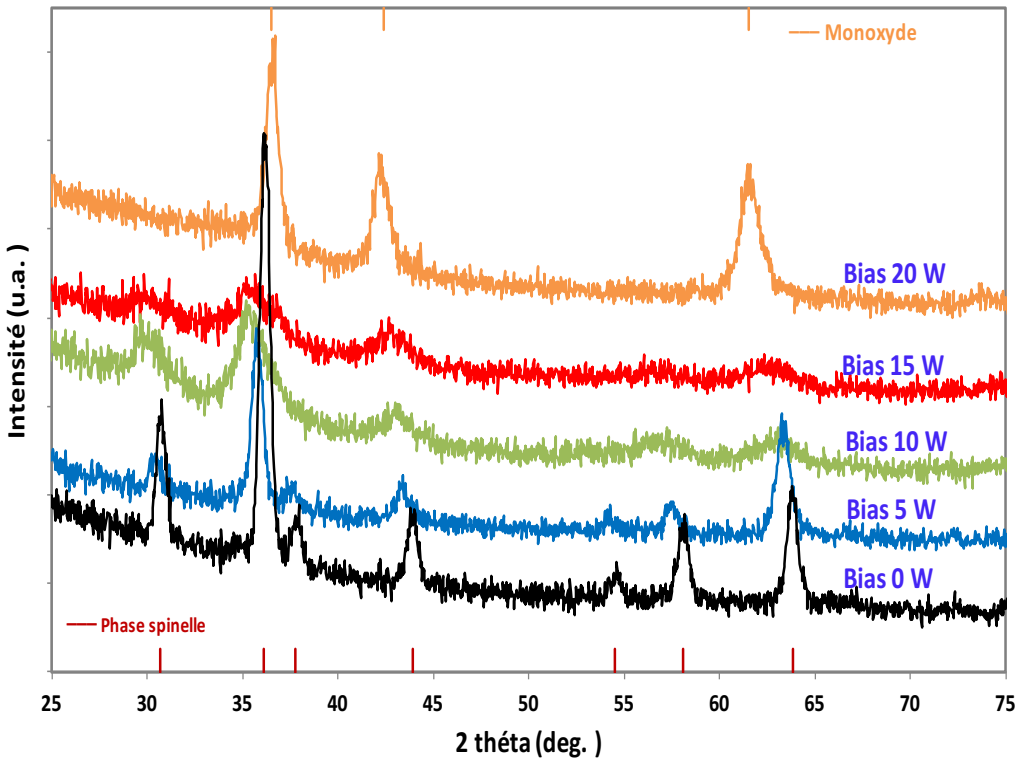

Figure IV.13. Diffractogrammes des rayons X des couches minces déposées avec différentes puissances de polarisation.

La Figure IV.13 présente les diffractogrammes des rayons X des couches déposées aux différentes puissances bias. De 0 à 5 W, le diffractogramme de la couche est toujours caractéristique d'une seule phase spinelle, toutefois tous les pics de diffraction sont décalés vers les petits angles. Ce décalage est très grand (0,42 degré en 2θ pour une puissance bias de 5 W).

Tableau IV.3. Compositions déterminées par les spectres de fluorescence.

Puissance de bias (W)	% CoO	% Fe_2O_3	x - $Co_xFe_{3-x}O_4$
0	54,03	45,97	1,67
5	54,94	45,06	1,69
10	54,21	45,79	1,67
15	54,49	45,51	1,68

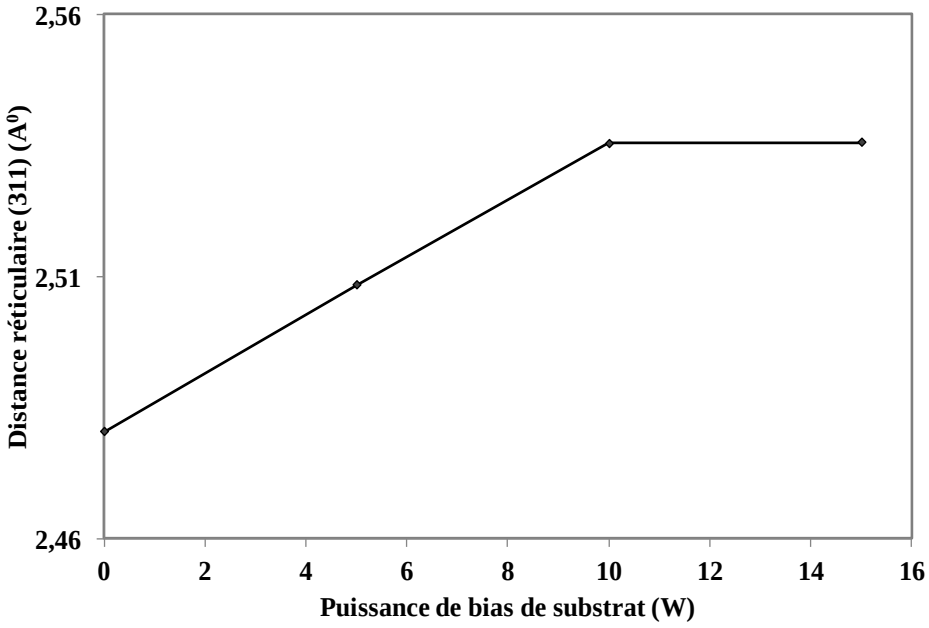

Figure IV.14. Evolution de la distance inter-réticulaire des plans (311) en fonction de la puissance bias.

La fluorescence X (Tableau IV.3), nous permet de vérifier qu'il n'y a pas de modification significative de la teneur en cobalt par rapport à la composition de la cible. Les décalages des pics de diffraction s'expliquent donc par l'expansion de la maille cristalline (l'augmentation des paramètres de maille) due au bombardement continu et direct des ions à haute énergie sur la couche mince en croissance, lorsque le bias est appliqué en cours de dépôt. Les distances inter-réticulaires entre les plans (311) sont de 2,508 Å pour une puissance bias appliquée de 5 W, alors qu'une valeur de 2,480 Å est obtenue lorsque le dépôt est effectué sans aucune polarisation du substrat (Figure IV. 14). L'augmentation des valeurs de $d_{(311)}$ montre un

développement de la contrainte de compression dans la couche comme cela a déjà été expliqué dans l'étude de la variation de pression. En réalité, la maille est allongée perpendiculairement au plan de la couche, c'est ainsi que le paramètre de maille mesurée dans cette direction est dilaté. Inversement, la maille est contractée dans le plan de la couche. La contrainte de compression augmente donc avec la puissance bias appliquée au substrat, en conformité avec les données bibliographiques [24].

Les distances inter-réticulaires augmentent fortement jusqu'à une puissance bias de 10 W et changent à peine au-delà (entre 10 et 15 W). On constate aussi qu'à partir d'une valeur de bias de 10 W, tous les pics de diffraction deviennent plus larges. La Figure IV.15 montre l'augmentation significative de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (311). De plus certains petits pics supplémentaires apparaissent sur le diffractogramme autour des pics principaux. Ces phénomènes correspondent à l'apparition d'une phase secondaire à côté de la phase spinelle de cobaltite de fer.

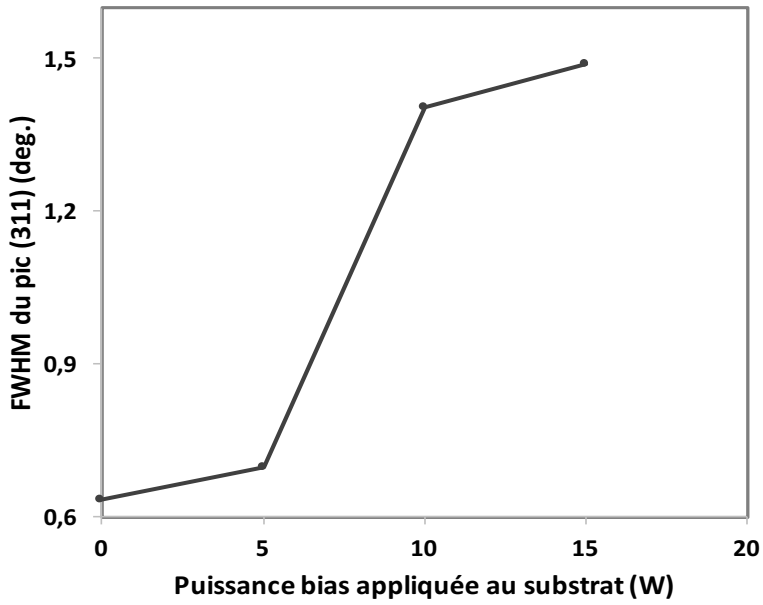

Figure IV.15. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du bias.

Pour une puissance bias de 20 W, le diffractogramme montre seulement 3 pics. Ces trois pics sont caractéristiques non plus de la phase spinelle, mais d'une phase monoxyde de cobalt et/ou de fer à structure de type wustite. La phase spinelle n'est donc plus présente dans la couche pour cette valeur élevée de puissance bias.

Ces résultats mettent donc en évidence une réduction progressive de la phase spinelle en une phase monoxyde quand on applique une puissance bias en cours de dépôt. La réduction commence à se manifester clairement dès que le bias atteint la valeur de 10 W. Des épaulements apparaissent en effet sur certains pics de diffraction de la phase spinelle. Pour une valeur de 20 W, les pics caractéristiques de la phase spinelle disparaissent, la couche se compose alors d'une phase monoxyde unique.

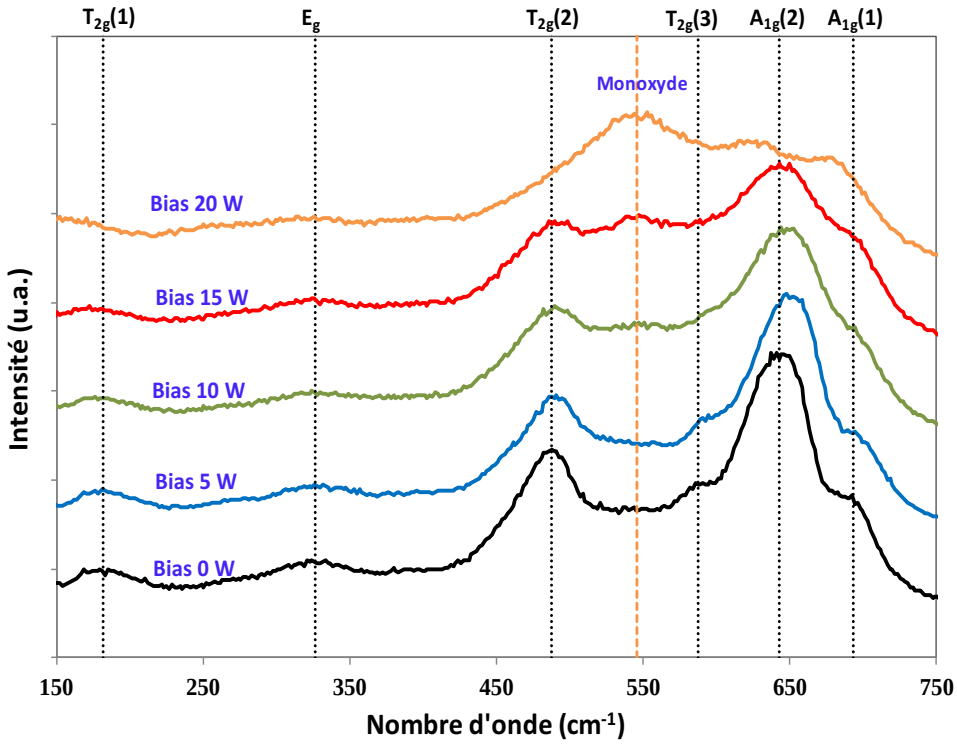

Figure IV.16. Spectres Raman des couches minces déposées à différentes puissances bias.

Les spectres Raman (Figure IV.16) des couches minces révèlent aussi la formation progressive de la phase monoxyde dans la couche. Jusqu'à une valeur de 5 W, les spectres présentent 6 modes de vibration Raman correspondant à la phase spinelle. De 0 à 5 W, la raie $A_{1g}(2)$ se décale toutefois vers les nombres d'onde plus importants. Ce déplacement correspond au développement d'une contrainte de compression dans la couche. Pour un bias de 10 W, la raie située à 545 cm^{-1} caractéristique d'une phase monoxyde, commence à apparaître avec une intensité faible. Cette raie augmente progressivement pour devenir fortement marquée lorsque la puissance bias atteint 20 W.

La formation de la phase monoxyde dans les couches lors de l'application d'une puissance bias peut être la conséquence de trois phénomènes :

(1) Le premier est la réduction de la surface de la couche en croissance lors de l'application de la polarisation du substrat (V_s). Cette réduction est due à un fort échauffement de cette dernière. Cette augmentation de l'énergie thermique devrait résulter d'une augmentation de l'énergie des ions (U_i) bombardant le film en croissance, ce qui peut être mis en relation avec les autres paramètres du procédé par la relation suivante :

$$U_i \propto \frac{D_c V_s}{P^{0,5}} \quad [25] \qquad \textbf{(Formule IV.6)}$$

dans laquelle, D_c est la densité de puissance cible et P est la pression. Par conséquent, comme D_c et P sont maintenus constants, l'expression ci-dessus indique que U_i est directement proportionnel à V_s.

(2) Le second est le phénomène de re-pulvérisation. Pendant la croissance, la surface de la couche est continuellement bombardée par des ions à haute énergie lors de l'utilisation du bias. Ainsi, outre les phénomènes intervenant lors de la croissance de la couche, le film nouvellement formé est aussi re-pulvérisé. Avec le processus de re-pulvérisation, la surface de la couche en croissance sera formée principalement à partir de particules possédant des liaisons fortes. Ainsi les ions faiblement liés ou liés physiquement, seront re-pulvérisés (ce sera le cas fréquent des anions de l'oxygène), en revanche les ions plus lourds établissant des liaisons fortes, seront statistiquement retenus dans la couche (cas des cations du cobalt et du fer). En conséquence, le rapport oxygène/métal dans la couche, diminue après la re-pulvérisation sous l'influence du bias, faisant apparaître la phase monoxyde.

(3) Le troisième phénomène qui peut conduire à la formation de la phase monoxyde est la neutralisation d'Auger (effet Auger) d'un ion O^+ sur la surface de la couche. Comme on le sait, le potentiel d'ionisation (V_i) de l'oxyde est de 13,6 eV. Le fer et le cobalt dans la couche mince en croissance ont un travail de sortie (φ) de 4,96 eV et 4,83 eV respectivement, de sorte que les ions O^+ satisfont à la condition de neutralisation d'Auger ($V_i > \varphi$) [26, 27] d'un ion sur la surface de la couche, quand

les électrons secondaires sont émis grâce à l'énergie du bias du substrat. Mais comme la masse atomique de l'oxygène (16,0 g/mol) est inférieure à celle du fer (55,8 g/mol) ou du cobalt (58,9 g/mol), la réflexion des particules neutres de l'oxygène se produit toujours. De plus, la masse atomique de l'oxygène étant beaucoup plus petite que celle du fer ou du cobalt, cette réflexion est très importante. Ainsi, après accélération des ions O^+ par le bias vers le substrat, et leur neutralisation à la surface de la couche, ils sont réfléchis et retournent directement dans le plasma. Ceci entraîne une croissance non-stœchiométrique de la couche en raison du manque d'oxygène. La phase non-stœchiométrique augmente en conséquence à mesure que le bias augmente.

Ces trois phénomènes conjugués conduisent donc à l'obtention de couches avec une proportion d'oxygène réduite par rapport à la composition initiale de la cible.

Dans le cas du deuxième phénomène, la re-pulvérisation entraîne également une diminution de la vitesse de condensation des atomes vaporisés sur le substrat quand on augmente le bias. Cela signifie que, dans des conditions de pulvérisation identiques, avec un même temps de dépôt, la couche déposée sous bias aura une épaisseur inférieure à celle de la couche préparée sans bias. Nous n'avons malheureusement pas pu mettre en évidence cette diminution de l'épaisseur en raison de la dégradation du produit de masquage utilisé pour créer les marches, lors de l'application du bias.

La Figure IV. 17 montre les images AFM des échantillons déposés à différentes puissances bias (5, 10, 15, 20 W). Ces images AFM mettent en évidence que les rugosités des surfaces diminuent dès l'application d'un bias, en particulier au-delà de 5 W. Les valeurs de rugosité quadratique moyenne (R_{ms}) et de rugosité moyenne (R_a) des couches déposées, diminuent dès l'application d'une puissance bias de 5 W et atteignent des valeurs beaucoup plus faibles pour la couche déposée sous une puissance bias de 15 W (R_{ms} = 0,49 nm, R_a = 0,384 nm). La rugosité de surface inférieure lors de l'application d'un bias entre 5 et 15 W est attribuée à une diffusion accrue à la surface, à la ré-pulvérisation et à la densification du matériau du film par des ions à énergie plus élevée. Ainsi, la re-pulvérisation se produit même lorsque le substrat n'est que faiblement polarisé.

