



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THÈSE DE DOCTORAT

**Présentée par
Reda MOUBAH**

le 30 septembre 2010

Pour obtenir le grade de Docteur en physique de l'Université de Strasbourg
Spécialité : Science des matériaux

**Structure et magnétisme des couches minces de
cobaltite de types $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées
par ablation laser pulsée**

Membres du jury

Président	Dr. Marc DRILLON	IPCMS Strasbourg
Rapporteurs	Dr. Denis PELLOQUIN	CRISMAT Caen
	Pr. Maryline GUILLOUX-VIRY	CSM Rennes
Examineurs	Dr. Olivier MENTRÉ	ENSC Lille
	Dr. Silviu COLIS	IPCMS Strasbourg
Directeur de thèse	Pr. Aziz DINIA	IPCMS Strasbourg

Remerciements

Les travaux de ma thèse ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) au sein du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) sous la direction d'Aziz DINIA. Je le remercie tout particulièrement, pour son aide, sa confiance et ses conseils avisés, je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Je remercie le centre national de la recherche scientifique (CNRS) pour avoir financé cette thèse.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements les plus chaleureux à Silviu COLIS pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse, pour sa participation très active au travail, pour son aide, et sa grande disponibilité. Je lui exprime toute ma gratitude, en ayant bénéficié de ses précieux conseils.

Un grand merci à Guy SCHMERBER pour son aide indispensable pendant toute la période de thèse, et pour sa bonne humeur.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, Denis PELLOQUIN, directeur de recherche au CRISMAT Caen, et Maryline GUILLOUX-VIRY, Professeur à l'Université de Rennes, Olivier MENTRÉ, chargé de recherche à l'ENSC Lille, et ainsi que Marc DRILLON, directeur de l'IPCMS, d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie également Geneviève POURROY pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont aussi aux personnes ayant participé à ce travail : Gilles VERSINI, Sophie BARRE, Jean-Luc LOISON, et Jean-Pierre VOLA pour leur aide concernant les dépôts d'ablation laser. Corinne ULHAQ-BOUILLET pour les observations de microscopie électronique en transmission. Cédric LEUVREY pour les analyses de microscopie électronique en balayage. Didier BURGER pour les mesures ATG. Alain Derory pour le SQUID. Jacek ARABSKI pour la gravure. Martin BOWEN et Hicham MAJJAD pour m'avoir formé à la salle blanche. Mathieu Gallart pour l'optique. Dominique Muller de l'InESS pour les expériences RBS. Julien PETERSEN

et Claude BECKER du Laboratoire de Technologies Industrielles de Luxembourg pour les mesures XPS.

Je remercie Pierre PANISSOD et Daniel STOEFFLER pour leurs discussions fructueuses.

Je n'oublie pas de remercier Sylvie MAINGÉ, pour les missions, son investissement et sa gentillesse.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse : Herrade BIEBER, Ibrahima SOUMAHORO, Abdelhamid BOUAINÉ, Mathias PAULY, Morgan TRASSIN, Duval MBONGO, Laurent SCHLUR, Wassim MAALEJ, Walid BAAZIZ, Marc ZIEGLER, Lucian ROIBAN, Ileana FLOREA, Petru LUNCA-POPA, Thibaut BERDOT, Jean-Baptiste BEAUFRAND, Nabil.NAJJARI, Laureen MANGOT, Bertrand YUMA, Vina FARAMARZI, Jean BESBAS, Thomas GELOT, Piotr KLAJNER, Driss IHIAWAKRI, Filip SCHLEICHER.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du groupe DCMI pour leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils ont créé au «labo».

Table des matières

Index des abréviations.....	9
Introduction générale	13
I. Étude bibliographique	21
I.1 Le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.....	21
I.1.1 Structure cristallographique	21
I.1.2 Propriétés électroniques	22
I.1.3 Températures d'ordre magnétique.....	25
I.1.4 Origine des interactions magnétiques	27
I.1.5 Plateaux d'aimantation.....	29
I.2 Le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.....	34
I.2.1 Structure cristallographique	34
I.2.2 Propriétés électroniques	37
I.2.3 Propriétés magnétiques.....	38
I.2.4 État de l'art des défauts dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	41
I.3 Références bibliographiques	43
II. Techniques expérimentales.....	49

II.1	Description de la technique de dépôt par ablation laser	49
II.1.1	Choix de l'ablation laser	49
II.1.2	Principe de l'ablation laser	50
II.1.3	Dispositif expérimental	52
II.2	Techniques de caractérisation.....	54
II.2.1	Diffraction de Rayons X	54
II.2.2	Microscopie électronique en transmission	58
II.2.3	Microscopie électronique à balayage.....	59
II.2.4	Spectroscopie de photoémission X (XPS).....	60
II.2.5	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	61
II.2.6	Spectroscopie ultraviolet-visible	62
II.2.7	Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes	63
II.2.8	Magnétomètre SQUID	64
III.	Élaboration et caractérisation de couches minces de cobaltite	
	Ca₃Co₂O₆ déposées par ablation laser	69
III.1	Préparation et caractérisation du Ca₃Co₂O₆ sous forme de poudre.....	69
III.1.1	Synthèse de la cible.....	69
III.1.2	Caractérisation de la cible de Ca ₃ Co ₂ O ₆	70
III.2	Élaboration et caractérisation de couches minces de cobaltite Ca₃Co₂O₆	75
III.2.1	Diffraction de rayons X.....	75
III.2.2	Microscopie électronique en transmission	77

III.2.3	Diffraction électronique.....	79
III.2.4	Spectroscopie de photoémission X.....	80
III.2.5	Calcul du gap optique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	82
III.2.6	Propriétés électriques.....	86
III.2.7	Propriétés magnétiques: effet de l'épaisseur des films	88
III.3	Conclusion du chapitre	99
III.4	Références bibliographiques	101
IV.	Analyse des défauts et magnétisme des couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, déposées par ablation laser	107
IV.1	Préparation et caractérisation du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sous forme de poudre.....	107
IV.1.1	Synthèse de la cible.....	107
IV.1.2	Caractérisation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	108
IV.2	Analyse des défauts et magnétisme de couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	112
IV.2.1	Diffraction de rayons X.....	113
IV.2.2	Analyse MET	119
IV.2.3	Origine de formation de la phase parasite CaCo_2O_4	123
IV.2.4	Diffraction électronique.....	125
IV.2.5	Mesures RBS.....	126
IV.2.6	Comportement magnétique.....	127
IV.3	Conclusion du chapitre	130

IV.4 Références bibliographiques	131
Conclusion générale.....	135
Annexe	139
A. Liste de publications	139
B. Liste des congrès et séminaires	141

Index des abréviations

	Anglais	Français
XRD	X-ray diffraction	Diffraction de Rayons X
EDS	Energy dispersive X ray spectroscopy	Spectroscopie en dispersion d'énergie de rayons X
EELS	Electron energy loss spectroscopy	Spectroscopie par perte d'énergie d'électrons
FWMH	Full width at half maximum	Largeur à mi-hauteur
PLD	Pulsed laser deposition	Ablation laser pulsée
RBS	Rutherford back-scattering	Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford
MEB	Scanning electron microscopy	Microscopie électronique à balayage
TEM	Transmission electron microscopy	Microscopie électronique en transmission
SQUID	Superconducting quantum interference device	Détecteur supraconducteur à interférence quantique
STEM	Scanning transmission electron microscopy	Microscopie électronique à transmission à balayage
UV	Ultra-violet	Ultra-violet
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Spectroscopie de photoémission X

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes magnétiques à base de métaux de transition présentent un intérêt particulier dû à leurs propriétés intéressantes pour la physique fondamentale et les applications potentielles. La recherche autour de ces matériaux est en constante augmentation ces dernières années. Parmi les oxydes à propriétés remarquables, le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ se distingue par un retournement particulier de l'aimantation à très basse température (< 7 K) (Maignan, Hardy, et al. 2004), et par sa forte anisotropie magnétique (Kageyama, Yoshimura, et al. 1997).

Le retournement particulier de l'aimantation se traduit par des plateaux d'aimantation dans les courbes d'hystérésis dont l'origine n'est pas encore clairement établie. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour expliquer ce comportement magnétique en se basant sur: i) l'effet tunnel quantique de l'aimantation [(Maignan, Hardy, et al. 2004), (Hardy, Flahaut, et al. 2004)], ou ii) l'existence d'un état magnétique métastable [(Kudasov, 2006), (Soto, Martinez, et al. 2009)], mais tous ces modèles nécessitent des études expérimentales poussées pour comprendre lequel est le plus approprié pour expliquer la physique dans ce matériau.

Par ailleurs, la forte anisotropie du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ est surtout liée à sa structure cristalline particulière, constituée d'enchaînements unidimensionnels d'octaèdres et de prismes trigonaux centrés sur des ions de cobalt (Fjellvåg, Gulbrandsen, et al. 1996). La projection dans le plan de base ab met en évidence un arrangement triangulaire des chaînes. L'interaction entre les atomes de cobalt est ferromagnétique le long d'une chaîne et antiferromagnétique entre les chaînes. L'interaction antiferromagnétique dans le réseau triangulaire conduit à une frustration magnétique, dans laquelle les moments magnétiques de deux chaînes de Co adjacentes sont parallèles entre eux, mais antiparallèles au moment de la troisième chaîne (Aasland, Fjellvåg, et al. 1997). De ce fait, dans les poudres et les monocristaux, la variation de l'aimantation à 10 K avec le champ présente un plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation et ce n'est qu'au-delà de 3 T que la transition ferrimagnétique–ferromagnétique est observée (Maignan, Michel, et al. 2000).

Les propriétés magnétiques d'un système nanométrique sont fortement dépendantes de la taille de ce dernier. C'est pourquoi, l'étude de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches

minces nanométriques apparaît très intéressante, surtout que des études récentes de diffraction de neutrons et de diffusion résonante de rayons X effectuées sur des poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ont démontré que la structure magnétique est incommensurable le long de l'axe c , avec une longueur de corrélation de l'ordre de 550 nm à 24 K [(Agrestini, Chapon, et al. 2008), (Agrestini, Mazzoli, et al. 2008)]. L'investigation des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec des épaisseurs inférieures à 550 nm est très importante, surtout que jusqu'à présent, ce type de couches minces n'a été quasiment pas étudié. Ceci est essentiellement dû à la difficulté de préparation car des phases parasites, parmi lesquelles l'oxyde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, peuvent facilement se former pendant l'élaboration. Le but de l'étude du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces a été d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir des couches minces pures et reproductibles et d'étudier les propriétés structurales, en relation avec les propriétés électroniques et magnétiques.

Une autre partie du travail a porté sur l'étude en couche mince des propriétés structurales et magnétiques d'une autre famille de cobaltite le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Cet oxyde s'avère très intéressant car il possède une structure cristalline constituée de feuillets bidimensionnels (2D) et incommensurable (Lambert, Leligny, et al. 2001). Cette dernière consiste en une alternance de deux sous-réseaux monocliniques de CoO_2 et Ca_2CoO_3 empilés le long de l'axe c . Ces deux sous-réseaux ont des paramètres de maille a , c et des angles β similaires, mais des paramètres de maille b différents et incommensurables. La structure cristalline particulière du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ induit des propriétés magnétiques et électroniques spécifiques, telles une transition métal-isolant (Masset, Michel, et al. 2000), et une transition d'état de spin des ions de cobalt (Sugiyama, Itahara, et al. 2002). Le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est connu aussi pour son coefficient Seebeck important (au-dessus de 125 $\mu\text{V}/\text{K}$) et sa faible résistivité électrique à température ambiante, ce qui le rend intéressant pour la conversion de la chaleur en énergie électrique (Shikano, and Funahashi, 2003).

Les propriétés physiques de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en couches minces ont été étudiées par plusieurs groupes et les résultats obtenus diffèrent significativement de ceux du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ massif. Les couches minces présentent une plus grande résistivité électrique (Zhang, Liu, et al. 2008), et un effet Hall non conventionnel dû aux contraintes induites par le substrat (Eng, Limelette, et al. 2008). Ces différences peuvent

être attribuées à l'existence de défauts structuraux dans les couches minces. Néanmoins, la nature et l'origine de ces défauts n'ont jamais été soigneusement analysées [(Hu, Sutter et al. 2005), (Wong-Ng, Vaudin, et al. 2007)]. Le but de notre étude a été d'analyser ces défauts dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, en portant un intérêt particulier aux phases parasites. Nous allons nous focaliser dans un premier temps sur l'optimisation des conditions de dépôt pour obtenir des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ de bonne qualité cristalline, et dans un deuxième temps on va passer à l'identification et à l'étude de ces phases parasites par microscopie électronique en transmission en mode balayage. Enfin, nous allons étudier l'influence de ces défauts structuraux sur les propriétés magnétiques du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en couches minces.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres:

Dans le **premier chapitre**, nous mettrons en évidence par l'étude bibliographique l'intérêt des systèmes de type cobaltite. Cette partie est nécessaire pour simplifier l'analyse des résultats et donner une idée des résultats attendus afin de mieux ressortir l'originalité et les progrès obtenus par nos travaux par rapport à ceux déjà effectués.

Dans le **deuxième chapitre**, nous commençons par décrire la technique de dépôt par ablation laser, suivi des techniques expérimentales de caractérisations structurales, électroniques, et magnétiques utilisées dans le cadre de ces travaux.

Dans le **troisième chapitre**, nous présentons l'étude concernant la préparation et la caractérisation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ainsi que les conditions optimales pour avoir des couches minces avec des propriétés magnétiques similaires à celles du matériau massif. Nous exposerons par la suite les résultats portant sur les couches minces élaborées par ablation laser.

Le **quatrième chapitre** est consacré à la présentation des résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, un accent tout particulier est mis

sur l'analyse des défauts structuraux dans les couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ainsi que l'influence de ces défauts sur les propriétés magnétiques.

Références bibliographiques

- Aasland S., H. Fjellvåg, and B. Hauback, *Sol. State. Comm*, **101**, 187 (1997).
- Agrestini S., L. C. Chapon, A. Daoud-Aladine, J. Schefer, A. Gukasov, C. Mazzoli, M. R. Lees, and O. A. Petrenko, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097207 (2008).
- Agrestini S., C. Mazzoli, A. Bombardi, and M. R. Lees, *Phys. Rev. B* **77**, R140403 (2008).
- Eng H. W., P. Limelette, W. Prellier, Ch. Simon, and R. Frésard, *Phys. Rev. B* **73**, 033403 (2006).
- Fjellvåg H., E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **124**, 190 (1996).
- Hardy V., D. Flahaut, M.R. Lees, and O.A. Petrenko, *Phys. Rev. B* **70**, 214439 (2004).
- Hu Y. F., E. Sutter, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 171912 (2005).
- Kageyama H., K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 3996 (1997).
- Kudasov Y. B., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027212 (2006).
- Lambert S., H. Leligny, and D. Grebille, *J. Solid State Chem.* **160**, 322 (2001).
- Maignan A., V. Hardy, S. Hébert, M. Drillon, M. R. Lees, O. Petrenko, D. M. K. Paul, and D. Khomskii, *J. Mater. Chem.* **14**, 1231 (2004).
- Maignan A., C. Michel, A. C. Masset, C. Martin, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **15**, 657 (2000).
- Masset A. C., C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000).
- Shikano M., and R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1851 (2003).
- Soto R., G. Martinez, M. N. Baibich, J. M. Florez, and P. Vargas, *Phys. Rev. B* **79**, 184422 (2009).
- Sugiyama J., H. Itahara, T. Tani, J. H. Brewer, and E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **66**, 134413 (2002).
- Wong-Ng W., M. D. Vaudin, M. Otani, N. D. Lowhorn, Y. F. Hu, Q. Li, and B. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 033520 (2007).

- Wu H., M. W. Haverkort, Z. Hu, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. **95**, 186401 (2005).
- Zhang L., G. H. Liu, Y. B. Li, J. R. Xu, X. B. Zhu, and Y. P. Sun, Mater. Lett. **62**, 1322 (2008).

Chapitre I. Étude bibliographique

Ce chapitre présente les bases bibliographiques nécessaires pour la compréhension de notre étude. Nous décrirons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés qu'on va étudier, les cobaltites $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

I. Étude bibliographique

I.1 Le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

I.1.1 Structure cristallographique

La cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ cristallise dans le réseau rhomboédrique dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. On peut donc la décrire également dans le réseau hexagonal pour faciliter son indexation. Les paramètres de maille sont $a = 9.08 \text{ \AA}$ et $c = 10.38 \text{ \AA}$ (Fjellvåg, Gulbrandsen, et al. 1996). Sa structure cristalline est constituée d'un enchaînement d'octaèdres et de prismes trigonaux centrés sur des ions de cobalt séparés par des ions de Ca^{2+} , comme le montre la figure I.1.a. Cet arrangement conduit à une courte distance entre les ions cobalt (2.8 \AA) à l'intérieur d'une chaîne comparée à la grande distance qui sépare les chaînes (5.24 \AA) (Aasland, Fjellvåg, et al. 1996). Cette différence de distance renforce fortement le caractère unidimensionnel de la structure.

Chaque chaîne de cobalt est entourée par six autres chaînes, ce qui constitue un hexagone dans le plan de base ab comme le montre la figure I.1.b. En projetant la structure hexagonale de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sur le plan (001) on observe un arrangement triangulaire des chaînes de cobalt.

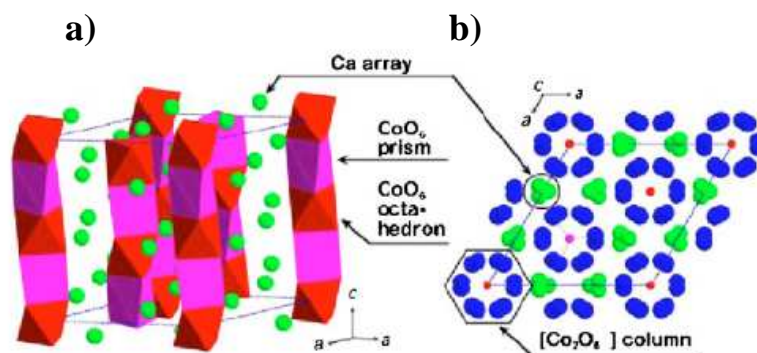


Figure I.1 : Schéma représentatif de la structure de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ comme reporté dans la référence (Takahashi, Shimada, et al. 2006). La figure représente : a) les arrangements atomiques de différents types d'atomes, et b) la projection des chaînes sur le plan de base ab .

I.1.2 Propriétés électroniques

Dans un premier temps, on va présenter un rappel général des différentes configurations électroniques du cobalt.

Suivant son degré d'oxydation, le cobalt peut présenter différentes valences : +2, +3 et +4. Les électrons de la couche externe occupent les niveaux d'énergie 3d. La figure I.2 présente les niveaux d'énergie des électrons 3d en absence et en présence d'un champ cristallin. En présence du champ cristallin, les niveaux d'énergie 3d vont subir une levée de dégénérescence pour former deux types d'orbitales t_{2g} and e_g . L'écart énergétique (Δ_0) entre les niveaux t_{2g} et e_g , caractérise l'intensité du champ cristallin. L'état fondamental correspond à l'occupation des trois orbitales t_{2g} . Si l'éclatement énergétique Δ_0 entre les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g est faible, le maximum d'électrons sont célibataires, ce qui induit un spin fort, comme le montre la figure I.2.b. Les ions cobalt vont avoir un spin de $S = 5/2$, $S = 2$, $S = 3/2$, pour les Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , respectivement.

Lorsque l'intensité du champ cristallin est grande, l'éclatement énergétique Δ_0 est important, le maximum d'électrons sont appariés, et par conséquent le spin est

faible. Les valeurs de spin seront $S = 1/2$, $S = 0$, $S = 1/2$, pour les Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} , respectivement (figure I.2.b).

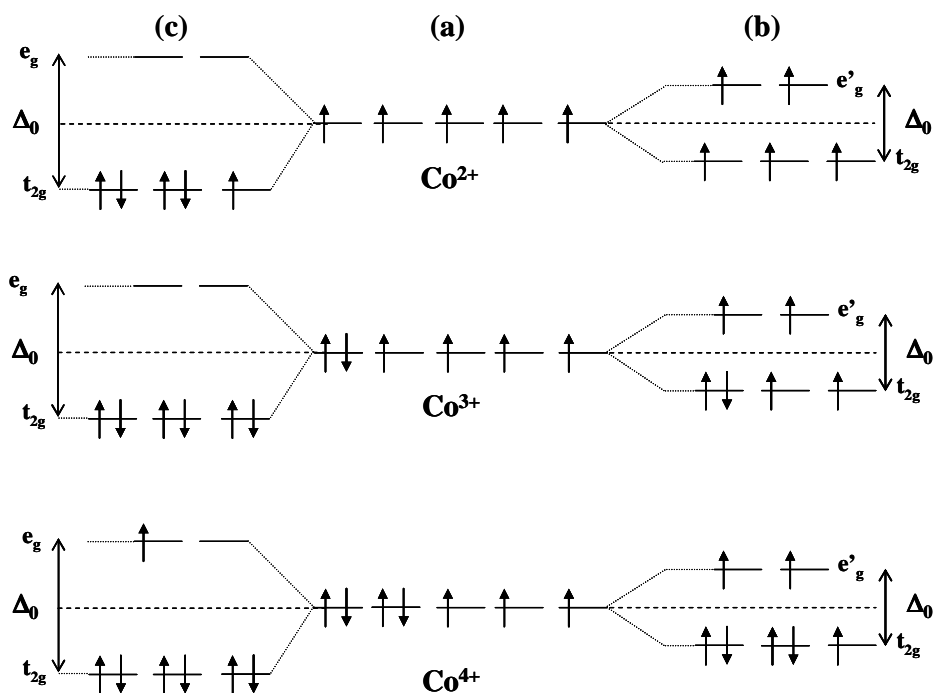


Figure I.2 : Structures électroniques des ions cobalt avec différents degrés d'oxydation, en absence de champ cristallin (a), en présence de champ cristallin faible (b), et en présence de champ cristallin fort (c).

Les états de spin et de valence des ions cobalt occupant les sites octaédriques (Co_{oct}) et prismatiques trigonaux (Co_{pt}) ont été un sujet de controverse. Différents auteurs avaient proposé différents scénarios, les plus connus sont : (i) le Co_{oct} avec un bas spin ($S = 0$) et une valence de $3+$, et le Co_{pt} avec un haut spin ($S = 2$) et la même valence $3+$ (Whangboa, Daia, et al. 2003), ou (ii) le Co_{oct} avec un bas spin ($S = 1/2$), et une valence de $2+$, et le Co_{pt} a un haut spin ($S = 3/2$) mais avec une valence de $4+$ (Vidya, Ravindran, et al. 2003). En utilisant des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN), Sampathkumaran, Fujiwara, et al. 2004 ont pu confirmer le premier scénario dans lequel les Co_{oct} et Co_{pt} ont des valences $3+$ et les spins $S = 0$ et $S = 2$, respectivement.

La différence des moments magnétiques entre les deux types de cobalt dont la valence est 3+ est due à la différence de l'intensité du champ cristallin. Celle-ci est liée à la différence entre les distances cobalt – oxygène dans les deux différents environnements, comme le montre la figure I.3. Pour le cobalt en site octaédrique la distance cobalt - oxygène est petite de l'ordre de 1.916 Å (Fjellvåg et Gulbrandsen, et al. 1996). Le champ cristallin est fort, ce qui induit un éclatement important entre les niveaux d'énergie (3d), et le maximum d'électrons sont appariés, ce qui induit un spin faible ($S = 0$). Pour les atomes de cobalt dans les sites prismatiques trigonaux la distance cobalt – oxygène est plus élevée environ 2.062 Å. L'éclatement d'énergie est faible entre les niveaux d'énergies (3d), et le maximum d'électrons sont célibataires, ce qui induit un spin fort ($S = 2$).

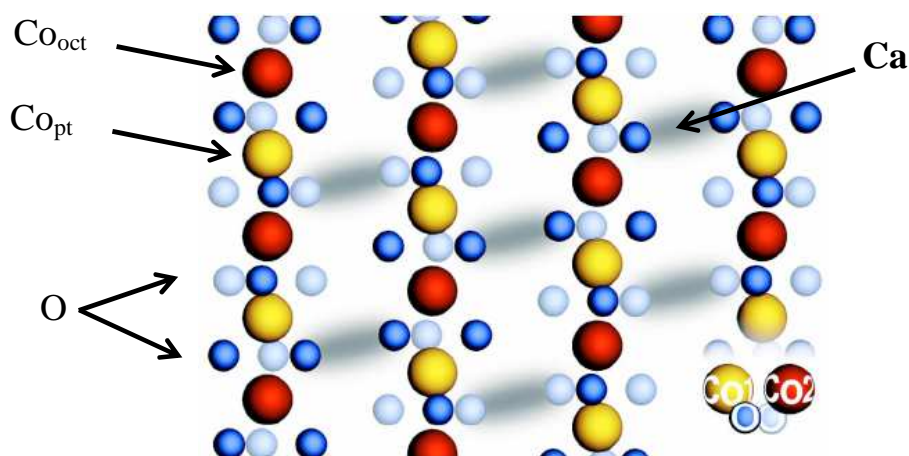


Figure I.3 : Projection selon le plan (100) de la structure de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ selon la référence (Frésard, Laschinger, et al. 2004). Ce schéma met en évidence la différence entre les distances cobalt-oxygène pour les sites de cobalt octaédriques et prismatiques trigonaux.

Du fait de la différence de symétrie des environnements autour des ions cobalt dans les sites octaédriques et prismatiques trigonaux, les niveaux d'énergie 3d des ions cobalt occupant les sites octaédriques vont être dédoublés d'une manière parfaite en niveaux t_{2g} et e_g (Eyert, Laschinger, et al. 2004). Ce dédoublement parfait est dû au fait

que ces ions cobalt occupent des sites octaédriques réguliers (la forme des octaèdres est composée de huit triangles équilatéraux, comme le montre la figure I.4.a. Cependant, pour les ions cobalt occupant les sites prismatiques trigonaux, la forme est composée de trois plans non parallèles. L'axe z est bien défini comme le montre la figure I.4.b, et les niveaux d'énergie $3d$ vont être dédoublés en $d_{3z^2-r^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ et les niveaux e'_g en d_{xz}, d_{yz} . En ce qui concerne les niveaux, $d_{3z^2-r^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ du Co_{pt} des calculs *ab initio* « Local-density approximations » effectués par Eyert, Laschinger, et al. 2004 ont montré que le niveau $d_{3z^2-r^2}$ se trouve en-dessous de la première paire de niveaux $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$. On va voir par la suite, que seuls les niveaux $d_{3z^2-r^2}$ des ions cobalt dans les sites prismatiques trigonaux participent aux mécanismes d'interactions magnétiques à cause de leur configuration particulière (basse énergie).

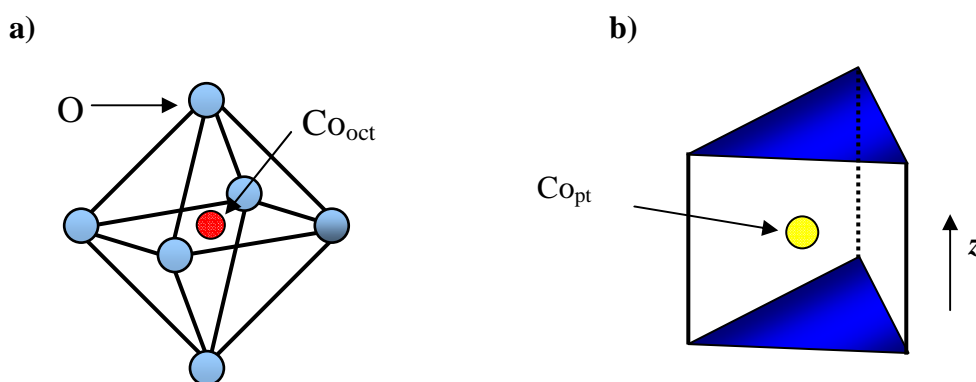


Figure I.4 : Schéma mettant en évidence les symétries des environnements autour des ions cobalt pour les différents sites cristallographiques : a) octaédrique, b) prismatique trigonal.

I.1.3 Températures d'ordre magnétique

Les premières études effectuées sur les propriétés magnétiques des poudres de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ont montré l'existence de deux températures d'ordre magnétique à $T_{\text{C}2} = 10 \text{ K}$ et $T_{\text{C}1} = 24 \text{ K}$ comme le montre la figure I.5. Avant l'année 2003, la température de transition $T_{\text{C}1}$ a été attribuée à l'ordre ferromagnétique à l'intérieur des

chaînes, alors que la température de transition T_{C2} a été attribuée à l'ordre antiferromagnétique entre les chaînes (Maignan, Michel, et al. 2000).

Il en résulte une configuration ferrimagnétique à basse température, dans laquelle une chaîne sur trois contient des atomes de cobalt avec un moment de spin bas tandis que les atomes de cobalt des deux autres chaînes ont un moment de spin haut.

Le couplage ferromagnétique le long des chaînes et le caractère unidimensionnel confèrent à la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ un caractère de type Ising (Mekata, 1977), un modèle de réseau de moments magnétiques ayant pour propriété spécifique d'être toujours orientés suivant le même axe spatial et de ne prendre que deux valeurs possibles $+S$ et $-S$.

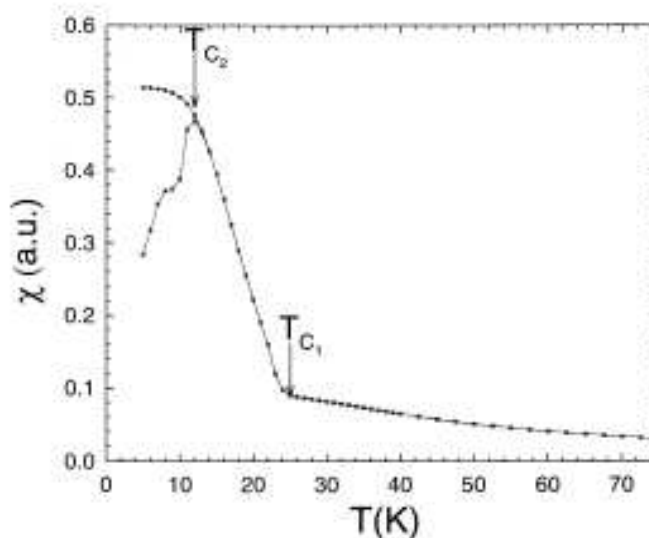


Figure I.5 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur un monocristal selon (Maignan, Michel, et al. 2000).

Cependant, en 2003 des mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température réalisées par Hardy, Lambert, et al. 2003 ont montré que le scénario proposé pour les températures d'ordre magnétique n'était pas correct. Ils ont démontré l'existence d'une seule transition magnétique collective à 24 K attribuée à la température de transition de l'ordre antiferromagnétique entre les chaînes. Les chaînes sont toujours couplées ferromagnétiquement.

La deuxième température à 10 K a été attribuée à la transition vers un état de spin gelé. Elle se traduit par une grande irréversibilité dans les courbes de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, et donne lieu à la formation de macrospins avec une taille finie (Maignan, Hardy, et al. 2004). Ces macrospins peuvent prendre des valeurs $S = 2$, $S = 4$, et $S = 6$ (Maignan, Hardy, et al. 2004). Pour avoir de tels spins il a été supposé que les ions cobalt dans les sites octaédriques peuvent avoir soit un spin de $S = 0$ ou $S = 2$. Cette modification des états de spin a été attribuée à un changement des distances cobalt-oxygène dans les sites octaédriques. Pourtant, jusqu'à présent aucune étude expérimentale n'a pu démontrer la modification de l'état de spin pour les ions de cobalt occupant les sites octaédriques [(Agrestini, Chapon, et al. 2008), (Sampathkumaran, Fujiwara, et al. 2004)], ce qui démontre la complexité de cette transition.

