



**HAL**  
open science

# Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres

Stéphanie Capdeville

► **To cite this version:**

Stéphanie Capdeville. Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00009540

**HAL Id: tel-00009540**

**<https://theses.hal.science/tel-00009540>**

Submitted on 20 Jun 2005

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

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

**UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER  
UFR P.C.A.**

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du

## **DOCTORAT**

*de l'Université Paul Sabatier de Toulouse*

(Arrêté ministériel du 25 Avril 2002)

**Spécialité : Science et génie des matériaux**

par

**Stéphanie CAPDEVILLE**

# **COUCHES MINCES DE FERRITES SPINELLES A PROPRIETES SEMICONDUCTRICES DESTINEES A LA REALISATION DE MICROBOLOMETRES**

Soutenue le 4 Février 2005 devant la Commission d'Examen :

<i>Président</i>	A. ROUSSET	Professeur de l'Université de Toulouse III
<i>Rapporteurs</i>	M. DRILLON	Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg
	Ph. SAINCTAVIT	Directeur de Recherche CNRS, Paris
<i>Examineurs</i>	J-L. OUVRIER-BUFFET	Ingénieur CEA, LETI, Grenoble
	Ph. TAILHADES	Directeur de Recherche CNRS, Toulouse
	L. PRESMANES	Chargé de Recherche CNRS, Toulouse

*Thèse préparée au Centre Inter Universitaire de Recherche en Ingénierie des Matériaux  
118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 4*



**UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER  
UFR P.C.A.**

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du

## **DOCTORAT**

*de l'Université Paul Sabatier de Toulouse*  
(Arrêté ministériel du 25 Avril 2002)

**Spécialité : Science et génie des matériaux**

par

**Stéphanie CAPDEVILLE**

# **COUCHES MINCES DE FERRITES SPINELLES A PROPRIETES SEMICONDUCTRICES DESTINEES A LA REALISATION DE MICROBOLOMETRES**

Soutenue le 4 Février 2005 devant la Commission d'Examen :

<i>Président</i>	A. ROUSSET	Professeur de l'Université de Toulouse III
<i>Rapporteurs</i>	M. DRILLON	Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg
	Ph. SAINCTAVIT	Directeur de Recherche CNRS, Paris
<i>Examineurs</i>	J-L. OUVRIER-BUFFET	Ingénieur CEA, LETI, Grenoble
	Ph. TAILHADES	Directeur de Recherche CNRS, Toulouse
	L. PRESMANES	Chargé de Recherche CNRS, Toulouse

*Thèse préparée au Centre Inter Universitaire de Recherche en Ingénierie des Matériaux  
118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 4*

A mes parents,  
à Myriam et à Christian.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Energétiques (LCMIE), pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie Monsieur J-C. PEYRARD, correspondant de la Direction Générale de l'Armement (DGA) pour sa participation au Jury.

Je remercie vivement Monsieur M. DRILLON, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et Monsieur Ph. SAINCTAVIT, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris (LMCP), d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur J-L. OUVRIER-BUFFET, Ingénieur au CEA/LETI, pour sa participation au Jury ainsi que l'ensemble du personnel du Service Infrarouge du LETI pour leur sympathie.

Les mesures magnétiques sur couche mince ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse. Je tiens à remercier Monsieur A. MARI, Ingénieur de Recherche, pour le soutien technique dont il m'a fait profiter tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Ph. TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, qui a dirigé ces travaux. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et pour tous les conseils qu'il m'a apportés au cours de ces 3 ans. Travailler à ses côtés m'a été d'un grand enseignement de part son humilité, la clarté de ses explications et l'étendue de sa culture scientifique.

Ces travaux de recherche ont également bénéficié des compétences scientifiques de Monsieur L. PRESMANES, Chargé de Recherche CNRS. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide et les encouragements dont il m'a fait bénéficier tout au long de la thèse et particulièrement lors de la rédaction. Son enthousiasme, son soutien et ses conseils m'ont permis de mener à bien ces travaux dans une ambiance très conviviale.