Pour l'échantillon déposé avec le bias le plus élevé (20 W), les rugosités de surface demeurent faibles mais ne sont pas les plus petites de la série. Le changement structural de la couche, la transformation de la phase spinelle en la phase monoxyde dans la couche, et/ou les dommages induits par les ions à trop haute énergie sont considérés comme la raison d'une légère augmentation de la rugosité lorsque les polarisations sont supérieures à 15 W.

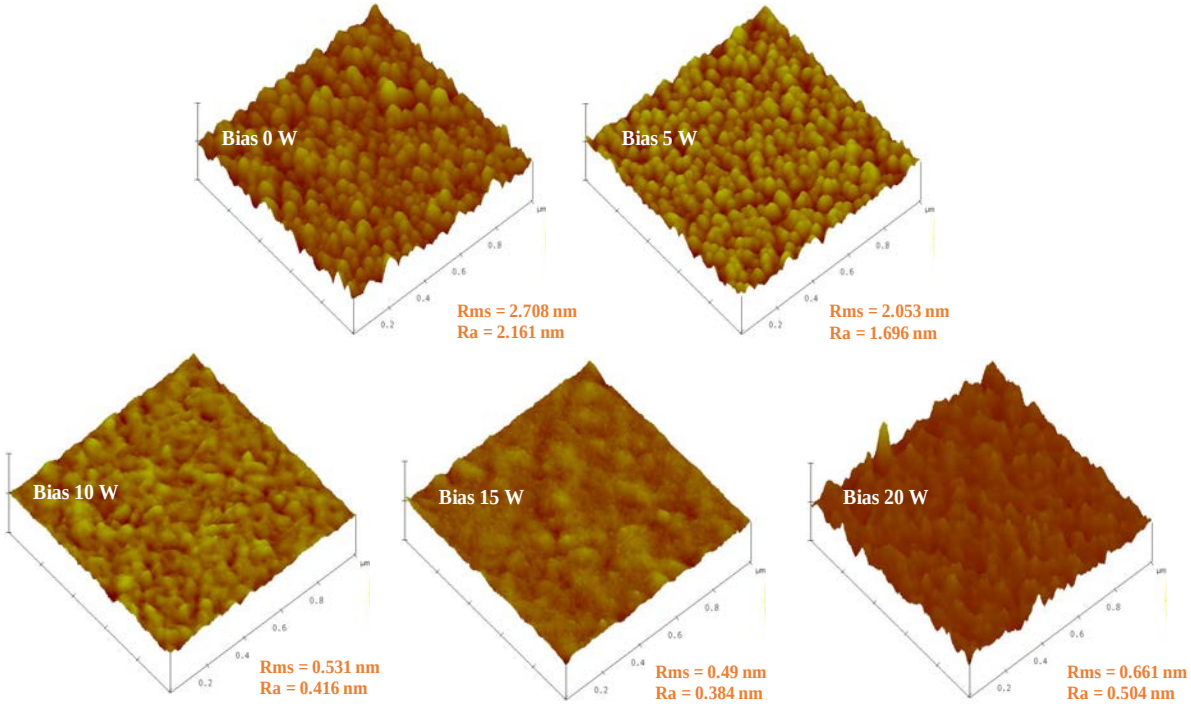

Figure IV.17. Images de microscopie à force atomique (AFM) de couches minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ déposées sous différentes puissance bias (0, 5, 10, 15, 20 W).

Ainsi, l'accroissement de l'énergie de surface sous l'effet du bias à des valeurs modérées, permet de réduire la rugosité de la surface de la couche en remplissant les vides grâce à la mobilité des atomes déposés sur la surface activée. Toutefois, avant de conclure sur ce point particulier, il aurait fallu faire des statistiques sur un nombre de mesures élevé, ce qui n'a pas été fait dans le cadre de ce travail.

Le bombardement de particules de haute énergie par l'application d'une puissance bias, permet aussi d'éliminer les impuretés sur la surface et de produire une densité de sites de nucléation très élevée (à travers les sites d'implantation ionique et les défauts dus au bombardement). Il en résulte une très bonne adhérence des dépôts et une microstructure fine, uniforme et resserrée.

IV.4. Influence de la combinaison polarisation du substrat et faibles pressions d'argon sur les températures de transformation de phase.

Les échantillons étudiés ont été déposés à de faibles pressions (entre 0,4 et 0,15 Pa). Avec la pression de 0,4 Pa, un échantillon a également été déposé avec une puissance bias de 5 W.

Dans un premier temps, un film mince déposé sous une polarisation du substrat de 5 W et à une pression d'argon de 0,4 Pa, a subi un traitement thermique entre 300 et 450 °C pendant 5 min. La Figure IV.18 présente les diffractogrammes de rayons X de ce film. Lorsque la température de recuit est de 300 °C, les pics de diffraction s'affinent et leur intensité augmente significativement en raison de l'amélioration de l'état de cristallisation du film. Mais lorsque ce dernier est traité à une température plus élevée, le phénomène inverse se produit. On constate par ailleurs un décalage des pics vers les grands angles, donc une diminution de la distance inter-réticulaire (Figure IV.19). L'ensemble de ces observations conduit à suspecter une transformation de phase qui a été recherchée grâce à la spectroscopie Raman.

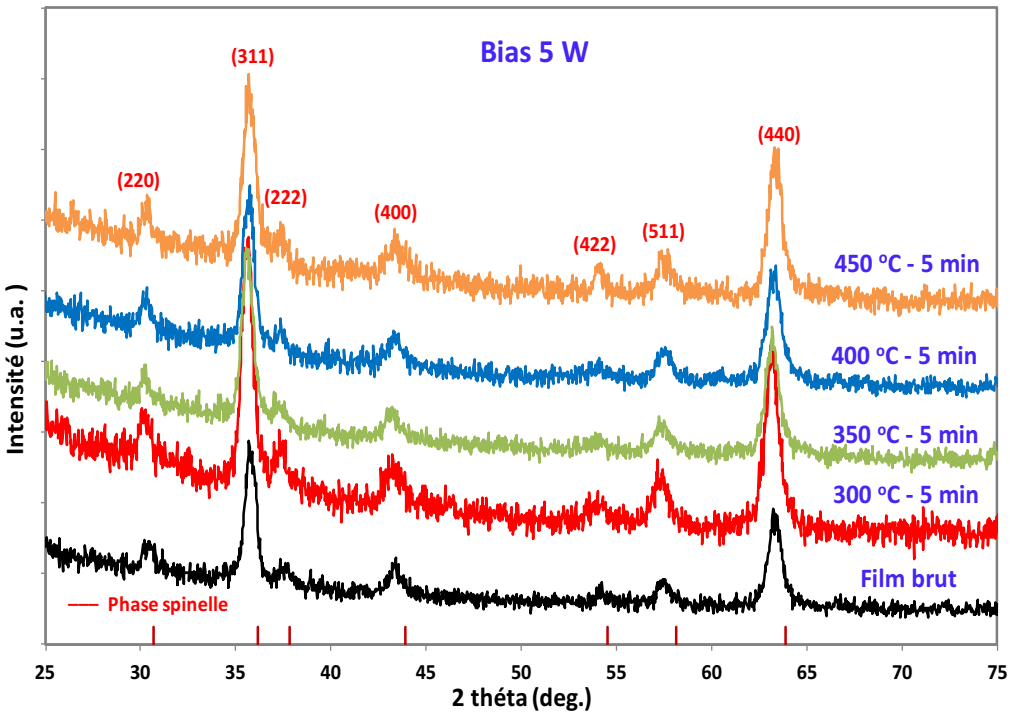

Figure IV.18. Diffractogrammes de rayons X des films minces déposés à 5 W, puis traités entre 300 et 450 ^{0}C pendant 5 min.

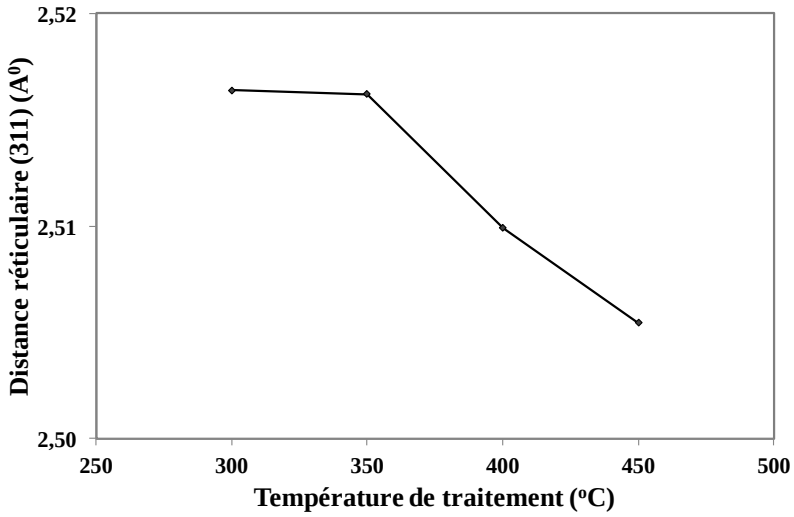

Figure IV.19. Evolution des distances inter-réticulaires entre les plans (311) en fonction de la température de traitement.

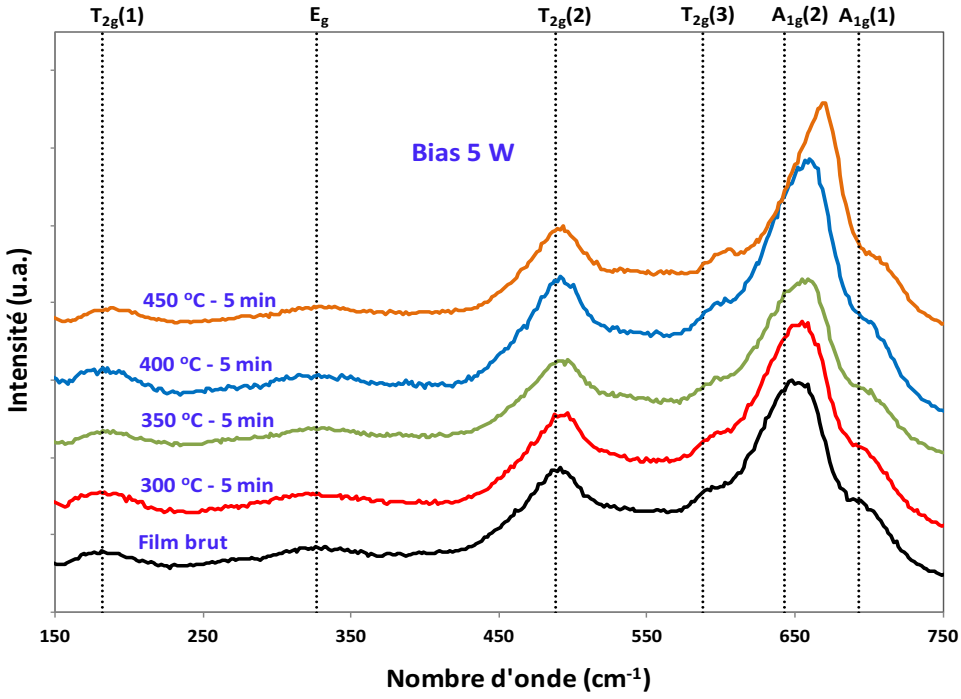

Figure IV.20. Spectres Raman des films minces déposés à 5 W, puis traités entre 300 et 450 °C pendant 5 min.

Les diffractogrammes des rayons X sont en bon accord avec ceux de la spectroscopie Raman, présentés dans la Figure IV.20. Les spectres des films traités à 300 et 350 °C sont identiques à celui du film brut. Il semble qu'aucune transformation structurale n'intervienne en

dessous de 350 °C. En revanche, les spectres des films traités à plus haute température (400 et 450 °C) montrent le décalage vers les nombres d'onde plus importants de la raie $A_{1g}(2)$. Toutes ces évolutions sont similaires à celles observées précédemment pour les films décomposés à 600 °C. Ces changements résultent de la formation des phases riches en fer et cobalt dans les films minces traités dès 400 °C pendant 5 min.

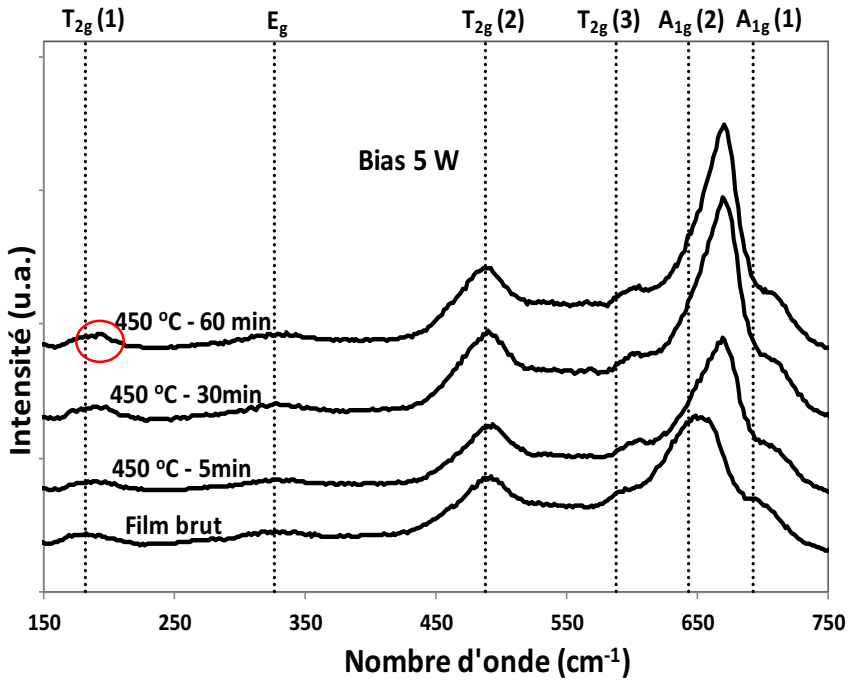

Figure IV.21. Spectres Raman des films minces traités à 450 °C.

Pour nous aider à mettre en évidence la transformation de phase dans le film déposé sous bias de 5 W et à pression d'argon de 0,4 Pa, nous avons recuit le film à 450 °C pendant différents temps de palier. La Figure IV.21 présente les spectres Raman du film traité à 450°C pendant 5, 30 et 60 min. Les résultats montrent clairement le changement progressif des raies en fonction du temps de recuit. Dans le spectre Raman caractéristique de la structure spinelle, la raie $A_{1g}(2)$ révèle le changement le plus évident lorsque le temps de recuit augmente. Premièrement, il y a un décalage important de la raie $A_{1g}(2)$ vers un nombre d'onde plus important dès seulement 5 min de traitement thermique. L'intensité de cette raie augmente ensuite fortement lorsque le temps de recuit atteint 30 min. Pour un temps de recuit plus élevé (60 min), il y a une émergence de la raie de $T_{2g}(1)$, qui va avoir tendance à croître fortement après un temps de recuit plus long. Cela laisse donc penser que la décomposition se poursuit lorsque le temps de recuit augmente.

De manière similaire à l'étude ci-dessus, les films minces déposés sans bias à 0,15, 0,3 et 0,4 Pa, ont aussi été traités entre 300 et 450 ^{o}C pendant 5 min et à 450 ^{o}C pendant différents temps de recuit.