I.1.4 Origine des interactions magnétiques

L'interaction magnétique entre les ions cobalt est ferromagnétique le long des chaînes, et antiferromagnétique entre les chaînes. Frésard, Laschinger, et al. 2004 ont proposé un modèle de super-échange pour expliquer les mécanismes à la base de ces deux types d'interaction. Pour les ions cobalt dans les sites octaédriques les niveaux t_{2g} sont complètement remplis ($S = 0$) alors que les niveaux $d_{3z^2-r^2}$ des ions cobalt dans les sites prismatiques trigonaux ne sont qu'à moitié remplis ($S = 2$). Par conséquent, le processus de super-échange aura lieu entre les électrons du cobalt dans les sites octaédriques vers les niveaux $d_{3z^2-r^2}$ des ions cobalt dans les sites prismatiques trigonaux.

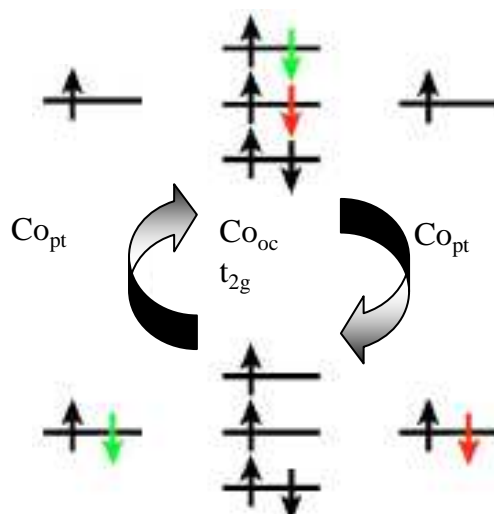


Figure I.6.a : Schéma de la trajectoire 'hopping' proposé par (Frésard, Laschinger, et al. 2004) représentant l'ordre ferromagnétique. Les couleurs rouges et vertes présentent les 'spins down' des atomes de cobalt dans les sites octaédriques, qui vont passer vers les niveaux $d_{3z^2-r^2}$ des ions cobalt dans les sites prismatiques trigonaux.

Pour le mécanisme concernant l'interaction ferromagnétique entre les atomes de cobalt le long d'une chaîne deux électrons avec un 'spin down' de l'atome cobalt non magnétique vont passer ensemble vers les deux orbitales $d_{3z^2-r^2}$ des deux atomes de cobalt magnétiques voisins. Ces derniers vont retourner vers les atomes de cobalt non magnétiques tel qu'il est présenté dans la figure I.6.a, c'est-à-dire vers leurs positions initiales.

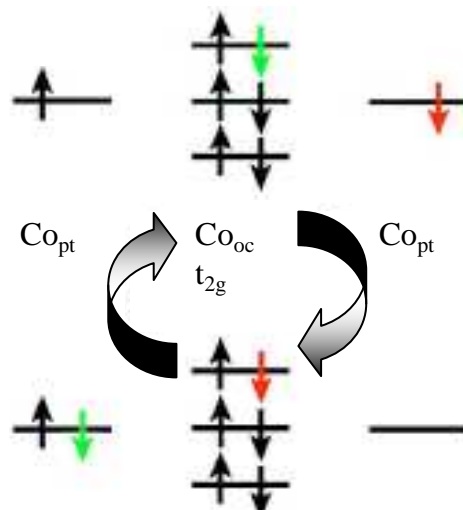


Figure I.6.b : Schéma de la trajectoire 'hopping' proposé par (Frésard, Laschinger, et al. 2004) représentant l'ordre antiferromagnétique.

Par ailleurs, l'interaction antiferromagnétique se fait entre les ions de cobalt de différentes chaînes du réseau triangulaire. Elle se fait en deux étapes : (i) un saut d'un électron avec un spin down du cobalt non magnétique aura lieu vers un ion de cobalt magnétique d'une autre chaîne, (ii) un autre saut d'un électron de spin down de l'ion cobalt magnétique de l'autre chaîne se fera vers le même cobalt non magnétique en même temps, comme le montre la figure I.6.b, ces deux électrons vont revenir à leurs positions initiales.

I.1.5 Plateaux d'aimantation

Différents types de plateaux d'aimantation sont observés dans les courbes d'aimantation en fonction du champ dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Ces derniers dépendent de la température.

Entre 10 et 24 K un plateau d'aimantation est observé à $1/3$ de l'aimantation à saturation (figure I.7). Ce plateau peut être expliqué si l'on considère l'interaction antiferromagnétique dans le réseau triangulaire conduisant à une frustration magnétique dans laquelle les moments magnétiques de deux chaînes de cobalt sont parallèles entre eux, mais antiparallèles au moment de la troisième chaîne (Kageyama, Yoshimura, et al. 1997).

On note aussi que les monocristaux de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ présentent une forte anisotropie magnétique le long de l'axe c (Kageyama, Yoshimura, et al. 1997). L'aimantation est très faible lorsqu'on applique le champ perpendiculaire à l'axe c comme le montre la figure I.7. Par conséquent, même en appliquant un champ aussi fort que 90 kOe perpendiculairement à l'axe c , on obtient que 18 % de l'aimantation à saturation obtenue pour le même champ appliqué parallèlement à l'axe c . Il faut appliquer des champs très importants pour pouvoir aligner les moments magnétiques pour atteindre la saturation. Cette forte anisotropie est surtout liée à la structure cristalline particulière de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ qui lui confère un caractère unidimensionnel.

Pour une température supérieure à 24 K, on observe un caractère paramagnétique comme le montre la figure I.7.

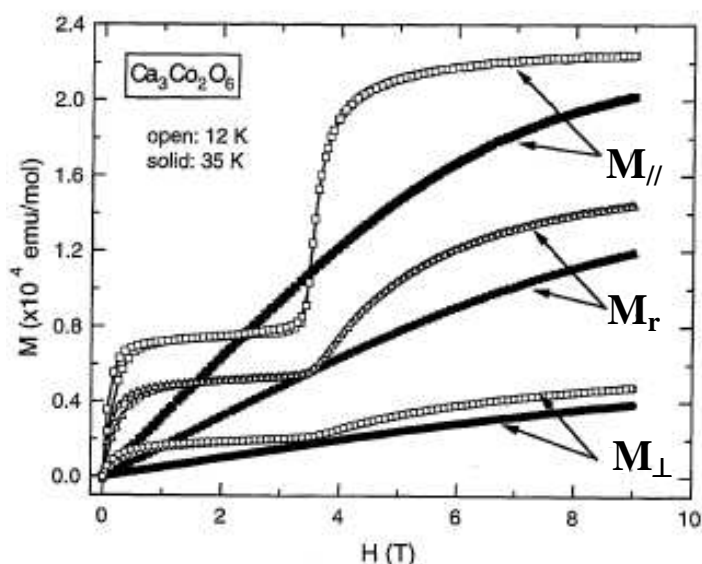


Figure I.7 : Courbe d'aimantation à différentes températures 12 et 35 K du composé $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sous forme de polycristal (M_r), et sous forme de monocristal. Pour le monocristal le champ est appliqué parallèlement ($M_{//}$) et perpendiculairement (M_{\perp}) à l'axe c (Kageyama, Yoshimura, et al. 1997).

Toutefois, à très basse température (< 7 K), des plateaux supplémentaires séparés par des intervalles de champ fixe de 12 kOe sont observés comme le montre la figure I.8, mais leur origine n'est pas encore claire. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour les expliquer en se basant sur: i) l'effet tunnel quantique de l'aimantation

[(Maignan, Hardy, et al. 2004), (Hardy, Flahaut, et al. 2004)], et ii) l'existence d'un état magnétique métastable induit par la frustration géométrique [(Kudasov, 2006), (Soto, Martinez, et al. 2009)]. Cependant, tous ces modèles nécessitent des études expérimentales poussées pour voir lequel d'entre eux est le plus approprié pour décrire ces plateaux.

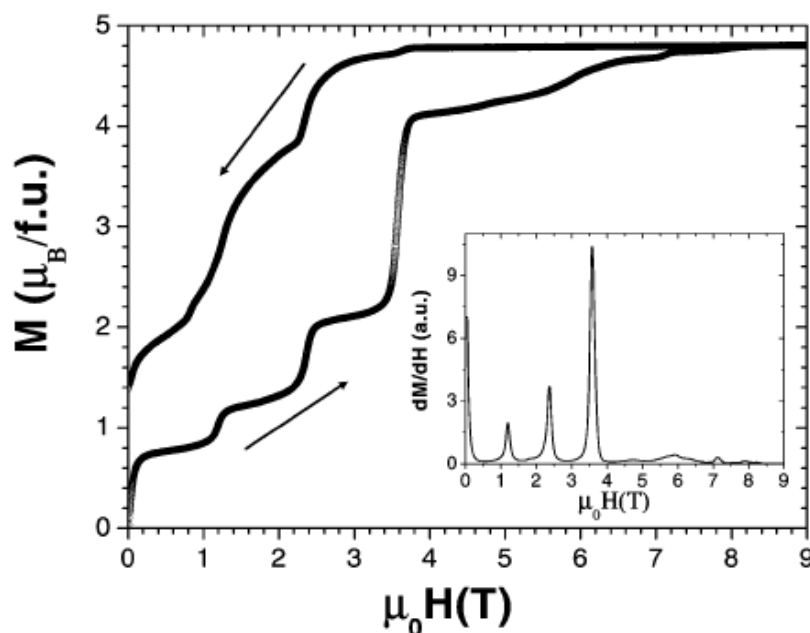


Figure. 1.8 : Courbe d'aimantation à 2 K d'un monocristal de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ selon (Maignan, Hardy, et al. 2004). La mesure a été effectuée en appliquant le champ magnétique parallèlement à l'axe c .

Pour expliquer ce type de plateaux observés dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ à des températures inférieures à 7 K, on s'est basé sur le modèle de l'effet tunnel quantique de l'aimantation qui a été le plus souvent utilisé pour les décrire, jusqu'à présent.

La mise en évidence de l'effet tunnel de l'aimantation observable à très basse température a récemment attiré l'attention de la communauté scientifique dans le système $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, (Thomas, Lioni, et al. 1996). Celui-ci se traduit par une large hystérèse et des plateaux d'aimantation similaires à ceux observés dans les courbes d'aimantation de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Maignan, Hardy, et al. 2004).

L'effet tunnel de l'aimantation présente des différences par rapport à l'effet tunnel classique. Dans l'effet tunnel classique la particule est décrite par sa position (x ,

y, z), la position est un opérateur continu. Cependant dans l'effet tunnel de l'aimantation, on utilise le spin de l'électron qui est un opérateur discontinu.

Dans le cas de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ce sont les spins des atomes magnétiques (cobalt) qui sont concernés. L'alignement de ces derniers est très important à très basse température à cause de l'augmentation des interactions entre les différents atomes magnétiques et de la forte anisotropie magnétique. Cette description est à l'origine de la formation de macrospins à basse température qui est nécessaire pour observer l'effet tunnel de l'aimantation.

Maignan, Hardy, et al. 2004 ont supposé que le mécanisme tunnel implique probablement des macrospins de $S = 2$, $S = 4$ et $S = 6$. La forte anisotropie va créer une barrière de potentiel à franchir, comme le montre la figure I.9. Le spin doit franchir une barrière de potentiel, pour passer des configurations 'up' à 'down' (figure I.8). Deux solutions sont envisageables pour faire inverser l'aimantation:

(i) Le franchissement de la barrière de potentiel se fait par activation thermique, l'électron a besoin d'une énergie plus grande que la hauteur de la barrière (haute température).

(ii) Le franchissement de la barrière de potentiel se fait à travers cette barrière par effet tunnel (basse température).

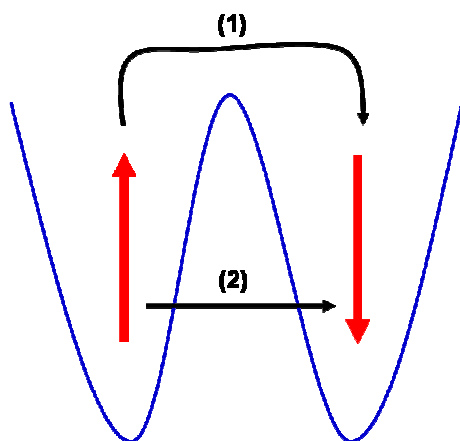


Figure I.9 : Inversion d'un spin par : 1) activation thermique, 2) effet tunnel de l'aimantation.

Du fait de la quantification du spin, l'effet tunnel de l'aimantation ne peut avoir lieu que dans certains cas. Par application d'un champ magnétique, une levée de

dégénérescence de l'état fondamental induite par l'effet Zeeman aura lieu. Pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué des transitions entre les niveaux d'énergie 'up' et 'down' auront lieu, une fois ces niveaux vont se croiser comme le montre la figure I.10. C'est pour ces valeurs de champ que l'effet tunnel de l'aimantation est autorisé.

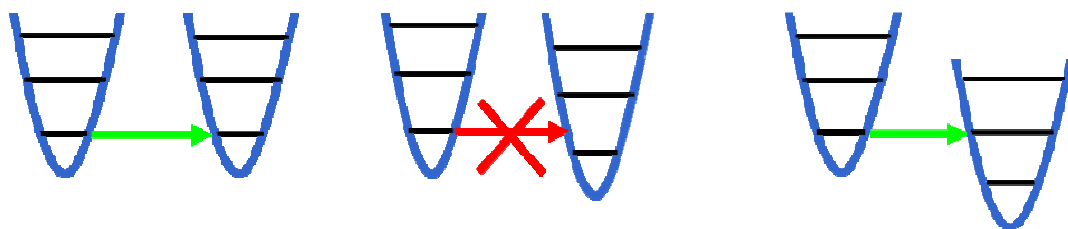


Figure I.10 : Retournement d'un spin par effet tunnel. Celui-ci est autorisé uniquement lorsque les niveaux d'énergie des spins 'up' et 'down' se croisent.

Pour résumer, l'occurrence de l'effet tunnel de l'aimantation nécessite l'existence de macrospins de tailles finies, dans le cas de la cobaltite ces macrospins pouvant prendre des valeurs de $S = 2$, $S = 4$, et $S = 6$. L'effet tunnel de l'aimantation n'est autorisé que pour certaines valeurs de champ.

En résumé, la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ présente des propriétés physiques particulières telles qu'une forte anisotropie magnétique, et une manière particulière de retourner l'aimantation à très basse température. L'étude des couches minces du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec des épaisseurs nanométriques apparaît très intéressante, pour essayer d'approfondir la compréhension des propriétés magnétiques de ce composé, et tout particulièrement l'origine des plateaux d'aimantation.

I.2 Le composé $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

I.2.1 Structure cristallographique

La structure cristalline de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ consiste en une alternance de deux sous-réseaux monocliniques. Le premier sous-réseau est le CoO_2 et le deuxième sous-réseau est le Ca_2CoO_3 qui sont empilés le long de l'axe c [(Masset, Michel, et al. 2000), (Lambert, Leligny, et al. 2001)].

1^{ier} sous-réseau : $[\text{CoO}_2]$

Le sous-réseau CoO_2 cristallise dans un système monoclinique. Les paramètres de maille sont $a = 4.84 \text{ \AA}$, $c = 10.83 \text{ \AA}$, $b_1 = 2.82 \text{ \AA}$ et l'angle β est de 98.06° . Les anions d'oxygène forment un arrangement hexagonal dans le plan de base ab (Koshibae, and Maekawa, 2003), tandis que les cations cobalt occupent tous des sites octaédriques dont la base est triangulaire (figure I.11.a). Les octaèdres du CoO_6 partagent des arêtes communes avec leurs voisins, comme le montre la figure I.11.b.

La vue en perspective permet de voir que les plans de cobalt sont pris en sandwich entre les plans d'oxygène. De ce fait cette structure peut être décrite comme étant constituée de feuillets d'octaèdres de CoO_6 à arêtes communes.

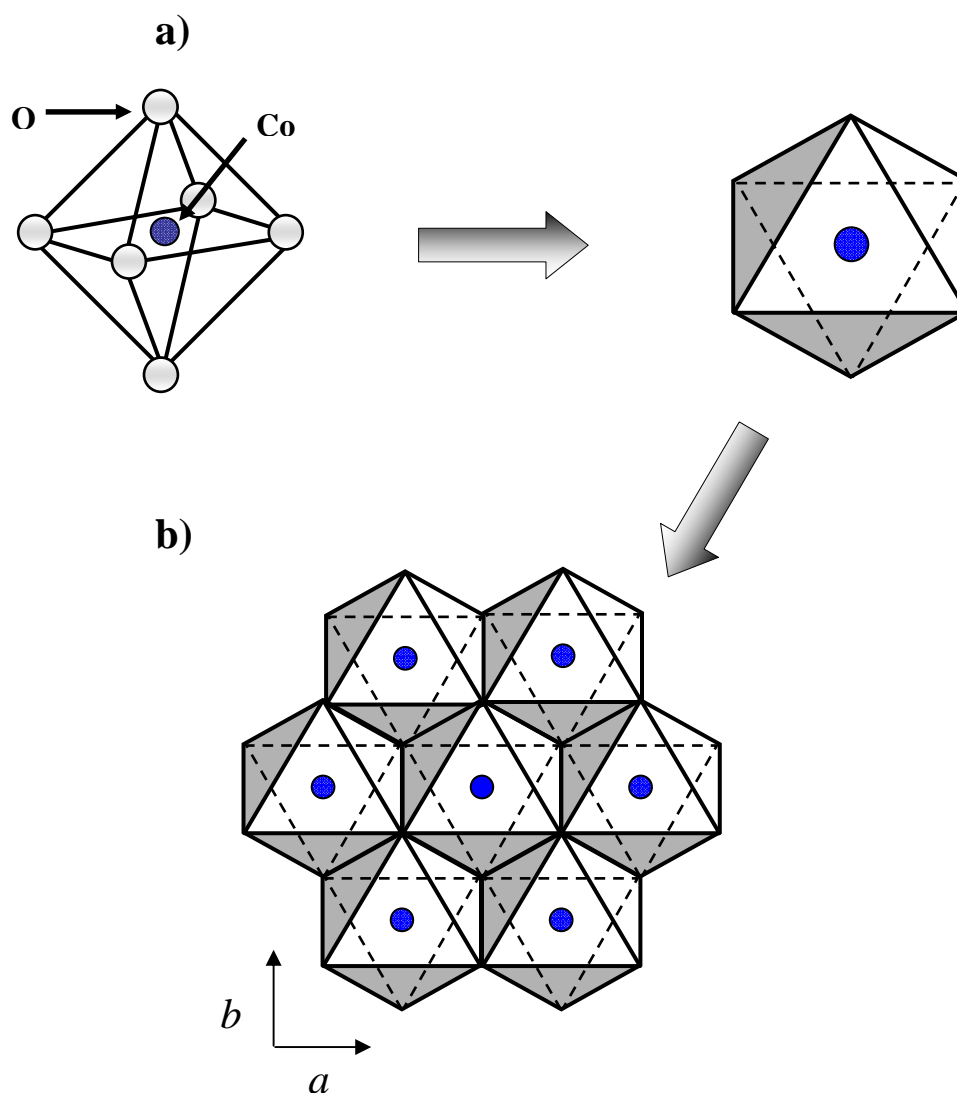


Figure I.11 : Structure cristalline du sous-réseau CoO_2 . (a) Les sites octaédriques de cobalt. (b) Projection dans le plan ab montrant l'arrangement hexagonal des anions d'oxygène.

• 2^{ème} sous-réseau : $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$

Le deuxième sous-réseau constituant la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est le Ca_2CoO_3 . Ses paramètres de maille sont $a = 4.84 \text{ \AA}$, $c = 10.83 \text{ \AA}$, $b_2 = 4.56 \text{ \AA}$ et l'angle β est de 98.06° . Comme le montre la figure I.12, dans ce sous-réseau les plans cobalt - oxygène

sont pris en sandwich entre deux plans calcium-oxygène. Les cations de cobalt occupent des sites de type bipyramide trigonale (Lambert, Leligny, et al. 2001).

Une analyse des paramètres de maille des deux sous-réseaux, permet d'observer que leurs paramètres de maille a et c et les angles β sont identiques, alors que les paramètres de maille b diffèrent. Le rapport b_1/b_2 est irrationnel et confère à la structure un caractère incommensurable qui rend l'analyse cristallographique classique sur la base d'une super-maille 3D difficile.

Par conséquent, la vraie formule de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ devrait être écrite comme suit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_x\text{CoO}_2$ où $x = b_1/b_2 = 0.62$ mettant en évidence le caractère incommensurable de la structure (b_1 et b_2 étant les paramètres de maille des sous réseaux CoO_2 et Ca_2CoO_3 , respectivement). Cette incommensurabilité de la structure induit une distorsion remarquable de la structure cristalline du composé le long de l'axe b (Miyazaki, Onoda, et al. 2002). La formule $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est utilisée comme abréviation pour simplifier les discussions.

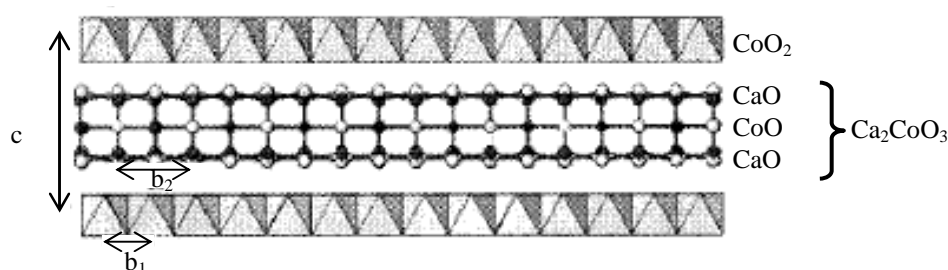


Figure 1.12 : Schéma de la structure cristalline de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ obtenu par projection sur le plan (bc) . Il met en évidence le caractère incommensurable de la structure le long de l'axe b .

D'une façon générale, on va voir dans la suite que la nature incommensurable de la structure de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ rend la corrélation structure - propriétés physiques difficile.

I.2.2 Propriétés électroniques

En ce qui concerne les propriétés électroniques de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Masset, Michel, et al. 2000 ont suggéré que le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ contient des ions cobalt avec des valences 2+, 3+ et 4+. Cependant, des mesures récentes de spectroscopie de photoémission X (XPS) effectuées par Wakisaka, Hirata, et al. 2008 sur les poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont exclu la possibilité d'existence des ions Co^{2+} . Ils n'ont pu mettre en évidence l'existence que de deux types de cobalt avec des valences 3+ et 4+, en accord avec d'autres mesures d'absorption de rayons X (Mizokawa, Tjeng, et al. 2005). Les valences des ions cobalt sont similaires dans les deux sous-réseaux (Wakisaka, Hirata, et al. 2008). L'existence des valences 3+ et 4+ pour les atomes de cobalt peut être expliquée par la distorsion de leurs sites cristallographiques qui induit un transfert de charges entre les blocs $[\text{CoO}_2]^n$ électronégatif et les blocs $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]^{m+}$ électropositif pour conserver la neutralité électrique [(Oide, Miyazaki, et al. 2006), (Yang, Ramasse, et al. 2008), (Wakisaka, Hirata, et al. 2008)].

La présence de deux valences des ions cobalt, induit une différence des états de spin. Ces derniers sont faibles à cause de la forte intensité du champ cristallin, ce qui provoque un éclatement important des niveaux d'énergie 3d des ions cobalt en un niveau t_{2g} et un niveau e_g .

Le niveau t_{2g} est constitué des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} tandis que le niveau e_g est constitué des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Cependant, la nature incommensurable de la structure de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, induit une distorsion des sites de cobalt. Cette distorsion se reflète dans la non équivalence des angles α des liaisons cobalt - oxygène comme le montre la figure I.13.a.

Cette distorsion est à l'origine de la levée de la dégénérescence du niveau t_{2g} en un niveau a_{1g} et de deux niveaux e'_g (Mizokawa, Tjeng, et al. 2005) comme le montre la figure I.13.b. Quant au niveau e_g , il sera divisé en deux sous-niveaux. Par un simple remplissage des niveaux d'énergie (règle de Hund) t_{2g} et e_g , on trouve que les spins des ions cobalt vont être bas dans les deux cas de valences $S = 0$ pour le Co^{3+} et $S = \frac{1}{2}$ pour le Co^{4+} (Mizokawa, Tjeng, et al. 2005).

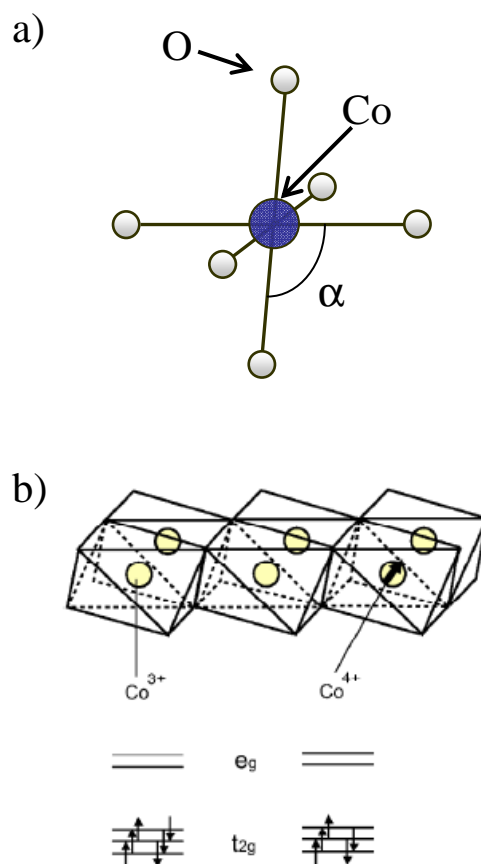


Figure I.13 : Schéma mettant en évidence: a) les angles α entre le cobalt et l'oxygène, b) les configurations à bas spin ($S = 0$ et $S = 1/2$) pour les ions Co^{3+} et Co^{4+} , respectivement.

I.2.3 Propriétés magnétiques

Deux transitions magnétiques sont observées dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: (i) la transition d'état de spin, et (ii) la transition ferrimagnétique.

La transition d'état de spin se traduit par un changement abrupt de la pente de la courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température vers 370 K, comme le montre la figure I.14. L'origine de cette dernière n'est pas encore comprise [(Sugiyama, Itahara, et al. 2002), (Sugiyama, Xia, et al. 2003)]. Différents auteurs l'avaient interprétée comme une transition d'état de spin des atomes de cobalt, ils ont

supposé que les Co^{3+} et Co^{4+} vont passer d'un état spin bas, et spin intermédiaire avant 370 K vers un état spin intermédiaire, et spin haut après 370 K, respectivement. Ils avaient aussi supposé que cette transition devrait être accompagnée par une transition au niveau structural similaire à celle observée dans le LaCoO_3 (Saitoh, Mizokawa, et al. 1997).

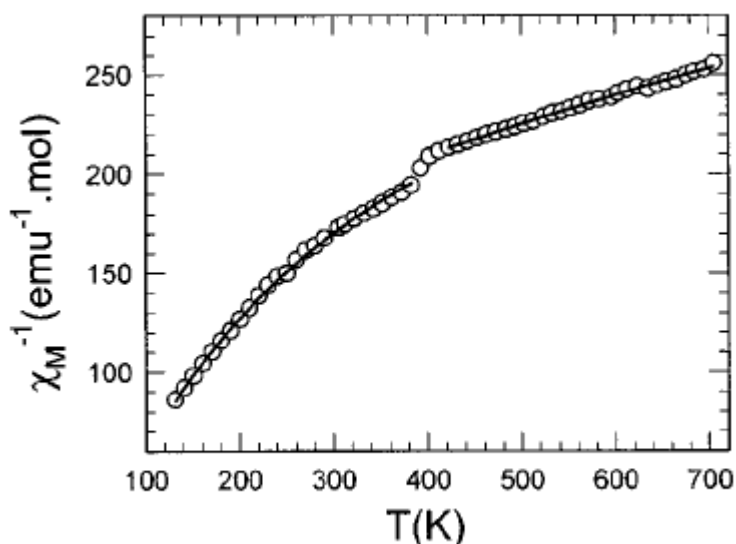


Figure I.14 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour des poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Cette figure permet de mettre en évidence la transition d'état de spin autour de 370 K (Masset, Michel, et al. 2000).

Récemment, des analyses de diffraction de rayons X sur un monocristal de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dans une gamme de température variable au-dessus et en-dessous de la température de transition ont montré un changement de structure autour de cette température [(Muguerra, and Grebille, 2008), (Muguerra, and Grebille, et al. 2008)] Ceci renforce l'hypothèse de Sugiyama, Itahara, et al. 2002 qui avaient supposé que cette transition est accompagnée par un changement de structure, et témoigne aussi de sa complexité.

Un point qui n'est pas encore clairement établi est qu'une transition d'un état bas spin et spin intermédiaire vers un état spin intermédiaire et haut spin, respectivement, devrait être accompagnée d'une augmentation du moment magnétique contrairement à ce qui est observé. Dans la courbe de la susceptibilité magnétique en

fonction de la température, on observe une diminution du moment magnétique en augmentant la température au-delà de cette transition. Par conséquent, la nature de cette transition n'est pas encore claire et des investigations supplémentaires s'avèrent encore nécessaires.

La deuxième transition reportée dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est la transition ferrimagnétique à 19 K. Toutefois, toutes les études de diffraction de neutrons effectuées sur les poudres de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ne présentent pas les résultats concernant l'ordre magnétique [(Miyazaki, Onoda, et al. 2002), (Mikami, Guilmeau, et al. 2005), (Prevel, Lemonnier, et al. 2005)]. Pour expliquer cette transition, on a utilisé les résultats de substitution des ions calcium par des ions strontium dans les poudres de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ de la référence (Sugiyama, Itahara, et al. 2002).

Il a été démontré que le ferrimagnétisme est très sensible au dopage des sites de calcium. En substituant le calcium par le strontium, on note la disparition du ferrimagnétisme même en utilisant une faible concentration de strontium ($\text{Ca}_{2,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$). Les ions strontium ont la même valence que les ions calcium, mais ils n'ont pas cependant la même taille. Ceci peut modifier le caractère incommensurable de la structure et modifier ainsi la valence des ions cobalt.

Dans le sous-réseau Ca_2CoO_3 , les plans cobalt-oxygène sont pris en sandwich entre les plans calcium-oxygène. Les plans calcium-oxygène sont aussi situés entre les plans cobalt-oxygène du premier sous-réseau CoO_2 (Itahara, Seo, et al. 2005). Par conséquent, une petite quantité de strontium dans les sites calcium affecte l'interaction ferrimagnétique entre les ions cobalt dans les deux sous-réseaux du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Ceci peut être expliqué si on considère la différence entre les rayons atomiques des ions calcium et strontium. Le rayon atomique des ions strontium est plus grand que celui des ions calcium, ce qui induit un éloignement entre les ions magnétiques de cobalt, et par conséquent une diminution des interactions magnétiques.

Ces résultats montrent que l'interaction ferrimagnétique se fait entre les ions magnétiques dans les différents feuillets qui sont empilés le long de l'axe c , et ils sont en accord avec les mesures magnétiques effectuées sur des monocristaux, qui ont démontré que la transition ferrimagnétique n'est observée que suivant l'axe c .

I.2.4 État de l'art des défauts dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Les propriétés physiques des couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont été déjà étudiées par plusieurs groupes [(Hu, Sutter, et al. 2005), (Wong-Ng, Vaudin, et al. 2007), (Yoshida, Kawai, et al. 2002)]. Les résultats obtenus s'avèrent différents de ceux du matériau massif. Les couches minces présentent généralement une faible conductivité thermique (Hu, Sutter, et al. 2005), une résistivité plus élevée (Zhang, Liu, et al. 2008) et un effet Hall non conventionnel qui est induit par les contraintes du substrat (Eng, Limelette, et al. 2006).