Je remercie vivement M-C. BARTHELEMY pour son aide, son très grand soutien et sa bonne humeur quotidienne toujours alliée à une "zen attitude". Mes vifs remerciements vont également à B. DUPLOYER pour son implication et sa contribution précieuse à mes travaux de thèse. Je tiens aussi à remercier A. BARNABE pour sa constante disponibilité et pour le partage de ses compétences en matière de diffraction de rayons X mais aussi de musique. J'adresse également mes remerciements à I. PASQUET et C. BONNINGUE pour leurs discussions scientifiques mais aussi leurs critiques littéraires et cinématographiques. Je remercie V. GRIVEAU dont les travaux de stage de DSEM constituent une contribution à ce mémoire ainsi que C. CALMET dont les images MEB-FEG ont ébahi plus d'un oeil averti !

Enfin, je remercie chaleureusement toute l'équipe du LCMIE pour sa bonne humeur. Particulièrement S. CORSO pour nos discussions scientifiques et surtout extra-scientifiques ainsi que C. et M. MALFATTI (muito obrigada por sua amizade, seu apoio e sua bondade). Sans oublier S. CELERIER dans le rôle du capitaliste, J. CHAMARY du punk, A. CORDIER de la skieuse à la jambe de bois, M. COURTY de la racaille, A. COUSTURE de la directrice artistique, B. DAFFOS de la fausse soeur, P. LENORMAND du blagueur de service, E. MUGNIER de Miss Choucroute, E. PERRE de la rugbywoman, C. PORTET de Miss Yoga, P. SIMON du colosse, P-L. TABERNA du Docteur borderline, S. VAILLANT de Mr Cinéma et G. ZAMORA de Mr dépanne-tout.

Mes remerciements à toute ma famille et mes amis (les Chachas, Clarisse, Julie, Pierre M, Laure S, Laure V et les Poupichs) pour leur soutien tout au long de ces années.

## **TABLE DES MATIERES**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1****Chapitre I****INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE..... 5****A. LA DETECTION INFRAROUGE ..... 6**

I. HISTORIQUE..... 6

II. CLASSIFICATION DES DETECTEURS INFRAROUGES..... 7

a. Les détecteurs de type quantique..... 7

b. Les détecteurs thermiques ..... 8

III. LES MICROBOLOMETRES ..... 10

a. Définition et structure..... 10

b. Procédé de réalisation des microbolomètres ..... 12

IV. CARACTERISTIQUES REQUISES POUR LES MICROBOLOMETRES ..... 13

V. MATERIAUX UTILISES DANS LA DETECTION BOLOMETRIQUE ..... 15

**B. LES FERRITES SPINELLES ..... 17**

I. LA STRUCTURE SPINELLE ..... 17

II. LES PROPRIETES MAGNETIQUES..... 19

a. Le ferrimagnétisme..... 19

b. Domaines magnétiques ..... 22

III. LES PROPRIETES ELECTRIQUES ..... 23

a. Conduction par saut d'électrons ou par bande ..... 23

b. Conduction par saut de polarons ..... 25

c. Conduction au sein des ferrites spinelles..... 28

d. Paramètres jouant sur la conduction électronique des ferrites spinelles ..... 30

IV. CONCLUSION ..... 37

**C. LES FERRITES DE ZINC ..... 38**

I. LES PROPRIETES STRUCTURALES ..... 38

II. LES PROPRIETES MAGNETIQUES..... 39

III. LES PROPRIETES ELECTRIQUES ..... 41

IV. ELABORATION ..... 43

a. Elaboration de poudres ..... 43

b. Elaboration des films minces ..... 44

**D. FILMS MINCES ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE RADIO****FREQUENCE ..... 45**I. ELABORATION DE FILMS PAR PULVERISATION CATHODIQUE  
RADIOFREQUENCE..... 45

a. Principe de la pulvérisation cathodique..... 45

b. La pulvérisation cathodique radiofréquence ..... 47

c. La pulvérisation magnétron ..... 47

d. La pulvérisation réactive ..... 48

e. La pulvérisation polarisée (bias sputtering) ..... 49

II. CARACTERISTIQUES DES FILMS MINCES ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF .....	50
a. Croissance des films .....	50
b. Microstructure des couches minces.....	52
c. Contraintes au sein des films minces.....	55
d. Conséquences sur les propriétés physiques des couches minces .....	57