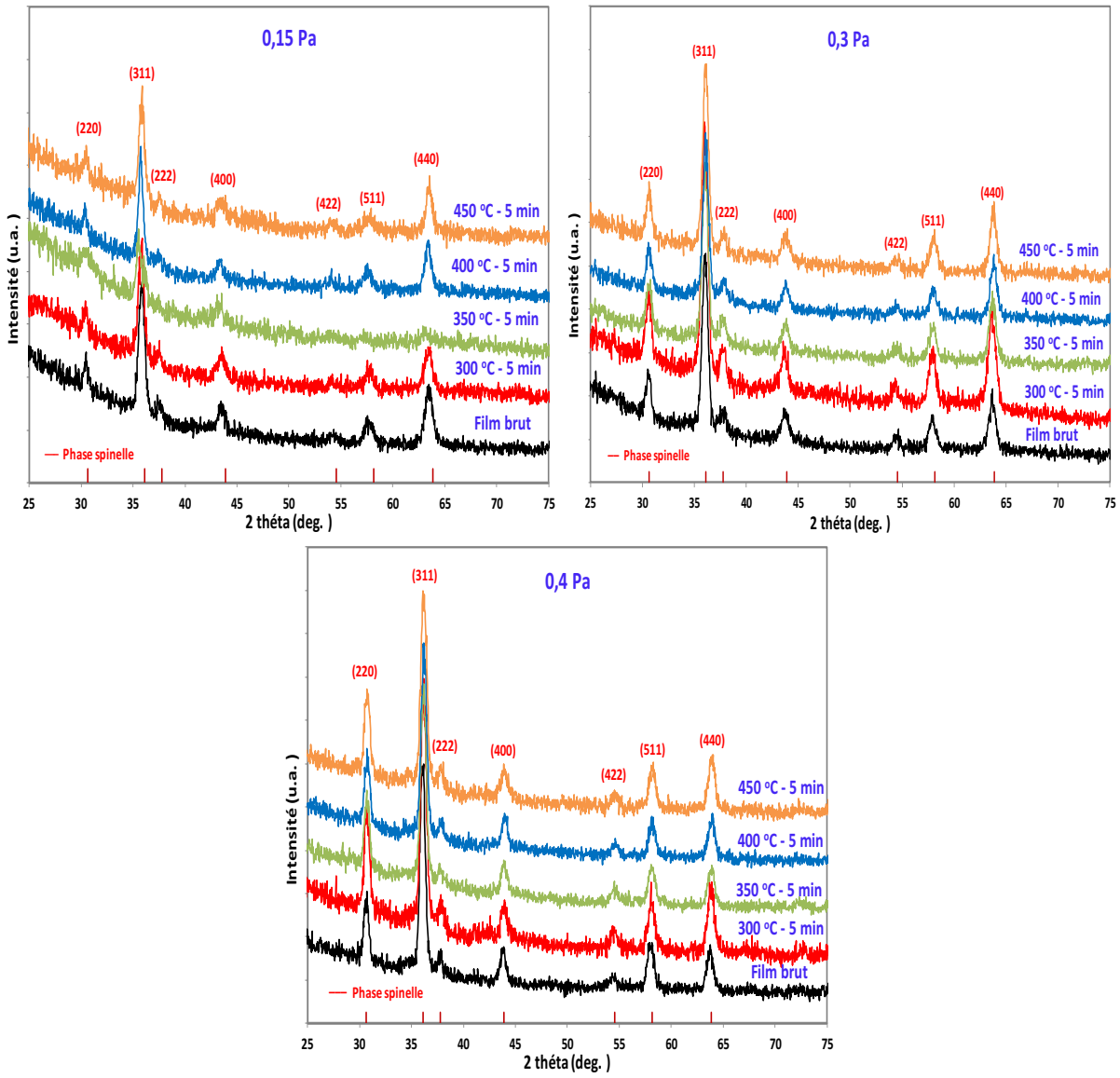

Figure IV.22. Diffractogrammes des rayons X des films minces déposés à 0,15 Pa, 0,3 Pa, 0,4 Pa puis traités entre 300 et 450 ^{0}C pendant 5 min.

La Figure IV.22 présente les diffractogrammes des rayons X des films minces traités entre 300 et 450 ^{o}C pour les différentes pressions de pulvérisation. Les diffractogrammes de tous les films minces déposés à 0,15 ; 0,3 et 0,4 Pa pour différentes conditions de traitement, montrent des évolutions similaires à celles observées précédemment pour le film déposé sous un bias de

5 W. On constate en effet une augmentation (à 300 ^{o}C) puis une diminution de l'intensité des pics, un élargissement et un léger décalage des pics de diffraction pour tous les cas lorsque la température augmente. Le décalage est probablement lié au développement des contraintes ou au début de la formation d'une nouvelle phase. Selon les résultats ci-dessus pour les cas des dépôts à la pression basse ou avec bias, le décalage, toujours vers l'angle de diffraction faible, correspond à la formation de la contrainte de compression ou d'une phase monoxyde. Dans ce cas, une nouvelle phase spinelle est probablement formée car les pics se décalent vers des angles de diffraction plus importants. En général, les traitements thermiques conduisent à l'augmentation la qualité cristalline des couches minces : réduction de la porosité, augmentation de la taille des grains, …. Une telle évolution est effectivement montrée sur les spectres de diffraction des rayons X des films ayant subi un traitement à 300°C qui font apparaître une augmentation des intensités et une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Toutefois, lorsque la température de recuit évolue au-delà de 300 °C, l'intensité des pics diminue et la largeur à mi-hauteur des pics augmente pour les échantillons déposés aux pressions de 0,15 ; 0,3 et 0,4 Pa. Ces résultats inhabituels sont probablement dus à la coexistence de deux phases dans les couches traitées : une phase riche en fer et une phase riche en cobalt, correspondant à la décomposition spinodale déjà observée sur les couches traitées à 600 ^{o}C.

Afin de mettre en évidence plus clairement le changement de la structure dans les films déposés aux différentes pressions pour les différentes conditions de traitement thermique, nous avons utilisé la spectroscopie Raman comme présenté dans la Figure IV.23. Les spectres montrent l'émergence des raies $T_{2g}(1)$, le décalage des raies $T_{2g}(2)$, l'intensification des raies $T_{2g}(3)$ et $A_{1g}(2)$ et le fort décalage de ces dernières, lorsque la température de recuit augmente. Les modifications sont identiques pour tous les films déposés à 0,15 ; 0,3 et 0,4 Pa et révèlent les premiers stades de la transformation de phase. Cependant, l'avancement de la décomposition varie en fonction des différentes conditions de pression utilisées. Ceci est particulièrement évident lorsqu'on observe les raies Raman $A_{1g}(2)$. Le décalage et la croissance de $A_{1g}(2)$ débutent à 400, 350 et 300 ^{o}C pour les couches déposées à 0,15, 0,3 et 0,4 Pa respectivement.

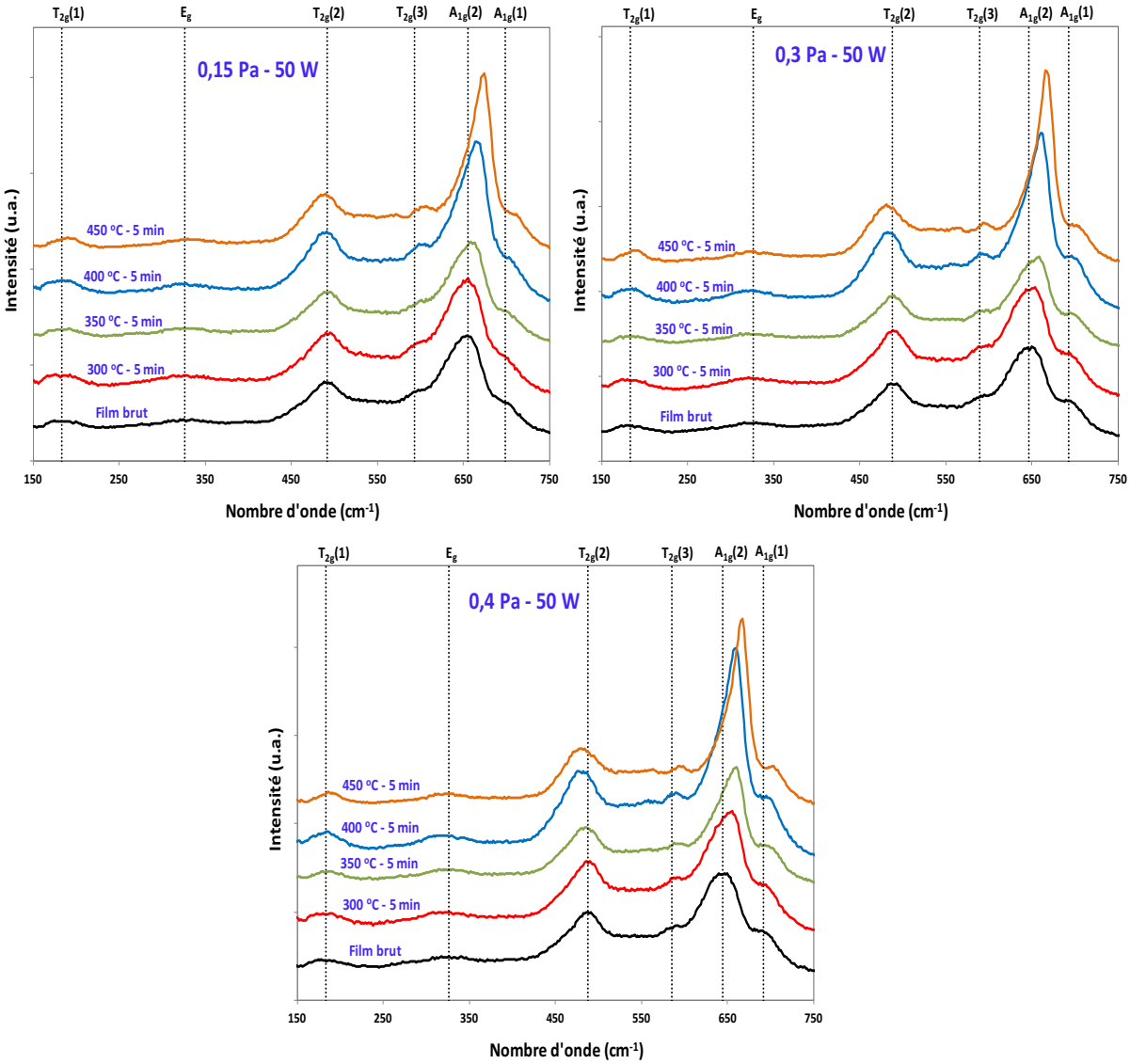

Figure IV.23. Spectres Raman des films minces déposés à 0,15 Pa, 0,3 Pa, 0,4 Pa puis traités entre 300 et 450 °C pendant 5 min.

Pour étudier l'effet de la pression de pulvérisation sur les évolutions des spectres Raman en fonction du temps de recuit, les films ont été déposés entre 0,15 et 0,4 Pa et traités à 450 °C pendant différents temps. Nous avons choisi cette valeur de température pour garantir que les transitions de phase se produisent dans tous les films minces en quantité importante.

La Figure IV.24 montre que les changements des spectres Raman lorsque la pression de pulvérisation augmente, sont similaires pour toutes les conditions de traitement thermique: légère augmentation des raies de $T_{2g}(1)$, décalage vers des nombres d'onde plus faibles de $T_{2g}(2)$, forte croissance des raies de $A_{1g}(2)$. Ces évolutions conduisent à des spectres Raman

très semblables à ceux des films transformés après 12 heures de recuit à 600°C observés dans le chapitre III (Figure IV.24). En particulier, on constate l'émergence d'une nouvelle raie autour du nombre d'onde de 565 cm^{-1} caractéristique du spectre Raman du film traité à 600 °C. De plus, les résultats de spectroscopie montrent également que la décomposition de phase est clairement exprimée pour les films minces déposés avec une pression de 0,3 Pa ou plus.

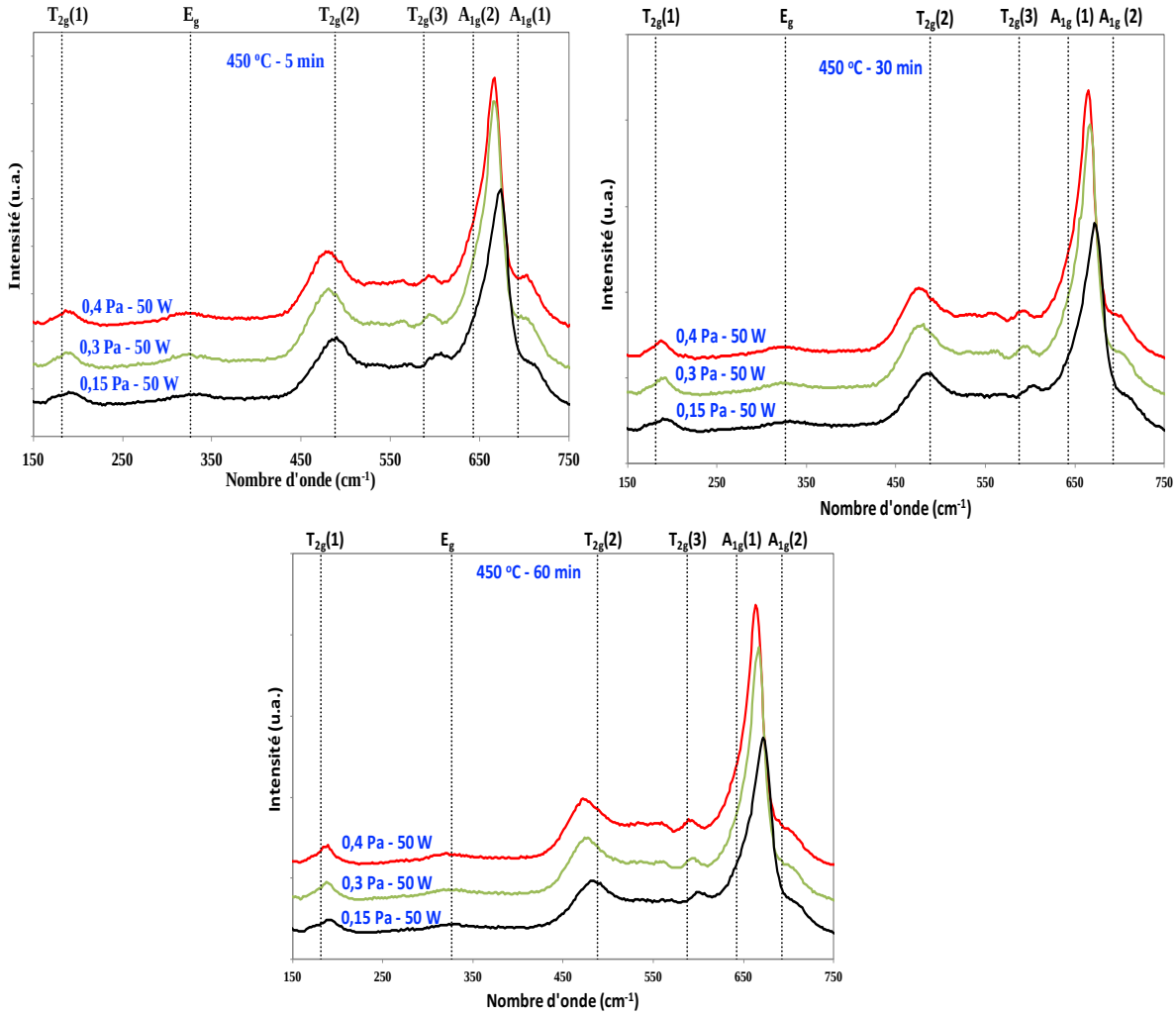

Figure IV.24. Spectres Raman des films minces traités à 450 °C pendant 5, 30, 60 minutes et un film de référence traité à 600 °C.

Lors de l'étude de la transformation de phase des couches minces déposées aux différentes conditions de pulvérisation, nous avons constaté qu'en plus de la température et du temps de recuit, les conditions de pulvérisation avaient également un impact sur la décomposition de phases dans les couches minces.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré les couches minces de cobaltites de fer ($Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$) par pulvérisation cathodique avec différentes conditions de dépôt. Les couches minces obtenues ont un bon état de cristallisation, une haute qualité et une bonne adhérence. Nous avons étudié l'influence de la combinaison de fortes puissance RF (50 W) avec des pressions faibles d'argon, de la distance cible-substrat et de la polarisation du substrat, sur la structure, la microstructure et l'état de contrainte des couches minces. Nous espérions trouver parmi les nombreuses conditions d'élaboration étudiées, une solution permettant d'obtenir des couches constituées de deux phases spinelles, comme on peut les rencontrer dans la lacune de miscibilité du diagramme de phase $CoFe_2O_4$-Co_3O_4.

Cet objectif n'a pas été atteint. La phase spinelle pure est en effet toujours présente pour de nombreuses conditions de puissance, de pression et de distance cible-substrat mises en œuvre. Des couches biphasées sont parfois obtenues, mais elles sont constituées d'une phase spinelle et d'une phase de type wustite.

Ces travaux ont permis cependant d'élargir les connaissances sur l'élaboration par pulvérisation cathodique RF de couches de cobaltites.

Il a été montré notamment qu'une contrainte de compression se développe dans les couches lorsque la pression de dépôt diminue en dessous de 0,4 Pa. A cette faible pression de dépôt, les diffractogrammes de rayons X et les spectres Raman montrent que les couches déposées aux différentes puissances se composent uniquement d'une phase spinelle, aucune phase monoxyde n'est détectable, même pour une puissance de dépôt de 50 W. Cette puissance élevée permet notamment de préparer des films spinelles purs avec une vitesse de pulvérisation trois fois plus grande que celle atteinte au cours des travaux précédents qui utilisaient une puissance de 20 W (5,08 nm/min pour 50 W, 1,6 nm/min pour 20 W). Ce résultat est évidemment intéressant d'un point de vue pratique.

Pour les deux puissances de 20 et 50 W, les couches minces déposées avec une grande distance cible-substrat (8 cm) ne présentent pas de différence avec celles déposées à 5 cm. Ainsi, la phase spinelle pure peut être obtenue dans une large gamme de distance cible-substrat (5 cm – 8 cm) et de puissance (20 W – 50 W) lorsque la pression d'argon est faible (0,4 Pa).

A une puissance de pulvérisation de 50 W, quand la pression de dépôt diminue au-dessous de 0,4 Pa, tous les pics de diffractions se décalent vers des angles plus faibles et les raies de vibration Raman correspondant à la symétrie A_{1g} se décalent vers des nombres d'onde plus importants. Ce changement indique une augmentation de la contrainte de compression dans les couches. Le développement de la contrainte de compression est la conséquence de l'expansion de la maille cristalline perpendiculairement au plan du substrat, suite au bombardement des particules à haute énergie sur la surface de la couche en croissance. Les distances inter-réticulaires $d_{(311)}$ déterminés par diffraction de rayons X, passent de 2,488 à 2,502 Å quand la pression de dépôt diminue au-dessous de 0,4 Pa.