Ces changements des propriétés physiques peuvent être attribués à l'existence de défauts structuraux dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Ces défauts se manifestent par l'apparition d'une phase parasite qui ne peut pas être détectée par la diffraction de rayons X (Hu, Sutter, et al. 2005). Seules les observations en microscopie électronique en transmission peuvent éventuellement informer sur leur existence (Yoshida, Kawai, et al. 2002). La figure I.15 présente une image obtenue par microscopie électronique en transmission d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposée par ablation laser (Hu, Sutter, et al. 2005). Elle met en évidence ces phases parasites. On peut observer deux régions notées (1) et (2) avec différents empilements, la région (1) correspondant à la phase de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et la région (2) à la phase parasite. Cependant, malgré plusieurs observations par microscopie électronique en transmission de ces défauts par plusieurs groupes, la nature et l'origine de ces défauts n'ont jamais été déterminées [(Hu, Sutter, et al. 2005), (Wong-Ng, Vaudin, et al. 2007), (Yoshida, Kawai, et al. 2002)]. La compréhension de la nature et l'origine de ces défauts est d'une grande importance pour comprendre les propriétés physiques en couches minces du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Dans cette perspective, dans un premier temps on a choisi d'élaborer des couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ avec une bonne qualité cristalline toujours par ablation laser pulsée. Dans un deuxième temps, on va se focaliser sur leur caractérisation pour essayer de déterminer la nature et l'origine de ces phases parasites par microscopie électronique en transmission en mode balayage. Enfin, on va étudier l'influence de ces phases parasites sur les propriétés magnétiques de notre système.

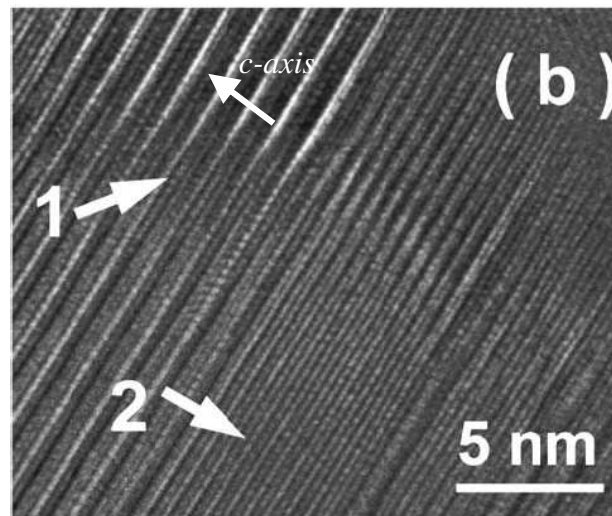


Figure I.15 : Image MET en vue transverse de la référence (Hu, Sutter, et al. 2005) mettant en évidence l'existence des défauts structuraux dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées par ablation laser. Elle permet de montrer l'existence de deux régions avec différents empilements notés (1) et (2). La région (1) correspondant à l'empilement de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et la région (2) correspondant à l'empilement d'une phase parasite.

I.3 Références bibliographiques

- Aasland S., H. Fjellvåg, and B. Haubackb, Solid State Comm. **101**, 187 (1997).
- Bellido N., C. Simon, and A. Maignan, Phys. Rev. B **77**, 054430 (2008).
- Eng H. W., P. Limelette, W. Prellier, C. Simon, and R. Frésard, Phys. Rev. B **73**, 033403 (2006).
- Eyert V., C. Laschinger, T. Kopp, and R. Frésard, Chem. Phys. Lett. **385**, 249 (2004).
- Fjellvåg H., E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback, J. Solid State Chem. **124**, 190 (1996).
- Frésard R., C. Laschinger, T. Kopp, and V. Eyert, Phys. Rev. B **69**, 140405R (2004).
- Hardy V., D. Flahaut, M. R. Lees, and O. A. Petrenko, Phys. Rev. B **70**, 214439 (2004).
- Hardy V., S. Lambert, M. R. Lees and D. McK. Paul, Phys. Rev. B **68**, 014424 (2003).
- Hu Y. F., E. Sutter, W. D. Si, and Q. Li, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 171912.
- Hu Y. F., W. D. Si, E. Sutter, and Q. Li, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 082103.
- Itahara H., W. S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani, and K. Koumoto, J. Am. Chem. Soc. **127**, 6367 (2005).
- Kageyama H., K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura and T. Goto, J. Phys. Soc. Jap. **66**, 3996 (1997).
- Kageyama H., K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura, and T. Goto, J. Phys. Soc. Jap. **66**, 1607 (1997).
- Koshibae W., and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **91**, 257003 (2003).
- Kudasov Y. B., Phys. Rev. Lett. **96**, 027212 (2006).
- Lambert S., H. Leligny, and D. Grebille, J. Solid State Chem. **160**, 322 (2001).
- Maignan A., C. Michel, A. C. Masset, C. Martin, and B. Raveau, Eur. Phys. J. B **15**, 657 (2000).
- Maignan A., V. Hardy, S. Hébert, M. Drillon, M. R. Lees, O. Petrenko, D. M. K. Paul, and D. Khomskii, J. Mater. Chem. **14**, 1231 (2004).

- Masset A. C., C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000).
- Mekata M., *J. Phys. Soc. Jap.* **42**, 76 (1977).
- Mikami M., E. Guilmeau, R. Funahashi, K. J. Chong, D. Chateigner, *J. Mater. Res.* **20**, 2491 (2005).
- Miyazaki Y., M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii, and T. Kajitani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 491 (2002).
- Mizokawa T., L. H. Tjeng, H. -J. Lin, C. T. Chen, R. Kitawaki, I. Terasaki, S. Lambert, and C. Michel, *Phys. Rev. B* **71**, 193107 (2005).
- Muguerra H., and D. Grebille, *Acta Cryst. B* **64**, 676 (2008).
- Muguerra H., D. Grebille, and F. Bourée, *Acta Cryst. B* **64**, 144 (2008).
- Oide Y., Y. Miyazaki, Y. Ono, X. Y. Huang, and T. Kajitani, International Conference on Thermoelectrics, Vienna, Austria, Aug 6 - 10, 2006; IEEE: New York, 402 (2006).
- Prevel M., S. Lemonnier, Y. Klein, S. Hébert, D. Chateigner, B. Ouladdiaf, and J. G. Noudem, *J. Appl. Phys.* **98**, 093706 (2005).
- Saitoh T., T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **55**, 4257 (1997).
- Sampathkumaran E. V., N. Fujiwara, S. Rayaprol, P. K. Madhu and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **70**, 014437 (2004).
- Soto R., G. Martinez, M. N. Baibich, J. M. Florez, and P. Vargas, *Phys. Rev. B* **79**, 184422 (2009).
- Sugiyama J., C. Xia, and T. Tani, *Phys. Rev. B* **67**, 104410 (2003).
- Sugiyama J., H. Itahara, T. Tani, J. H. Brewer, and E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **66**, 134413 (2002).
- Takahashi J., M. Shimada, and H. Yamane, *Phys. Status Solidi A* **203**, 2836 (2006).
- Thomas L., F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).
- Vidya R., P. Ravindran, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 186404 (2003).

- Wakisaka Y., S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Suzuki, Y. Miyazaki, and T. Kajitani, *Phys. Rev. B* **78**, 235107 (2008).
- Wang S., M. Chen, L. He, J. Zheng, W. Yu, and G. Fu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 045410 (2009).
- Whangbo M. -H., D. Daia, H. -J. Kooa, and S. Jobic, *Solid State Comm.* **125**, 413 (2003).
- Wong-Ng W., M. D. Vaudin, M. Otani, N. D. Lowhorn, Y. F. Hu, Q. Li, and B. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 033520 (2007).
- Yang G., Q. Ramasse, and R. F. Klie, *Phys. Rev. B* **78**, 153109 (2008).d
- Yoshida Y., T. Kawai, Y. Takai, and M. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 1080 (2002).
- Zhang L., G. H. Liu, Y. B. Li, J. R. Xu, X. B. Zhu, Y. P. Sun, *Mat. Lett.* **62**, 1322 (2008).

Chapitre II. Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, on va présenter le principe et le dispositif expérimental de dépôt par ablation laser pulsée que nous avons utilisé pour préparer nos couches minces. Par la suite, nous allons décrire les techniques expérimentales de caractérisations structurale, chimique, et magnétique des échantillons.

II.1 Description de la technique de dépôt par ablation laser

II.1.1 Choix de l'ablation laser

Le dépôt en couches minces par ablation laser apparaît aujourd'hui comme une technique alternative aux techniques d'évaporation et de pulvérisation cathodique pour le dépôt de films minces de métaux, semi-conducteurs et en particulier d'oxydes. Le lancement de cette technique s'est fait en 1988 suite au dépôt du supraconducteur $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. L'effet de la supraconductivité est très sensible à la stœchiométrie en oxygène dans ce matériau. L'ablation laser permet de façon générale d'avoir un transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat, même pour des composés complexes. En outre, l'ablation laser présente plusieurs caractéristiques intéressantes :

- Elle est simple et versatile applicable à tous les matériaux
- Elle présente un temps de dépôt relativement court
- Elle permet de travailler en atmosphère réactive (oxygène, azote,...) ou à basse pression (sous vide)
- Elle permet une croissance épitaxiale des films à plus basse température par rapport aux autres techniques de dépôt

II.1.2 Principe de l'ablation laser

L'ablation laser est une technique de dépôt en couche mince par voie physique. Elle consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné avec un faisceau laser impulsionnel de très forte énergie. Ce processus peut se faire sous vide ou en présence d'un gaz neutre ou réactif. Le laser balaye une surface définie sur la cible pour conserver une surface homogène et ne pas l'abîmer. Un plasma lumineux est créé perpendiculairement à la surface de la cible. Ce plasma est composé de différentes espèces (atomes, molécules, agrégats....) neutres ou partiellement ionisées, qui vont être déposées sur un substrat.

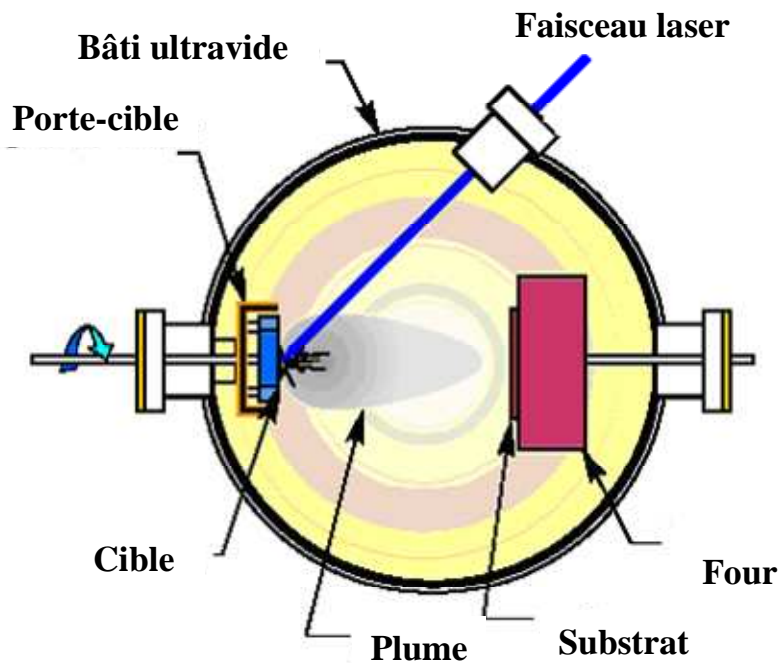


Figure II.1 : Principe de l'ablation laser.

Cependant, le mécanisme de croissance n'est pas si simple. On peut différencier trois étapes dans la formation des films.

- La transition d'une phase solide à une phase vapeur de la cible
- Le transfert de la matière vers le substrat

- Le dépôt de la phase vapeur sur le substrat

Ces étapes dépendent de plusieurs facteurs qui influent les propriétés des films tels que: les conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde, fréquence, et durée de l'impulsion laser), la nature et la pression du gaz réactif ou du vide, la température de dépôt et le choix du substrat. Ces paramètres influencent les propriétés du film.

Néanmoins, l'optimisation des conditions de dépôt notamment dans le cas de nouveaux matériaux demande un effort et un temps considérables. L'ablation laser permet une croissance épitaxiale des couches minces à plus basse température par rapport à l'évaporation et la pulvérisation cathodique. Ceci est dû à la grande énergie des espèces évaporées par le laser (atomes, ions,..), cette dernière est due à la haute énergie transmise par le laser. Cette grande énergie des espèces arrivant sur le substrat permet de travailler à plus basse température de substrat tout en conservant une diffusion intéressante.

Malgré les nombreux avantages de l'ablation laser, son utilisation industrielle est très limitée. La technique est essentiellement utilisée dans le domaine de la recherche en raison de :

- ◆ Le plasma créé pendant le processus d'ablation a une forme de plume fortement directionnelle, et par conséquent les couches déposées ne sont homogènes en épaisseur que sur des surfaces de dépôt très faibles (typiquement 1 cm^2), ce qui est insuffisant par rapport aux surfaces requises pour des applications industrielles.

- ◆ Le dépôt de microstructures sous forme de gouttelettes sur l'échantillon. Ces gouttelettes sont dues à la mauvaise qualité de surface (rugueuse) de la cible ablatée, comme le montre l'image de microscopie électronique à balayage d'une surface de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (figure II.2). L'ablation répétitive de la surface de la cible induit la formation de microstructures. Ces dernières sont fragiles et peuvent facilement être éjectées, à cause de l'énergie transmise par le laser, et se déposer ainsi sur le substrat. L'arrivée de ces gouttelettes sur le substrat est évidemment nuisible aux propriétés du film et spécialement pour les systèmes de type multicouches, car elles peuvent induire un couplage direct entre les multicouches.

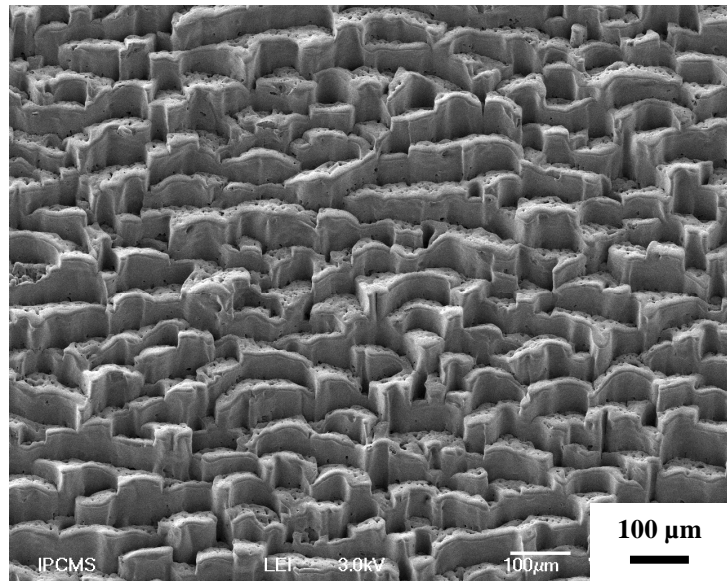


Figure II.2 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage de la surface d'une zone ablatée d'une cible. Elle met en évidence l'existence de microstructures à la surface de la cible.

On peut noter que l'état de surface de la cible n'est pas le seul paramètre qui conduit à la formation de gouttelettes sur l'échantillon. Si la pression de dépôt est élevée, le nombre de chocs entre atomes et molécules augmente, ce qui conduit à la formation de gouttelettes lors du transfert de la matière de la cible vers le substrat, et qui vont enfin se déposer sur ce dernier.

II.1.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de l'ablation laser de l'IPCMS est composé de deux parties principales comme le montre la figure II.3: l'enceinte de dépôt et le système laser. L'enceinte est équipée de:

- ✚ Un porte-substrat rotatif et chauffant, relié à un thermocouple, et d'un dispositif qui permet le contrôle de la distance substrat-cible
- ✚ Un porte-cible pouvant contenir 6 cibles différentes
- ✚ Un cache métallique situé entre la cible et le substrat, qui permet d'effectuer les pré-ablations (nettoyage de cible) avant chaque dépôt

- ✚ Une ligne de gaz pour le dépôt en milieu réactif
- ✚ Une vanne de laminage qui permet d'ajuster la pression de gaz pendant de dépôt
- ✚ Des jauges : Pirani, à capacitance et à magnétron pour contrôler la pression de gaz.

L'enceinte est vidée à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire sèche, et d'une pompe turbomoléculaire. Le vide de base atteint est de l'ordre de 10^{-8} mbar.

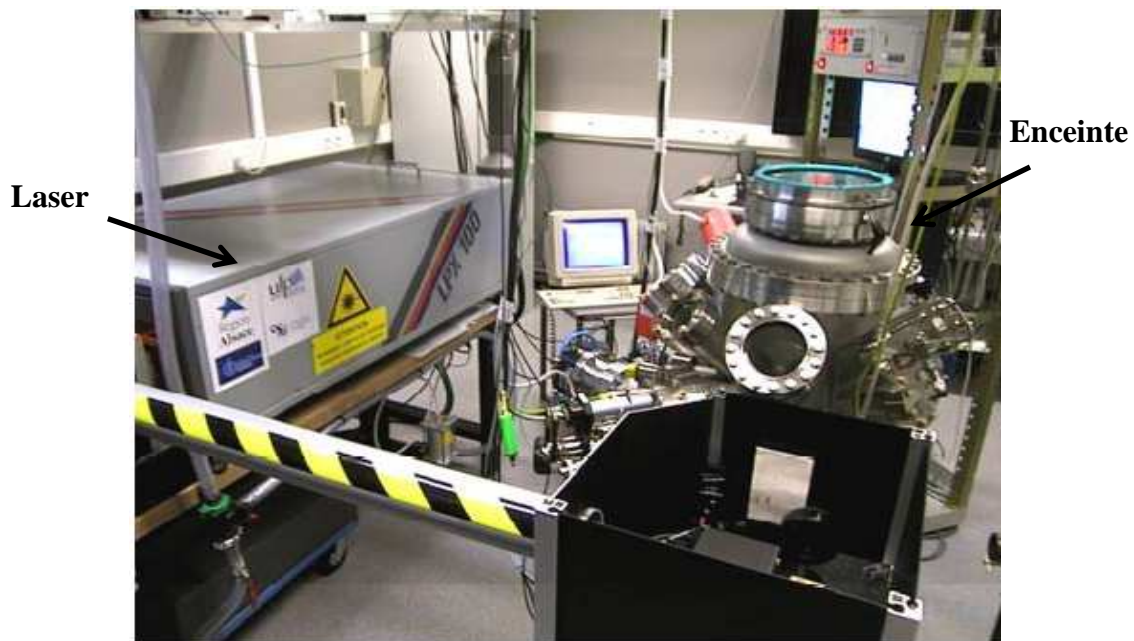


Figure II.3 : Dispositif expérimental de l'ablation laser.

Le laser utilisé pour l'ablation est constitué d'une source KrF, qui émet des impulsions avec une longueur d'onde de 248 nm dans le domaine ultraviolet. La fréquence du laser est de 10 Hz, l'énergie est de 1.5 J/cm^2 , et la durée de l'impulsion laser est de 20ns.

Le laser est acheminé dans l'enceinte de dépôt à l'aide d'un système optique constitué de lentilles, miroirs, et d'un atténuateur. Les paramètres du laser (énergie et fréquence des tirs) sont gérés par un ordinateur.

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Diffraction de Rayons X

La diffraction de rayons X est une technique non-destructive essentielle pour les analyses structurales des matériaux. Cette technique permet d'avoir des informations sur la qualité cristalline (monocristallinité, polycristallinité, amorphisme) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

Son principe est basé sur la loi de Bragg. Considérons un ensemble de N plans atomiques équidistants avec un espacement d dans un réseau cristallin, et un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques, comme le montre la figure II.4.

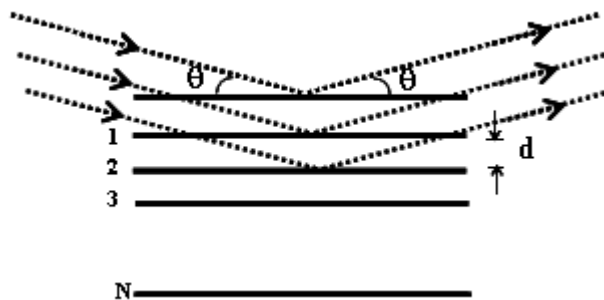


Figure II.4: Réflexion de Bragg pour un ensemble de N plans atomiques.

Il y aura diffraction du rayonnement X sur les plans atomiques, si la loi de Bragg est vérifiée. Il faut alors que : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ avec :

- d_{hkl} : distance interréticulaire de la famille de plans (hkl)
- θ : angle d'incidence entre le faisceau incident et les plans diffractants
- n : nombre entier caractérisant l'ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde du faisceau incident

En fonction de la géométrie du dispositif, on peut distinguer différents modes de diffraction :

- ◆ Diffraction symétrique en mode $\theta - 2\theta$
- ◆ Diffraction asymétrique en mode $\omega - 2\theta$
- ◆ Diffraction en mode φ scan

II.2.1.1 Diffraction symétrique en mode $\theta - 2\theta$

Pour cette géométrie, le faisceau des rayons X incident est fixe, l'échantillon se déplace avec un angle θ et le détecteur se déplace en même temps avec un angle 2θ . Cette géométrie permet de sonder les familles de plans parallèles à la surface, et de calculer les paramètres de maille.

On peut également calculer la taille des domaines diffractants pour les poudres comme pour les couches minces, en utilisant la formule de Debye-Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Omega \cdot \cos \theta} \text{ avec :}$$

- ❖ D_{hkl} : taille des domaines cristallins
- ❖ K : constante égale à 0.9
- ❖ Ω : largeur à mi-hauteur du pic (en radian)

II.2.1.2 Diffraction asymétrique en mode $\omega - 2\theta$ (Rocking curve)

En géométrie $\theta - 2\theta$ seuls les plans parallèles à la surface sont sondés. Dans le cas des couches minces orientées, la mesure en géométrie $\theta - 2\theta$ ne présente pas un caractère quantitatif, car le fait de n'observer que des réflexions de familles de plans (hkl) n'indique pas certainement que l'axe de croissance est parfaitement aligné par rapport à la surface du substrat. Ce désalignement est dû à une distribution angulaire d'axes de croissance autour d'une orientation moyenne perpendiculaire au substrat.

La rocking curve donne la mosaïcité $\Delta\omega$ d'un échantillon, c'est-à-dire la répartition des orientations cristallographiques des domaines cristallins autour de l'axe de croissance. La rocking curve est obtenue en gardant la direction de détection fixe à

un angle 2θ et en faisant tourner la normale de l'échantillon d'un angle $\omega - \theta$, comme le montre la figure II.5.

En faisant varier ω les grains de la surface se retrouvent en condition de Bragg, ils contribuent au signal détecté dans le rapport de leur quantité. Ainsi, la largeur à mi-hauteur de la rocking curve donne la mosaïcité $\Delta\omega$ calculée à partir de la formule $[\Delta\omega = \eta - (\text{Ln}2 / \pi)^{1/2} \cdot \lambda / L_c \sin\theta_B]$ [Thèse d'Anny MICHEL, Université de Strasbourg I, (1995)] avec :

- η : largeur à mi hauteur "Full Width at Half Maximum" (FWHM)
- L_c : longueur de cohérence latérale
- θ_B : angle du pic moyen

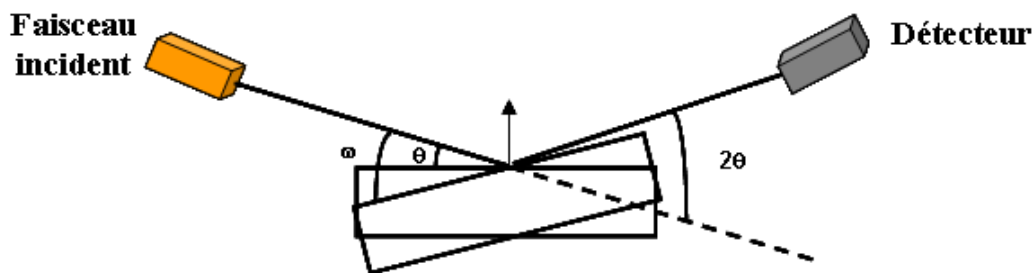


Figure II.5 : Schéma de la diffraction de rayons X en mode $\theta - 2\theta$.

Les expériences de la diffraction de rayons X ont été effectuées en utilisant deux diffractomètres: le Siemens D500 qui possède une source au cobalt de longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1$ de 1.78897 \AA , et le Siemens D5000 qui a une source au cuivre de longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1$ de 1.54056 \AA . Ces diffractomètres permettent de faire des acquisitions en géométries $\theta - 2\theta$ et $\omega - 2\theta$.

II.2.1.3 Diffraction de rayons X en mode φ Scan

Pour les couches minces texturées, la mesure se fait en balayant l'angle φ (φ scan) autour d'une direction asymétrique en géométrie ($\omega - 2\theta$), et permet d'étudier la texture de la couche dans le plan. La figure II.6 présente le principe de fonctionnement de ce mode. Les angles ω et 2θ sont fixes, et caractérisent une réflexion d'une famille de plan bien définie. Pour les mesures, on incline l'échantillon d'un angle ω pour chercher les plans diffractants en φ -scan. Après la détermination des angles ω et 2θ , on fait tourner l'échantillon d'un angle φ comme le montre la figure II.6 et on suit l'évolution de l'intensité de la réflexion de la famille de plans considérée. Le nombre de pics obtenu peut nous donner des informations sur la texture des films mais aussi sur la symétrie de la phase cristalline des couches. Si le nombre de pics reflète la symétrie du cristal, on peut affirmer que la couche est épitaxiée, et si ce dernier est supérieur à celui attendu, on peut conclure que notre couche est texturée dans le plan (existence de plusieurs variants dans le plan).

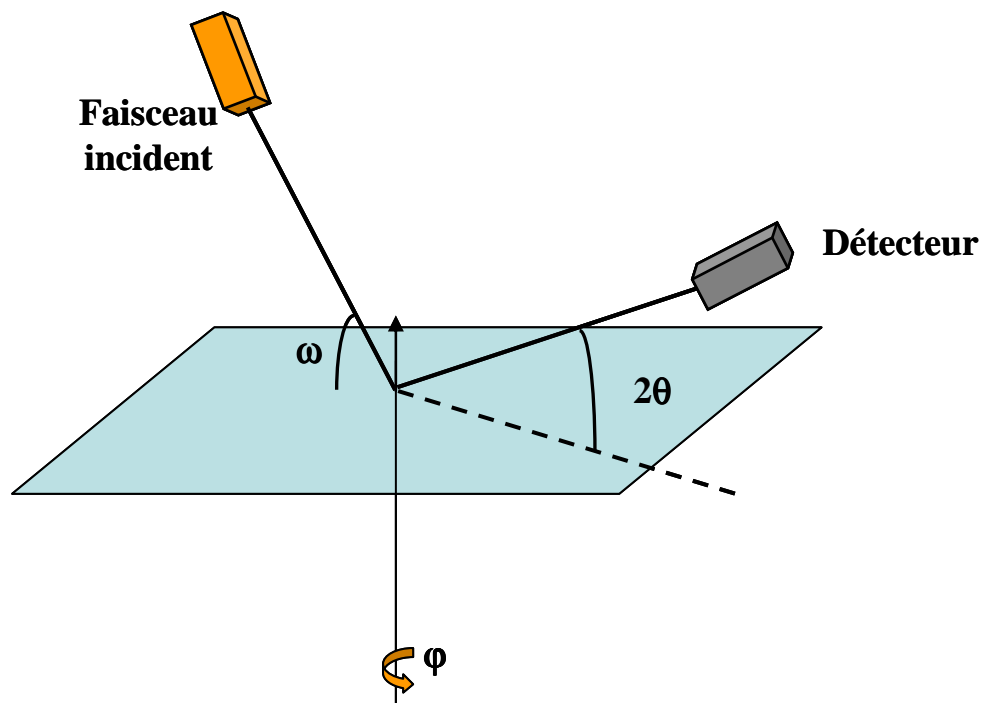


Figure II.6 : Schéma de la diffraction de rayons X en mode φ scan.

Les analyses φ scan sur nos couches minces ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Advance Bruker D8 avec une source monochromatique de cuivre de longueur d'onde $K\alpha_1$ de 1.54056 Å.

II.2.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est utilisée pour caractériser localement les matériaux tant du point de vue structural que chimique avec une très haute résolution spatiale. Des informations sur la morphologie, la structure cristalline, les défauts, les phases cristallines et la composition chimique peuvent être obtenues par une combinaison de : diffraction d'électrons, imagerie électronique et analyse EDX ou EELS. Le défi pour avoir cette gamme variée d'informations structurales et à haute résolution est de produire des échantillons suffisamment minces pour que les électrons puissent les traverser intégralement.

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons de haute énergie qui va traverser un échantillon très mince. Le faisceau d'électrons après interaction avec la matière est guidé à l'aide de lentilles électromagnétiques et les plans focaux de l'image sont observés grâce à une caméra CCD. Les électrons sont accélérés à plusieurs centaines de kV, ce qui donne des longueurs d'onde beaucoup plus petites que celles de la lumière et des rayons X. Pour une énergie d'accélération de 200kV les électrons vont avoir une longueur d'onde de 2.5 pm. Cette petite longueur d'onde permet d'avoir une haute résolution spatiale à l'échelle atomique. Cependant, la résolution est limitée par les aberrations des différentes lentilles électromagnétiques, autour de 1 Å pour une énergie d'accélération de 200kV, et en utilisant des correcteurs.

On peut distinguer deux types d'imageries, en champ clair et champ sombre. En champ clair, c'est le faisceau transmis qui est utilisé pour l'imagerie, en champ sombre, c'est le faisceau diffracté qui est sélectionné. Le contraste de ces images est dû à la variation de l'amplitude du faisceau transmis ou diffracté, en raison de la diffusion dynamique dans les échantillons. Le contraste augmente avec le numéro atomique (Z) de l'atome. Les atomes légers vont avoir un contraste beaucoup plus faible que les atomes lourds. En plus de l'imagerie, la microscopie électronique en transmission donne aussi des informations sur la symétrie des réseaux et la structure cristalline à l'aide des clichés de diffraction électronique, en indexant les tâches de diffraction correspondant

au réseau réciproque. On peut obtenir aussi la relation d'épitaxie des couches minces sur le substrat en utilisant les tâches de diffraction du substrat et de la couche.

Microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM)

La microscopie électronique en transmission en mode balayage ou STEM (scanning transmission electron microscopy) consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, le signal résultant des électrons diffusés élastiquement est détecté, construisant ainsi l'image de l'échantillon balayé. On peut également réaliser des cartographies chimiques des éléments présents dans nos échantillons, lorsqu'on couple les mesures avec les analyses EDS. La résolution spatiale de l'analyse chimique est de l'ordre de 2 Å.

Nos analyses de microscopie électronique en transmission ont été effectuées à l'aide de deux microscopes, un microscope haute résolution TOPCON 002B avec une tension d'accélération pouvant atteindre 200 kV et une résolution spatiale de 1.8 Å et un microscope haute résolution JEOL 2100F équipé d'un correcteur de sonde avec une tension de 200 kV, et pouvant fonctionner en mode balayage.