En étudiant l'évolution des phases en fonction du bias (puissance appliquée au substrat en cours de dépôt) les résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman ont révélé la formation progressive de la phase monoxyde au détriment de la phase spinelle. Nous constatons tout d'abord que la contrainte de compression augmente en fonction de la puissance bias jusqu'à la valeur de 5 W. Pour des valeurs encore plus fortes du bias, on observe la réduction de la phase spinelle et l'apparition d'une phase monoxyde dans la couche. Ce phénomène commence à se produire à partir d'une valeur de bias de 10 W. Il se manifeste dans un premier temps par l'élargissement des pics de diffractions, puis par l'apparition de petits pics à proximité des pics principaux des diffractogrammes de rayons X. Une raie située à 545 cm^{-1}, caractéristique d'une phase monoxyde, devient par ailleurs clairement visible dans les spectres Raman.

La formation de la phase monoxyde lors de l'application d'une puissance bias peut être la conséquence de trois phénomènes concomitants : la réduction de la surface de la couche en croissance, la re-pulvérisation, et la neutralisation Auger d'un ion O^+ sur la surface de la couche. Ces trois phénomènes conjugués conduisent à l'obtention de couches avec une proportion d'oxygène réduite par rapport à la composition initiale de la cible. Dans les mêmes conditions de pulvérisation et pour un même temps de dépôt, l'épaisseur des couches diminue donc d'autant plus que la puissance bias augmente. Enfin, on constate simultanément que la rugosité des couches préparées est significativement abaissée.

Bien que cette étude n'ait pas trouvé les conditions de dépôt qui conduisent à la formation de deux phases spinelles directement, elle montre toutefois que les conditions étudiées plus spécifiquement dans cette thèse, permettent d'écourter les temps de recuit tout en abaissant les

températures requises pour effectuer la transformation recherchée. Cette dernière est ainsi grandement facilitée pour les échantillons obtenus notamment aux pressions de 0,3 Pa et 0,4 Pa (pour une puissance de 50 W et une distance cible-substrat de 5 cm).

Références bibliographiques

[1] **K. J. Kim, J. H. Lee, C. S. Kim**, *«Phase decomposition and related structural and magnetic properties of iron-cobaltite thin films»*, ***J. Korean Phys. Soc***., vol. 61, n° 8, p. 1274‑1278, oct. 2012.

[2] **S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto**, *«Preparation and phase separation behavior of (Co, Fe)$_3$O$_4$ films»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 76, n° 7, p. 1788–1792, 1993.

[3] **T. M. A. Bui, H. Le Trong, L. Presmanes, A. Barnabé, C. Bonningue, P. Tailhades**, *«Thin films of $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ prepared by radio frequency sputtering – the first step towards their spinodal decomposition»*, ***CrystEngComm***, vol. 16, n° 16, p. 3359, 2014.

[4] **T. M. C. Dinh, A. Barnabé, M. A. Bui, C. Josse, T. Hungria, C. Bonningue, L. Presmanes, P. Tailhades**, *«FIB plan view lift-out sample preparation for TEM characterization of periodic nanostructures obtained by spinodal decomposition in $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ thin films»*, ***CrystEngComm***, vol. 20, n° 40, p. 6146‑6155, 2018.

[5] **C. Q. Chen, Y. T. Pei, K. P. Shaha, J. Th. M. De Hosson**, *«Tunable self-organization of nanocomposite multilayers»*, ***Appl. Phys. Lett.***, vol. 96, n° 7, p. 073103, févr. 2010.

[6] **Audrey Chapelle**, *«Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO_2»*, ***Thèse***, Sciences de la Matière, Toulouse, France, 2012.

[7] **T. M. A. Bui**, *«Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches minces»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.

[8] **N. Debnath, Takahiko Kawaguchic, Wataru Kumasakac, Harinarayan Dasd, KazuoShinozakie, Naonori Sakamotoc, Hisao Suzukia, Naoki Wakiy**, *«As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, 432, P.391–39, 2017

[9] **M. Takahashi, M. E. Fine**, *«Coercive Force of Spinodally Decomposed Cobalt Ferrite with Excess Cobalt»*, ***J. Am. Ceram. Soc***., vol. 53, n° 11, p. 633‑634, nov. 1970.

[10] **H. Le Trong, T.M.A. Bui, L. Presmanes, A. Barnabé, I. Pasquet, C. Bonningue, P. Tailhades**, *«Preparation of iron cobaltite thin films by RF magnetron sputtering»*, ***Thin Solid Films,*** vol. 589, p. 292‑297, août 2015.

[11] **M. Henini**, *«Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques»*, ***Microelectron. J.***, vol. 31, n° 3, p. 219, mars 2000.

[12] **K. N. Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman**, *«Electronic thin film science : for electrical engineers and materials scientists»*. ***Macmillan ; Maxwell Macmillan Canada ; Maxwell Macmillan International***, 1992.

[13] **C. P. Gazzara**, *«The Measurement of Residual Stress with X-Ray Diffraction»*, ***AMMRC MS 83-1***, 1983.

[14] **C.-H. Ma, J.-H. Huang, H. Chen**, *«Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction»*, ***Thin Solid Films***, vol. 418, n° 2, p. 73‑78, oct. 2002.

[15] **Grégory Abadias, Eric Chason, Jozef Keckes, Marco Sebastiani, Gregory B. Thompson, Etienne Barthel, Gary L. Doll, Conal E. Murray, Chris H. Stoessel, and Ludvik Martinu,** *«Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects»*, ***J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films***, vol. 36, n° 2, p. 020801, mars 2018.

[16] **T. Vreeland, A. Dommann, C.-J. Tsai, M.-A. Nicolet,** *«X-Ray Diffraction Determination of Stresses in Thin Films»*, ***MRS Proc.***, vol. 130, janv. 1988.

[17] **E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein**, *«Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon»*, ***Solid State Communications***, vol. 8, pp. 133—138, 1970.

[18] **S. Ganesan, A. A. Maradudin, J. Oitmaa**, *«A lattice theory of morphic effects in crystals of the diamond structure»*, ***Ann. Phys.***, vol. 56, n° 2, p. 556‑594, févr. 1970.

[19] **I. D. Wolf**, *«Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits»*, ***Semicond. Sci. Technol.***, vol. 11, n° 2, p. 139‑154, févr. 1996.

[20] **P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan**, *«Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of $CoFe_2O_4$»*, ***J. Solid State Chem.,*** vol. 184, n° 1, p. 89‑96, janv. 2011.

[21] **S. R. Naik, A. V. Salker, S. M. Yusuf, S. S. Meena**, *«Influence of Co^{2+} distribution and spin–orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals»*, ***J. Alloys Compd.***, vol. 566, p. 54‑61, juill. 2013.

[22] **D. Rajan Babu, K. Venkatesan**, *«Synthesis of nanophasic $CoFe_2O_4$ powder by self-igniting solution combustion method using mix up fuels»*, ***J. Cryst. Growth***, vol. 468, p. 179‑184, juin 2017.

[23] **H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, Ph. Tailhades,** *«Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($1 \leq x \leq 2.46$) before and after spinodal decomposition»*, ***J. Magn. Magn. Mater.***, vol. 334, p. 66‑73, mai 2013.

[24] **C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, A. Davison**, *«Effect of substrate bias on the structure and properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings»*, ***J. Phys. Appl. Phys.,*** vol. 39, no 21, p. 4628‑ 4633, nov. 2006.

[25] **Zhang S, Sun D, Fu Y Q, Du H J and Zhang**, ***Diamond Relat. Mater.*** 13 1777, Q 2004.

[26] **H. D. Hagstrum**, *«Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions»*, **Phys. Rev.,** vol. 96, n° 2, p. 336‑365, oct. 1954.

[27] **M. A. Cazalilla, N. Lorente, R. D. Muiño, J.-P. Gauyacq, D. Teillet-Billy, P. M. Echenique**, *«Theory of Auger neutralization and deexcitation of slow ions at metal surfaces»*, ***Phys. Rev. B***, vol. 58, n° 20, p. 13991‑14006, nov. 1998.

Chapitre V: Etude des transformations de phases dans les films minces induites par insolation laser

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, bien que nous ayons essayé de changer les conditions de dépôt, les films minces obtenus ont toujours été composés uniquement d'une phase spinelle pure et/ou d'un mélange avec une phase de type monoxyde. Nous avons dans ce chapitre essayé de traiter les échantillons sous faisceau laser afin de savoir s'il serait possible de faire émerger une nouvelle voie de traitement permettant de réaliser simplement des transformations de phases dans les cobaltites de fer.

Selon des études antérieures, des faisceaux ou des spots laser ont déjà été utilisés pour transformer ou oxyder [1-3], recuire [4-7], fritter [8] ou modeler [9-14] de nombreux oxydes, notamment les oxydes spinelles [1-3][15,16]. Le procédé de chauffage laser, très simple et rapide, a permis d'atteindre localement une température supérieure à 1000 °C [17]. Certains films de ferrite spinelle substitués au cuivre et au cobalt [3] et des ferrites de cobalt [17], peuvent ainsi être oxydés ou transformés localement par un laser focalisé avec une puissance de quelques 10^{-3} W appliquée pendant quelques nanosecondes. Malgré la très bonne stabilité de ces oxydes, leur état d'oxydation, leur structure cristalline, leur état de cristallisation et leur topographie peuvent donc être modifiés par une insolation laser de très courte durée et de faible puissance. Ce type de changement chimique ou cristallin rapide a largement été utilisé pour enregistrer des informations sur des disques optiques [1-3]. Nous avons donc tenté dans cette partie de la thèse, de mettre à profit les effets du chauffage laser pour transformer les couches minces de cobaltites de fer.

Les expériences ont été menées à l'aide d'une machine de photolithographie. Ce type d'appareil offre de nombreux paramètres d'étude (puissance et pas d'irradiation, focalisation, vitesse de déplacement du spot laser) dont les nombreuses combinaisons possibles conduisent à des traitements thermiques très variés. Dans le travail qui a été engagé, seulement quelques-unes des possibilités offertes par cette technique de traitement des couches, ont été explorées. Le travail présenté n'est en fait qu'une première approche destinée à apprécier l'intérêt éventuel du traitement laser pour les cobaltites de fer, compte tenu notamment de leur spécificité liée à l'existence de la lacune de miscibilité du diagramme de phase $CoFe_2O_4$-Co_3O_4.

V.2. Etudes de la décomposition spinodale produite par chauffage laser

V.2.1. Insolation laser

Pour les expériences d'insolation laser, les films minces de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ monophasés sont déposés dans les conditions usuelles, mises en œuvre avant les travaux de cette thèse (0,4 Pa, 20 W, 5 cm et épaisseur 300 nm).

La plupart des expériences d'insolation laser ont été réalisées à l'aide d'un appareil de photolithographie classique (Dilase 250 de la société Kloé). Cette machine est équipée d'une diode laser d'une puissance maximale de 300 mW, émettant un rayonnement bleu (longueur d'onde : 405 nm). Cette diode laser bleue a été choisie en raison de son niveau de puissance assez élevé et de sa compatibilité avec la plupart des oxydes de métaux de transition qui ont une absorption optique élevée à la longueur d'onde de 405 nm. Le faisceau laser focalisé a un diamètre de l'ordre de 5 µm. Les échantillons sont maintenus par aspiration sur un plateau. Le déplacement de l'échantillon se fait selon l'axe X et Y à l'aide de moteurs pas à pas. Avant de procéder à une irradiation par le laser, il faut effectuer préalablement la focalisation du spot sur la surface, définir la vitesse de déplacement et la puissance laser.

Dans la configuration choisie, le laser traverse le substrat transparent et est focalisé à l'interface entre le substrat et le film de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$. Pour les expériences, les motifs inscrits par le laser sont programmés dans le logiciel de la machine qui permet d'en choisir les tailles et les formes. Les puissances du spot laser utilisées ont varié entre 2 et 51 mW. La vitesse de balayage de 0,5 mm/s a été choisie.

V.2.2. Transformation de phase en fonction de la puissance

La Figure V.1 présente la surface du film insolée localement par un spot laser se déplaçant à la vitesse de 0,5 mm/s. Chaque région A, B, ou C est composée de dix petites zones insolées correspondant à dix valeurs de puissances croissantes de gauche à droite : entre 2-13 mW pour la région A, entre 14-26 mW pour la région B, et entre 27-39 mW pour la région C. Ces petites zones de 25 µm de côté sont analysées par spectroscopie Raman pour trouver les conditions d'insolation appropriées pour parvenir à la décomposition de phase. Les lignes droites et les lignes pointillées (500 µm) faites à une puissance laser de 39 mW marquent et séparent des zones d'intérêt pour pouvoir les repérer facilement lors des analyses.

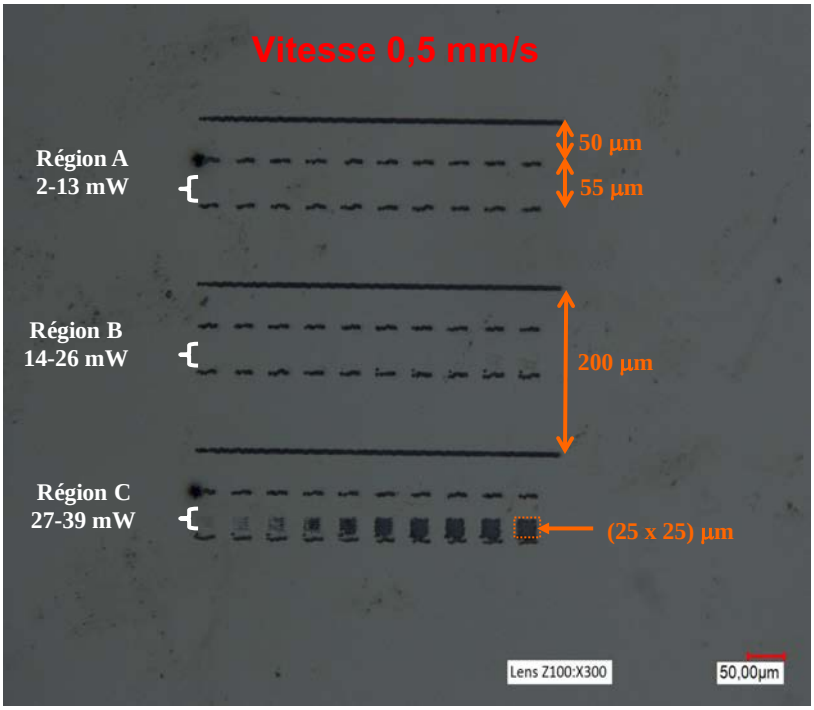

Figure V.1. Image optique d'un film localement insolé à différentes puissances par un faisceau laser de 405 nm de longueur d'onde avec une vitesse de balayage de 0,5 mm/s.

À partir de l'image optique des régions d'insolation pour des puissances de 2 à 39 mW, nous constatons que les valeurs de puissance modifient considérablement la couleur et la qualité des motifs, signe d'une altération potentielle de la structure et de la microstructure du film.

Pour la région A, la couleur des zones insolées est similaire à celle du film initial. Aucune trace laser n'a été observée dans cette région. Cela signifie qu'avec une vitesse de balayage fixe, la valeur de puissance comprise entre 2 et 13 mW n'affecte pas macroscopiquement le film mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

Les changements ont été observés dans la région B. Quelques traces noires apparaissent à partir de zones insolées à une puissance de 22 mW. Les spectres Raman présentés dans la Figure V.2 mettent en évidence, à partir de 22 mW, un léger décalage du pic $T_{2g}(2)$ et de légères croissances de tous les pics. Toutefois ces changements étant très ténus, on peut considérer qu'entre 14 et 26 mW les spectres associés sont identiques à celui du film brut. Ainsi, pour une puissance inférieure à 26 mW, bien que l'effet d'insolation se traduise par un changement optique, le film reste monophasé et de type spinelle.

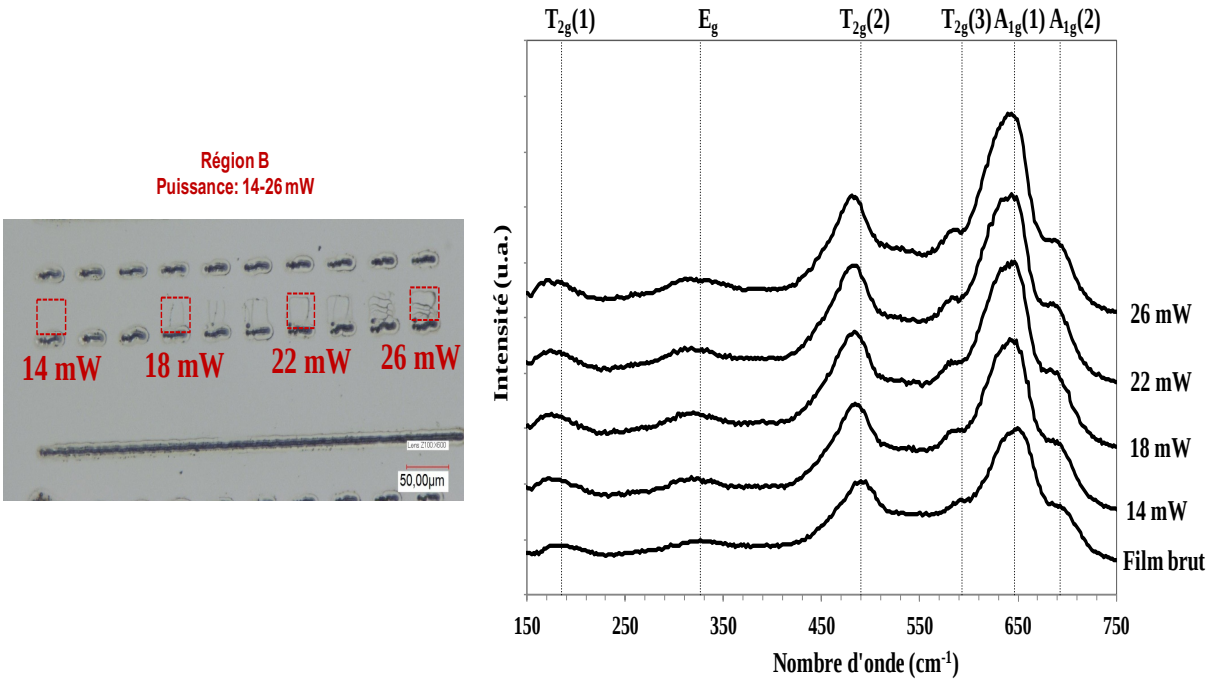

Figure V.2. Spectres Raman des motifs laser pour des puissances comprises entre 14 et 26 mW.

Toutefois, pour la région C, l'insolation laser provoque un fort assombrissement des zones insolées lorsque la puissance du laser augmente de 27 à 39 mW. Cette modification est clairement visible dans les petites zones insolées (carrés de 25 µm). La Figure V.3 qui présente les spectres Raman des motifs marqués par des carrés rouges, met aussi en évidence des modifications structurales. Dans la plage de puissance comprise entre 27 et 31 mW, la position et l'intensité des raies Raman évoluent grandement. Toutefois, pour des puissances d'insolation comprises entre 31 (noir) et 39 mW, les spectres Raman n'évoluent quasiment plus.

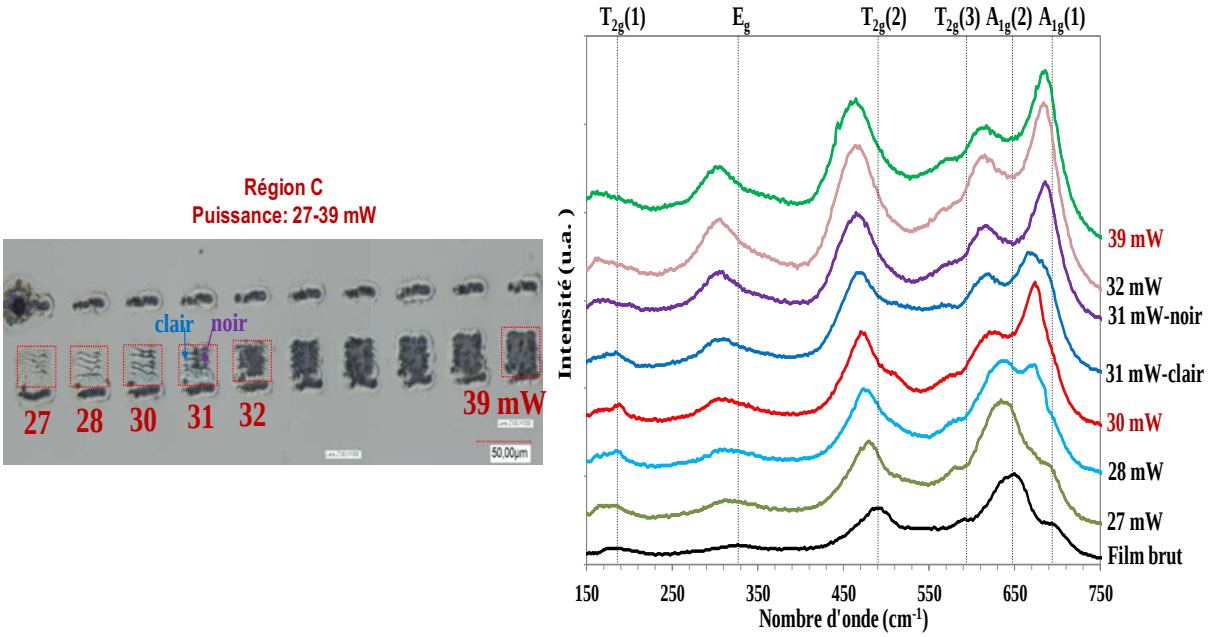

Figure V.3. Spectres Raman des motifs insolés à des puissances comprises entre 27 et 39 mW.

Lors de l'augmentation de la puissance d'insolation entre 27 et 39 mW, nous avons observé une forte croissance des raies $A_{1g}(1)$, une réduction de l'intensité et un décalage vers les nombres d'ondes plus faibles des raies $A_{1g}(2)$, une augmentation de l'intensité et un déplacement vers des nombres d'ondes plus faibles des raies $T_{2g}(2)$ et l'émergence des raies E_g avec une intensité croissante. Toutes ces évolutions des spectres Raman sont similaires à celles des spectres Raman de poudres de $Co_xFe_{3-x}O_4$ [18] (Figure V.4), lorsque la composition en cobalt diminue de x = 1,73 à 1 (augmentation de la phase riche en Fe). De plus, la comparaison avec le spectre Raman de l'échantillon de poudre riche en fer ($Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$) préparé à titre de référence au chapitre III (Figure V.5), montre que les spectres Raman des motifs insolés au-delà de 32 mW sont caractéristiques d'une phase riche en fer. Cela signifie que le film $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ de départ se transforme progressivement pour faire apparaître une phase riche en fer, lorsque les puissances d'insolation augmentent progressivement de 27 à 32 mW. L'insolation laser provoque donc une transformation de phase dans le film mince de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

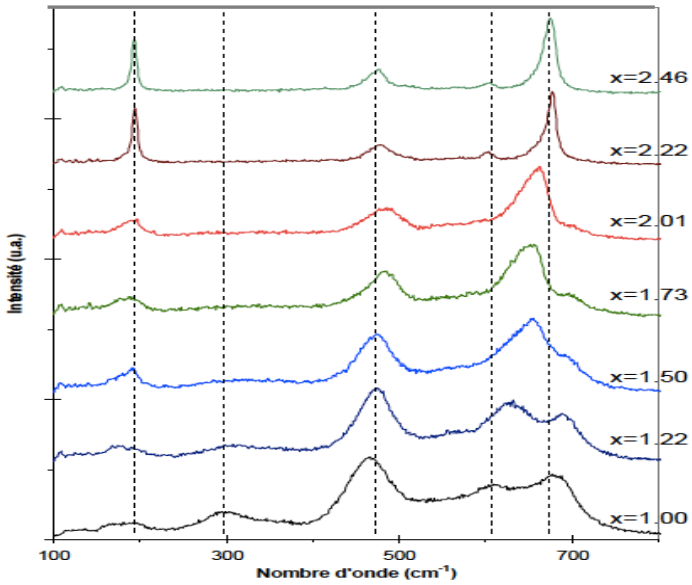

Figure V.4. Spectres Raman des poudres de $Co_xFe_{3-x}O_4$ [18].

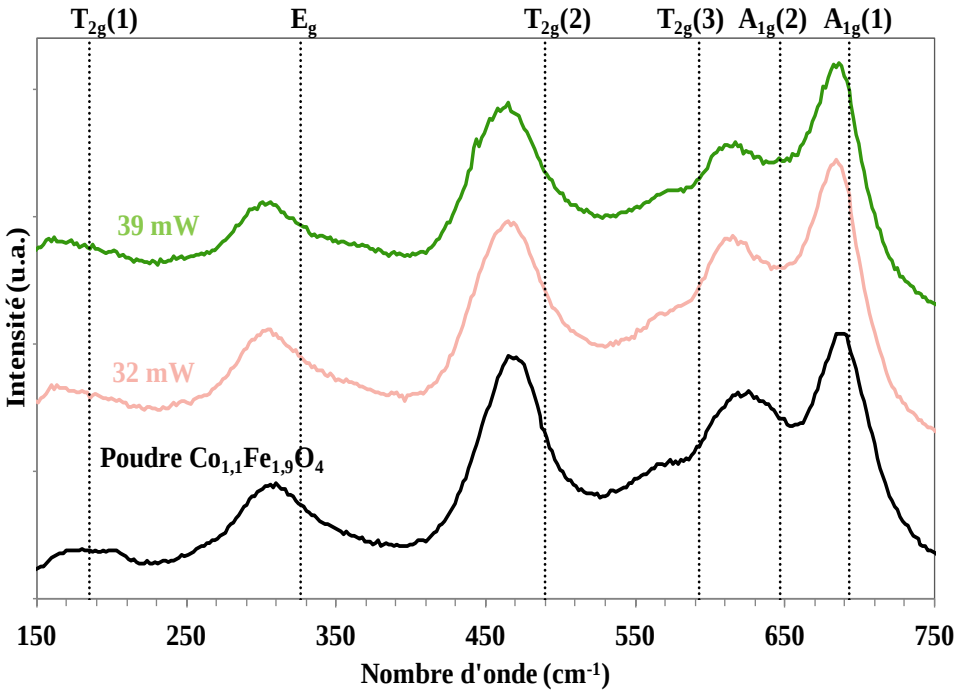

Figure V.5. Spectres Raman des motifs laser entre 32 et 39 mW comparés avec l'échantillon de poudre de $Co_{1,1}Fe_{1,9}O_4$.

Afin de mettre en évidence le phénomène de transformation de phase par diffraction des rayons X, nous avons refait l'insolation à une puissance de 39 mW avec un motif plus grand en remplissant toute la surface d'un échantillon carré de 1 cm de côté.

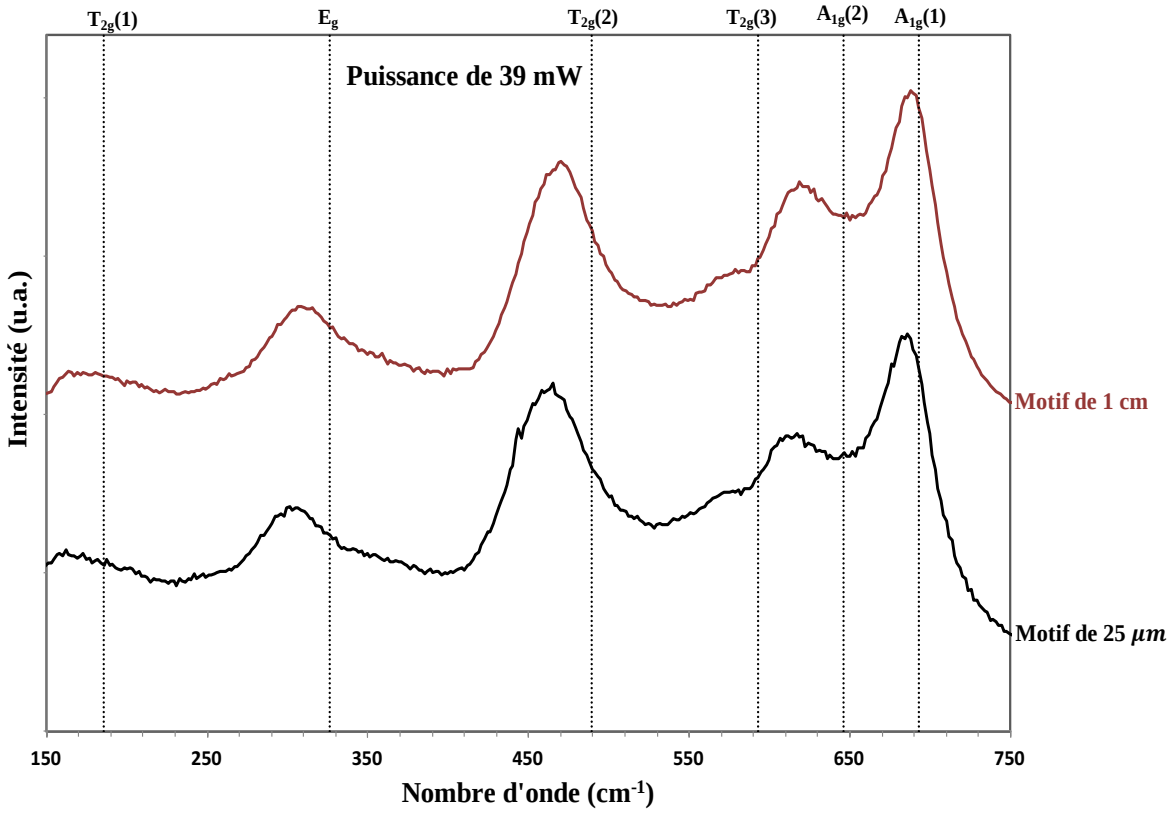

Figure V.6. Spectres Raman des motifs carrés de 25 µm et de 1 cm insolés à 39 mW de puissance.

Un spectre Raman (Figure V.6) du motif carré de 1 cm, a permis de vérifier qu'il était similaire à celui obtenu sur les motifs de 25 µm et qu'en conséquence le changement de la surface insolée, n'avait pas affecté la nature des phases formées.

La Figure V.7 présente les diffractogrammes des rayons X des films brut et traité laser à une vitesse de 0,5 mm/s pour une puissance de 39 mW. Avant traitement laser, les intensités relatives et les positions des pics de diffraction du film de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ correspondent à celles de la fiche 01-074-3417 (Co_2FeO_4). Le paramètre de maille du film brut est de 8,28 Å. Après l'insolation laser à la puissance de 39 mW, les pics de diffraction se déplacent vers des angles de diffraction plus faibles. Cette nouvelle position des pics de diffraction coïncide très bien avec la fiche 00-022-1086 de $CoFe_2O_4$. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats Raman qui confirment encore que le motif laser insolé à 39 mW est constitué majoritairement d'une phase riche en fer.

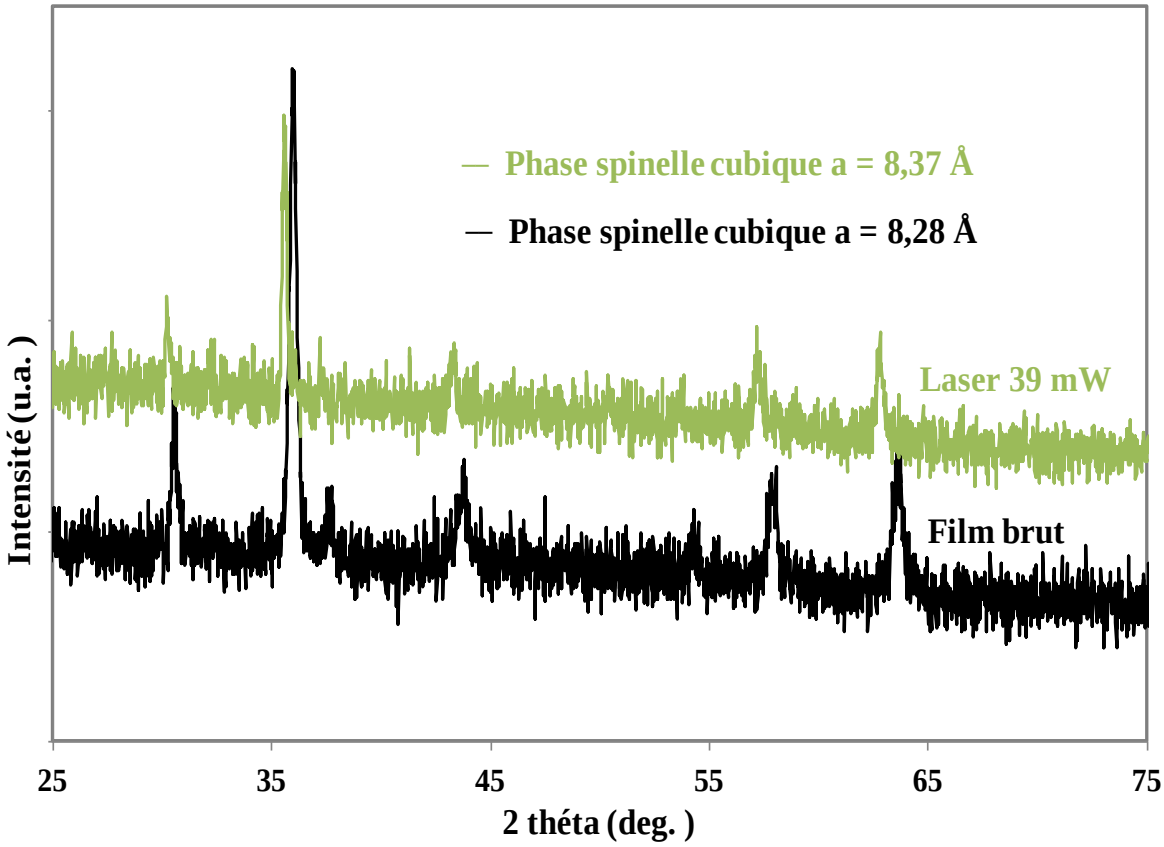

Figure V.7. Diffractogrammes des rayons X des films avant et après l'insolation à 39 mW.