II.2.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'avoir des images de la topologie de surface ainsi que des informations sur la composition chimique des échantillons. Un faisceau d'électrons focalisés balaie la surface de l'échantillon ce qui génère des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons, et rayons X caractéristiques des éléments à analyser. Ces signaux sont récoltés par des détecteurs spécifiques pour former des images de l'échantillon. L'avantage du microscope électronique à balayage réside dans son caractère non destructif et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Les électrons secondaires permettent d'étudier la topologie de surface, avec une longueur de pénétration de l'ordre de 50 nm, qui dépend de la tension appliquée. Les électrons rétrodiffusés permettent d'avoir des images en mode composition chimique, le

signal mesuré dépend du numéro atomique (Z) des éléments. Les éléments lourds livreront un signal fort, cependant les éléments légers donneront un signal faible.

Pour les analyses chimiques, c'est la distribution d'énergie en fonction de l'intensité des rayons X émis caractéristiques de chaque élément qui est détectée. L'analyse des données obtenues permet d'obtenir les différents pourcentages des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Pour nos différentes analyses, nous avons utilisé un microscope JEOL 6700F avec une tension d'accélération maximale de 20 kV.

II.2.4 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X est une technique d'analyse de surface qui permet d'avoir des informations sur la composition chimique et les états électroniques des éléments présents à la surface des échantillons.

Son principe est basé sur l'effet photoélectrique qui consiste en l'émission d'électrons d'un matériau provoqué par l'action d'un rayonnement. L'échantillon est irradié par des rayons X avec une énergie d'environ 1,5 kV dans un vide poussé. L'effet photoélectrique causé par les rayons X conduit à la production de photoélectrons (figure II.7). Le spectre d'énergie de ces photoélectrons peut être déterminé à l'aide d'un spectromètre. Le spectre d'énergie nous permet de déterminer la composition chimique et les états électroniques des éléments présents dans l'échantillon.

En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons émis E_c , et en connaissant l'énergie du photon incident $h\nu$ on peut connaître l'énergie de liaison E_l des photoélectrons sur un spectre en utilisant l'équation suivante : $E_c = h\nu - E_l$.

Les pics d'énergie de liaison obtenus à partir des spectres sont caractéristiques de chaque élément. La forme de chaque pic et l'énergie de liaison peuvent être légèrement modifiées par l'état chimique de l'atome émetteur. Ainsi la spectroscopie de photoémission X peut fournir des informations sur les liaisons chimiques et permet de déterminer la composition de la surface des matériaux.

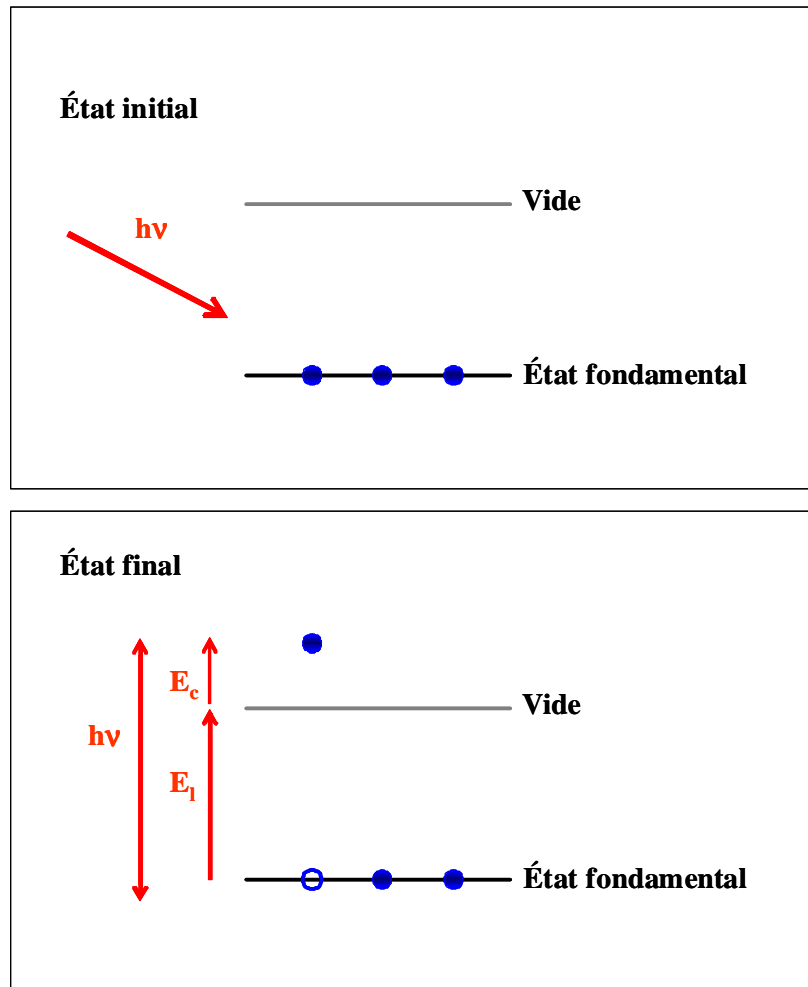


Figure II.7 : Principe de la spectroscopie de photoémission X.

Nos mesures XPS ont été effectuées au Laboratoire de Technologies Industrielles au Luxembourg. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ de l'aluminium correspondant à une énergie de 1486.74 eV.

II.2.5 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford est une technique employée couramment pour déterminer la composition chimique, le profil en profondeur des éléments, ainsi que l'épaisseur des couches minces. La RBS est basée sur les interactions élastiques entre des éléments légers sous forme ioniques (souvent He^+) du faisceau incident et les noyaux des atomes cible qui constituent l'échantillon.

L'échantillon est bombardé avec des ions d'énergie dans la gamme du MeV (en général entre 0.5 - 4 MeV). L'ion incident possède une énergie cinétique initiale inférieure à celle de l'énergie de liaison des atomes de l'échantillon afin de ne pas altérer l'échantillon lors du bombardement et aussi pour avoir des interactions de types élastiques.

L'ion incident traverse l'échantillon et perd une partie de son énergie, il rentre en collision élastique avec l'atome cible en profondeur, et il va être rétrodiffusé. L'énergie des ions rétrodiffusés dépend essentiellement de la masse de l'atome bombardé et de la masse et de l'énergie des ions incidents. Les énergies des ions rétrodiffusés sont enregistrées avec un détecteur sensible en énergie. Les énergies de ces derniers sont caractéristiques de chaque élément. La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford offre plusieurs avantages par rapport aux autres techniques d'analyse chimique:

- Elle est quantitative sans besoin d'échantillons de référence
- Elle est non destructive
- Elle possède une bonne résolution en profondeur de l'ordre de plusieurs nanomètres, avec une profondeur à analyser pouvant atteindre le micron
- Elle a une bonne sensibilité afin de distinguer les éléments lourds

L'inconvénient de la RBS est sa basse sensibilité pour les éléments légers.

II.2.6 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de caractérisation optique des matériaux. Son principe consiste à irradier un matériau par un rayonnement, et analyser les transitions électroniques des états fondamentaux vers des états excités qui ont lieu une fois la lumière absorbée. La gamme de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est située dans l'ultraviolet-visible (UV = 200 – 400 nm, Visible = 400 - 800 nm). Différents spectres (absorbance ou transmittance) peuvent être obtenus en fonction du mode de détection.

Le spectromètre ultraviolet-visible intègre deux lampes : (i) une lampe au deutérium pour l'émission des longueurs d'ondes dans l'ultraviolet, et (ii) une lampe tungstène pour les longueurs d'ondes dans le domaine du visible. Les rayonnements émis par ces lampes traversent un monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde voulue. Le rayonnement va ensuite parcourir l'échantillon, puis sera détecté par un photomultiplicateur relié à un ordinateur pour obtenir le spectre.

Pour les mesures de transmittance des couches minces, des substrats polis des deux faces sont utilisés.

II.2.7 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode de quatre pointes est une technique simple pour mesurer la résistivité des matériaux. Le principe de cette technique consiste à utiliser quatre pointes : deux pointes de courant séparées par deux pointes de tension pour la détection, comme le montre la figure II.8. Les deux pointes extérieures de courant vont générer un courant à travers l'échantillon, ce courant produira une différence de tension dans l'échantillon, et qui va être mesurée grâce aux deux pointes intérieures. En utilisant la loi d'Ohm $V = R.I$, on peut déduire la résistance de notre échantillon.

La résistivité (ρ) du système peut être déduite à partir de la formule suivante :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L},$$

où R représente la résistance de l'échantillon, L est sa longueur, et S est la surface de la section transversale.

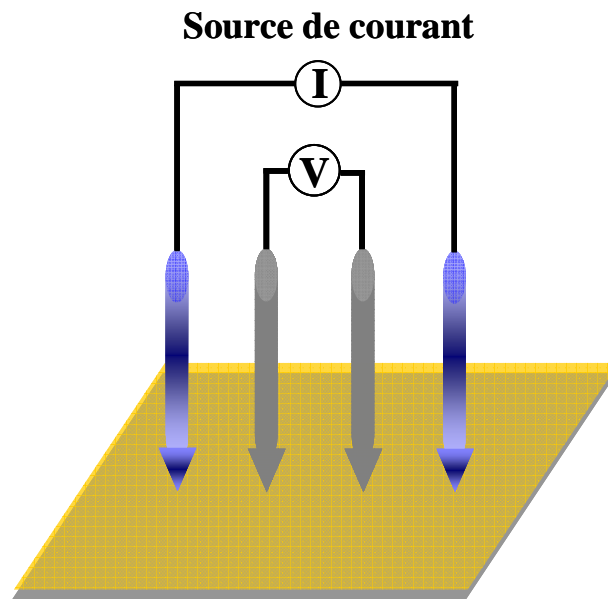


Figure II.8: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.

II.2.8 Magnétomètre SQUID

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon. C'est l'appareil le plus sensible actuellement disponible. Il est utilisé pour caractériser les propriétés magnétiques des matériaux dans une large gamme de température et en utilisant des champs magnétiques jusqu'à plusieurs Tesla. Le système est conçu pour mesurer le moment magnétique d'un échantillon, à partir duquel l'aimantation et la susceptibilité magnétique peuvent être obtenues.

Les principaux éléments d'un magnétomètre SQUID sont les suivants : (a) l'aimant supraconducteur pour appliquer le champ magnétique, (b) les bobines de détection qui sont couplées par induction à l'échantillon, (c) un SQUID relié aux bobines de détection, (d) un bouclier magnétique supraconducteur.

L'échantillon est placé entre des bobines supraconductrices dans un champ magnétique constant. En déplaçant l'échantillon à travers ces bobines, le moment magnétique de l'échantillon génère une variation du flux. Cette variation du flux induit

un courant électrique dans une boucle supraconductrice de détection. Une autre boucle d'asservissement injecte le courant nécessaire pour compenser celui créé par l'échantillon, pour garder le même flux donc le même point de fonctionnement. Ce signal injecté est proportionnel au moment magnétique de l'échantillon.

Chapitre III. Élaboration et caractérisation de couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposées par ablation laser

Comme on l'a vu dans le chapitre I, la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ est un matériau frustré géométriquement avec des propriétés magnétiques intéressantes telles que : le retournement particulier de l'aimantation à très basse température et sa forte anisotropie magnétique. L'étude du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces apparaît très intéressante, vu que les propriétés magnétiques dépendent de la taille, lorsqu'on la réduit à l'échelle nanométrique.

L'élaboration des couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ a été effectuée par ablation laser pulsée, car elle permet un transfert stœchiométrique de la cible vers le substrat. Cependant, le dépôt de couches minces requiert une cible de départ.

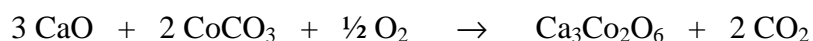
Dans un premier temps, on va présenter l'étude concernant la synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques de la cible. Par la suite, on va déterminer les conditions optimales pour élaborer la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces, et par la suite, nous allons exposer les résultats portant sur les caractérisations structurales, électroniques, et magnétiques de ces couches minces.

III. Élaboration et caractérisation de couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposées par ablation laser

III.1 Préparation et caractérisation du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sous forme de poudre

III.1.1 Synthèse de la cible

La composition de la cible utilisée pour l'élaboration des couches minces par ablation laser est extrêmement importante, pour l'obtention de couches stœchiométriques. La cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ n'étant pas commercialisée, nous nous sommes résolus à la préparer. Celle-ci a été synthétisée par voie solide en mélangeant des poudres de carbonate de cobalt (CoCO_3) et d'oxyde de calcium (CaO) [(Iwasaki, Yamane, et al. 2003), (Zubkov, Bazuev, et al. 2001)]. La quantité de poudre à utiliser est calculée à partir de la conservation de nombre de mole de la réaction suivante :



En utilisant l'analyse thermogravimétrique, on peut savoir la quantité de gaz carbonique qui va être dégagé du carbonate de cobalt.

Nous pouvons ainsi par un simple calcul en utilisant la loi de la conservation de nombre de mole de la réaction précédente faire le mélange voulu.

Les poudres mélangées sont soigneusement broyées dans un mortier en agate. Le mélange obtenu est recuit dans un four sous air à 1000°C pendant 24 heures. Cette poudre est à nouveau broyée puis compactée à l'aide d'une presse hydrostatique en appliquant une pression de 600 bars pendant une dizaine de minutes. Nous obtenons un disque de poudre compactée d'un diamètre aux alentours de 3 cm. Nous procédons finalement au frittage du disque en faisant à nouveau un recuit sous air à 1000°C pendant 24 heures.

III.1.2 Caractérisation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

III.1.2.1 *Diffraction de rayons X*

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 en utilisant une longueur d'onde de cobalt ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). Le diffractogramme de rayons X de la cible à partir de laquelle on a préparé nos couches minces est présenté en figure III.1. En comparant les positions des pics théoriques de la cobaltite avec celles expérimentales, on peut constater qu'il y a concordance.

Tous les pics peuvent être indexés et correspondent à la phase rhomboédrique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [(Boulaya, Hernando, et al. 2002), (Hervochesa, Fjellvåg, et al. 2007)]. Aucune phase parasite n'est observable dans la limite de détection de l'appareil.

Le calcul des paramètres de maille en utilisant le programme U-Fit donne une valeur de 9.04 \AA pour le paramètre a et 10.38 \AA pour le paramètre c de la maille rhomboédrique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans la littérature ($a = 9.08 \text{ \AA}$ et $c = 10.38 \text{ \AA}$) (Fjellvåg, Gulbrandsen, et al. 1996).

Ce résultat de diffraction de rayons X est une première indication qu'on a la bonne phase de la cible de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dans la limite de détection de l'appareil. Par la suite, on va essayer de confirmer l'existence de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec d'autres caractérisations chimique et magnétique.

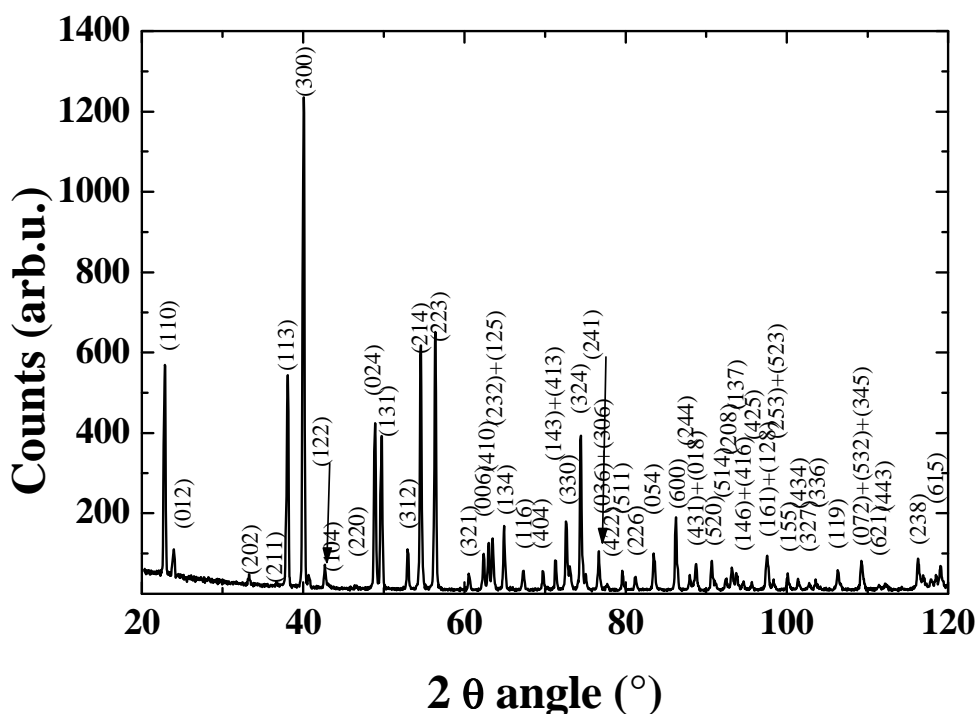


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$ de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

III.1.2.2 Analyse MEB de la cible

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer la morphologie de surface et d'effectuer une analyse chimique des échantillons à l'aide de l'analyseur EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy). L'image de surface de la cible est présentée dans la figure III.2. On observe que la surface est granuleuse avec un mélange de grains et de trous. Cependant, leur distribution est inhomogène mais similaire aux images observées par d'autres auteurs [(Mikamia, and Funahashia, 2005), (Senthilkumar, and Vijayaraghavan, 2009)]. La distribution inhomogène des grains et de trous est due à la température de frittage, la pression appliquée sur la pastille, et le temps de traitement thermique qui ne sont pas bien optimisées pour obtenir une compacité plus élevée. La compacité des cibles est très importante pour les dépôts des couches minces par ablation laser. Les cibles avec des surfaces granuleuses favorisent la formation des gouttelettes sur la surface des couches minces, ce qui peut nuire dans le

cas de l'étude du transport dans les multicouches. Cependant, la qualité de surface de notre cible est similaire à d'autres cibles utilisées par différents auteurs, et reste acceptable pour avoir des surfaces de couches minces de bonne qualité.

Les analyses EDS permettent de connaître les rapports atomiques dans l'échantillon. Celui qui nous intéresse est le rapport entre les atomes de cobalt et ceux de calcium. En faisant une moyenne de ce rapport dans différentes zones analysées, on obtient un rapport Ca/Co de 1.52 ± 0.12 qui est en accord avec la formule chimique du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

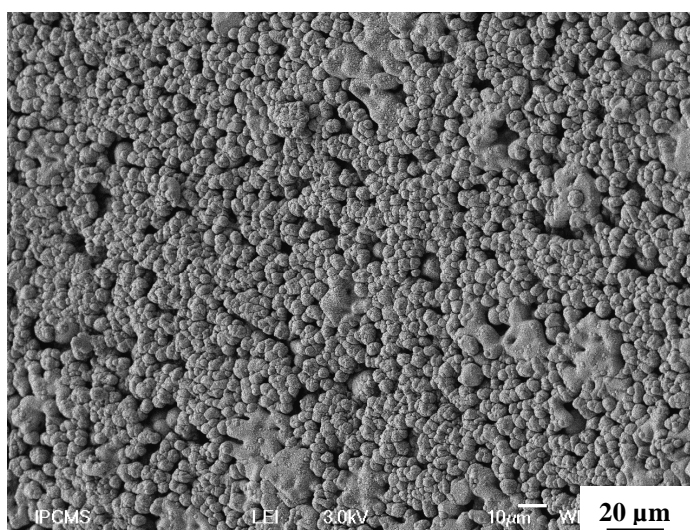


Figure III.2 : Image de surface de la cible de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ observée au MEB.

III.1.2.3 Mesures magnétiques

Pour avoir des informations sur les propriétés magnétiques de notre cible, nous l'avons caractérisée par des mesures SQUID.

La figure III.3 présente la variation de l'aimantation en fonction de la température de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ entre 2 et 70 K en appliquant un champ de 1 kOe en modes Zero Field Cooling (ZFC) et Field Cooling (FC). L'échantillon est refroidi en-dessous de la température d'ordre à champ nul et sous champ, en modes ZFC et FC, respectivement. Puis on mesure la variation de l'aimantation en fonction de la température.

L'observation de ces courbes met clairement en évidence l'existence de deux températures de transition magnétique situées vers 23 et 9 K. La température d'ordre antiferromagnétique interchaîne vers 23 K se manifeste comme un changement abrupte des allures des courbes ZFC et FC. La température de transition vers un état de spin gelé à 9 K se traduit par une irréversibilité des courbes ZFC et FC. Ces deux transitions sont bien caractéristiques de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [(Takeshita, Gokoa, et al. 2007), (Kageyama, Yoshimura, et al. 1997)].

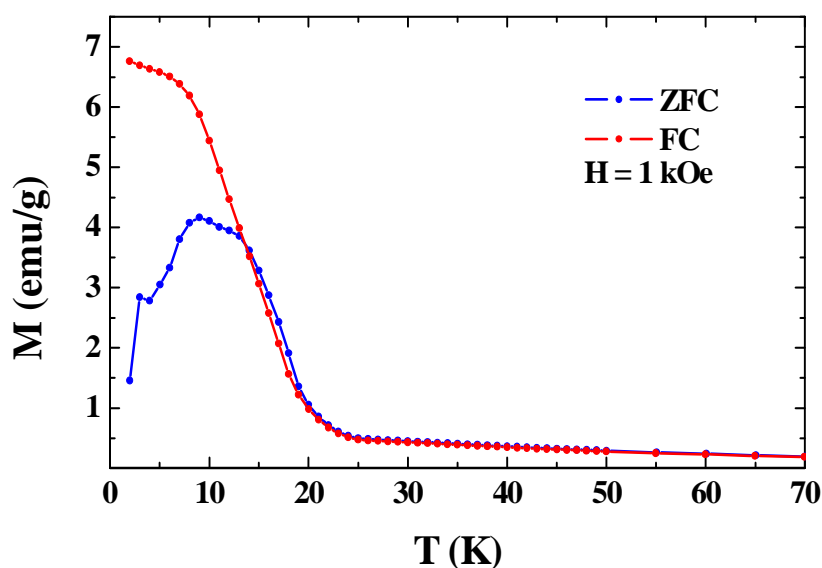


Figure III.3 : Variation de l'aimantation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en fonction de la température en appliquant un champ magnétique de 1 kOe, après des procédures ZFC et FC.

On a mesuré aussi l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 10 et 2 K (figure III.4). A 10 K, on observe bien l'existence du plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation caractéristique du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. L'interaction antiferromagnétique dans le réseau triangulaire conduit à 10 K à une frustration magnétique dans laquelle les moments magnétiques de deux chaînes de Co sont parallèles entre eux, mais antiparallèles au moment de la troisième chaîne. La saturation n'est pas atteinte pour un champ magnétique de 50 kOe, valeur maximum permise par notre SQUID, car celle-ci est attendue à un champ de 90 kOe pour les poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Flahaut, Maignan, et al. 2004).

La courbe d'aimantation à 2K en fonction du champ magnétique présente la variation attendue. On peut voir des plateaux d'aimantation séparés par un intervalle de champ de 12 kOe, on peut noter que seul le premier plateau est bien visible, alors que les deux autres sont difficilement observables. Ceci est dû à la nature polycristalline de nos poudres.

On note aussi que lorsqu'on diminue le champ de 50 kOe à environ 25 kOe, l'aimantation n'est pas constante, mais augmente. Ceci est dû au temps de relaxation de l'aimantation qui est important et peut atteindre 10^5 s à 2 K (Maignan, Hardy, et al. 2004) et aussi dû au fait qu'on n'a pas atteint la saturation à 50 kOe.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [(Kageyama, Yoshimura, et al. 1997), (Jain, Singh, et al. 2006)], et montrent que la cible synthétisée correspond bien à la phase de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

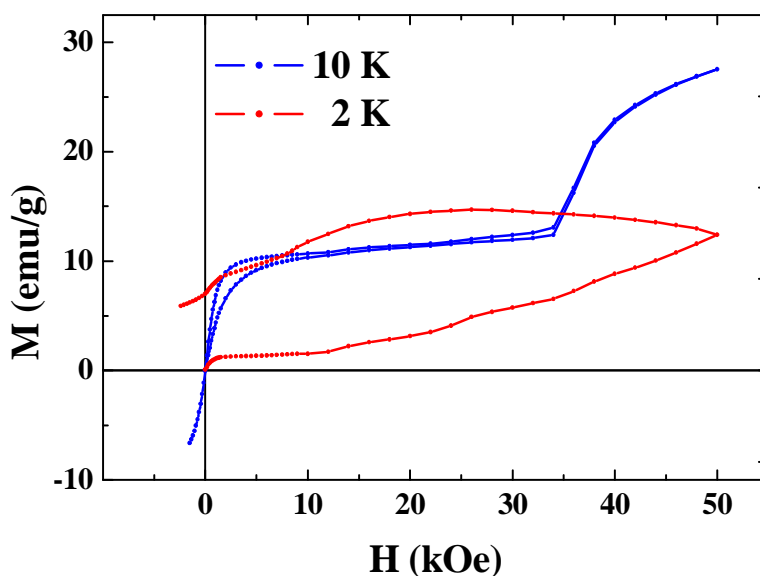


Figure III.4 : Courbes d'aimantation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ enregistrées à 10 et 2 K.

III.2 Élaboration et caractérisation de couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Après avoir obtenu la bonne phase de la poudre de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, nous sommes passés à l'élaboration des couches minces de ce composé par ablation laser pulsée.

La phase d'optimisation des conditions de dépôt pour obtenir des couches minces de bonne qualité et reproductible est relativement longue et nécessite plusieurs mois de travail. Dans notre cas, nous avons testé différentes conditions de dépôt en faisant varier la nature du substrat, la température de dépôt, la nature du gaz et la pression de dépôt pour élaborer la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces. Dans un premier temps, on a réussi à obtenir des couches minces contraintes sur des substrats SrTiO_3 (001) (Moubah, Bouaine, et al. 2007). A cause de la diminution des paramètres de mailles, les couches contraintes ont des températures d'ordre magnétique plus élevées que celles du matériau massif. De plus on note la disparition du plateau d'aimantation à $1/3$ d'aimantation à saturation. Ceci revient à dire qu'il faut plus d'énergie pour briser le couplage antiferromagnétique du réseau triangulaire.

Les meilleurs résultats, pour avoir des couches avec des propriétés similaires à celles du matériau massif, ont été obtenus en utilisant des substrats d' Al_2O_3 (001) choisis pour leur symétrie hexagonale semblable à celle de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, à une température de 900°C et des pressions entre 10^{-3} et 0.07 mbar d'oxygène. Les autres paramètres expérimentaux suivants étaient maintenus constants :

- Distance substrat – cible : 5 cm
- Fluence laser : 1.5 J.cm^{-2}
- Fréquence laser : 10 Hz

III.2.1 Diffraction de rayons X

La première information sur la structure cristalline de nos couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposées sur des substrats Al_2O_3 (001) a été obtenue par diffraction

de rayons X. Le diffractogramme de rayons X ne présente pas les pics les plus intenses (pics du substrat) pour lesquels la mesure n'a pas été faite, afin d'éviter la détérioration du détecteur et mieux mettre en évidence les autres pics de plus faible intensité.

La figure III.5 présente les diffractogrammes de rayons X des couches minces déposées à une température constante de 900°C et en faisant varier la pression dans un intervalle de 10^{-3} à 10^{-1} mbar d' O_2 pour illustrer l'effet de la pression de dépôt sur l'élaboration de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces.

Pour des pressions entre (10^{-3} et 0,07 mbar d' O_2), on peut noter que toutes les couches sont polycristallines, sans aucune phase parasite telles que les : CaO, CoO, Co_3O_4 , et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [(Hu, Sutter, et al. 2005), (Hu, Si, et al. 2005)] qui peuvent être formées facilement pendant la synthèse de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Par ailleurs, seuls les pics (113), (300), (214), et (223) sont observés pour le film déposé à une pression de 10^{-2} mbar. En baissant la pression de dépôt à 10^{-3} mbar, on voit la disparition du pic (223), et en augmentant la pression à 0.07 mbar seuls les pics (300) et (223) existent. L'intensité du pic (223) est très faible, ce qui suggère que ce film à une orientation préférentielle de croissance. Cependant, l'apparition et la disparition des pics diffractants en fonction de la pression varient d'une manière aléatoire, ce qui rend l'interprétation de ces résultats difficile.

A une pression de dépôt en oxygène égale à 0.1 mbar, des traces de phases parasites du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et de CaO apparaissent. L'existence de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ provient de sa grande stabilité dans une atmosphère riche en oxygène (Minami, Itaka, et al. 2002). La formation de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ induit un excès en calcium, et par conséquent la formation de CaO (Itahara, Seo, et al. 2005). Ce résultat montre l'importance de la pression de dépôt sur la stabilisation de la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces, en accord avec le diagramme de phase des poudres des cobaltites (Sopicka-Lizer, Smaczyński, et al. 2005), qui montre que la synthèse de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ passe par une phase intermédiaire de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Ces résultats ne confirment pas la pureté des films de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ mais restent corrects dans la limite de détection de la technique de la diffraction de rayons X.

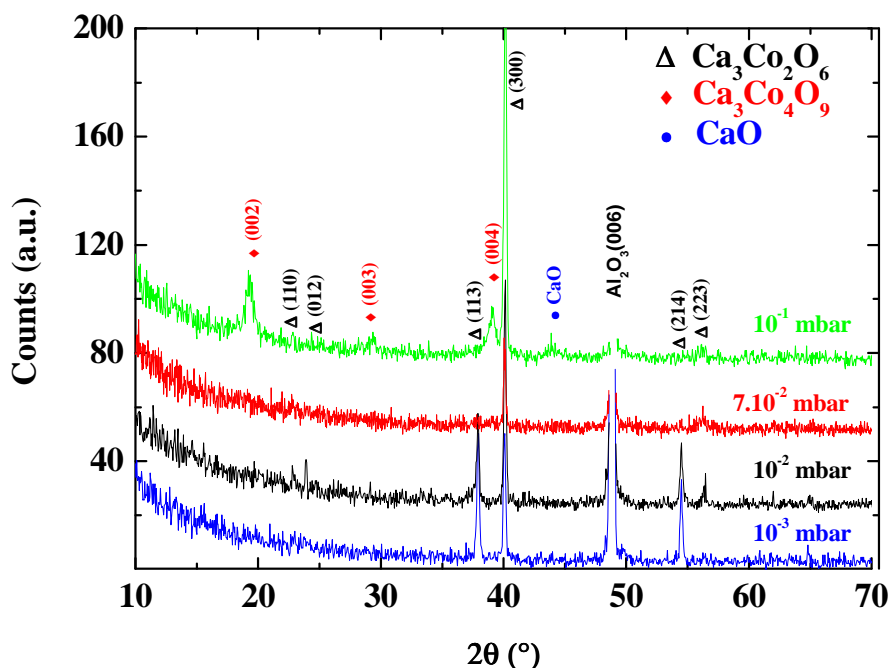


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X pour différentes couches de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposées à différentes pressions entre 10^{-3} et 10^{-1} mbar d'oxygène.

III.2.2 Microscopie électronique en transmission

L'observation par microscopie électronique en transmission en vue transverse de la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposée à une pression de 10^{-3} mbar d' O_2 a permis d'étudier les mécanismes de croissance et la texture de la couche. La figure III.6.a présente une image MET en section transverse en faible résolution. On peut voir que l'interface couche-substrat est bien nette. La couche est continue, avec une épaisseur uniforme d'environ 160 nm. On peut également confirmer en haute résolution le caractère polycristallin observé en diffraction de rayons X (figure III.6.b). En effet on observe des plans atomiques avec différentes orientations cristallographiques, tels les plans (214) et (006). Cette figure permet aussi de montrer que la couche $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ a une structure cristalline dès la surface du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Vue le caractère local du MET et la nature polycristalline de nos couches, cette image n'est pas représentative de tout l'échantillon, car dans d'autres régions on peut trouver d'autres plans atomiques avec différentes autres orientations cristallographiques.