Un résultat très intéressant a été obtenu lors de ce processus de transformation de phase, à savoir la coexistence de deux phases spinelles à une valeur de puissance laser de 30 mW. Comme on peut le voir sur le spectre Raman du motif insolé à cette puissance (Figure V.8), en plus des changements correspondant au développement de la phase riche en Fe (comme mentionné ci-dessus), il existe des caractéristiques de la phase riche en Co qui ne sont pas visibles pour d'autres spectres Raman de la série des motifs laser traités entre 27 et 39 mW, à savoir:

- une forte croissance en intensité et un décalage de la raie $A_{1g}(1)$ vers un nombre d'onde plus faible que dans le film initial, qui est une évolution similaire à celle observée sur poudres lors de l'augmentation de la teneur en cobalt.

- une émergence de la raie $T_{2g}(1)$, située vers 180-190 cm^{-1}

- l'apparition spécifique d'une nouvelle raie de faible intensité vers 500-510 cm^{-1}, qui n'est observée que dans les films en cours de décomposition, comme le film traité à 600 °C pendant 12h.

D'après ces observations, et grâce à la comparaison avec le spectre Raman du film traité à 600 ^{o}C, dans lequel la décomposition spinodale se produit (comme décrit dans le chapitre III) (Figure V.8), nous constatons que la séparation de phase dans le film de cobaltite de fer peut être obtenue par une simple irradiation laser. Dans ce cas (vitesse de balayage de 0,5 mm /s et motifs carrés de 25 µm), la décomposition de phase se produit à une puissance laser d'environ 30 mW.

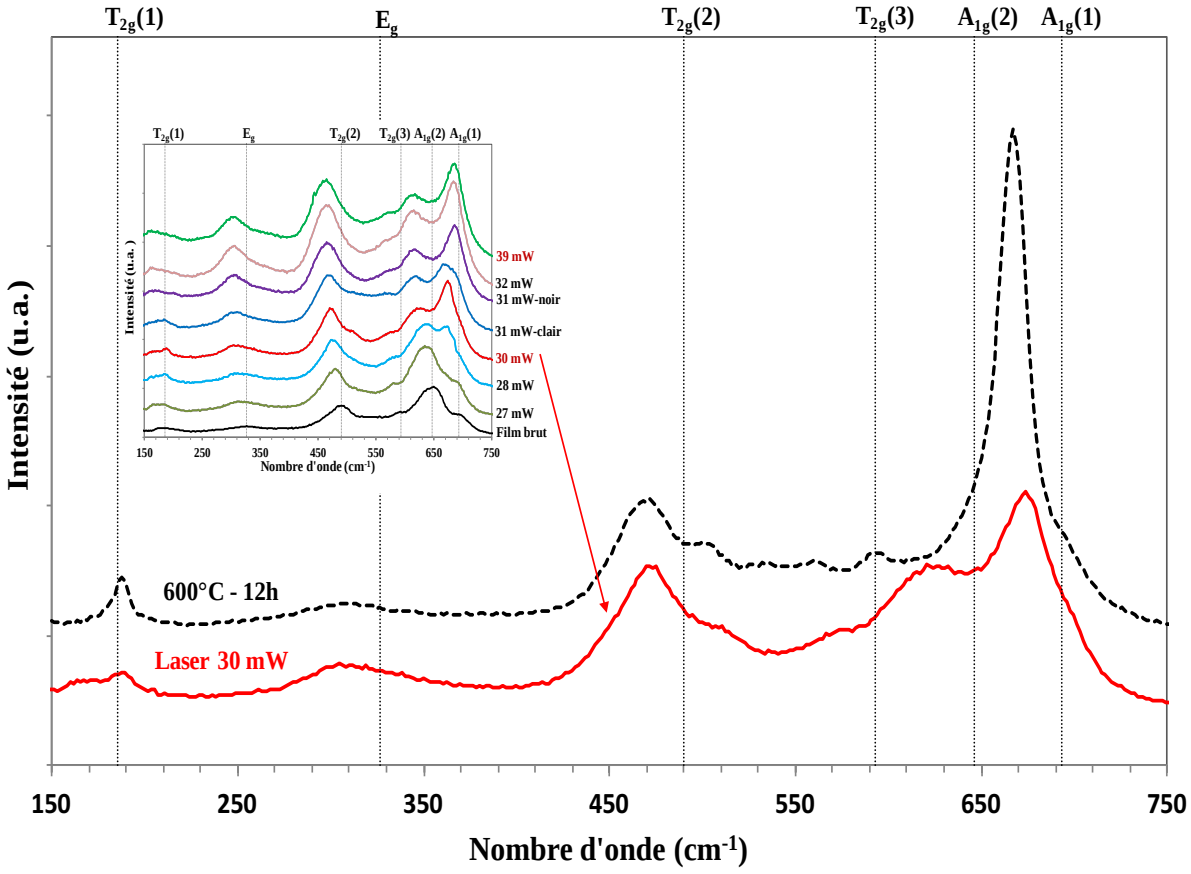

Figure V.8. Comparaison du spectre Raman du motif laser à 30 mW avec celui du film décomposé à 600 ^{o}C.

Cette séparation de phase a également été observée dans le cas de la vitesse laser plus faible à 0,1 mm/s pour les puissances proche de 30 mW. Plus spécialement, le spectre Raman montre très nettement les caractéristiques de la décomposition de phase pour une puissance de

31 mW. Ces caractéristiques sont identiques à celles observées précédemment pour les couches décomposées à 600°C pendant 96 h comme montré Figure V.9. Si la puissance du laser correspond à la température de recuit, la vitesse de balayage correspond au temps de recuit. Une faible vitesse correspond à un long temps de recuit. De plus, selon les résultats d'études antérieures, la décomposition spinodale est améliorée lorsque le temps de recuit est long. La décomposition de phase est donc améliorée quand la vitesse de balayage diminue à 0,1 mm/s.

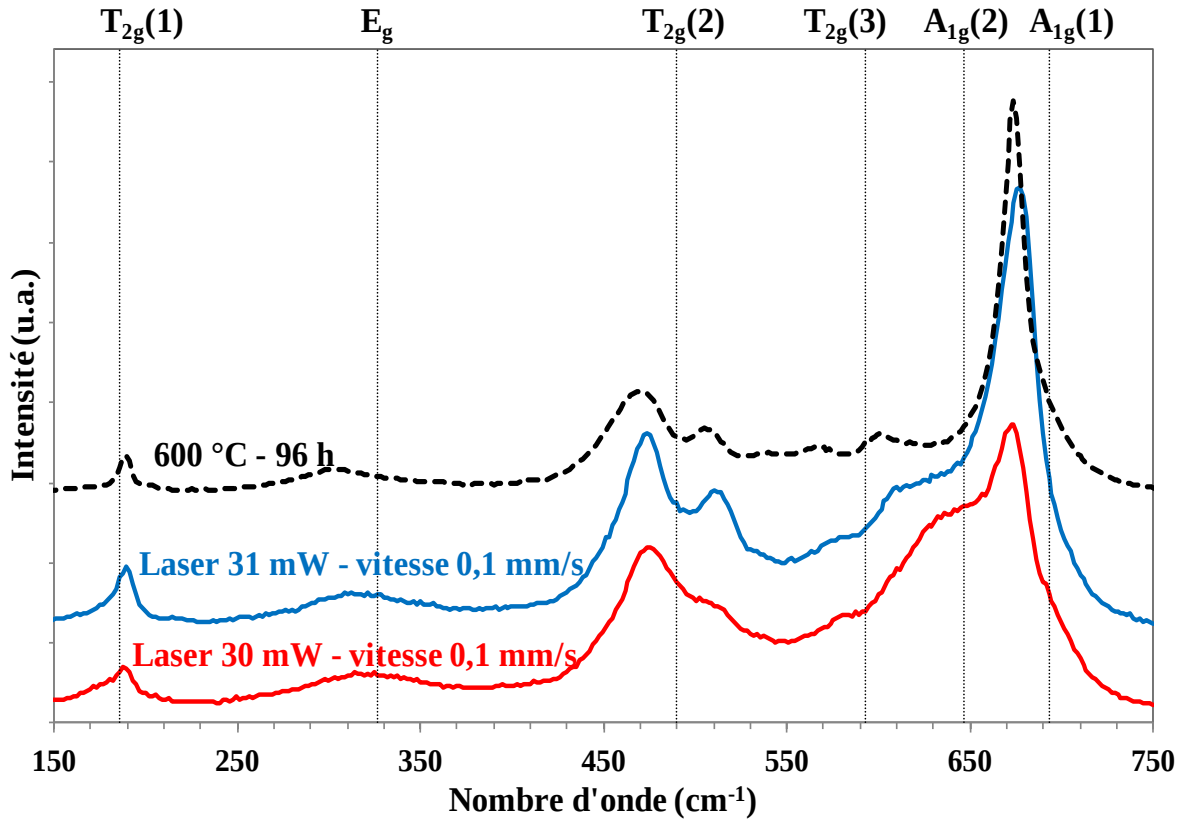

Figure V.9. Comparaison du spectre Raman du motif laser à 30 mW et 31 mW pour une vitesse de 0,1 mm/s avec celui du film décomposé à 600 °C pendant 96 h.

La transformation de phase dans le film mince se poursuit pour des puissances d'insolation supérieures à 39 mW (région D). Dans la Figure V.10, en plus des raies Raman de la phase spinelle, les spectres font apparaître une raie supplémentaire, située à 542 cm^{-1}, identique à celle observée précédemment pour la couche mince déposée avec une puissance bias de 20 W. Cette nouvelle raie est caractéristique de la phase monoxyde mixte de cobalt et de fer $Co_yFe_{1-y}O$. Les spectres Raman mettent ainsi en évidence la coexistence d'une phase spinelle et d'une phase monoxyde.

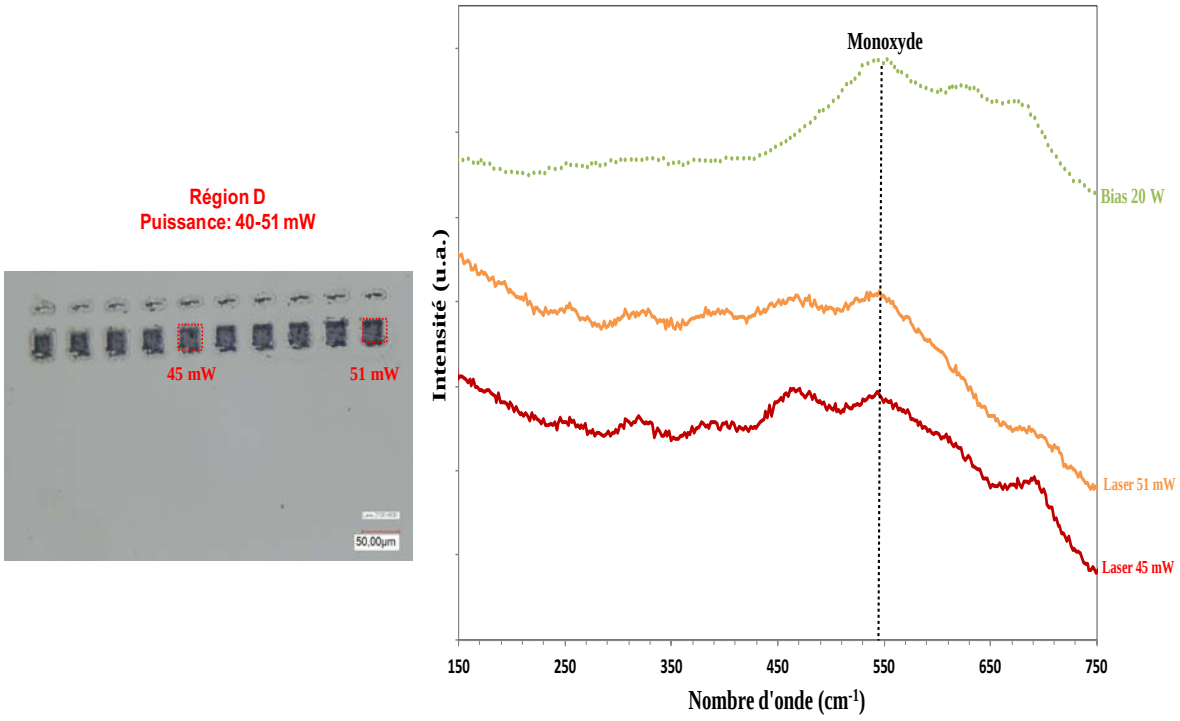

Figure V.10. Spectres Raman des motifs aux puissances de 45 et 51 mW comparé avec celui du film déposé sous un bias de 20 W.

La formation du monoxyde dans le film mince lors de l'application d'une forte puissance laser, est liée à une augmentation de la température locale égale ou supérieure à la température minimale du domaine où coexistent dans le diagramme de phases Co-Fe-O, un spinelle et un monoxyde. La température de la zone traitée par le laser, ainsi que le profil de température et son évolution dans le temps, dans les régions voisines pendant et après l'insolation, ne sont actuellement pas disponibles pour notre groupe, que ce soit à titre expérimental ou au niveau de la simulation. Il est toutefois intéressant de lire sur les diagrammes de phases les températures minimales auxquelles les phases identifiées après le traitement laser coexistent. Sur les diagrammes de phases calculés pour le système Co – Fe – O dans l'air, selon les modèles thermodynamiques de I. H. Jung et al. [19] et W. W. Zhang [20], ou le diagramme Hirano et al. [21], les oxydes d'un rapport Co / (Co+Fe) de 0,57 (composition de $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$) se dédoublent en un composé possédant la structure du monoxyde et un spinelle riche en Fe, au-dessus de 950°C environ. Ce résultat d'observation semble indiquer que la température locale atteinte est très élevée et de l'ordre de 1000 ° C ou plus pour une puissance d'insolation laser supérieure à 39 mW.

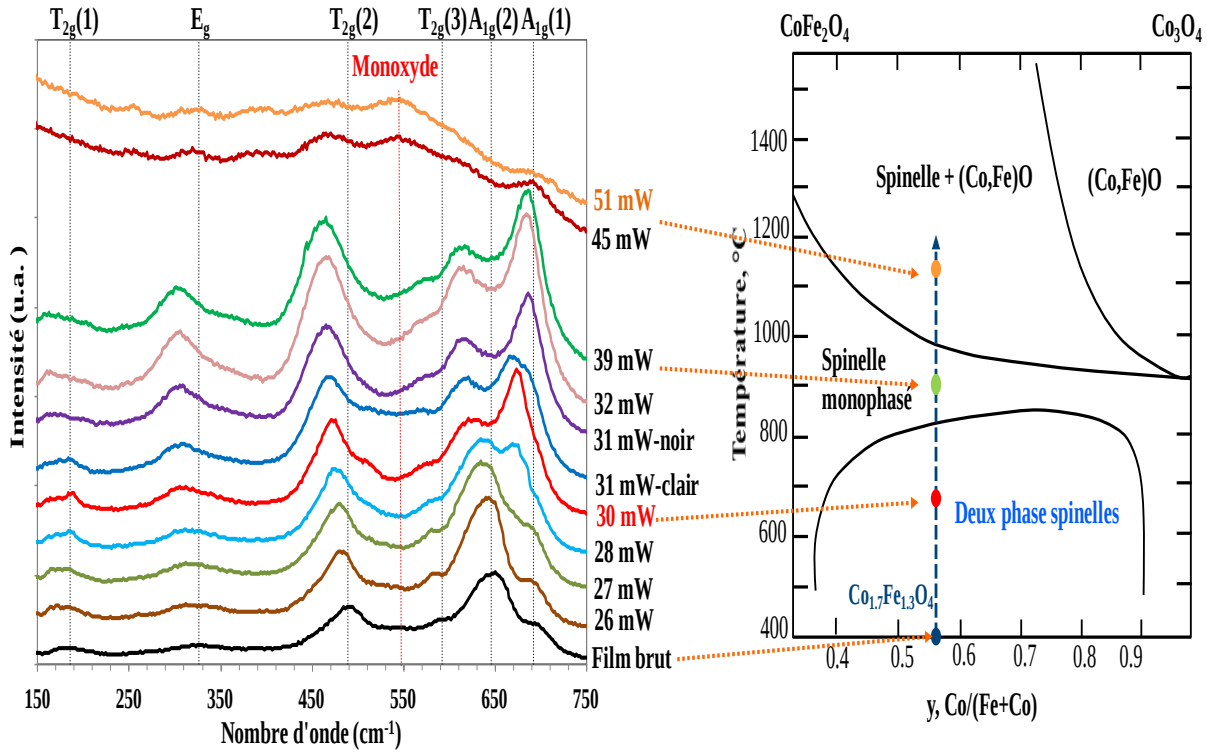

Figure V.11. Récapitulatif des spectres Raman pour les puissances de 26 à 51 mW et transformations de phases associées. Pour les spectres faisant apparaître la prédominance d'une phase spinelle riche en fer, il semble raisonnable de considérer qu'existe en plus de cette phase un monoxyde riche en cobalt. Son état mal organisé et sa teneur faible pourraient expliquer que le monoxyde ne soit pas détecté à ce stade.