Aucune phase parasite n'a pu être observée à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3(001)/\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, comme celle observée dans les couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées par la même technique et sur les mêmes substrats [(Moubah, Colis, et al. 2010), (Moubah, Colis, et al. 2008)].

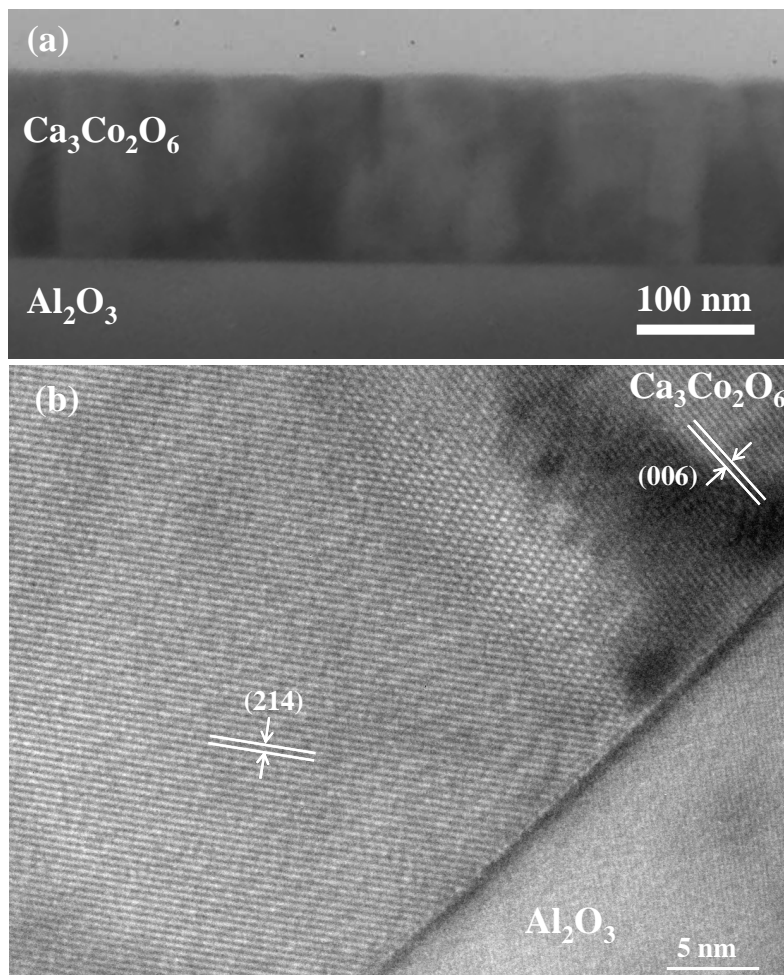


Figure III.6 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission en vue transverse d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$: a) en faible grandissement, et b) en haute résolution.

III.2.3 Diffraction électronique

La figure III.7 présente le cliché de diffraction électronique obtenu suivant l'axe de zone [010] du substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ de l'échantillon déposé à une pression de 10^{-3} mbar d'oxygène. Le cliché est constitué d'anneaux discontinus, ce qui indique un caractère polycristallin de la cobaltite. Tous les anneaux peuvent être indexés selon la phase rhomboédrique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ confirmant ainsi la pureté de nos couches minces. Différentes zones ont été observées mais aucune phase parasite n'est observée. Les paramètres de maille du film mesurés à partir de ce cliché de diffraction sont $a = 9.06 \pm 0.05 \text{ \AA}$ et $c = 10.40 \pm 0.05 \text{ \AA}$ similaires à ceux rapportés dans les échantillons massifs ($a = 9.08 \text{ \AA}$ et $c = 10.38 \text{ \AA}$). Ces résultats sont en accord avec les analyses de diffraction de rayons X qui montrent que les couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sont polycristallines. Ces résultats montrent l'absence de phases parasites, mais ce n'est pas une indication de pureté des films vu le caractère local de la microscopie électronique en transmission. Par la suite, nous allons analyser par XPS nos couches pour avoir plus d'informations sur la chimie et la structure électronique.

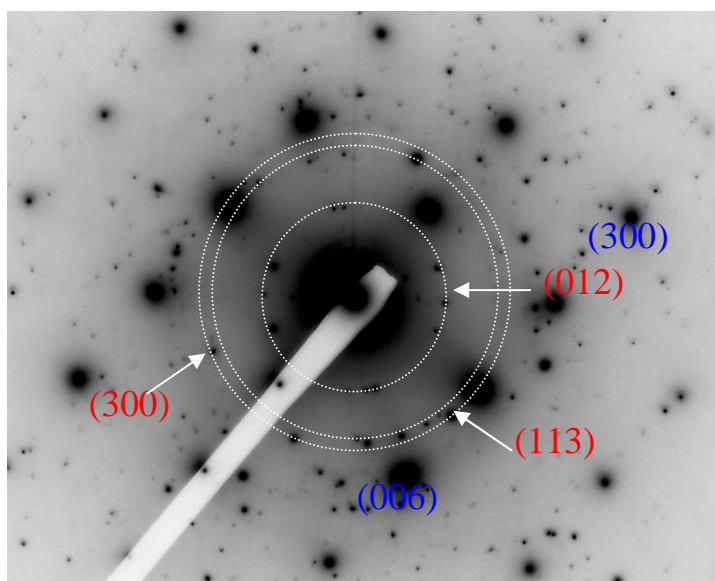


Figure III.7 : Cliché de diffraction électronique en section transverse de la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposée sur $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. En rouge et bleu, sont représentées les indexations des plans de diffraction de la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et du substrat d' Al_2O_3 , respectivement.

III.2.4 Spectroscopie de photoémission X

L'analyse par spectroscopie de photoémission X (XPS) permet de déterminer la composition et les valences des éléments présents en surface dans nos couches de cobaltite. La figure III.8.a présente le spectre à température ambiante du Co 2p obtenu pour une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Deux raies situées à 780.5 et 796 eV sont observées caractéristiques du Co^{3+} .

On observe également une petite raie satellite vers une valeur d'énergie d'environ 786 eV pouvant être attribuée soit au Co^{3+} , soit au Co^{2+} . Chambers, Farrow, et al. 2002 ont démontré que l'intensité de la raie satellite est très faible pour le Co^{3+} , alors qu'elle est beaucoup plus intense pour le Co^{2+} . L'intensité de la raie satellite est très faible, ce qui montre la présence majoritaire du Co^{3+} dans nos échantillons.

Ces résultats sont bien caractéristiques du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sous forme massive (Takubo, Mizokawa, et al. 2005) et indique que seul le Co^{3+} existe dans les sites prismatiques trigonaux et octaédriques en surface de notre échantillon.

Il est également important de noter que la valence 3+ du cobalt est aussi stable à basse température (Sampathkumaran, Fujiwara, et al. 2004).

La valence du calcium peut être également déterminée à partir du spectre XPS du Ca 2p. On peut voir l'existence de deux raies situées à 347.2 et 350.7 eV, indiquant que la valence du calcium est 2+. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans la littérature (Yagi, Yoshida, et al. 2006) et en accord avec la formule chimique du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Ces résultats sont importants, puisque les propriétés magnétiques sont très sensibles à la valence du cobalt dans les différents sites cristallographiques de la structure de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

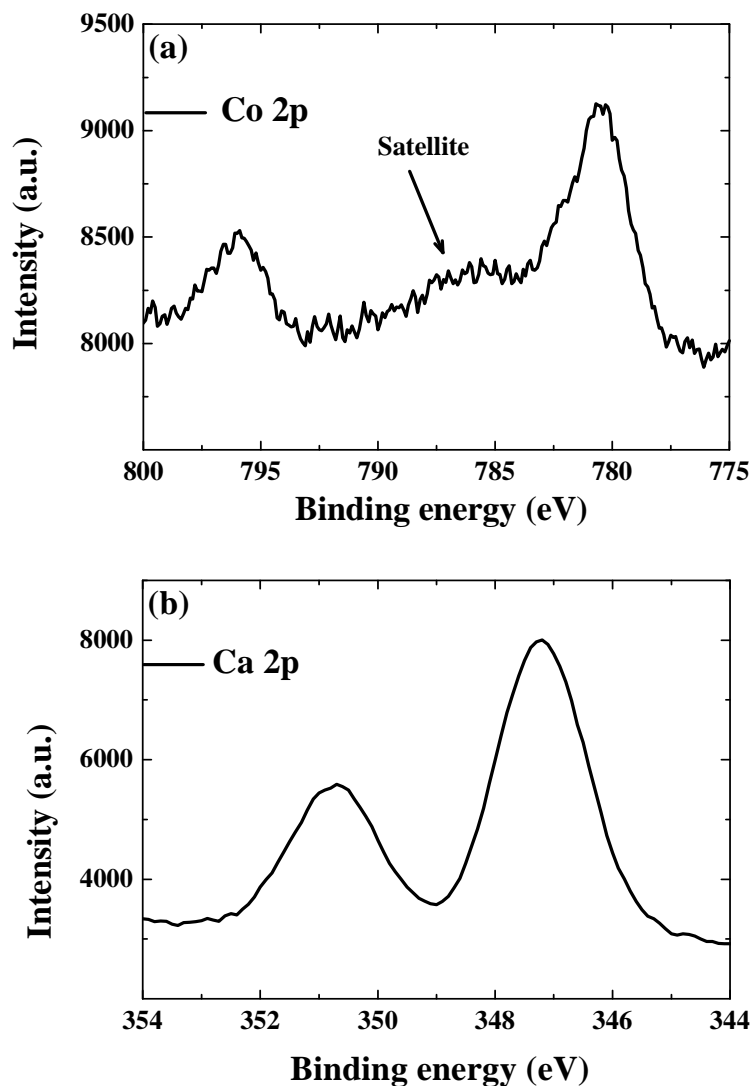


Figure III.8 : Spectre XPS d'une couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ à température ambiante pour : a) Co 2p, b) Ca 2p. Le spectre a été enregistré en utilisant une radiation monochromatique Al $K\alpha$ (1486.7 eV).

III.2.5 Calcul du gap optique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

La cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ est un composé avec des propriétés magnétiques particulières. En vue de mieux comprendre ces propriétés il est nécessaire de comprendre sa structure électronique. Des calculs *ab initio* effectués sur la cobaltite

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ par (Vidya, Ravindran, et al. 2003) ont prédit que sa structure électronique change de caractère métallique à un isolant quand il passe d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique, respectivement.

Cette prédiction est en grande divergence avec l'expérience. Il a été démontré expérimentalement que la cobaltite est bien isolante et ne change pas de caractère avec les différents états magnétiques [(Baibich, Broto, et al. 2002), (Takahashi, Shimada, et al. 2006)]. Par ailleurs, Wu, Haverkort, et al. 2005 en utilisant des calculs LSDA+U (local density approximation with Hubbard terms) ont réussi à modéliser le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et à démontrer qu'il n'est pas un demi-métal mais un isolant de Mott en accord avec l'expérience.

Cependant dans les calculs de Wu, Haverkort, et al. 2005, le terme U utilisé dépend fortement du gap de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, comme le montre la figure III.9. En outre, le gap du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ n'est pas encore connu dans la littérature. Il nous est donc apparu important de le déterminer expérimentalement. Pour ce faire nous avons effectué des mesures optiques et de transport sur les couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

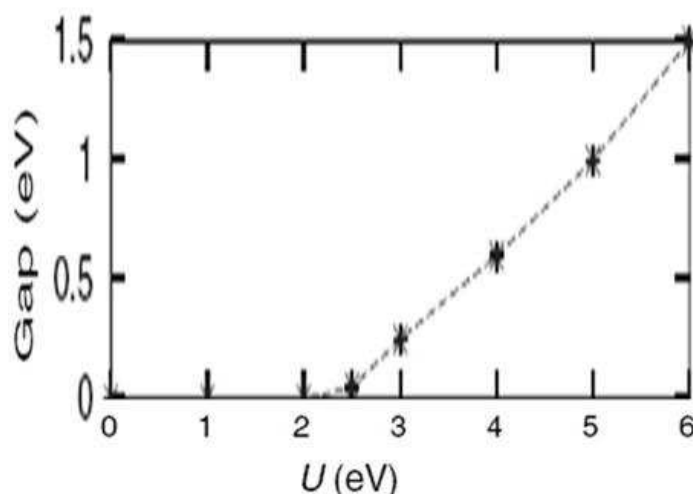


Figure III.9 : Variation du gap de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en fonction du terme U selon la référence (Wu, Haverkort, et al. 2005).

Les propriétés optiques de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ont été étudiées par spectroscopie UV-visible. Le spectre UV-visible d'une couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ d'épaisseur 160 nm est présenté dans la figure III.13. On observe que le film commence à absorber les photons dans la région UV-visible pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm.

On note que le substrat n'absorbe pas dans cet intervalle de longueur d'onde, comme le montre la figure II.10.

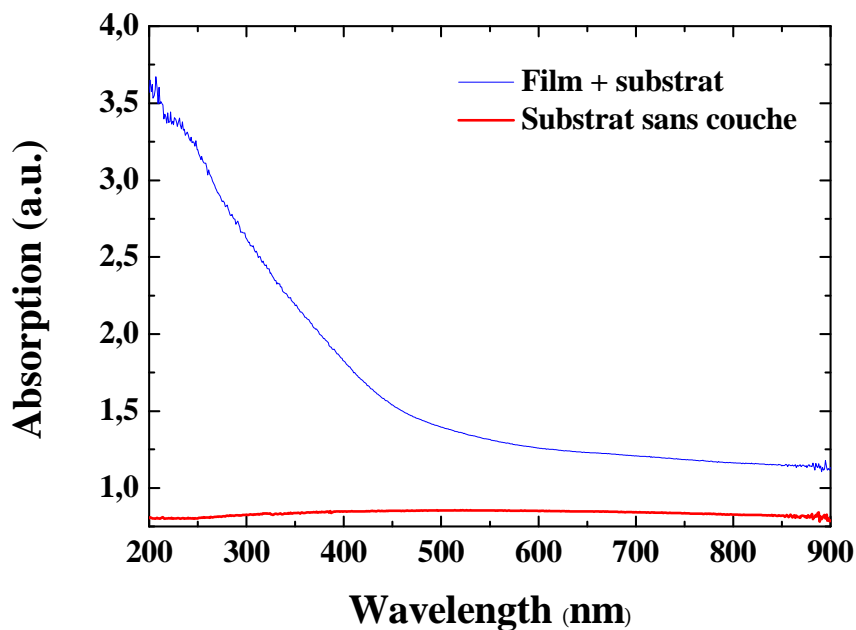


Figure II.10 : Spectres d'absorption d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposée sur un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ et d'un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ sans couche.

Pour avoir plus d'informations sur la structure électronique de notre composé. On peut estimer que les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction sont données par la formule suivante: $\alpha = \alpha_0 \cdot (h\nu - E_g)^2 / h\nu$ (Tauc, 1974) avec :

- α : coefficient d'absorption
- α_0 : constante
- $h\nu$: énergie d'un photon
- E_g : gap

Le coefficient d'absorption α est déterminé à partir du spectre de transmittance (figure III.11.a) en utilisant la relation suivante: $\alpha = \frac{\text{Ln}(1/T)}{d}$ où T est la transmittance et d est l'épaisseur de la couche qui est dans notre cas de 160 nm.

En traçant le produit $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure III.11.b), et en faisant une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, on peut calculer la valeur du gap optique E_g .

La valeur du gap déduite est de 1.35 eV. Cette valeur du gap est similaire à celle estimée par Wu, Haverkort, et al. 2005 en utilisant une valeur de terme U de 5.6 eV comme le montre la figure III.9. Cette valeur du gap devrait être utilisée pour d'autres calculs théoriques sur la structure électronique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, pour mieux comprendre les propriétés de ce matériau complexe, en partant de données déterminées expérimentalement.

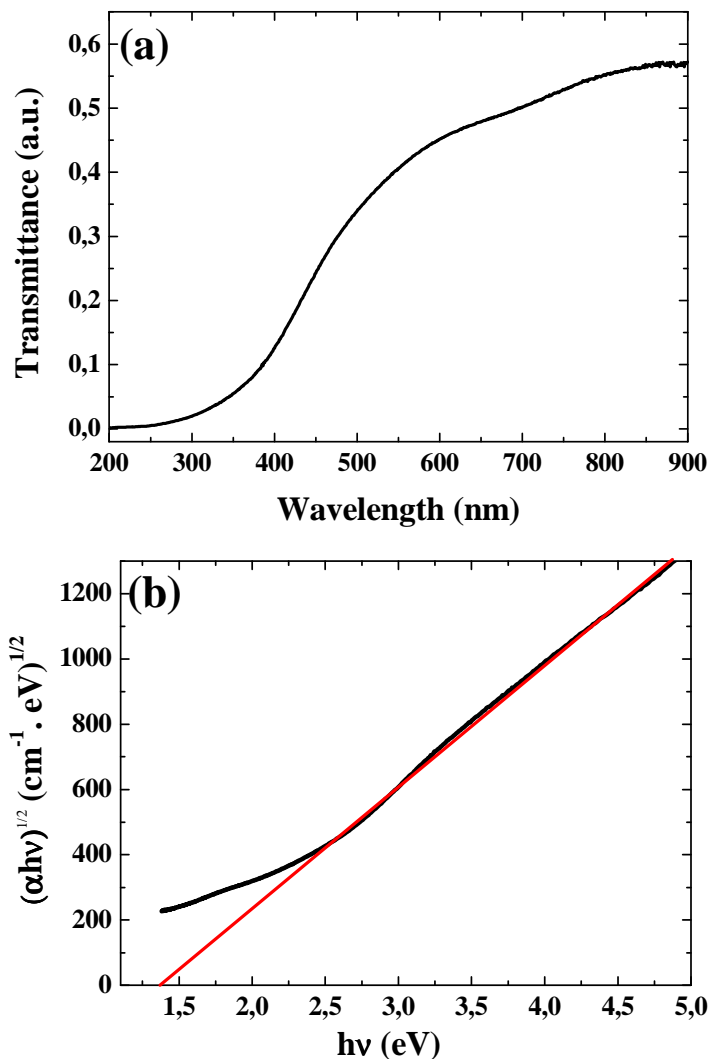


Figure III.11 : a) Spectre de transmittance d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$; b) Variation du produit $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie $h\nu$.

III.2.6 Propriétés électriques

Des mesures de la résistance en fonction de la température ont été effectuées sur les couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. La figure III.12 présente la courbe obtenue en faisant varier la température de 300 à 150 K. La résistance augmente d'une manière significative en diminuant la température, ce comportement est similaire à celui d'un semi-conducteur ou un isolant.

En-dessous de 150 K la résistance atteint $10 \text{ G}\Omega$ et la mesure devient très difficile. L'ordre de variation de la résistance est comparable à celui observé dans les poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dans le même intervalle de température [(Cheng, Zhou, et al. 2009), (Maignan, Hébert, et al. 2003)].

Une analyse approfondie de la courbe $\ln(R)$ en fonction de $1/T$ montre une différence de comportement dans la variation de la courbe. En effet, on peut distinguer deux pentes au-dessus et en-dessous de 270 K. Ceci provient de l'existence des défauts structuraux qui deviennent actifs à basse température. Pour des températures entre 270 et 300 K, la pente peut être reliée au gap de la cobaltite. En vue d'extraire le gap et la profondeur des niveaux actifs dans le gap, il faut tracer la variation de $\ln(n)$ en fonction de $1/T$, n étant la densité des porteurs. Cependant la densité des porteurs n'est pas mesurable par notre dispositif. On peut néanmoins montrer par un simple calcul que la pente de la variation de $\ln(n)$ vs $1/T$ est identique à celle de la variation de $\ln(R)$ vs $1/T$ si l'on considère que la mobilité des porteurs est indépendante de la température. Dans ce cas la résistance peut s'écrire comme suit : $R = R_0 e^{\Delta E/2kT}$ avec :

- R_0 : constante
- ΔE : énergie qu'un électron doit avoir pour pouvoir passer dans la bande de conduction
- k : constante de Boltzmann

Dans cette approximation, les énergies ΔE_1 et ΔE_2 correspondant aux deux régimes de conduction au-dessus et en-dessous de 270 K ont des valeurs 1.32 et 0.42 eV, respectivement. L'énergie de 1.32 eV est similaire à celle du gap mesuré par spectroscopie UV-visible. Cependant la valeur ΔE_2 est probablement due aux défauts dans le gap qui peuvent être des lacunes d'oxygène. Les lacunes d'oxygène peuvent induire des niveaux pièges dans le gap (Zhang, and Wei, 2002).

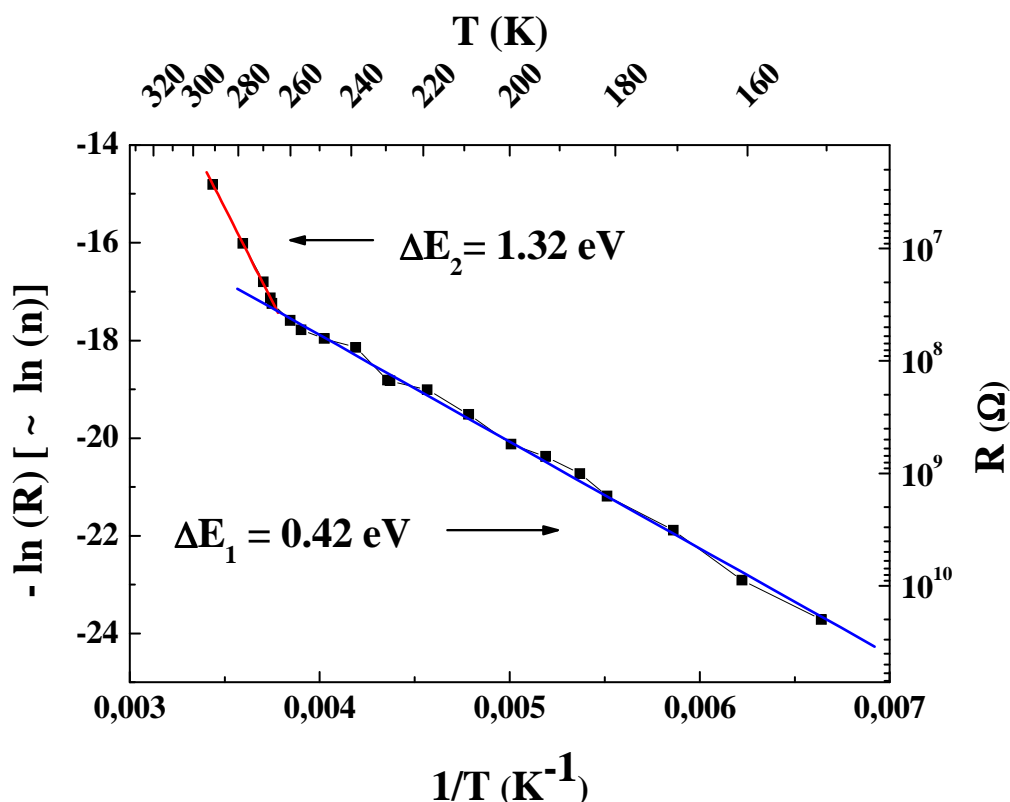


Figure III.12 : Variation de la résistance en fonction de la température d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

III.2.7 Propriétés magnétiques: effet de l'épaisseur des films

Des études récentes de diffraction de neutrons effectuées sur le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sous forme massive ont démontré que la structure magnétique est incommensurable le long de l'axe c , avec une longueur de corrélation de l'ordre de 550 nm à 24 K qui diminue lorsqu'on a baissé la température [(Agrestini, Chapon, et al. 2008), (Agrestini, Mazzoli, et al. 2008)]. Ces études nous ont encouragé à étudier l'effet de l'épaisseur dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sur les propriétés magnétiques de notre composé. Le fait de réaliser des couches minces avec des épaisseurs nanométriques va empêcher la stabilisation d'une structure magnétique stable, au regard de la grande longueur de

corrélation (550 nm) de sa structure magnétique. Il est donc intéressant de voir l'effet de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en couches minces.

III.2.7.1 Susceptibilité magnétique

Les variations des susceptibilités magnétiques en fonction de la température en modes ZFC et FC pour un champ magnétique appliqué de 1 kOe parallèle à la surface des films sont présentées dans la figure III.13.

Pour tous les films avec des épaisseurs entre 35 nm et 200 nm, un changement brutal de l'allure des courbes ZFC et FC vers 22 K est observé, cette température correspond à la transition antiferromagnétique entre les chaînes. À 9 K, une forte irréversibilité entre les courbes ZFC et FC est observée et correspond à la transition vers un état de spin gelé. Toutes ces transitions magnétiques sont similaires à celles rapportées dans le matériau massif. Cependant, pour des épaisseurs de films inférieures à 60 nm une divergence supplémentaire des courbes ZFC et FC à environ 45 K est observée. Le même comportement a déjà été noté pour des nanobâtonnets de longueur de 300 nm et un diamètre de 40 nm et des nanocristaux de taille de 50 nm du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, mais la nature de cette transition est encore pour le moment inconnue [(Li, Yao, et al. 2007), (Mohapatra, Iyer, et al. 2009)]. Le fait que la valeur de cette température de transition est indépendante de l'épaisseur du film pour les films avec une épaisseur inférieure à 60 nm, indique que son origine est intrinsèque à notre matériau.

Le couplage ferromagnétique unidimensionnel à l'intérieur d'une chaîne est probablement responsable de cette transition. A haute température, seul le couplage ferromagnétique unidimensionnel existe. En diminuant l'épaisseur des films, l'ordre à courte portée devient plus visible. Le développement de cet ordre le long des chaînes induit une corrélation magnétique. L'existence de cette corrélation magnétique dans les systèmes unidimensionnels est théoriquement expliquée par De Jongh, and Miedema, (1974).

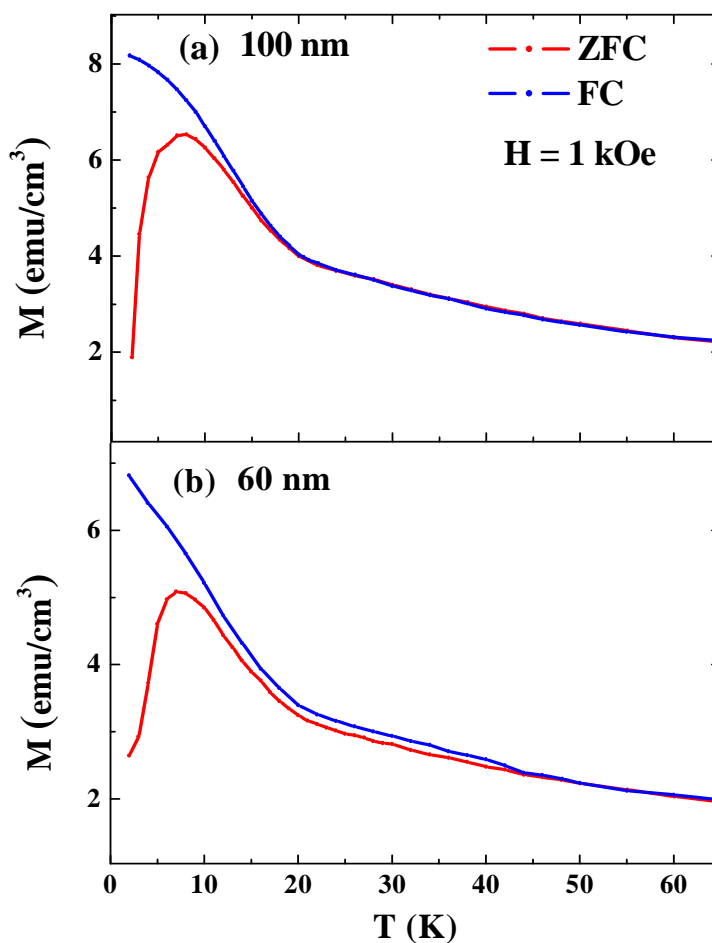


Figure III.13 : Évolution de l'aimantation en fonction de la température pour des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec différentes épaisseurs : a) 100 nm, b) 60 nm. La mesure a été effectuée en appliquant un champ de 1 kOe parallèlement à la surface du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

III.2.7.2 Courbes d'aimantation

La figure III.14 présente les courbes d'aimantation à 10 K pour des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec différentes épaisseurs entre 35 et 70 nm. Pour tous les films, un plateau à un tiers de l'aimantation à saturation est bien observé correspondant à la

transition ferrimagnétique/ferromagnétique prévue pour le réseau d'Ising triangulaire. L'existence du plateau à 10 K ne semble pas être affectée par la diminution de l'épaisseur du film de 70 à 35 nm.

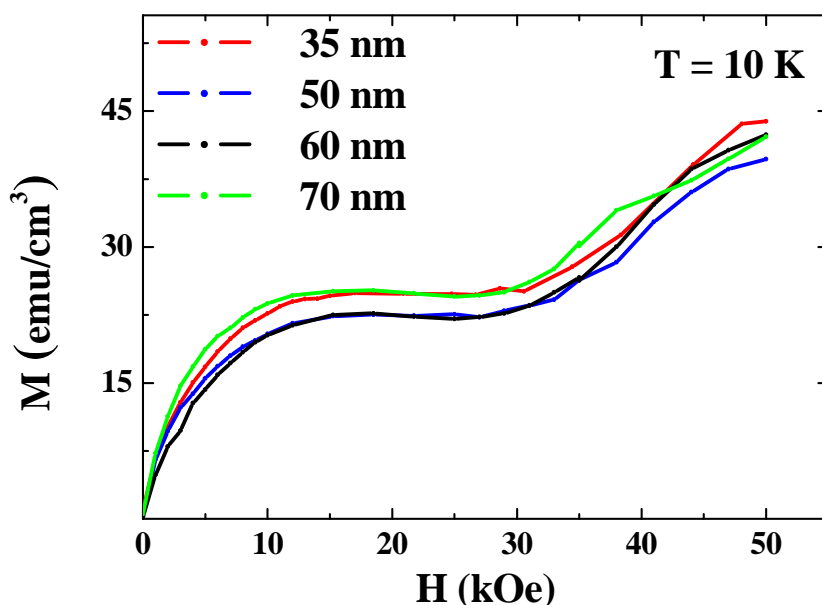


Figure III.14 : Courbe d'aimantation à 10 K pour des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec différentes épaisseurs. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à la surface du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

En revanche, à 2 K (figure III.15), seuls les films avec des épaisseurs supérieures à 60 nm présentent un plateau entre 0 et 12 kOe. Cependant, plusieurs plateaux séparés de 12 kOe sont observés dans les monocristaux de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Bien que dans les monocristaux, les plateaux soient bien définis (Maignan, Michel, et al. 2000), dans les échantillons polycristallins seul le premier de ces plateaux est bien visible (Jain, Singh, et al. 2006). Dans nos couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, seul le premier plateau est bien visible, ce qui est en accord avec leur caractère polycristallin. On peut également remarquer que pendant la diminution du champ de 50 kOe à environ 30 kOe, l'aimantation n'est pas constante, mais augmente. Ceci est dû au phénomène de relaxation de l'aimantation, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'on n'a pas atteint la

saturation à 50 kOe. Ce phénomène est similaire à celui observé dans les échantillons massifs de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

En diminuant l'épaisseur du film en-dessous de 50 nm, on peut noter que ce plateau disparaît. Une rotation continue des moments magnétiques est observée contrairement à ce qui est observé dans les échantillons massifs.