Les « recuits » par un spot laser semblent donc permettre de réaliser la succession des transformations que le diagramme de phase prévoit pour $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ et qui ont été obtenues par des traitements thermiques classiques précédemment. Dans un premier temps la phase spinelle initiale est remplacée par deux phases de même structure cristalline, en conformité avec les phases rencontrées dans la lacune de miscibilité du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4. A des puissances plus élevées coexistent une phase spinelle et une phase monoxyde, celle-ci devenant majoritaire pour les puissances appliquées les plus élevées (Figure V.11).

Les résultats précédents semblent donc mettre en évidence que des traitements sous faisceau laser permettent de réaliser des transformations de phase dans des temps très courts, compte tenu probablement d'une élévation rapide et importante de la température locale.

Afin de mieux identifier les effets de l'irradiation laser sur la topographie et la morphologie des films, une dernière série d'insolation a été réalisée toujours à 0,5 mm/sec sur des bandes de 0,5 x 10 mm^2 et pour des puissances comprises entre 26 et 34 mW.

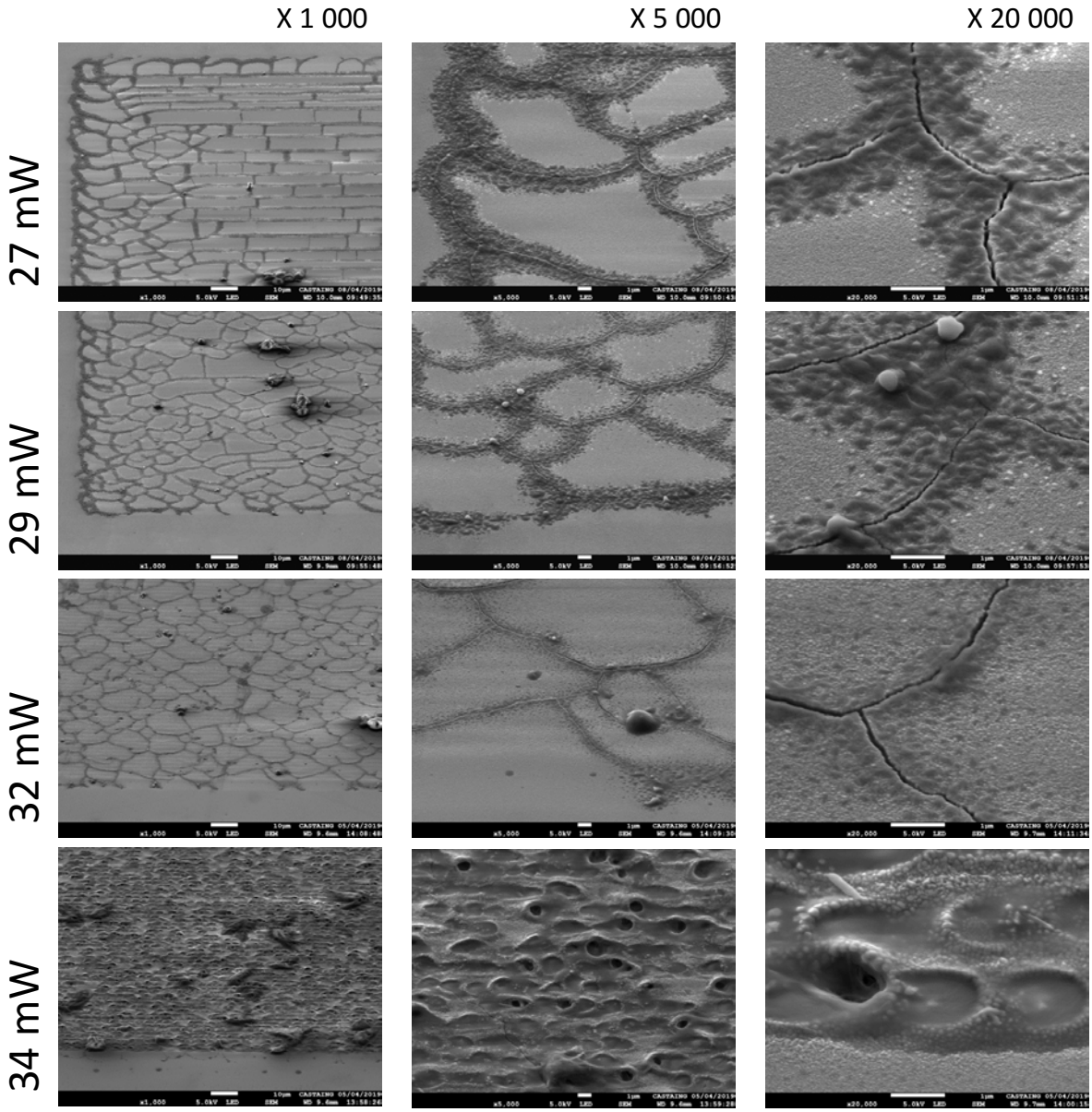

Figure V.12. Micrographies MEB-FEG prises en vues inclinées des bandelettes de films lasés à 27, 29, 32 et 34 mW.

La plus grande surface des zones irradiées permet de mieux se rendre compte des effets microstructuraux à grande échelle, mais peuvent en revanche générer un décalage des phénomènes observés de par l'effet cumulatif de la puissance laser. Les micrographies

caractéristiques des échantillons irradiés à 27, 29, 32 et 34 mW sont présentées pour différents grossissements à la Figure V.12.

Les faibles puissances < 32 mW ne montrent pas de modifications majeures de la morphologie de surface des films comme l'indique la Figure V.13, excepté l'apparition de fissures formant des domaines rectangulaires à 26 et 27 mW, puis des formes plus aléatoires pour les puissances supérieures. Ces domaines peuvent s'étendre de quelques µm jusqu'à environ 30 µm en fonction des conditions de lasage. La Figure V.14 montre clairement une répartition homogène du cobalt et du fer sur des domaines rectangulaires. Au niveau des fissures, les éléments Fe et Co ont disparu et les éléments constitutifs du substrat (Si, Na notamment) deviennent clairement visibles. Il est systématiquement observé sur ces fissures des accumulations de carbone pouvant provenir de la décomposition de composés adsorbés à la surface du film lors de l'irradiation. Ces zones carbonées tendent à diminuer avec l'augmentation de la puissance du laser de 26 à 32 mW.

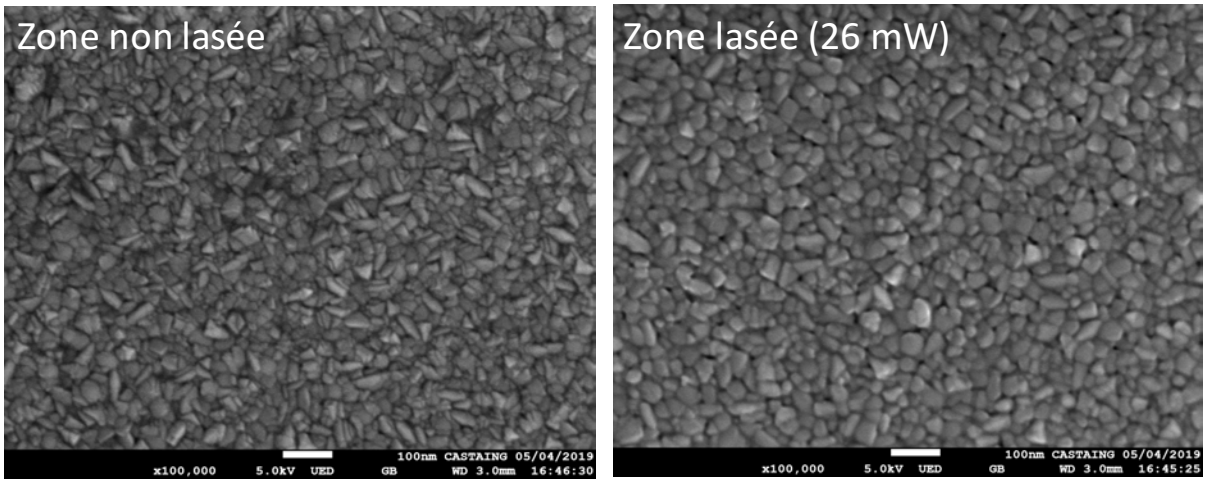

Figure V.13. Micrographies MEB-FEG prises en vues normales de films non lasé et lasé à 26 mW.

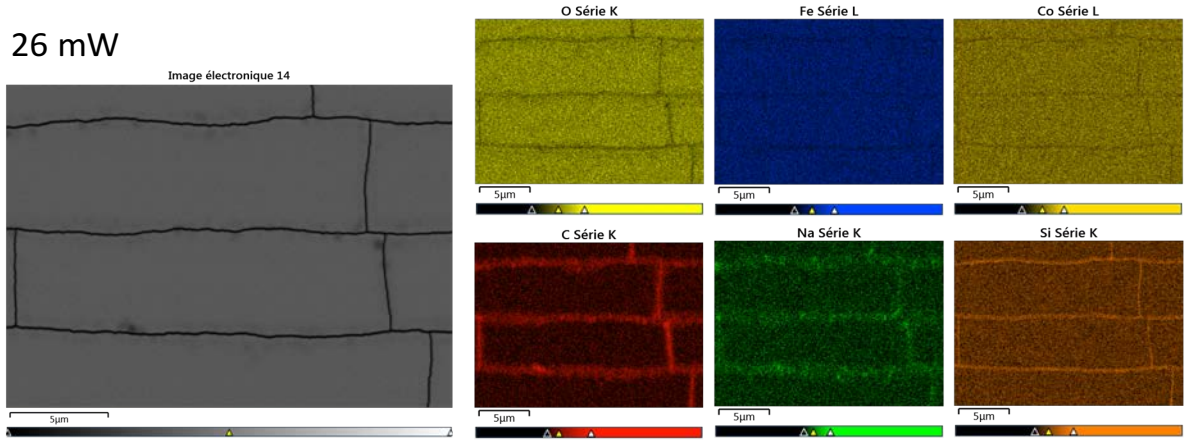

Figure V.14. Cartographie MEB-EDS d'une partie de bandelette de film lasée à 26 mW.

Au-delà de 33 mW, c'est-à-dire au seuil de puissance faisant apparaitre visuellement des taches sombres à la surface de la couche (cf. phénomène similaire situé autour de 32 mW sur les petits carrés décrits précédemment à la Figure V.3), des modifications importantes de la morphologie des films apparaît : les grains de cobaltites de fer grossissent, et la distribution de ces éléments devient hétérogène (cf. Figure V.12 et Figure V.15). Les marques des spots du faisceau laser d'environ 1 à 1,5 µm sont alors clairement visibles à la surface de la couche. Ces marques montrent clairement les endroits irradiés par le spot laser régulièrement espacés par lignes séparées d'environ 1,5µm. A ces endroits, les éléments Fe et Co ont totalement disparu et seuls les éléments du substrat (Si, Na en autres) sont visibles en cartographie EDS (Figure V.16). A noter également des zones carbonées très diffuses par endroit qui viennent se déposer par-dessus la couche.

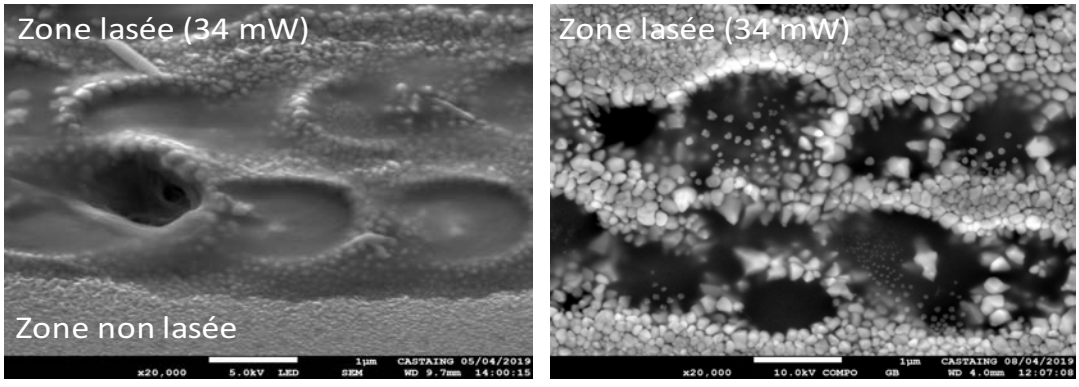

Figure V.15. Image MEB-FEG d'une partie de bandelette de film lasé à 34 mW. A gauche une vue tiltée de l'échantillon observée en mode électrons secondaires, à droite une vue de dessus en mode électrons rétrodiffusés.

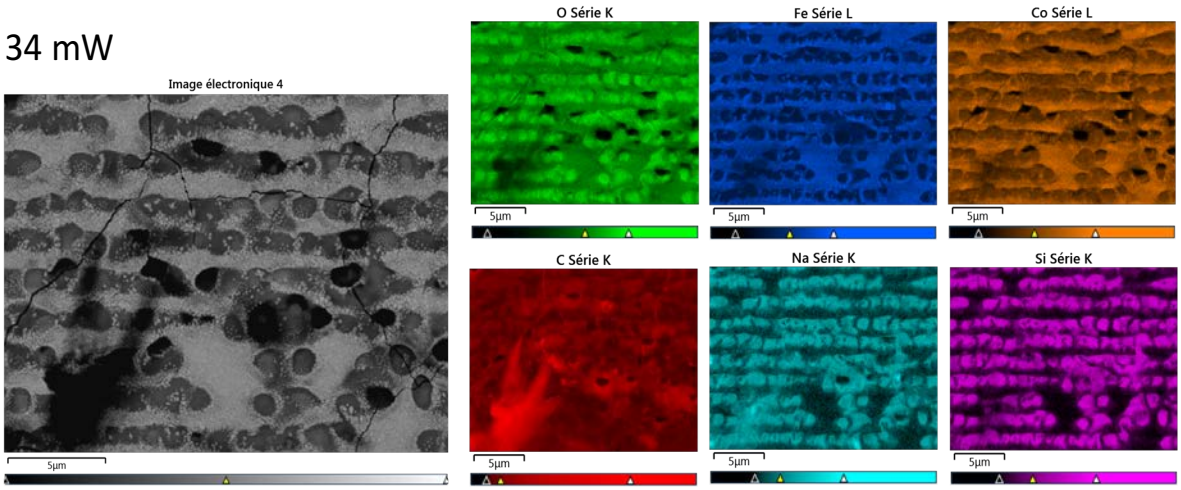

Figure V.16. Cartographie MEB-EDS d'une partie de bandelette de film lasé à 34 mW.

Ces caractérisations démontrent les fortes valeurs de températures qui peuvent être atteintes très localement et très rapidement par l'irradiation laser. Elles démontrent également que de très faibles variations de conditions opératoires de lasage (variation de 1 mW de la source, changement de surface irradiée, …) engendrent des variations très importantes de microstructures de ces matériaux.

V.3. Conclusion

Par les traitements sous faisceau laser, la succession des transformations que le diagramme de phase prévoit pour $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ a été réalisée. Ces transformations de phase ont été obtenues dans des temps très courts, compte tenu probablement d'une élévation rapide et importante de la température locale.

D'autres conditions d'insolation et la mise en œuvre de traitements laser sur des films minces déposés dans différentes conditions affecteront également la transition de phase dans le film mince. L'étude de ces influences promet de nombreux résultats intéressants. Les diverses contraintes notamment temporelles, ne nous ont pas permis d'avancer suffisamment dans ces voies pour présenter des résultats complets. Cependant, le travail présenté est une première approche tendant à faire émerger une nouvelle voie de traitement pour réaliser simplement des transformations de phases dans les cobaltites de fer, compte tenu notamment de leur spécificité liée à l'existence de la lacune de miscibilité du diagramme de phase $CoFe_2O_4$-Co_3O_4. D'une manière plus générale, la transformation par les « recuits » sous faisceau laser de couches

minces d'oxydes est très intéressante pour le futur. Il restera toutefois à trouver des conditions n'engendrant pas des dégradations fortes de la microstructure des couches ou leur fissuration liée à des différences de coefficients de dilatation thermique avec le substrat.

Références bibliographiques

[1] **L. Bouet, P. Tailhades, I. Pasquet, C. Bonningue, S. L. Brun, A. Rousset**, *«Cation-Deficient Spinel Ferrites: Application for High-Density Write-Once Optical Recording»*, ***Jpn. J. Appl. Phys.,*** vol. 38, no Part 1, No. 3B, p. 1826‑1828, mars 1999.

[2] **P. Tailhades, L. Presmanes, I. Pasquet, C. Bonningue, F. Laporte**, *«Spinel oxides thin films for write-once optical recording with blue laser sources»*, ***Trans. Magn. Soc. Jpn.***, vol. 2, no 4, p. 198‑201, 2002.

[3] **I. Pasquet, L. Presmanes, C. Bonningue, P. Tailhades**, *«Patterned ferrimagnetic thin films of spinel ferrites obtained directly by laser irradiation»*, ***Appl. Surf. Sci.,*** vol. 283, p. 283‑289, oct. 2013.

[4] **M.E. Koleva, R.I. Tomov, P.A. Atanasov, Ch.G. Ghelev, O.I. Vankov, N.I. Mihailov, J. Lancok, M. Jelinek**, *«Simultaneous laser-magnetic field treatment of $SrFe_{12}O_{19}$ thin films grown by pulsed laser deposition»*, ***Proc. THEEUROPEAN Mater. Res. Soc. 2001-Symp. PHOTON-Induc. Surf. Process.***, vol. 186, no 1, p. 463‑468, janv. 2002.

[5] **D. E. Diaz-Droguett, R. El Far, V. M. Fuenzalida, A. L. Cabrera**, *«In situ-Raman studies on thermally induced structural changes of porous MoO_3 prepared in vapor phase under He and H_2»*, ***Mater. Chem. Phys.***, vol. 134, no 2, p. 631‑638, juin 2012.

[6] **D. Lee, H. Pan, S. H. Ko, H. K. Park, E. Kim, C. P. Grigoropoulos**, *«Non-vacuum, single-step conductive transparent ZnO patterning by ultra-short pulsed laser annealing of solution-deposited nanoparticles»*, ***Appl. Phys. A***, vol. 107, n° 1, p. 161‑171, avr. 2012.

[7] **S. Dhobale, N. M. Kulkarni, R. J. Choudhary, D. Phase, S. N. Kale,** *«Engineering Room Temperature SO_2 Gas Sensing via Laser-Annealed Nanostructured SnO_2 Thin Films»*, ***Science of Advanced Materials*** 4(3):475-479, 2012.

[8] **M. H. Willemann, M. O. Thompson**, *«Two-stage Laser Thermal Processing of Nanoparticle Inks on Flexible Substrates for High Performance Electronics»*, ***MRS Proc.***, vol. 1340, p. mrss11-1340-t05-04, 2011.

[9] **O. Yavas, M. Takai**, *«High-speed maskless laser patterning of thin films for giant microelectronics»*, ***in Digest of Papers. Microprocesses and Nanotechnology '99. 1999 International Microprocesses and Nanotechnology Conference***, p. 172‑173, 1999.

[10] **R. Nagai, T. Honma, T. Komatsu**, *«Laser Patterning of ZnO Crystals on the Surface of Borosilicate Glass»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***,93[3] 658–661, 2010.

[11] **Wen-Tse Hsiao, Shih-Feng Tseng, Chao-Hui Kuo, Kuo-Cheng Huang, Donyau Chiang, Pin-Chiun Yao, Ming-Fei Chen**, *«Fabrication of electrodes on the aluminum doped zinc oxide thin films using an ultraviolet laser direct-patterning technology»*, ***Int. Conf. Opt. Precis. Eng. Nanotechnol. ICOPEN 2011***, vol. 19, p. 456‑465, janv. 2011.

[12] **V. Oliveira, N. I. Polushkin, O. Conde, R. Vilar**, *«Laser surface patterning using a Michelson interferometer and femtosecond laser radiation»*, ***Opt. Laser Technol.***, vol. 44, n° 7, p. 2072‑2075, oct. 2012.

[13] **Rachid Sbiaa and Seidikkurippu N. Piramanayagam**, *«Patterned Media Towards Nano-bit Magnetic Recording: Fabrication and Challenges»*, ***Recent Pat. Nanotechnol.***, vol. 1, n° 1, p. 29‑40, 2007.

[14] **Seidikkurippu N. Piramanayagam, Jian Ping Wang**, *«(54) METHOD OF PRODUCING AMAGNETIC»*, ***Patent*** No.US 6,699,332 B1, p. 6. Mar. 2, 2004.

[15] **J.Pröll, R.Kohler, M.Torge, S.Ulricha, C.Ziebert, M.Bruns, H.J.Seifert, W.Pfleging**, *«Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes»*, ***Applied Surface Science*** 9968–9976 vol. 257, 2011.

[16] **J. Proll *et al.***, *«Diode laser heat treatment of lithium manganese oxide films»*, ***Applied Surface Science***, 258(12):5146-5152, 2012.

[17] **I. Pasquet, I. Pasquet, H. Le Trong, V. Baco-Carles, L. Presmanes, C. Bonningue, V. Baylac, Ph. Tailhades**, **V. Conedera, P.F Calmon, D. Dragomirescu, H. Camon,** *«Direct shaping of oxides by laser insolation of transition metal oxalates»*, ***J. Eur. Ceram. Soc.***, vol. 37, n° 16, p. 5315‑5320, déc. 2017.

[18] **H. Le Trong**, *«Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle: élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale»*, ***Thèse***, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.

[19] **I.-H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, et Y.-B. Kang**, *«Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe–Co–O system»*, ***Acta Mater.***, vol. 52, n° 2, p. 507‑519, janv. 2004.

[20] **W.-W. Zhang, M. Chen**, *«Thermodynamic modeling of the Co–Fe–O system»*, ***Calphad***, vol. 41, p. 76‑88, juin 2013.

[21] **S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, H. Yamamoto**, *«Preparation and phase separation behavior of (Co, Fe)$_3$O$_4$ films»*, ***J. Am. Ceram. Soc.***, vol. 76, n° 7, p. 1788–1792, 1993.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier le phénomène de décomposition spinodale dans des cobaltites de fer $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ en couches minces et notamment, de tenter de révéler l'alternance pseudo-périodique des phases spinelles respectivement riches en fer et riches en cobalt, qu'elle était susceptible de générer. Il s'agissait aussi d'explorer des conditions de dépôt et de traitement, différentes de celles étudiées dans des travaux précédents, pour savoir s'il était possible de faire coexister deux phases spinelles dans les couches minces, en s'affranchissant des processus de transformation thermique conventionnels, consommateurs de temps.

La première partie du manuscrit a donc été focalisée sur des couches élaborées dans des conditions s'inspirant de celles établies au cours de travaux antérieurs. Ces couches, à l'état brut ou traitées thermiquement, ont été caractérisées par microscopie à force atomique, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, pour en vérifier la qualité microstructurale et la pureté. Des traitements conduisant à la transformation des cobaltites en deux phases spinelles selon un processus pouvant s'apparenter à une transformation spinodale, compte tenu de la température (600°C) et des durées de chauffage (24 et 96h) mises en oeuvre, ont été sélectionnés pour l'élaboration d'échantillons destinés à une étude poussée de microscopie électronique. Au-delà de l'observation de coupes transversales s'inscrivant dans la continuité de travaux précédents, des études de sections FIB de la partie supérieure des films, parallèles au plan de base de ces derniers, ont été menées. Compte tenu de la structure colonnaire des couches, les cristallites sont ainsi coupées perpendiculairement à leur hauteur et ne sont pas superposées à d'autres. Cette méthode de préparation mise au point dans le cadre de la thèse, permet par microscopie électronique, d'observer des monocristaux et de s'affranchit des effets parasites de la superposition de deux ou plusieurs réseaux cristallins, comme dans le cas de coupes transversales conventionnelles. Si les observations ont certes confirmé les transformations cristallines révélées par spectrométrie Raman, les organisations pseudo-périodiques que l'on pouvait attendre d'une transformation spinodale, n'ont pu toutefois être observées, ni dans les coupes transversales, ni dans les sections parallèles au plan des films. Les tailles de 10 à 20 nm environ des cristallites, semblent ainsi perturber le processus de transformation spinodale conventionnel et empêcher notamment l'auto-organisation attendue. Ce résultat original paraît désormais bien établi, compte tenu des nombreuses observations effectuées. Il est par ailleurs cohérent avec une observation faite selon le grand axe d'une cristallite de grande taille, dans laquelle il a été observé l'alternance d'une zone riche en cobalt avec une région riche en fer.

Cette cristallite pourrait en effet avoir une taille voisine de la taille critique au-delà de laquelle pourrait se propager une transformation spinodale formant les alternances régulières de phases spinelles de compositions différentes.

Dans une deuxième partie, des conditions de pulvérisation susceptibles de conduire directement à l'obtention de deux phases spinelles et non d'une cobaltite monophasée, ont été recherchées. Cette exploration des conditions de dépôt n'a pas permis d'atteindre l'objectif fixé. Elle a cependant apporté des résultats intéressants. Il a été montré notamment que les couches déposées à faible pression d'argon ($\leq$ 0,4 Pa) se composent uniquement d'une phase spinelle, même pour une puissance de dépôt élevée de 50 W. La vitesse de dépôt est dans ce cas trois fois plus grande que celle atteinte au cours des travaux précédents qui utilisaient une puissance de 20 W (5,08 nm/min pour 50 W, 1,38 nm/min pour 20 W). Ce résultat est très intéressant d'un point de vue pratique. Il a aussi été montré que pour de faibles pressions d'argon, la distance cible substrat peut être augmentée de 5 à 8 cm sans altérer la pureté des couches préparées.

D'autres expériences ont été réalisées en polarisant le substrat. Si deux phases ont pu ainsi être obtenues pour des puissances de polarisation supérieures à 5 W, il ne s'agissait pas cependant de deux phases spinelles, mais d'un monoxyde et d'un spinelle. Enfin, l'étude de la transformation de phase des couches minces déposées aux différentes conditions de pulvérisation, a permis de constater qu'en plus de la température et du temps de recuit, les conditions de pulvérisation avaient également un impact important sur la décomposition de phases dans les couches minces. Les conditions étudiées plus spécifiquement dans cette thèse, permettent ainsi d'écourter les temps de recuit tout en abaissant les températures requises pour effectuer la transformation des couches de cobaltite de fer $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$.

Dans la dernière partie, des traitements sous faisceau laser ont été mis en œuvre pour la première fois sur des couches de cobaltites de fer, pour tenter de provoquer des transformations de phases en leur sein. Les résultats des analyses structurales montrent que, dans un premier temps, la phase spinelle initiale est remplacée par deux phases de même structure cristalline, en conformité avec les phases rencontrées dans la lacune de miscibilité du système $CoFe_2O_4$-Co_3O_4. A des puissances plus élevées coexistent une phase spinelle et une phase monoxyde, celle-ci devenant majoritaire pour les puissances appliquées les plus élevées. Ces résultats semblent mettre en évidence que des traitements sous faisceau laser permettent de réaliser des

transformations de phase dans des temps très courts, compte tenu probablement d'une élévation rapide et importante de la température locale. Le travail présenté est une première approche destinée à faire émerger une nouvelle voie de traitement pour transformer les cobaltites de fer, en mettant à profit leur spécificité liée à l'existence de la lacune de miscibilité du diagramme de phase $CoFe_2O_4$-Co_3O_4. Il resterait toutefois à explorer d'autres conditions d'insolation et de mettre en œuvre les traitements laser sur les couches issues de conditions de dépôt facilitant les transformations de phase. Les diverses contraintes notamment temporelles, ne nous ont pas permis d'avancer suffisamment dans ces voies pour présenter des résultats suffisamment complets. La transformation sous faisceau laser s'avère toutefois très intéressante pour le futur même si elle peut poser des problèmes d'évolution microstucturale ou des fissurations des dépôts lors de l'application de puissances laser trop fortes.

Résumé

Des films minces spinelles de cobaltites de fer $Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$ dont la composition se situe dans la lacune de miscibilité du diagramme de phases $CoFe_2O_4$-Co_3O_4, ont été préparés par pulvérisation cathodique RF au voisinage de la température ambiante. Les films obtenus, dont les épaisseurs de 300 nm ont été fixées, sont constitués de cristallites de diamètre moyen proche de 20 nm.

Le traitement à 600 °C pendant plusieurs heures de ces échantillons conduit à la formation de deux phases spinelles, en accord avec le diagramme de phases. Cette transformation a été clairement établie, à la fois par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Dans les cobaltites de fer « massifs » de compositions proches ou identiques, une telle transformation est de type spinodal et se caractérise par une organisation pseudo-périodique à une échelle de quelques dizaines de nanomètres, de phases spinelles riches en fer et riches en cobalt. Dans le but de mettre en évidence cette organisation dans les couches minces, différentes études de microscopie ont été menées. Un procédé de préparation spécifique a même été développé pour découper des lames minces, parallèlement au plan de la couche, par la technique du faisceau d'ions focalisé (FIB). Les cristallites peuvent ainsi être observées et étudiées individuellement. Les analyses n'ont rien révélé cependant, et dans le meilleur des cas, c'est-à-dire pour les cristallites les plus grosses, seule la présence de deux zones de compositions différentes a pu être constatée. L'alternance pseudo-périodique attendue n'a donc pas pu être observée. Il semble ainsi que la taille nanométrique des cristallites empêche l'établissement d'une transformation spinodale telle qu'elle peut être mise en évidence dans les échantillons « massifs ». L'observation d'anomalies de composition dans les joints de grains corrobore cette hypothèse qui suggère un effet « nano » sur la transformation de phase.

Au cours du présent travail, il a été en outre constaté qu'en plus de la température et du temps de recuit, les conditions de pulvérisation ont également un impact important sur la formation et la décomposition des phases dans les couches minces. Bien que cette étude n'ait pas trouvé les conditions de dépôt qui conduisent directement à la formation de deux phases spinelles dès la pulvérisation, elle montre toutefois que certaines conditions permettent d'écourter les temps de recuit tout en abaissant les températures requises pour effectuer la transformation recherchée.

Pour la première fois, des couches de cobaltites de fer ont été soumises à des traitements sous faisceau laser afin de provoquer des transformations de phases en leur sein. Il a été montré que la formation de deux spinelles à partir d'une couche monophasée peut être réalisée dans des temps très courts et sous de faibles puissances, compte tenu probablement d'une élévation rapide et importante de la température locale, due à l'absorption du faisceau laser. Les nombreux paramètres offerts par la machine de photolithogravure mise en œuvre (puissance, vitesse de balayage, incrément du balayage, focalisation…) n'ont pu être explorés de manière exhaustive au cours de cette étude. Cette dernière ne doit donc être considérée que comme un travail préliminaire. Les résultats qu'elle livre sont toutefois prometteurs et font émerger une nouvelle voie de traitement, permettant de réaliser simplement des transformations de phases dans les cobaltites de fer.

Mots clés : Cobaltites de fer, décomposition spinodale, couche mince, pulvérisation cathodique radio-fréquence, spinelle, insolation laser, polarisation bias.

Abstract

Thin spinel films of $Co_{1.7}Fe_{1.3}O_4$ iron cobaltites, whose composition is in the miscibility gap of the $CoFe_2O_4$-Co_3O_4 phase diagram, were prepared by RF sputtering near room temperature. The films obtained, whose thicknesses were fixed at 300 nm, consist of crystallites with a mean diameter close to 20 nm.

The treatment of these samples at 600 °C for several hours leads to the formation of two spinel phases, in agreement with the phase diagram. This transformation was clearly established, both by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In "bulk" iron cobaltites of close or same compositions, such a transformation is of spinodal type and is characterized by a pseudo-periodic organization of rich iron and cobalt-rich spinel phases on a scale of a few tens of nanometers. In order to highlight this organization in the thin films, microscopy studies were carried out. A specific preparation process was even developed in order to cut in-plane thin sections, by the focused ion beam (FIB) technique. Crystallites can thus be observed and studied individually. The analyzes revealed, however, and in the best case (i.e. for the largest crystallites), the presence of only two zones of different compositions. The expected pseudo-periodic alternation could never be observed. It seems that the nanometric size of the crystallites, prevents the spinodal transformation which was highlighted in the "bulk" samples. The observation of local chemical anomalies in grain boundaries corroborates this hypothesis, which suggests a "nano" effect on phase transformation.

For the present work, it was furthermore found that in addition to the temperature and the annealing time, the sputtering conditions also have a significant impact on the formation and decomposition of the phases in the thin films. Although this study did not find the deposition conditions that lead directly to the formation of two spinel phases after sputtering, it shows however that certain conditions shorten the annealing times while lowering the temperatures required to perform the targeted transformation.

For the first time, iron cobaltite thin films were subjected to laser beam treatments to induce phase transformations within them. It was shown that the formation of two spinels from a single-phase film can be achieved in very short times and at low laser power, probably because of a rapid and high rise of local temperature, due to the absorption of the laser beam. The numerous parameters offered by the photolithography machine used (power, scanning speed, scanning increment, focusing, etc.) could not be exhaustively explored during this study. The latter should therefore be considered only as a preliminary work. The results, however, are promising and seem to bring out a new treatment route, allowing simple phase transformations in iron cobaltites.

Key words: Iron cobaltites, spinodal decomposition, thin film, radio frequency sputtering, spinel, laser insolation, bias sputtering.