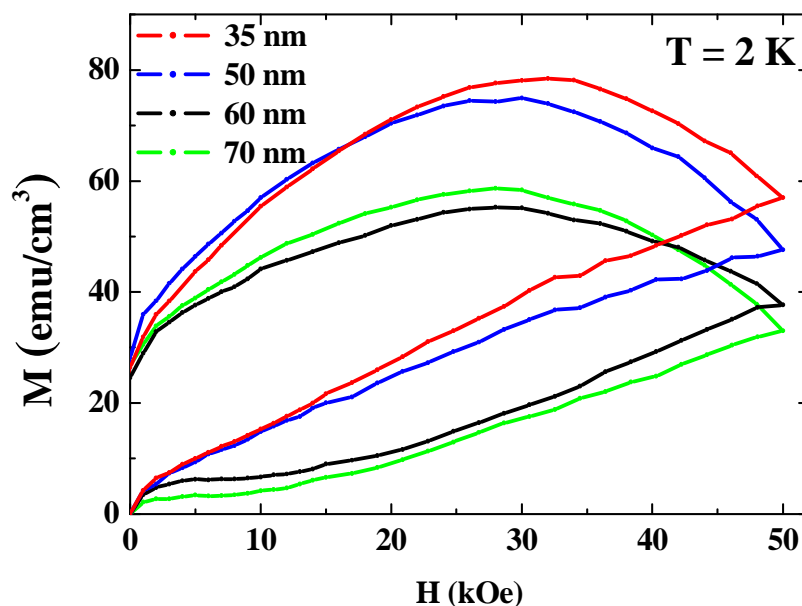


Figure III.15 : Courbes d'aimantation à 2 K pour des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec différentes épaisseurs. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à la surface du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

L'absence de ce plateau pour les films les plus minces et sa présence pour les films les plus épais indiquent que l'épaisseur du film joue un rôle crucial pour les mécanismes conduisant à ces plateaux. Son explication peut être faite sur la base: i) de l'incommensurabilité de la structure magnétique de notre système, et ii) des défauts qui peuvent apparaître le long des chaînes. Selon les études des références [(Agrestini, Mazzoli, et al. 2008), (Agrestini, Chapon, et al. 2008)], la structure magnétique est incommensurable (figure III.16) avec une longueur de corrélation de 550 nm à 24 K. Cette longueur de corrélation diminue avec la température. L'incommensurabilité de la structure magnétique est due à la frustration géométrique de notre composé. Elle est due

à l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les interactions entre les moments magnétiques dans le réseau triangulaire empêchant la stabilisation d'une structure magnétique commensurable.

Par ailleurs, les mêmes auteurs, en utilisant des expériences de diffraction des neutrons sur des échantillons de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ massif, ont démontré que les corrélations à courte portée deviennent plus visibles à très basse température. Cette visibilité a été expliquée par l'existence de défauts structuraux (lacunes d'oxygène) le long des chaînes qui brisent la «propagation» de la structure magnétique à longue portée. Il est donc possible que dans notre cas, la diminution de l'épaisseur du film en-dessous d'une valeur critique empêche la propagation de la corrélation à longue portée. Ainsi, les corrélations à courte portée deviennent dominantes induisant ainsi une augmentation de la dynamique des interactions et produisant une rotation continue des moments magnétiques. En conséquence, aucun plateau d'aimantation n'est observé. Ce scénario peut être soutenu par l'étude de Flahaut, Maignan, et al. 2004 qui ont démontré que les plateaux d'aimantation observés à 2 K dans les poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, dont une partie de cobalt a été substituée par du chrome, sont très sensibles à la concentration de chrome, même lorsque cette concentration est faible (2.5%). Pour l'échantillon contenant 2.5% de chrome (à savoir les défauts qui cassent les corrélations à longue portée), on note la disparition des plateaux dans la courbe d'aimantation à 2 K. Des résultats similaires ont été également observés par Mohapatra, Iyer, et al. 2009, qui ont montré qu'aucun plateau d'aimantation à 2 K n'est observé dans les nanocristaux de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

Ces résultats peuvent être utiles pour comprendre l'origine des plateaux d'aimantation dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$.

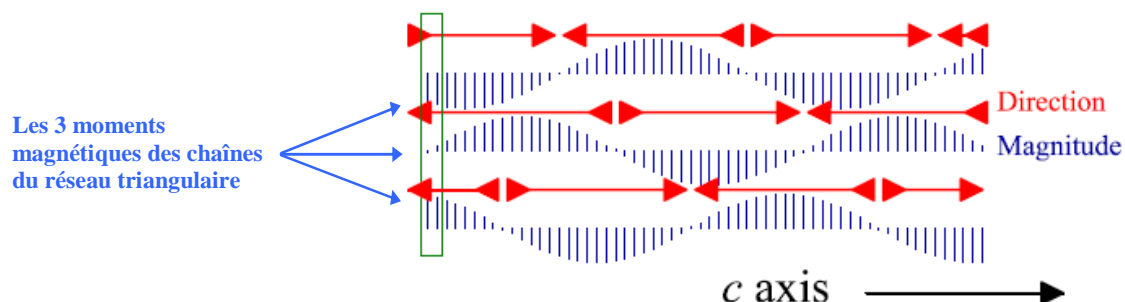


Figure III.16 : Schéma proposé par la référence (Agrestini, Chapon, et al. 2008) pour décrire la structure magnétique du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ le long de l'axe c . Elle met en évidence l'incommensurabilité de cette dernière. L'incommensurabilité de la structure magnétique est due à la frustration géométrique de notre composé, c'est-à-dire à l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les interactions entre les moments magnétiques dans le réseau triangulaire.

III.2.7.3 Mesure du temps de relaxation de l'aimantation

On a procédé à des mesures de relaxation pour obtenir des informations supplémentaires sur la longueur de cohérence. Pour mesurer le temps de relaxation à 2 K, on a appliqué un champ magnétique de 6 kOe (milieu des plateaux des courbes d'aimantation) et mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction du temps comme le montre la figure III.17. On peut voir clairement que l'aimantation varie très lentement, ce qui est bien caractéristique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (Maignan, Hardy, et al. 2004).

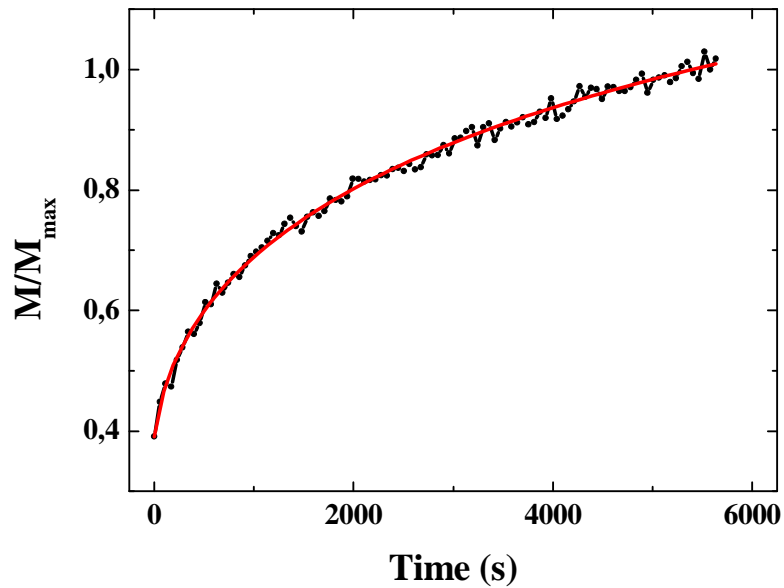


Figure III.17 : Évolution de l'aimantation d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ d'épaisseur 60 nm en fonction du temps à 2 K en appliquant un champ de 6 kOe parallèlement à la surface du film. En noire et rouge, on a présenté la courbe expérimentale et sa régression, respectivement.

Ce type de variation de l'aimantation peut être modélisé en utilisant l'équation qui lie la

variation de l'aimantation au temps comme suit : $M(t) = M_0 + M_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{t}{\tau}}}$ avec :

- $M(t)$: aimantation en fonction du temps
- τ : temps de relaxation
- M_0 et M_1 : constantes

On peut constater qu'il y a une superposition de la courbe expérimentale et de la régression. Les valeurs du temps de relaxation extraites des régressions pour différentes couches de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ augmentent avec l'épaisseur du film comme le montre la figure III.18. Le temps de relaxation varie de 2500 à 11500 s lorsque l'épaisseur augmente de 35 à 200 nm. On peut remarquer aussi qu'il y a un changement de la pente de la courbe vers 60 nm, ce qui correspond à l'épaisseur pour laquelle le plateau de la courbe

d'aimantation à 2 K apparaît. Cela reflète la relation entre le temps de relaxation et l'existence de plateaux. En augmentant l'épaisseur à 200 nm le temps de relaxation atteint une valeur constante d'environ 11500 s ce qui est comparable à la valeur calculée pour les échantillons massifs (Maignan, Hardy, et al. 2004). Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans les cycles d'hystérésis de ces films à 2 K et qui suggèrent que l'absence du plateau d'aimantation est accompagnée d'une augmentation de la dynamique de l'aimantation lors de la diminution de l'épaisseur du film. La diminution du temps de relaxation peut être comprise par une diminution de l'interaction magnétique inter- et intra-chaîne induite par la diminution de l'épaisseur du film. En diminuant l'épaisseur du film, l'énergie magnétique nécessaire pour aligner des spins finis est beaucoup plus faible que celle des spins infinis.

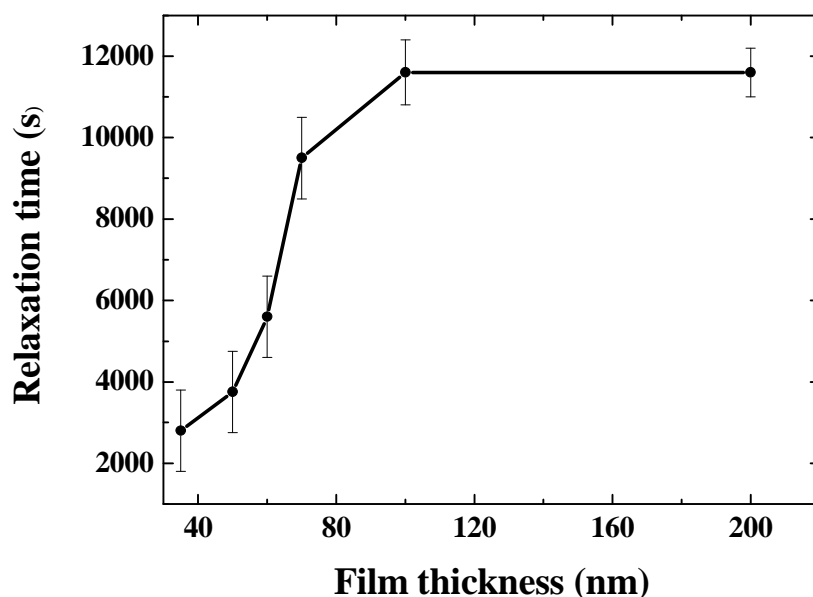


Figure III.18 : Dépendance du temps de relaxation en fonction de l'épaisseur du film à une température de 2 K et un champ magnétique de 6 kOe.

III.2.7.4 Discussion

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour comprendre l'origine des plateaux d'aimantation dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. L'un des modèles souvent utilisés

est basé sur l'effet tunnel quantique de l'aimantation. Le concept de l'effet de tunnel quantique de la l'aimantation est basé sur la formation de macrospin généralement avec une valeur finie, par exemple $S = 10$ selon la référence (Thomas, Lioni, et al. 1996). La taille du macrospin correspond à une longueur de cohérence inférieure à 10 nm [(Stamp, Chudnovsky, et al. 1996), (Balcells, Tholenm, et al. 1992)].

Dans le cas de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, [Maignan, Hardy, et al. 2004] ont supposé que l'effet tunnel implique probablement des macrospins avec des valeurs de $S = 2$, $S = 4$ et $S = 6$. Dans les deux cas, pour obtenir un tel spin, les auteurs ont estimé une modification du spin du cobalt occupant les sites octaédriques de $S = 0$ à $S = 2$. Cependant, toutes les études expérimentales ont démontré qu'aucune modification de l'état de spin n'est observée pour les ions de cobalt occupant les sites octaédriques [(Agrestini, Chapon, et al. 2008), (Sampathkumaran, Fujiwara, et al. 2004)]. Ces résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec ces hypothèses.

De même, nos résultats expérimentaux ne peuvent également pas appuyer l'effet tunnel quantique de l'aimantation comme mécanisme à l'origine des plateaux d'aimantation observés dans le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Selon notre étude, l'occurrence de ces plateaux exige une grande longueur de corrélation et par conséquent une épaisseur de film de l'ordre de 60 nm, qui est beaucoup plus grande que la taille d'un macrospin exigée par l'effet tunnel de l'aimantation, typiquement moins de 10 nm [(Stamp, Chudnovsky, et al. 1996), (Balcells, Tholenm, et al. 1992)].

Cependant, si l'effet tunnel ne peut pas expliquer les plateaux d'aimantation dans la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, un modèle de système métastable semble plus adapté. En raison de la frustration géométrique dans le réseau triangulaire, les chaînes de spin de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sont loin d'être en équilibre [(Kudasov, 2006), (Kudasov, 2007), (Kudasov, Korshunov, et al. 2008)], et il est donc difficile de réduire au minimum l'énergie de toutes les interactions locales. Toutefois, des solutions pour simuler les plateaux peuvent être trouvées en utilisant des simulations de Monte-Carlo, et minimiser ainsi l'énergie de système. Plusieurs auteurs ont réussi à reproduire les plateaux d'aimantation en impliquant dans leur modèle un système métastable [(Soto, Martinez, et al. 2009), (Yao, Dong, et al. 2006)]. Dans tous ces calculs, les auteurs ont considéré l'existence de moments magnétiques géants associés à une longueur de corrélation le long des chaînes. Les valeurs de moments magnétiques géants sont nécessaires dans les

calculs de Monte-Carlo pour exprimer l'interaction ferromagnétique entre les ions de cobalt à l'intérieur d'une chaîne.

De toutes ces études, seuls Soto, Martinez, et al. 2009, proposent une valeur du moment magnétique géant qui est de l'ordre de $S = 32$. Cette valeur correspond à une longueur de corrélation magnétique d'environ 10 nm (si l'on considère le paramètre de maille c qui est d'environ 1 nm pour le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et les $S = 2$ et 0 pour les ions de cobalt dans les sites prismatiques trigonaux et octaédriques, respectivement).

Du point de vue de longueur de corrélation, ce modèle est en accord qualitatif avec nos résultats, car l'existence de ces plateaux nécessite l'existence d'une longueur de corrélation minimale. La valeur de longueur de cohérence de 60 nm pourra être très utile pour d'autres calculs théoriques.

III.3 Conclusion du chapitre

L'objectif de cette étude était d'élaborer des couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ par ablation laser, puis d'en étudier la structure et les propriétés optiques et magnétiques.

Les différentes investigations nous ont amené à conclure qu'une température de 900°C et une pression entre 10^{-3} et 0.07 mbar d'oxygène sont les meilleures conditions de dépôt sur un substrat d' Al_2O_3 orienté (001). Les analyses de diffraction de rayons X ont permis de mettre en évidence le caractère polycristallin de ces films. Cependant, la microscopie électronique en transmission a montré que les couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sont continues avec une interface substrat - couche bien nette, et a permis également de confirmer le caractère polycristallin des couches minces. Les mesures de spectroscopie de photoémission X (XPS) ont montré que le cobalt présente un degré d'oxydation $3+$ en surface et ceci pour les deux types de cobalt occupant les sites octaédriques et prismatiques trigonaux de la structure rhomboédrique du $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie UV-visible et des mesures de résistance en fonction de la température ont pu mettre en évidence la valeur du gap optique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ qui est de l'ordre de 1.35 eV en accord avec la valeur prédite par des calculs théoriques de Wu, Haverkort, et al. 2005. Les mesures de la résistance en fonction de la température ont démontré le caractère isolant des couches minces, et ainsi confirmé la valeur du gap optique déduite par la spectroscopie UV - visible.

Les mesures magnétiques ont permis de mettre en évidence des propriétés particulières. Pour toutes les couches avec une épaisseur entre 35 et 200 nm, la variation de l'aimantation en fonction de la température montre l'existence de deux transitions magnétiques vers $T_{C1} = 22$ K et $T_{C2} = 9$ K correspondant respectivement, à la température d'ordre antiferromagnétique entre les chaînes et la transition vers la formation d'un état de spin gelé. Comme on s'y attendait, les courbes d'aimantation à 10 K présentent la variation prévue (le plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation correspondant à la transition ferrimagnétique-ferromagnétique des chaînes de cobalt dans le réseau triangulaire), ce dernier n'est pas affecté par l'épaisseur des films. Cependant, en diminuant l'épaisseur à une valeur critique inférieure à 60 nm, on note la

disparition du plateau d'aimantation observé à 2 K. De plus, une transition supplémentaire dans la courbe de susceptibilité est observée à 45 K. Ces changements peuvent être attribués à la réduction de la longueur de cohérence du vecteur de propagation le long des chaînes, et sont soutenus par les mesures de relaxation d'aimantation indiquant une diminution du temps de relaxation avec l'épaisseur des films. Nos données semblent exclure l'effet tunnel quantique de l'aimantation comme mécanisme à l'origine des plateaux d'aimantation observés dans le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, et soutiennent les prédictions des modèles Monte-Carlo. Ces résultats peuvent être utiles pour développer la théorie pour la compréhension des propriétés physiques de cet oxyde complexe.

III.4 Références bibliographiques

- Agrestini S., L. C. Chapon, A. Daoud-Aladine, J. Schefer, A. Gukasov, C. Mazzoli, M. R. Lees, and O. A. Petrenko, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097207 (2008).
- Agrestini S., C. Mazzoli, A. Bombardi, and M. R. Lees, *Phys. Rev. B* **77**, R140403 (2008).
- Baibich M. N., J. M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Costes, A. Maignan, S. Lambert, D. Gréville, *Physica B* **320**, 337 (2002).
- Balcells L., J. L. Tholenm, S. Linderoth, B. Barbara, and J. Tejada, *Z. Phys. B* **89**, 209 (1992).
- Boulahya K., M. Hernando, A. Varela, J. M. González-Calbet, M. Parras, U. Amador, and J. L. Martinez, *Eur. J. Inorg. Chem.* 805 (2002).
- Chambers S. A., R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Trainor, and G. E. Brown Jr., *J. Magn. Mater.* **246**, 124 (2002).
- Cheng J.-G., J.-S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **79**, 184414 (2009).
- De Jongh L. J., and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- Flahaut D., A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, R. Retoux, and V. Hardy, *Phys. Rev. B* **70**, 094418 (2004).
- Fjellvåg H., E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **124**, 190 (1996).
- Hardy V., D. Flahaut, M. R. Lees, and O. A. Petrenko, *Phys. Rev. B* **70**, 214439 (2004).
- Hervoches C. H., H. Fjellvåg, A. Kjekshus, V. M. Fredenborg, B. C. Hauback, *J. Solid State Chem.* **180**, 628 (2007).
- Hu Y. F., E. Sutter, W. D. Si, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 171912 (2005).
- Hu Y. F., W. D. Si, E. Sutter, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082103 (2005).
- Itahara H., W. S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani, and K. Koumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6367 (2005).

- Iwasaki K., H. Yamane, S. Kubota, J. Takahashi, and M. Shimada, *J. Alloys and Comp.* **358**, 210 (2003).
- Jain A., S. Singh, and S. M. Yusuf, *Phys. Rev. B* **74**, 174419 (2006).
- Kageyama H., K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 1607 (1997).
- Kageyama H., K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Takano, H. Mitamura and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 3996 (1997).
- Kudasov Y. B., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027212 (2006).
- Kudasov Y. B., *Eur. Phys. Lett.* **78**, 57005 (2007).
- Kudasov Y. B., A. S. Korshunov, V. N. Pavlov, and D. A. Maslov, *Phys. Rev. B* **78**, 132407 (2008).
- Li P. L., X. Y. Yao, F. Gao, C. Zhao, K. B. Yin, Y. Y. Weng, J. M. Liu, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 042505 (2007).
- Maignan A., C. Michel, A. C. Masset, C. Martin, and B. Raveau, *Eur. Phys. J. B* **15**, 657 (2000).
- Maignan A., S. Hébert, C. Martin, and D. Flahaut, *Mater. Sci. Eng., B* **104**, 121 (2003).
- Maignan A., V. Hardy, S. Hébert, M. Drillon, M. R. Lees, O. Petrenko, D. Mc K. Paul, and D. Khomskii, *J. Mater. Chem.* **14**, 1231 (2004).
- Mikamia M., and R. Funahashia, *J. Solid State Chem.* **178**, 1670 (2005).
- Minami H., K. Itaka, H. Kawaji, Q. J. Wang, H. Koinuma, M. Lippmaa, *Appl. Sur. Sci.* **197**, 442 (2002).
- Mohapatra N., K. K. Iyer, S. D. Das, B. A. Chalke, S. C. Purandare, and E. V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. B* **79**, R140409 (2009).
- Moubah R., A. Bouaine, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, G. Versini, S. Barre, J. L. Loison, M. Drillon, S. Colis, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 172517 (2007).
- Moubah R., S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041902 (2010).
- Moubah R., S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller, and J. J. Grob, *Eur. Phys. J. B* **66**, 315 (2008).

- Sampathkumaran E. V., N. Fujiwara, S. Rayaprol, P.K. Madhu, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **70**, 014437 (2004).
- Senthilkumar M., and R. Vijayaraghavan, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 015007 (2009).
- Sopicka-Lizer M., P. Smaczyński, K. Kozłowskab, E. Bobrowska-Grzesik, J. Plewa, H. Altenburg, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1997 (2005).
- Soto R., G. Martinez, M. N. Baibich, J. M. Florez, and P. Vargas, *Phys. Rev. B* **79**, 184422 (2009).
- Stamp P. C., E. M. Chudnovsky, and B. Barbara, *Int. J. Mod. Phys. B* **6**, 1355 (1992).
- Takahashi J., M. Shimada, and H. Yamane, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 2836 (2006).
- Takeshita S., T. Gokoa, J. Araia, and K. Nishiyama, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 2174 (2007).
- Takubo K., T. Mizokawa, S. Hirata, J.-Y. Son, A. Fujimori, D. Topwal, D. D. Sarma, S. Rayaprol, and E.-V. Sampathkumaran, *Phys. Rev. B* **71**, 073406 (2005).
- Tauc J (ed) *Amorphous and Liquid Semiconductors* (London: Plenum) (1974).
- Thomas L., F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).
- Vidya R., P. Ravindran, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 186404 (2003).
- Wu H., M. W. Haverkort, Z. Hu, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 186401 (2005).
- Yagi H., T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Kohsaka, M. Misawa, T. Sasagawa, H. Takagi, M. Azuma and M. Takano, *Phys. Rev. B* **73**, 172503 (2006).
- Yao X. Y., S. Dong, and J.-M. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 212415 (2006).
- Yao X. Y., S. Dong, H. Yu, and J. Liu, *Phys. Rev. B* **74**, 134421 (2006).
- Zhang S. B., and S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1376 (2002).
- Zubkov V. G., G. V. Bazuev, A. P. Tyutyunnik, and I. F. Berg, *J. Solid State Chem.* **160**, 293 (2001).

Chapitre IV. Analyse des défauts et magnétisme de couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées par ablation laser

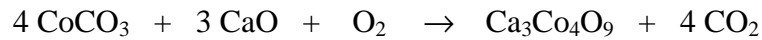
L'incommensurabilité de la structure cristallographique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ induit des propriétés physiques particulières au système. Cependant, le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en couches minces présente souvent des propriétés différentes de celles du matériau massif. Cette différence peut être attribuée aux défauts structuraux existants dans les couches minces. Ces défauts structuraux consistent en l'apparition de phases parasites non détectables par la diffraction de rayons X, seules les analyses par microscopie électronique en transmission sont capables de les détecter. Toutefois, la nature et l'origine de ces phases parasites n'ont jamais été déterminées. Dans cette optique, nous avons choisi d'étudier ces défauts structuraux. Pour ce faire, nous avons élaboré dans un premier temps une cible de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nécessaire pour l'élaboration des couches minces par ablation laser pulsée. Ensuite, nous allons passer à l'optimisation des conditions de dépôt pour avoir des couches minces de bonne qualité cristalline, suivi de leur caractérisation, et déterminer la nature et l'origine des phases parasites par microscopie électronique en transmission en mode balayage. Finalement, on se focalisera sur l'influence de l'existence de ces phases parasites sur les propriétés magnétiques de notre système.

IV. Analyse des défauts et magnétisme des couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées par ablation laser

IV.1 Préparation et caractérisation du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sous forme de poudre

IV.1.1 Synthèse de la cible

La cible de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est élaborée par voie solide en mélangeant des poudres de carbonate de cobalt (CoCO_3) et d'oxyde de calcium (CaO). La quantité des poudres à utiliser est calculée à partir de la conservation du nombre de mole de la réaction suivante :



Les poudres mélangées sont broyées dans un mortier en agate. Puis elles sont recuites dans un four sous air à 900°C pendant 24 heures. La poudre est à nouveau broyée puis compactée sous forme de pastille. Cette pastille est frittée sous un flux d'oxygène à 950°C pendant 24 heures.

IV.1.2 Caractérisation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

IV.1.2.1 *Diffraction de rayons X*

L'étude de la structure cristalline de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a été faite par diffraction de rayons X en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$. Le diffractogramme obtenu par cette méthode est présenté dans la figure IV.1. Plusieurs pics diffractants sont observés, en accord avec le caractère polycristallin des poudres. Ces pics sont comparés à ceux du fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [23-110].

Tous les pics peuvent être indexés sur la base des paramètres de maille et de la symétrie attendue pour le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ qui est caractérisée par deux sous-réseaux monocliniques du CoO_2 et du Ca_2CoO_3 , qui sont alternés suivant l'axe c (Masset, Michel, et al. 2000). Ce résultat indique l'absence de phases parasites dans la cible utilisée pour l'ablation, dans la limite de détection de la diffraction de rayons X.

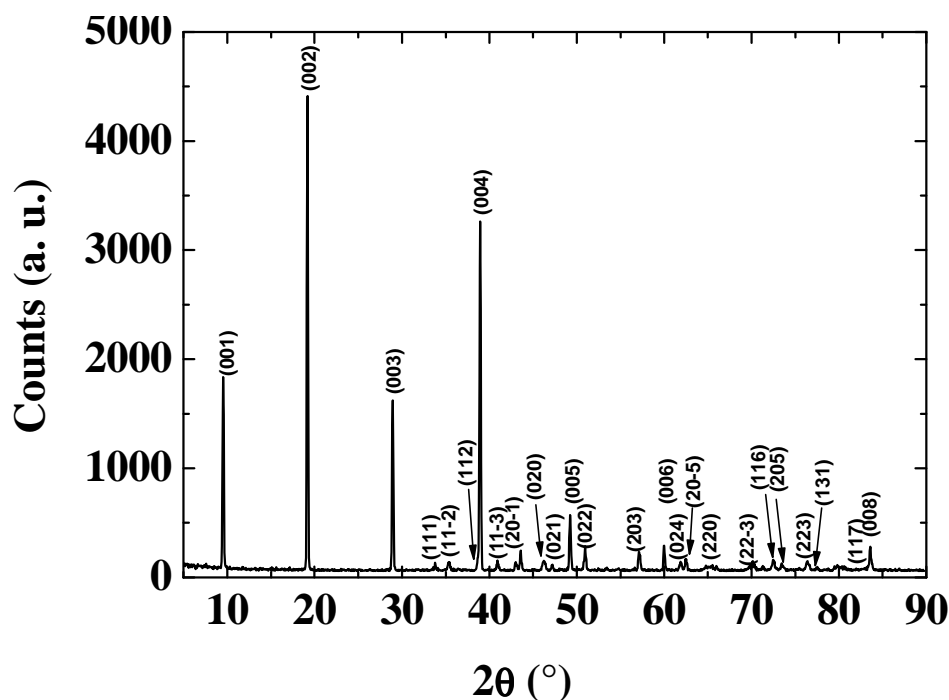


Figure IV.1 : Diffractogramme de rayons X de la cible de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

IV.1.2.2 Analyse MEB de la cible

La figure IV.2 présente une image de la surface de la cible de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ obtenue par MEB. La cible n'est pas bien dense et la surface granuleuse. On observe des trous et des grains de taille inhomogène. Ceci provient de la qualité de frittage comme déjà expliqué dans le chapitre III. On peut voir que certains grains sont sous la forme de plaquettes, pouvant être attribués à la structure en feuillets des deux sous-réseaux constituant la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Ces images sont similaires à celles observées par différents auteurs [(Xiang, Kinemuchi, et al. 2008), (Zhang, Liu, et al. 2008)]. La composition chimique de la surface est homogène, ce qui permet d'avoir un transfert stœchiométrique homogène de la matière de la cible vers la couche mince. Le calcul du rapport calcium sur cobalt est d'environ 0.72 ± 0.05 similaire à la valeur attendue pour la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Les analyses de diffraction de rayons X et de microscopie électronique à balayage montrent que nous avons bien la phase de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. En utilisant les mesures magnétiques, nous allons confirmer l'existence de la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

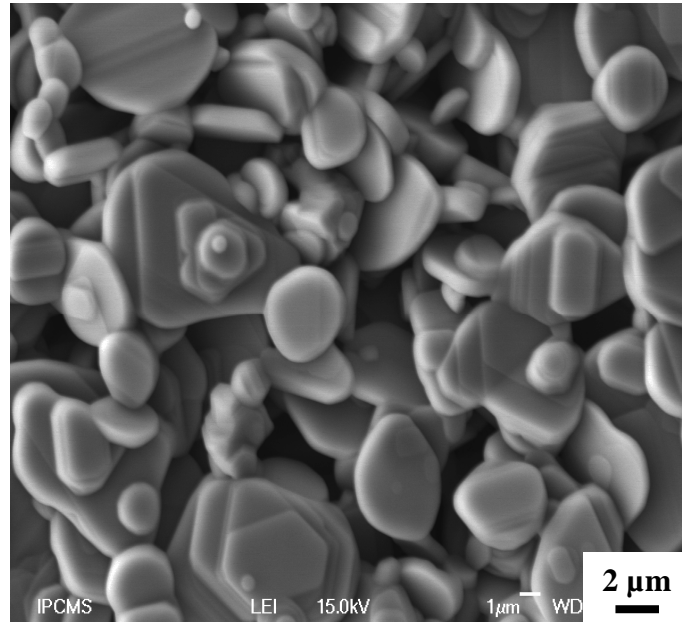


Figure IV.2 : Image MEB de la surface de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

IV.1.2.3 Mesures magnétiques

Dans cette partie, on va caractériser magnétiquement notre cible $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ par des mesures SQUID.

Les courbes FC et ZFC correspondant à la variation de l'aimantation en fonction de la température dans une gamme de 2 à 300 K sous un champ magnétique de 1 kOe sont présentées dans la figure IV.3.

L'analyse de ces courbes montre deux parties avec des variations différentes : Une divergence des courbes ZFC et FC est observée vers 18 K lorsqu'on diminue la température. Cette température est caractéristique de la température d'ordre ferrimagnétique. En augmentant la température au-dessus de 18 K, les courbes ZFC et

FC se superposent avec une faible décroissance de l'aimantation jusqu'à 300 K, indiquant un caractère paramagnétique des poudres.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature (Sugiyama, Itahara, et al. 2002), et indiquent que la cible présente bien le comportement magnétique attendu pour la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

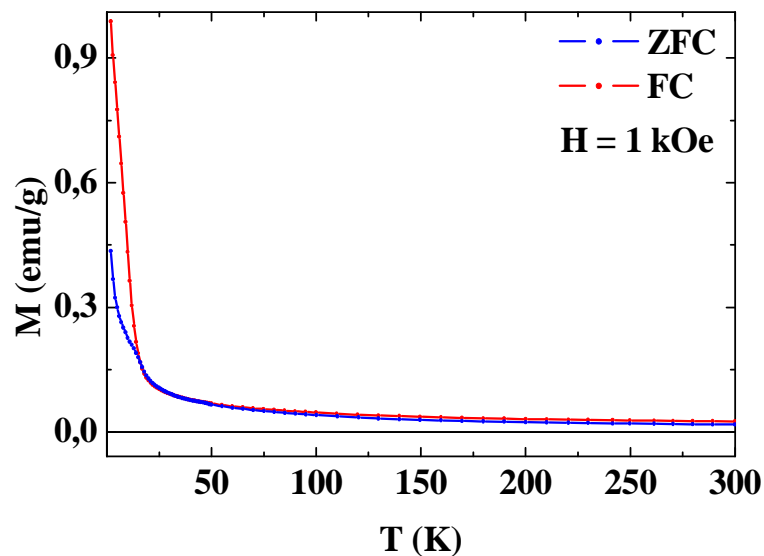


Figure IV.3 : Variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué de 1 kOe de la poudre de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

La figure IV.4 présente une courbe d'aimantation à 5 K pour une poudre de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. La courbe montre un caractère non saturé dû à la limitation en champ de notre SQUID à 50 kOe. On observe clairement qu'on a une large hystérèse. Le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente M_r déduits de ces courbes d'hystérésis sont de 6 kOe et 1.3 emu/g, respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Sugiyama, Itahara, et al. 2002.

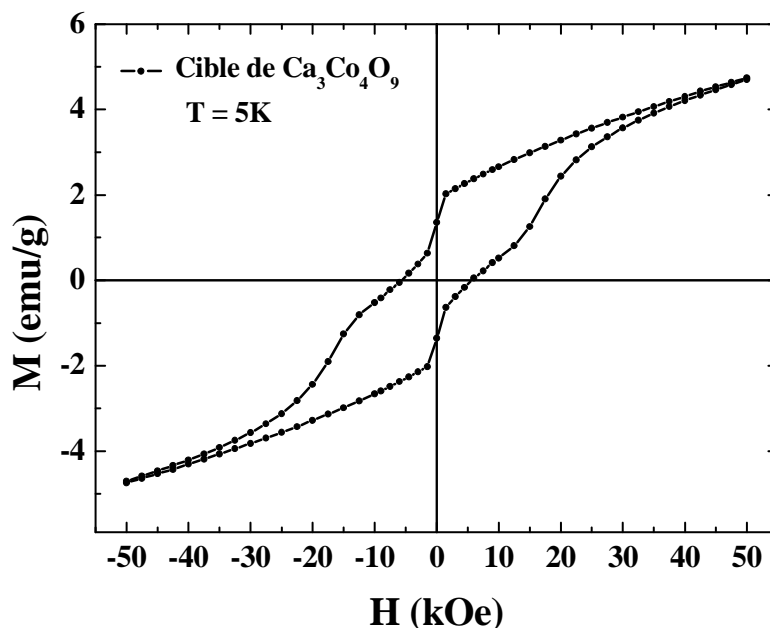


Figure IV.4 : Courbe d'aimantation de la cible de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ à 5 K.

IV.2 Analyse des défauts et magnétisme de couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

L'élaboration de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en couches minces par ablation laser est un travail qui a été déjà effectué par plusieurs groupes qui se sont focalisés plutôt sur l'étude des propriétés thermoélectriques et de transport électrique. Nous avons choisi d'axer notre étude sur l'analyse des défauts structuraux et de comprendre leur influence sur les propriétés magnétiques. Pour élaborer les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, nous nous sommes intéressés aux conditions de dépôt utilisées par la référence (Eng, Prellier, et al. 2005). Le substrat qui a été utilisé est le saphir $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ qui offre un désaccord paramétrique de maille inférieur à 1.5 % par rapport à celui du sous-réseau de CoO_2 et 4.5% par rapport au sous-réseau de Ca_2CoO_3 (Eng, Prellier, et al. 2005). En essayant d'adapter les conditions de dépôt à notre bâti d'ablation laser, nous avons élaboré une série d'échantillons en faisant varier la température entre 650 et 900°C et la pression

entre 0.1 et 0.6 mbar O_2 , et les paramètres expérimentaux suivants ont été maintenus constants :

- Distance substrat - cible: 5 cm
- Fréquence laser: 10 Hz
- Fluence laser: 1.5 J.cm^{-2}

IV.2.1 Diffraction de rayons X

IV.2.1.1 *En géométrie θ - 2θ*

La première information sur la structure cristalline de nos couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a été obtenue par la diffraction de rayons X.

En utilisant une température de 650°C et une pression d'oxygène de 0.1 mbar, on obtient le diffractogramme présenté dans la figure IV.5.a. On observe que l'intensité des pics diffractants est très faible ce qui veut dire que la température de cristallisation n'est pas encore atteinte.

En augmentant la température de dépôt à 850°C , on voit apparaître dans le diffractogramme des pics de la famille $(00l)$ de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ avec des pics parasites correspondants à $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, CaO , et Co_3O_4 .

En utilisant une température de dépôt intermédiaire (750°C), on peut constater la disparition de certains pics parasites avec la conservation des pics $(00l)$ du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, mais ce diffractogramme n'est pas tout à fait propre car on observe toujours des traces de phases parasites.

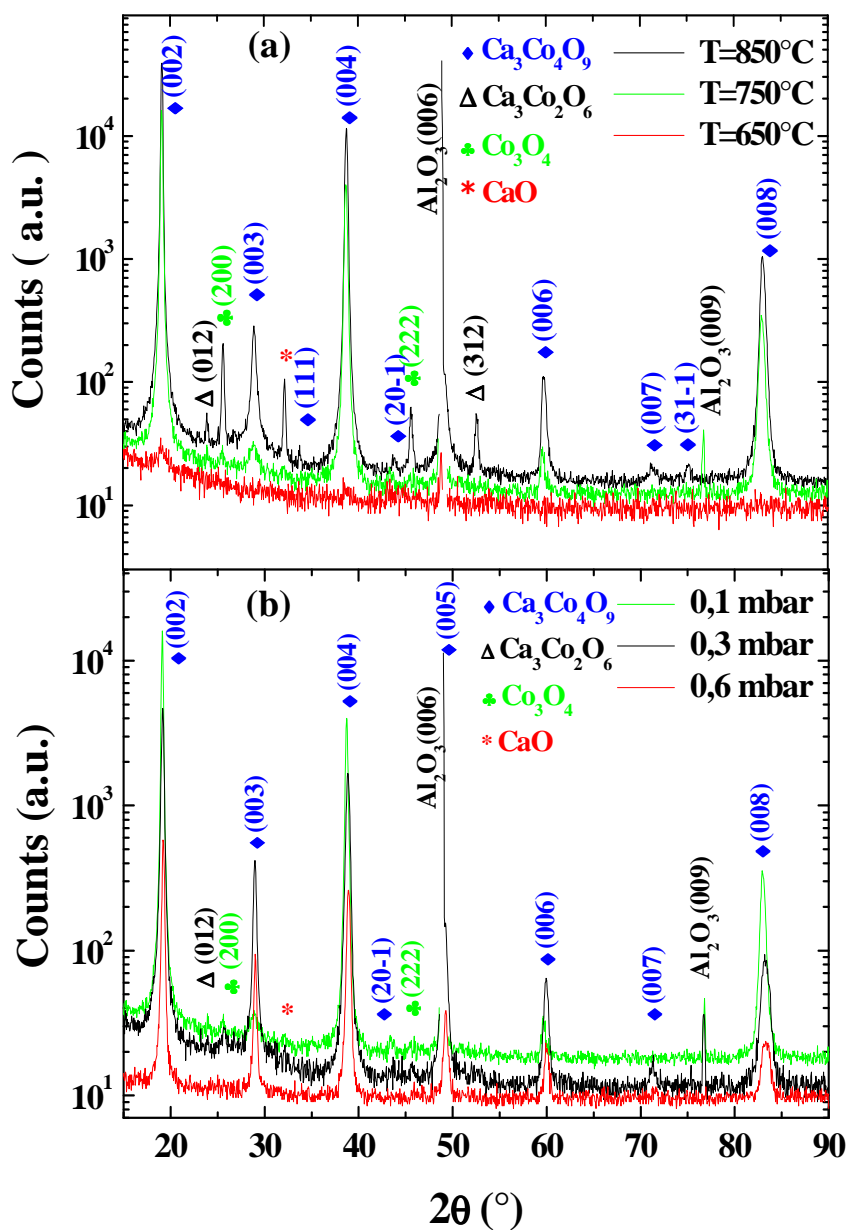


Figure IV.5 : Effet de la variation de : a) la température de dépôt en maintenant la pression constante à 0.1 mbar d'oxygène, b) la pression de dépôt en maintenant la température de dépôt constante à 750°C , sur la qualité cristalline des couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

La phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est stable en atmosphère oxydante. Pour essayer d'éliminer les traces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, nous avons fixé la température de dépôt à 750°C et augmenté la pression en oxygène lors du dépôt.

La figure IV.5.b présente l'effet de la variation de la pression de dépôt en maintenant la température constante à $750\text{ }^\circ\text{C}$ sur la qualité cristalline des couches minces du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. En augmentant la pression d'oxygène à 0.3 mbar on peut voir clairement que les traces des phases parasites existent toujours ($\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Co_3O_4 , et CaO). A une pression de 0.6 mbar seuls les pics de la famille de plans (00*l*) de la phase de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sont observés indiquant une bonne pureté des films (toujours dans la limite de détection de la technique de diffraction de rayons X).

Le diffractogramme propre de la couche déposée à 750°C et 0.6 mbar est présenté dans la figure IV.6. D'après ce diffractogramme on constate que la direction privilégiée de croissance se fait suivant le plan (00*l*), ce qui veut dire que notre couche est texturée. Dans la suite de cette partie, nous allons nous focaliser sur l'étude de cet échantillon.

Le diffractogramme de rayons X est similaire à celui trouvé dans la littérature pour les couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [(Zhu, Sun, et al. 2007), (Guilmeau, Itaharaa, et al. 2005)].

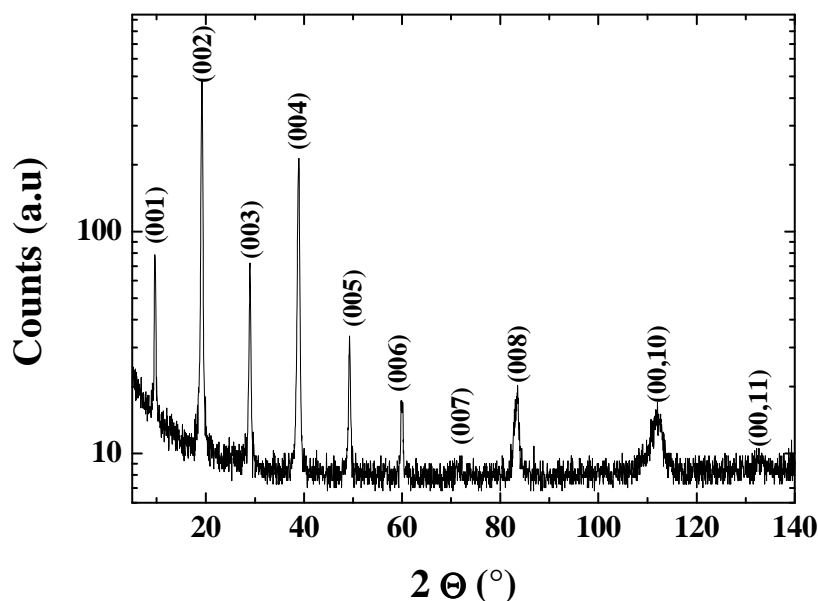


Figure IV.6 : Diffractogramme de rayons X d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposée sur un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ avec les conditions 750°C et 0.6 mbar d' O_2 .

IV.2.1.2 Étude de la mosaïcité

Dans les cas des couches minces, les diffractogrammes en géométrie $\theta - 2\theta$ permettent d'obtenir une première estimation de la texture des films. Dans nos couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, seules les réflexions de la famille de plans $(00l)$ sont observées indiquant que la famille de plans $(00l)$ est parallèle à la surface du substrat.

Toutefois, on a vu dans le chapitre I que cette mesure ne présente pas un caractère quantitatif, car le fait de n'observer que des réflexions de la famille de plans $(00l)$ n'indique pas forcément que l'axe de croissance c est parfaitement aligné.

Les rocking curves d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ d'une épaisseur de 50 nm déposée sur $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ dans les conditions optimales sont présentées dans la figure IV.6. Les angles 2θ sont fixés aux valeurs des pics les plus intenses du diffractogramme $\theta - 2\theta$, soit $\theta = 9.68^\circ$ pour les plans (002) et $\theta = 19.41^\circ$ pour les plans (004) .

Les largeurs à mi-hauteur des pics (002) et (004) sont de l'ordre de 0.6° et 0.7° , respectivement. En utilisant la formule de la mosaïcité présentée dans le chapitre I, on obtient un écartement moyen $\Delta\omega = 0,9^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon pour la famille de plan $(00l)$.

La valeur de la mosaïcité de 0.9° met en évidence une bonne qualité cristalline des couches minces de la $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

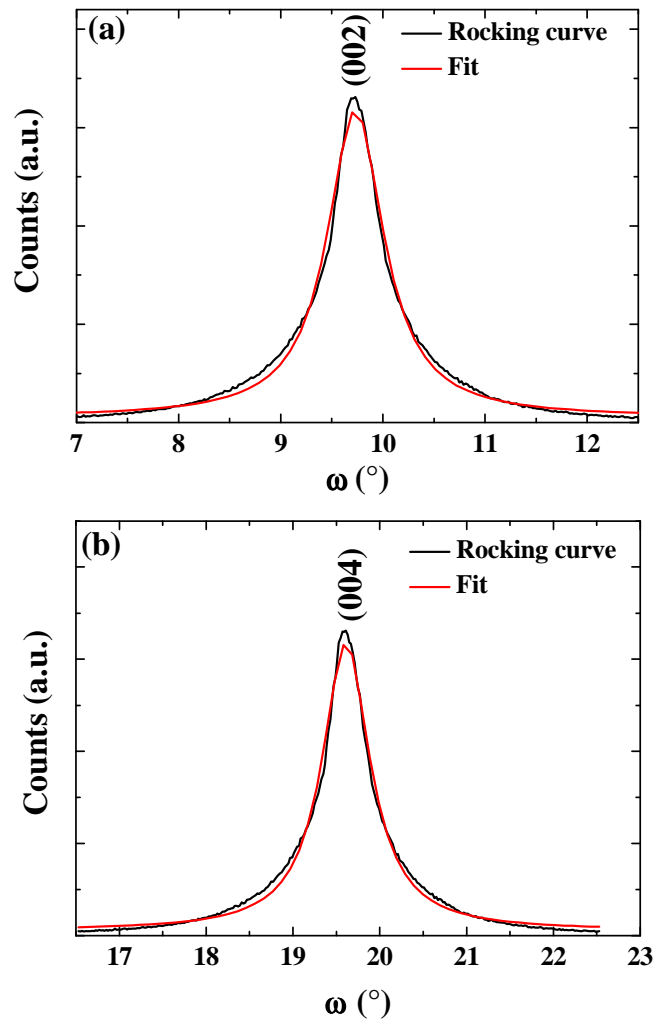


Figure IV.6 : Rocking curve d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ autour des pics : a) (002), et b) (004).

IV.2.1.3 Étude de la texture

Afin de vérifier si la couche de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ croît d'une manière épitaxiale sur nos substrats ou s'il s'agit simplement d'une texture, des φ scans ont été effectués pour le substrat et la couche. Pour la couche $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et le substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$, nous avons choisi d'analyser la famille de plans $(-2,0,9)$ et $(1,0,10)$, respectivement.

Les φ scans du substrat et de la couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sont présentés dans la figure IV.8. On peut clairement voir la présence de six pics correspondant à la famille de plans $(-2,0,9)$ de la couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, en plus de trois pics attendus de la

famille de plans (1,0,10) du substrat Al_2O_3 . Cela suggère l'existence de six variants de la structure monoclinique de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, espacés d'un angle de 60° . Le même nombre de variants a été trouvé par Zhu, Sun, et al. 2007 dans des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées sur des substrats LaAlO_3 .

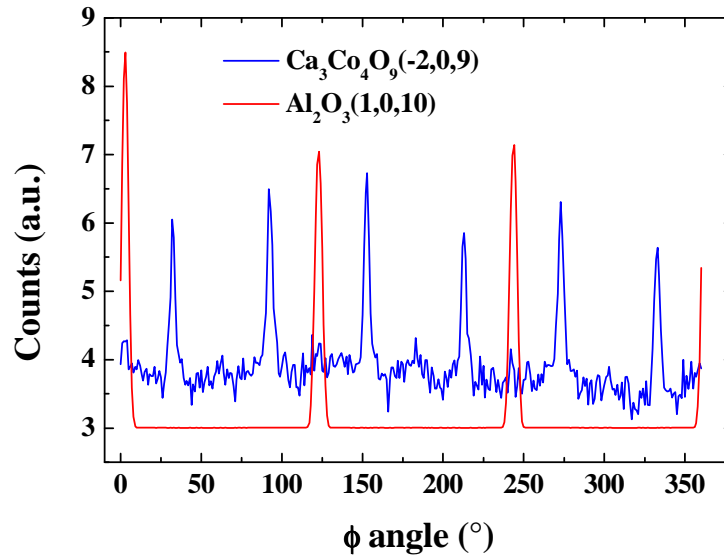


Figure IV.8 : ϕ scans des pics $(-2,0,9)$ de la couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $(1,0,10)$ du substrat Al_2O_3 . La périodicité est de 60° et 120° pour la couche et le substrat, respectivement.

Toutefois, dû à la symétrie monoclinique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, on s'attend dans les ϕ scans à la présence d'un seul pic de la famille de plans $(-2,0,9)$ si l'échantillon est monocristallin. L'existence de six pics indique l'existence de ces variants, ces derniers peuvent être justifiés si l'on considère la relation cristallographique de la couche avec le substrat. Le substrat d' Al_2O_3 cristallise dans un réseau hexagonal avec un paramètre de maille $a = 4.76 \text{ \AA}$. Si l'on considère le premier sous-réseau CoO_2 de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, la projection dans le plan de base ab donne lieu à un rectangle de côtés $a_1 = 4.84 \text{ \AA}$ et $3xb_1 = 8.46 \text{ \AA}$ (a_1 et b_1 sont les paramètres de maille du sous réseau CoO_2). Comme le montre la figure IV.9, les paramètres du rectangle peuvent être en accord avec le paramètre $a = 4.76 \text{ \AA}$ et la diagonale $a\sqrt{3} = 8.24 \text{ \AA}$ du motif hexagonal du substrat Al_2O_3 , expliquant ainsi l'existence de six variants de la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sur le substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Cependant, l'existence de

trois pics attendus de la famille de plans (1,0,10) du substrat Al_2O_3 est dû à la symétrie du motif hexagonal compact du substrat qui présente une périodicité de 120° .

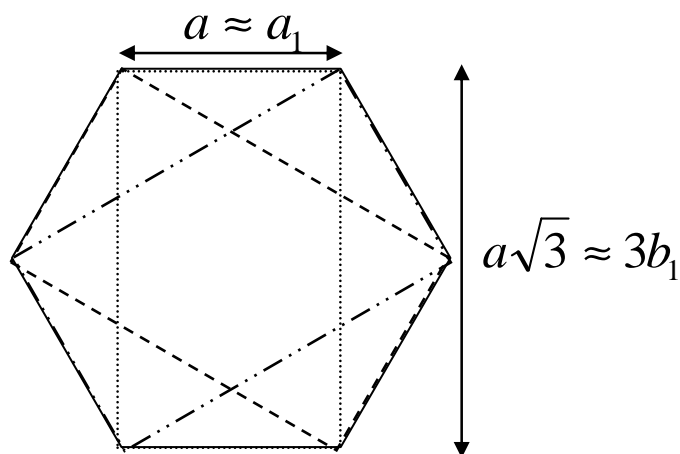


Figure IV.9 : Schéma mettant en évidence les variants de la couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et leurs relations cristallographiques avec le plan (001) du substrat d' Al_2O_3 .

IV.2.2 Analyse MET

Pour avoir plus de détails sur la structure cristalline de nos couches de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, on a procédé à des analyses par microscopie électronique en transmission. La figure IV.10 présente une image MET en vue transverse en faible grandissement. On peut observer clairement que l'échantillon est constitué de feuillets. Cette figure permet de voir la bonne cristallinité des couches et de confirmer la texture du film observée en diffraction de rayons X en géométrie $\theta - 2\theta$. On observe la famille de plans (00l) de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ parallèle à l'interface. Cet empilement peut être attribué aux feuillets des deux sous-réseaux Ca_2CoO_3 et CoO_2 comme il est montré dans la figure I.10. Ces résultats sont en accord avec les analyses de diffraction de rayons X, et montrent que les couches sont de bonne qualité. L'épaisseur de la couche mesurée est d'environ 50 nm.

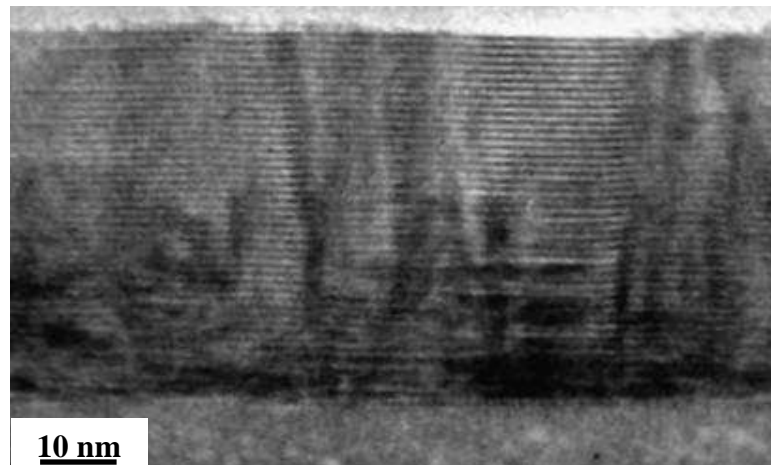


Figure IV.10 : Image MET en vue transverse, en champ clair d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ d'épaisseur 50 nm.

Une analyse approfondie des images MET en haute résolution permet de mettre en évidence l'existence de défauts structuraux. La figure IV.11.a permet de montrer la présence de deux régions dans le film [notés par (1) et (2)] avec différents types d'empilement. La mesure du paramètre de maille c dans la région (1) donne une valeur de 10.79 Å, ce qui correspond bien à la valeur du paramètre de maille c de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Cependant l'empilement de la région (2) est constitué aussi de feuillets bidimensionnels parallèles à la surface de l'échantillon, mais avec une période de 5.63 Å différente de celle de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Ces régions sont principalement situées près de l'interface et comme le montre l'image en champ sombre (figure IV.11.b), elles ont une composition chimique différente de celle du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Il est important de noter que la périodicité de cette phase parasite représente environ la moitié de la périodicité du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Pour cette raison, on n'arrive pas à voir les pics diffractants de la phase parasite dans les analyses DRX. En raison de la largeur intrinsèque des pics des deux phases, les pics DRX du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et la phase parasite apparaissent comme un seul pic, ce qui montre la limitation de la diffraction de rayons X. Ces phases parasites, non détectables par DRX, mais clairement observées par MET, ont été déjà mis en évidence dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposées par ablation laser sur différents substrats [(Hu, Sutter, et

al. 2005), (Yoshida, Kawai, et al. 2002)]. Toutefois, leur nature et origine ne sont pas encore bien comprises (Wong-Ng, Vaudin, et al. 2007).

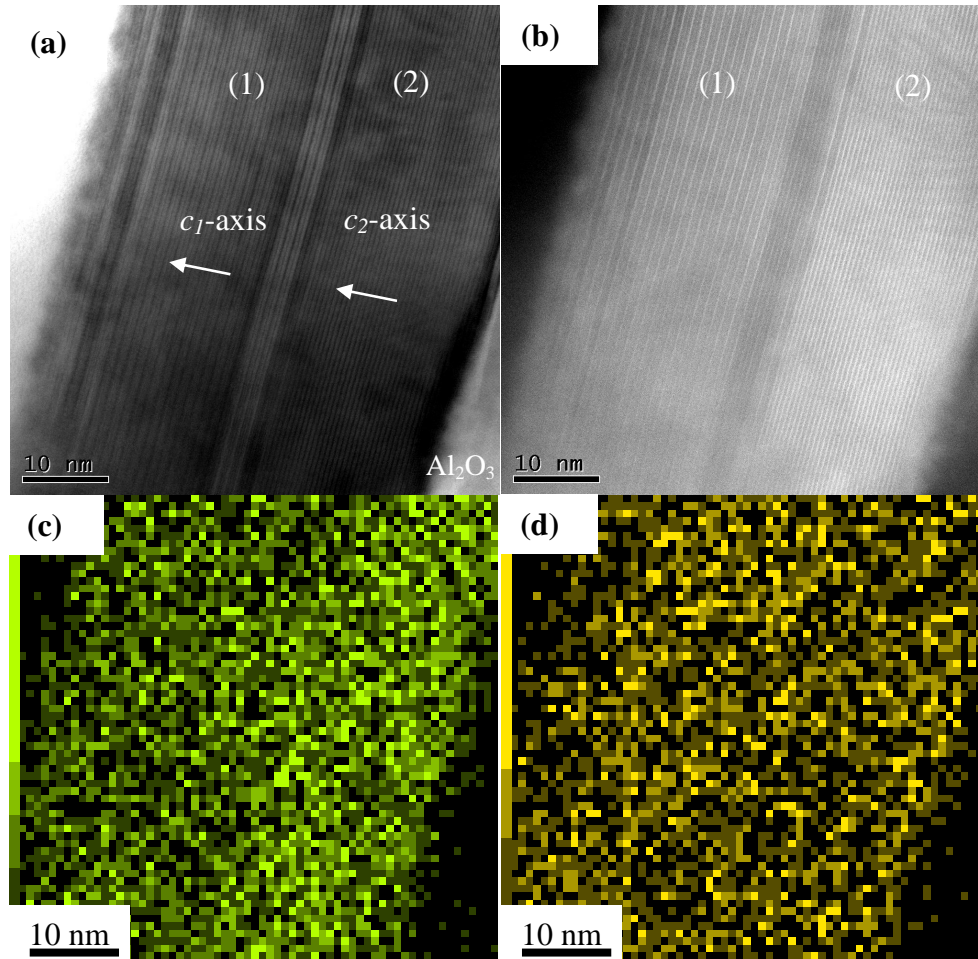


Figure IV.11 : Images MET en mode balayage d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ d'épaisseur 50 nm obtenues suivant l'axe de zone $[1,-1,0]\text{Al}_2\text{O}_3(001)$: (a) en champ clair, et (b) champ sombre. Les cartographies chimiques du : (c) Co et (d) Ca ont été obtenues en analysant les raies K de Co et Ca des spectres EDS enregistrés dans chaque point de l'image. L'image a été scannée dix fois ce qui donne un contraste de couleur variable dans les deux images. (1) et (2) indiquent des régions correspondant à la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et à la phase parasite, respectivement.

Afin d'obtenir plus de détails sur la composition chimique de la phase parasite, les cartographies chimiques montrant la distribution du cobalt et du calcium ont été faites et présentées sur les figures IV.11.c et d. Une augmentation du contraste de cobalt est observée dans la région (2), ce qui suggère que cette région (2) est plus riche en cobalt que la région (1) correspondant au $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Cependant, la cartographie chimique du calcium semble être homogène suggérant que la concentration du calcium est similaire dans les deux phases.

Les évolutions des concentrations des éléments cobalt et calcium entre le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et la phase parasite ont été obtenues par des analyses chimiques EDS le long d'un profil de longueur d'environ 37 nm comme le montre la figure IV.12.b. Les profils de concentration de cobalt et de calcium sont présentés dans la figure IV.12.a. La variation du profil est similaire à celle déduite à partir des cartographies chimiques.

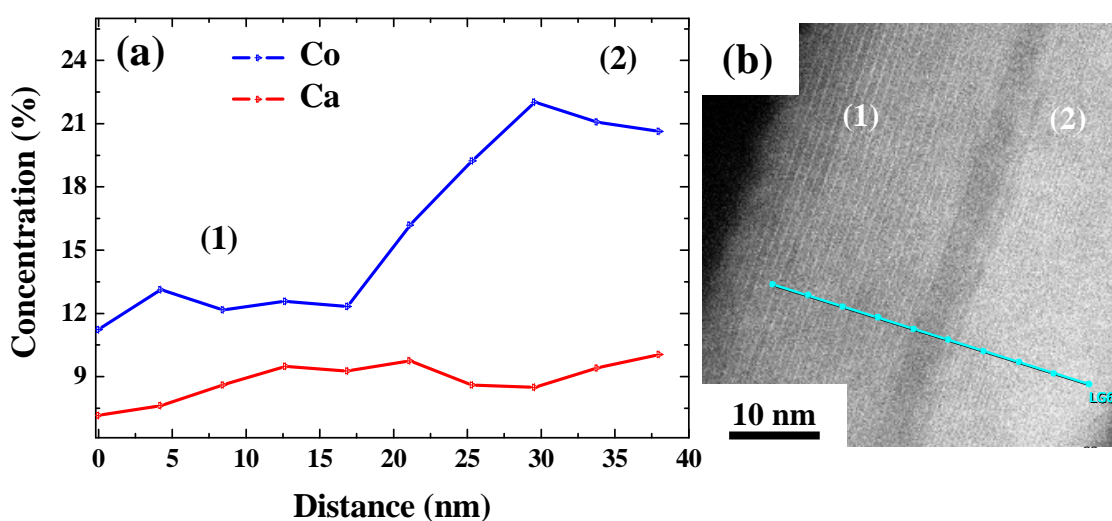


Figure IV.12 : a) Variation du profil des concentrations de cobalt et calcium entre le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (1) et la phase parasite (2). b) Image MET mettant en évidence la ligne selon laquelle les profils de concentration du cobalt et calcium ont été analysés.

Le calcul du rapport Ca / Co donne une valeur de 0.73 dans la région (1), en accord avec la valeur nominale du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, tandis que dans la région (2) ce rapport est d'environ 0.5. Cette valeur indique que la phase parasite correspond à un oxyde contenant à la fois du Ca et Co avec un rapport de 0.5. Le CaCo_2O_4 est le seul oxyde

connu qui satisfierait cette condition. Il est important de noter que le CaCo_2O_4 a une structure monoclinique composé d'empilements de deux feuillets bidimensionnels l'un d'eux étant le sous-réseau CoO_2 , qui constitue aussi l'un des deux sous-réseaux de la structure de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (figure IV.13). En outre, les paramètres de maille de la phase de CaCo_2O_4 sont $a = 4.88 \text{ \AA}$, $b = 2.82 \text{ \AA}$, $c = 5.65 \text{ \AA}$, tandis que l'angle β est de 105.86° [(Cushing, and Wiley, et al. 1998), (Vidyasagar, Gopalakrishnan, et al. 1984)]. Le fait que le CaCo_2O_4 et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ cristallisent dans le même réseau monoclinique, et que ces deux oxydes contiennent en commun le sous-réseau du CoO_2 , avec des paramètres a et b similaires, permet de comprendre la formation de cette phase dans notre système. Si on tient compte de la périodicité de la phase parasite (5.63 \AA) mesurée à l'aide des images MET en haute résolution, qui est très proche du paramètre c du CaCo_2O_4 , nous pouvons affirmer que le CaCo_2O_4 correspond bien à la phase parasite présente dans les couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

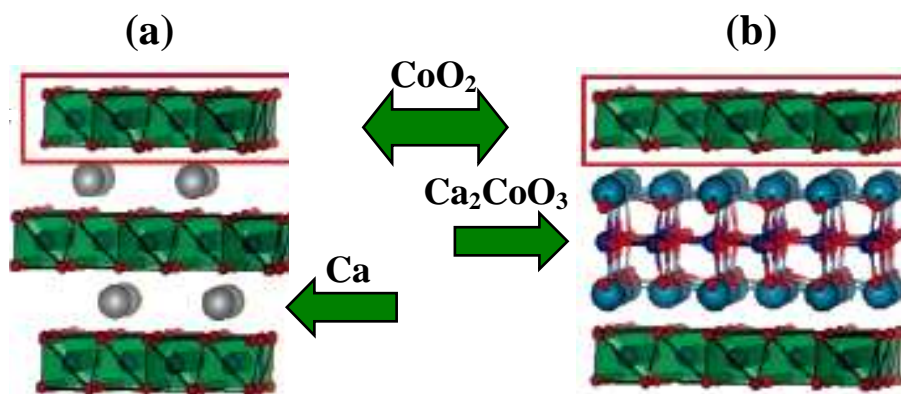


Figure IV.13 : Schéma représentant les structures cristallographiques du : a) CaCo_2O_4 , et b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Les deux phases ont en commun le sous-réseau CoO_2 . Ces schémas ont été pris de la référence (Itahara, Seo, et al. 2005).

IV.2.3 Origine de formation de la phase parasite CaCo_2O_4

La relation particulière entre les phases de CaCo_2O_4 et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sous forme massive avait été déjà étudiée dans la littérature. Itahara, Seo, et al. 2005 ont démontré que la synthèse du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ à partir du CaO et Co_3O_4 comme produit de départ conduit

à la formation du CaCo_2O_4 comme phase intermédiaire. Selon Miyazaki, Huang, et al. 2009, le CaCo_2O_4 se décompose en $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et CaO pour des températures supérieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et sans appliquer de pression. Pour des températures supérieures à $700\text{ }^\circ\text{C}$, la phase CaCo_2O_4 peut être conservée uniquement, si on applique des pressions pouvant atteindre (6 GPa à $1500\text{ }^\circ\text{C}$) [(Shizuya, Isobe, et al. 2007), (Isobe, Arai, et al. 2009), (Wong-Ng, Kaduk, et al. 2009)].

La formation de la phase parasite CaCo_2O_4 peut s'expliquer si on considère la nature incommensurable de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, la pression appliquée par le substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ sur les films, et une possible non-stœchiométrie locale de notre cible, vu que la composition chimique de la phase parasite est différente du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Les systèmes à caractère incommensurable présentent des distorsions structurales importantes (Pynn, 1979). Dans le cas des poudres formation :

❖ Premièrement, la température de dépôt qui est de l'ordre de $750\text{ }^\circ\text{C}$ et la haute pression appliquée par le substrat (5.5 GPa), sont probablement des paramètres thermodynamiques influençant la stabilisation de la phase de CaCo_2O_4 . Cette pression peut empêcher la stabilisation de la phase incommensurable de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, à cause de l'augmentation de l'énergie de structure à l'interface. La minimisation de cette énergie est faite par la création d'une couche à l'interface qui ne présente pas un caractère incommensurable et qui permet de réduire ainsi le grand désaccord paramétrique entre le sous-réseau Ca_2CoO_3 de la cobaltite et le substrat d' Al_2O_3 . L'effet du substrat peut être supporté par l'absence de la phase parasite de CaCo_2O_4 dans la synthèse des poudres de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ à haute température et une pression normale [(Lambert, Leligny, et al. 2001), (Seo, Lee, et al. 2004)].

❖ Deuxièmement, l'existence de la phase parasite CaCo_2O_4 qui est une phase avec une stœchiométrie différente par rapport au $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ est aussi favorisée par la présence d'une possible non-stœchiométrie locale de notre cible. Comme aucune phase parasite tel l'oxyde de calcium n'a pu être détectée dans nos films et même si l'analyse chimique EDS de la cible indique que le rapport Ca/Co est bon, nous pensons qu'un petit déficit de Ca dans notre cible peut aussi favoriser la formation du CaCo_2O_4 .

Finalement, l'existence de ces défauts structuraux peut jouer un rôle important sur les propriétés magnétiques de nos couches.

IV.2.4 Diffraction électronique

La qualité cristalline de la couche peut être aussi mise en évidence à partir du cliché de diffraction obtenu par MET (figure IV.14). Les tâches de diffraction de la couche de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (en noir) observées le long de l'axe de croissance correspondent bien à la famille de plan $(00l)$. On peut aussi voir les tâches de diffraction correspondant aux plans du substrat d' Al_2O_3 (003) et (006) marquées en rouge. Dans le plan, on peut voir clairement les tâches de diffraction des plans $(0-20)_1$ et $(0-40)_2$ qui caractérisent les deux sous-réseaux monocliniques de CoO_2 , et Ca_2CoO_3 , respectivement. Le calcul des paramètres de maille b des deux sous-réseaux, donne des valeurs b_1 et b_2 de 2.81 et 4.62 Å pour CoO_2 et Ca_2CoO_3 , respectivement. Ces valeurs permettent de mettre en évidence l'incommensurabilité de la structure du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Le rapport b_1/b_2 calculé est de 0.61 similaire à celui trouvé dans la littérature qui est égal à 0.62 (Masset, Michel, et al. 2000). Aucune phase parasite telle que le CaCo_2O_4 ne peut être détectée, ce qui peut être expliqué par la superposition des taches de diffraction de cette phase avec les tâches de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, surtout que ces deux phases ont des paramètres de maille a et b similaires.

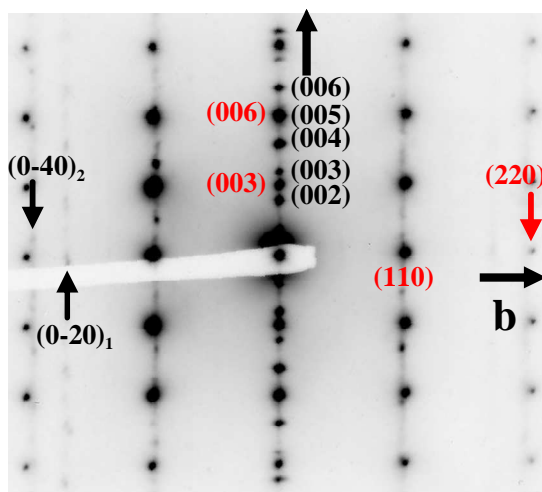


Figure IV.14 : Cliché de diffraction électronique en section transverse d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ déposée sur $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Les plans correspondant au substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ et de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sont présentés en rouge et noir, respectivement.

IV.2.5 Mesures RBS

Les mesures RBS de nos couches minces de cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont été effectuées par D. Muller à l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg (InESS), dans le but de compléter les analyses chimiques et structurales de nos échantillons. Ces mesures permettent de déterminer l'épaisseur des couches, ainsi que la composition et le profil en profondeur des éléments chimiques présents dans ces couches par simulation du spectre obtenu. La figure IV.15 présente le spectre expérimental et sa simulation effectuée en utilisant une épaisseur de 50 nm et un rapport Ca/Co de 0.75, en accord avec les valeurs attendues. On peut constater que le spectre obtenu se superpose bien avec la simulation indiquant une distribution relativement homogène. Les pics les plus intenses sont situés à 1.3 et 1.5 MeV et correspondent au calcium et cobalt, respectivement. Ces pics sont larges avec une intensité pas tout à fait constante. En effet, une analyse approfondie permet de voir que le signal du calcium est légèrement réduit vers les faibles énergies, alors que le signal du cobalt augmente légèrement. Ceci suggère une répartition non uniforme des atomes dans l'épaisseur de l'échantillon. Le fait que ces modifications des signaux du Ca et Co sont observées à de faibles énergies indique que ces derniers sont observés à l'interface couche - substrat. Ces résultats sont en accord avec les observations MET et indiquent la réduction du rapport Ca/Co à l'interface de la couche avec le substrat, due à la formation de la phase parasite du CaCo_2O_4 à l'interface.

On peut noter également l'existence d'un petit pic vers une valeur de 1.6 MeV, correspondant à des impuretés de molybdène. D'après le spectre simulé la concentration de cet élément dans notre couche est inférieure à 1%. Cette impureté provient des deux pattes de fixation du substrat sur le porte-substrat utilisé pendant l'élaboration des échantillons. Du fait que l'on dépose notre couche de cobaltite à haute température (750°C) et une pression d'oxygène de 0.6 mbar, on peut favoriser la formation de l'oxyde de molybdène. Cet oxyde est très volatile pouvant facilement polluer nos couches.

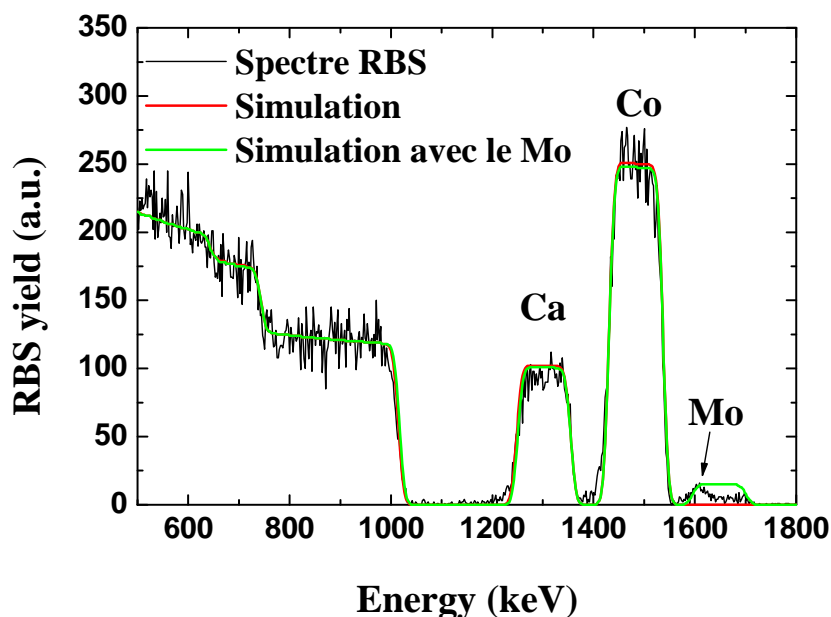


Figure IV.15 : Spectre expérimental de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford pour une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (en noir), spectres simulés en tenant compte du molybdène comme élément polluant (en vert) et sans tenir compte de la pollution en molybdène (en rouge).

IV.2.6 Comportement magnétique

IV.2.6.1 Courbe d'aimantation

Les propriétés magnétiques des couches minces de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID en utilisant un champ magnétique allant jusqu'à 50 kOe et une température variant de 2 à 400 K. Un échantillon épais de 150 nm a été choisi pour les mesures magnétiques pour améliorer le rapport signal sur bruit. La figure IV.17 présente la courbe d'aimantation à 5 K d'une couche $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en appliquant le champ parallèlement à l'axe c du substrat.

L'hystérèse est très faible par rapport à celle observée dans les poudres et les monocristaux. En effet, le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente M_r mesurés à partir de cette courbe sont respectivement de 250 Oe et 0,3 emu/g, valeurs bien inférieures à celles du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ massif (10 kOe et 1,4 emu/g) [(Sugiyama, Itahara, et

al. 2002), (Sugiyama, Brewer, et al. 2003)]. Ce résultat est dû probablement aux défauts structuraux observés par MET ou bien à l'existence des variants mis en évidence par la diffraction de rayons X. Ces derniers peuvent affaiblir les interactions magnétiques, diminuant ainsi le champ coercitif et la rémanence.

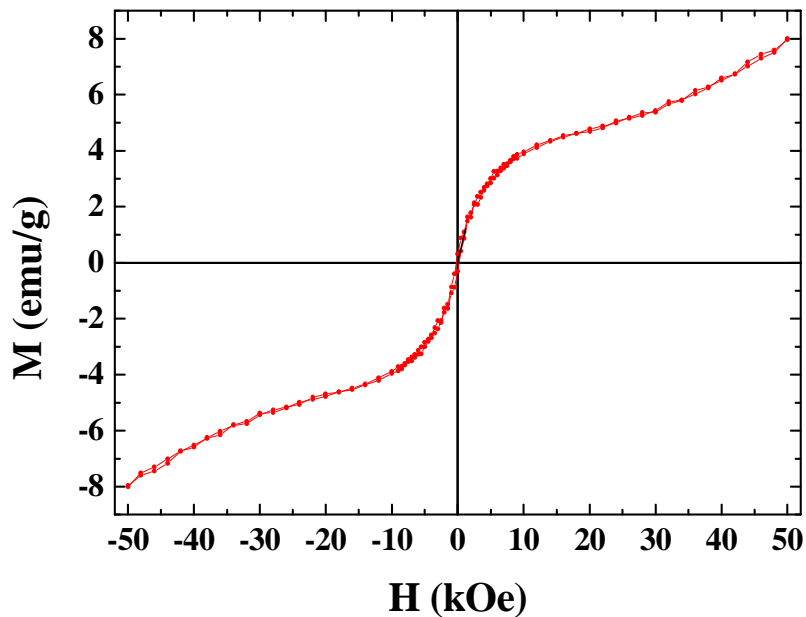


Figure IV.17 : Cycle d'hystérésis à 5 K d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement au plan du substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

IV.2.6.2 Mesures de susceptibilité magnétique

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température en modes ZFC et FC en appliquant un champ de 1 kOe perpendiculairement au plan du substrat est présentée dans la figure IV.18. Une observation de ces courbes met clairement en évidence l'existence de deux transitions magnétiques vers 19 et 370 K, respectivement. A basse température l'aimantation augmente de façon monotone en refroidissant l'échantillon. Vers 19 K les courbes ZFC / FC présentent une divergence importante. Cette température correspond à la transition vers un état ferrimagnétique similaire à celle observée dans les poudres (Zhao, Sun, et al. 2006).

En augmentant la température on peut observer que les deux courbes ZFC et FC se superposent. L'aimantation décroît d'une manière lente jusqu'à 370 K où un changement de pente est observé et qui correspond à la transition d'état de spin des ions de cobalt (Sugiyama, Xia, et al. 2003). Ces transitions sont bien caractéristiques des poudres et des monocristaux de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, et montrent qu'elles ne sont pas influencées par les défauts structuraux.

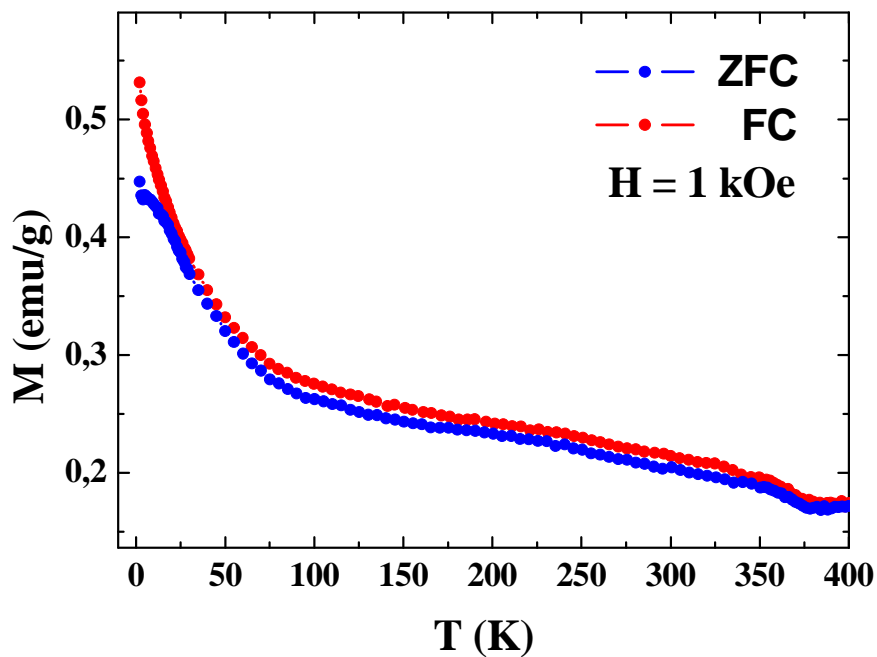


Figure IV.18 : Variation de l'aimantation en modes ZFC et FC d'une couche mince de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en fonction de la température, sous un champ appliqué de 1 kOe parallèle à l'axe c du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.

IV.3 Conclusion du chapitre

Nous avons réussi à trouver les conditions optimales (température et pression de dépôt) pour élaborer des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ par ablation laser pulsée sur des substrats d' Al_2O_3 (001). Les analyses de la diffraction de rayons X ont montré que les films sont texturés le long de la direction de croissance sans traces de phases parasites. La croissance est colonnaire avec un écartement moyen de 0.9° par rapport à la normale de l'échantillon. Les mesures en mode ϕ scans ont montré que les films présentent six variants sur le plan hexagonal ab du substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Nous avons étudié la nature et l'origine des phases parasites qui sont souvent observées dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sur différents substrats. La microscopie électronique en transmission a permis de montrer la présence de différentes régions dans le film avec deux types d'empilement, une région correspondant à la phase de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, et une autre région correspondant à une phase parasite. En utilisant les analyses chimiques et les mesures interplanaires, nous avons pu démontrer que ces phases parasites correspondent à la phase CaCo_2O_4 , une couche d'oxyde qui n'est pas détectable par des mesures de diffraction de rayons X, ce qui montre la limite de cette technique. La formation de la phase CaCo_2O_4 est due à la haute température de dépôt (750°C), à la grande pression appliquée par le substrat (5.5 GPa) et avec une possibilité de perte de stœchiométrie lors du transfert de la matière de la cible vers le substrat. La formation de CaCo_2O_4 réduit l'énergie structurale du système à l'interface substrat-couche pour aider la stabilisation de la phase incommensurable de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Les mesures magnétiques ont indiqué l'existence de deux transitions magnétiques à 19 et 370 K similaires à celles observées dans le matériau massif. Cependant, les courbes d'aimantation ont montré que le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont plus petits que ceux observés dans les échantillons massifs. Ce comportement peut être expliqué par l'existence des défauts structuraux dans les films, ces défauts affaiblissent l'interaction entre les ions magnétiques de cobalt.

IV.4 Références bibliographiques

- Cushing B. L., and J. B. Wiley, *J. Solid State Chem.* **141**, 385 (1998).
- Eng H. W., P. Limelette, W. Prellier, C. Simon, and R. Frésard, *Phys. Rev. B* **73**, 033403 (2006).
- Eng H. W., W. Prellier, S. Hébert, D. Grebille, L. Méchin, and B. Mercey, *J. Appl. Phys.* **97**, 013706 (2005).
- Guilmeau E., H. Itaharaa, T. Tani, D. Chateigner, and D. Grebille, *J. Appl. Phys.* **97**, 064902 (2005).
- Hu Y. F., E. Sutter, W. D. Si, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87** 171912 (2005).
- Hu Y. F., W. D. Si, E. Sutter, and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.* **86** 082103 (2005).
- Isobe M., M. Arai, and E. Takayama-Muromachi, *J. Electron. Mater.* **38**, 1166 (2009).
- Isobe M., M. Arai, T. Kawashima, and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **469**, 948 (2009).
- Itahara H., W. S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani, and K. Koumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6367 (2005).
- Lambert S., H. Leligny, and D. Grebille, *J. Solid State Chem.* **160**, 322 (2001).
- Masset A. C., C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000).
- Miyazaki Y., X. Huang, T. Kajiwara, H. Yamane, and T. Kajitani, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117**, 42 (2009).
- Pynn R., *Nature (London)* **281**, 433 (1979).
- Miyazaki Y., M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii, and T. Kajitani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 491 (2002).
- Seo W. S., S. Lee, Y. Lee, M. H. Lee, Y. Masuda, and K. Koumoto, *J. Electron Microsc.* **53**, 397 (2004).
- Shizuya M., M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi, *J. Solid State Chem.* **180**, 2550 (2007).
- Sugiyama J., C. Xia, and T. Tani, *Phys. Rev. B* **67**, 104410 (2003).

- Sugiyama J., H. Itahara, T. Tani, J. H. Brewer, and E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **66**, 134413 (2002).
- Sugiyama J., J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, K. Dohmae, Y. Seno, C. Xia, and T. Tani, *Phys. Rev. B* **68**, 134423 (2003).
- Vidyasagar K., J. Gopalakrishnan, and C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.* **23**, 1206 (1984).
- Wong-Ng W., J. A. Kaduk, and M. Isobe, *Powder Diffr.* **24**, 343 (2009).
- Wong-Ng W., M. D. Vaudin, M. Otani, N. D. Lowhorn, Y. F. Hu, Q. Li, and B. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 033520 (2007).
- Xiang P.-H., Y. Kinemuchi, H. Kaga, and K. Watari, *J. Alloys Compounds* **454**, 364 (2008).
- Yoshida Y., T. Kawai, Y. Takai, and M. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn* **110**, 1080 (2002).
- Zhang L., G. H. Liu, Y. B. Li, J. R. Xu, X. B. Zhu, and Y. P. Sun, *Mat. Lett.* **62**, 1322 (2008).
- Zhao B. C., Y. P. Sun, W. J. Lu, X. B. Zhu, and W. H. Song, *Phys. Rev. B* **74**, 144417 (2006).
- Zhu X., Y. Sun, H. Lei, X. Li, R. Ang, B. Zhao, We. Song, D. Shi, and S. Dou, *J. Appl. Phys.* **102**, 103519 (2007).

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, nous avons élaboré des couches minces de cobaltite de types $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ par ablation laser pulsée. Ce choix s'est révélé intéressant. En effet, l'étude de ces systèmes nous a permis de mettre en évidence plusieurs propriétés particulières.

En ce qui concerne la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, l'étude structurale a permis de mettre en évidence le caractère polycristallin des films. La spectroscopie UV - visible nous a permis de déterminer une valeur du gap optique de 1.35 eV en accord avec les valeurs obtenues par des études théoriques. Pour les mesures magnétiques de toutes les couches avec une épaisseur située entre 35 et 200 nm, la variation de l'aimantation en fonction de la température montre l'existence de deux transitions magnétiques vers $T_{C1} = 22$ K et $T_{C2} = 10$ K correspondant respectivement, à la température d'ordre antiferromagnétique entre les chaînes et la transition vers la formation d'un état de spin gelé. Le plateau de l'aimantation à 10 K est bien observé à 1/3 de l'aimantation à saturation et le champ pour lequel la transition ferrimagnétique-ferromagnétique apparaît est de l'ordre de 3 T et il n'est pas affecté par l'épaisseur des films. On a démontré que les plateaux d'aimantation observés à 2 K dans les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ sont très sensibles à l'épaisseur des films; de plus, une transition supplémentaire dans la courbe de susceptibilité est observée à 45 K. Ces changements peuvent être attribués à la réduction de la longueur de cohérence du vecteur de propagation le long des chaînes, et sont soutenus par les mesures de relaxation d'aimantation qui indiquent une diminution du temps de relaxation avec l'épaisseur des films. Nos résultats excluent l'effet tunnel quantique de l'aimantation comme mécanisme à l'origine des plateaux d'aimantation observés dans le $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, et soutiennent les prédictions des modèles Monte-Carlo. Ces résultats peuvent être utiles pour développer la théorie pour la compréhension des propriétés physiques de cet oxyde complexe.

Quant au $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, la diffraction de rayons X a montré que les films sont texturés le long de la direction de croissance, que la croissance est colonnaire avec un écartement moyen de 0.9° par rapport à la normale de l'échantillon, et que les couches présentent six variants sur le plan hexagonal ab du substrat $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$. Cependant, en

Conclusion générale

utilisant la microscopie électronique en transmission, on a pu mettre en évidence l'existence de phases parasites. Ces phases parasites correspondent à la phase de CaCo_2O_4 . La formation de la phase CaCo_2O_4 est due à la haute température de dépôt (750°C), et la grande pression appliquée par le substrat (5.5 GPa) lors des dépôts, avec une possibilité de perte de stœchiométrie lors du transfert de la matière de la cible vers le substrat. L'existence de ces défauts influence les propriétés magnétiques des films, en réduisant le champ coercitif et l'aimantation rémanente par rapport à ceux du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sous forme massive. La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a montré l'existence de deux transitions magnétiques à 19 et 370 K, similaires à celles observées dans le matériau massif, et ne sont pas influencées par l'existence de défauts structuraux.

En perspective, des analyses de diffraction de neutrons sur les couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ avec différentes épaisseurs, seront très utiles pour avoir des informations sur l'évolution de l'ordre magnétique en fonction de l'épaisseur des films, pour ainsi approfondir la compréhension de l'absence des plateaux dans les courbes d'aimantation à basse température (2 K).

La nanostructuration des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ en utilisant la lithographie électronique apparaît également intéressante. En effet, on peut réaliser des motifs de taille et de forme différentes et étudier la variation des propriétés magnétiques en fonction de la forme et la taille.

On peut étudier les propriétés de transport dépendant de spin en utilisant la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ comme barrière isolante dans les jonctions tunnels, en utilisant $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ comme électrode 100% polarisante. Des informations sur la structure électronique de la cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ peuvent être obtenues en injectant un courant polarisé en spin de l'électrode LSMO dans une architecture de multicouches de type $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6/$ couche non magnétique.

En ce qui concerne le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, on peut envisager de déposer une couche tampon à la surface du substrat afin de minimiser les contraintes dues au substrat. Le but est d'élaborer une couche monophasique du $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Annexe

Annexe

A. Liste de publications

[1] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia, **Defects analysis at the nanometric scale in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films**, Appl. Phys. Lett. **96**, 041902 (2010).

[2] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, A. Dinia, and J. Alaria, **Growth and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ bilayers**, J. Phys. Chem. C **114**, 1684 (2010).

[3] R. Moubah, S. Colis, F. Schleicher, N. Najjari, H. Majjad, G. Versini, S. Barre, C. Ulhaq- Bouillet, G. Schmerber, M. Bowen, and A. Dinia, **Effect of interface bonding on the transport properties in $\text{CoFe}_2/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2/\text{NiFe}$ magnetic tunnel junctions**, Phys. Rev. B **82**, 024415 (2010).

[4] R. Moubah, S. Colis, C. Leuvrey, G. Schmerber, M. Drillon, and A. Dinia, **Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films prepared by sol-gel spin coating technique on $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$** , Thin Solid Films, **518**, 4546 (2010).

[5] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, and A. Dinia, **Structural, optical, and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method**, Thin Solid Films, **518**, 4593 (2010).

[6] S. Colis, A. Bouaine, R. Moubah, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, L. Daheron, J. Petersen, C. Becker, and A. Dinia, **Extrinsic ferromagnetism in epitaxial Co-doped CeO_2 pulsed laser deposited films**, J. Appl. Phys. 108, 053910 (2010).

[7] H. Mortada, D. Dentel, M. Derivaz, J.-L. Bischoff, E. Denys, R. Moubah, C. Ulhaq-Bouillet, and J. Werckmann, **Epitaxy of Si nanocrystals by molecular beam**

epitaxy on a crystalline insulator $\text{LaAlO}_3(001)$, doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.007 J. Crystal Growth (2010).

[8] R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, J. Petersen, and A. Dinia, **Optical and electronic properties of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films. Influence of the oxygen pressure**, Appl. Phys. Lett. **94**, 141907 (2009).

[9] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, **Magnetization plateaus in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films**, J. Mat. Chem. **18**, 5543 (2008).

[10] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller, and J.J. Grob, **Structural and magnetic properties of layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films**, Eur. Phys. J. B **66**, 315 (2008).

[11] A. Kahoul, A. Azizi, S. Colis, D. Stoeffler, R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey, and A. Dinia, **Effect of La doping on the properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ double perovskite**, J. Appl. Phys. **104**, 123903 (2008).

[12] R. Moubah, A. Bouaine, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, G. Versini, S. Barre, J.L. Loison, M. Drillon, S. Colis, and A. Dinia, **Epitaxial growth of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films prepared by pulsed laser deposition**, Appl. Phys. Lett. **91**, 172517 (2007).

[13] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, and A. Dinia, **Effect of the nanometric scale thickness on the magnetization steps in $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films**, submitted for publication.

[14] R. Moubah, S. Colis, M. Gallart, G. Schmerber, and A. Dinia, **Thickness-dependent optical band gap in one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ nanometric films**, submitted for publication.

B. Liste des congrès et séminaires

✚ Présentations Orales

R. Moubah, S. Colis, M. Bowen, C. Ulhaq-Bouillet, S. Barre, G. Versini and A. Dinia, **Transport properties of CoFe₂/SrTiO₃/CoFe₂/NiFe magnetic tunnel junctions**. European Materials Research Society - Strasbourg, France, June 7-11 (2010).

R. Moubah, S. Colis, G. Versini, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, M. Bowen and A. Dinia, **Structural and magnetic properties of CoFe₂/SrTiO₃/CoFe₂/NiFe hard soft systems**. European Materials Research Society - Strasbourg, France, June 8 -12 (2009).

✚ Présentations posters

R. Moubah, S. Colis, G. Versini, S. Barre, M. Drillon, C. Ulhaq-Bouillet, and A. Dinia, **Study at the nanoscale defect in Ca₃Co₄O₉ thin films**. Materials Research Society - San Francisco, USA, April 5 - 9 (2010).

R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Versini, S. Barre, G. Schmerber, and A. Dinia, **Analyse des défauts à l'échelle nanométrique dans des couches minces de Ca₃Co₄O₉**. Colloque Louis Néel, Couches minces et Nanostructures Magnétiques - Albéville, France. Mars 30 to April 2 (2010). (**Prix du meilleur poster**)

R. Moubah, S. Colis, G. Versini, S. Barre, J. Petersen, C. Ulhaq-Bouillet, A. Derory, G. Schmerber, M. Drillon, and A. Dinia, **Structural, electronic and magnetic properties of Ca₃Co₂O₆ thin films**. Pôle Matériaux et Nanosciences d'Alsace-Mulhouse, France. October 08 (2009).

R. Moubah, S. Colis, G. Versini, S. Barre, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, M. Drillon, and A. Dinia, **Growth and magnetic properties of Ca₃Co₂O₆/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃**

and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ bilayers prepared by pulsed laser deposition. International Conference on Magnetism - Karlsruhe, German. July 26 - 31 (2009).

R. Moubah, S. Colis, C. Leuvrey, G. Schmerber, M. Drillon, and A. Dinia, **Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films prepared by sol gel route on $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$.** European Materials Research Society - Strasbourg, France. June 8 -12 (2009).

I. Soumahoro, G. Schmerber, S. Colis, R. Moubah, A. Dinia, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, and A. Berrada, **Structural, Optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ thin films deposited by spray pyrolysis.** European Materials Research Society - Strasbourg, France. June 8 -12 (2009).

A. Bouaine, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, R. Moubah, S. Colis and A. Dinia, **Synthesis and characterization of Co-doped CeO_2 prepared by solid-state method.** European Materials Research Society - Strasbourg, France. June 8 -12 (2009).

R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, A. Derory, M. Drillon, and A. Dinia, **Magnétisme et structure des couches minces de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ déposées par ablation laser.** Colloque Louis Néel, Couches minces et Nanostructures Magnétiques - La Grande Motte, France. September 30 to October 3 (2008).

R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey, G. Versini, S. Barre, J.-L. Loison, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, S. Colis, and A. Dinia, **Magnetic properties of layered cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films prepared by pulsed laser deposition.** European Materials Research Society - Strasbourg, France. May 26 - 30 (2008).

R. Moubah, G. Schmerber, C. Leuvrey, G. Versini, S. Barre, J.-L. Loison, C. Ulhaq-Bouillet, M. Drillon, S. Colis, and A. Dinia, **Magnetic properties of layered cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films prepared by pulsed laser deposition.** School on nanomaterials for magnetism and spintronics, IPCMS, Université Louis Pasteur - Strasbourg, France. February 18 - 22 (2008).