## Chapitre II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 59

#### A. TECHNIQUE D'ELABORATION DES COUCHES MINCES ..... 60

#### B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ..... 61

I. DOSAGES .....	61
a. Analyses chimiques .....	61
b. Microsonde électronique .....	61
II. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES .....	62
III. ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES .....	62
a. Sur poudre .....	62
b. Sur couche mince .....	63
IV. ANALYSES MICROSTRUCTURALES.....	64
a. Microscope électronique à balayage .....	64
b. Microscope électronique à balayage à effet de champ.....	65
c. Microscope à force atomique .....	65
d. Microscope électronique à transmission .....	66
e. Mesure de surface B.E.T. ....	67
V. CARACTERISATIONS MAGNETIQUES.....	69
a. Mesure du cycle magnétique sur poudre .....	69
b. Détermination de la température de Curie sur poudre et sur couche mince .....	70
VI. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES .....	71
a. Mesures électriques 4 pointes.....	71
b. Mesures des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance complexe.....	73

## Chapitre III

### ELABORATION DES CIBLES DE PULVERISATION ..... 74

#### A. INTRODUCTION ..... 75

#### B. OBTENTION DES POUDRES DE FERRITES DE ZINC ..... 75

I. SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES PRECURSEURS OXALIQUES .....	75
a. Protocole d'élaboration des oxalates mixtes fer-zinc .....	75
b. Caractérisations des précurseurs oxaliques .....	76
II. TRAITEMENTS THERMIQUES.....	79
a. Traitement thermique de décomposition .....	79
b. Traitement thermique de réduction .....	83

<b>C. ELABORATION DES CIBLES DE PULVERISATION</b> .....	86
I. TRAITEMENT DE REDUCTION SOUS AZOTE : OBTENTION DE LA CIBLE A ..	86
a. Procédé d'élaboration de la cible A.....	86
b. Caractérisations de la cible A.....	87
II. OPTIMISATION DU FRITTAGE : OBTENTION DE LA CIBLE B.....	89
a. Détermination du traitement thermique.....	89
b. Elaboration de la cible B .....	91
c. Caractérisations de la cible B .....	92

## Chapitre IV

### **ELABORATION DES COUCHES MINCES DE FERRITES DE ZINC PAR PULVERISATION CATHODIQUE RADIOFREQUENCE..... 95**

<b>A. INTRODUCTION</b> .....	96
<b>B. INFLUENCE DE LA PRESSION DE DEPOT SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES</b> .....	96
I. CONDITIONS DE DEPOT .....	97
II. CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES .....	98
a. Analyses radiocristallographiques.....	98
b. Propriétés magnétiques .....	103
c. Observations en microscopie.....	105
III. PULVERISATION AVEC POLARISATION DU SUBSTRAT .....	106
a. Formation de l'oxyde de zinc ZnO (C).....	106
b. Caractérisations des films déposés avec une puissance de polarisation de 5 W .....	107
c. Elaboration de l'oxyde de fer Fe <sub>1-z</sub> O.....	109
d. Recuits sous vide.....	111
IV. CONCLUSION .....	114
<b>C. RECUITS SOUS AIR POST-DEPOT ET DEPOTS SOUS OXYGENE</b> .....	114
I. RECUITS SOUS AIR POST-DEPOT .....	114
a. Analyses radiocristallographiques.....	115
b. Propriétés magnétiques .....	116
II. DEPOTS SOUS OXYGENE.....	117
a. 100 ppm O <sub>2</sub> .....	118
b. 500 ppm O <sub>2</sub> .....	119
<b>D. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DEPOT</b> .....	120
I. ASPECT ENERGETIQUE .....	120
a. Energie de bombardement des particules incidentes.....	120
b. Température atteinte par le substrat .....	121
c. Conclusion .....	125

II. INFLUENCE DE LA DISTANCE CIBLE-SUBSTRAT SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES .....	125
a. Analyses radiocristallographiques.....	125
b. Propriétés magnétiques .....	128
III. INFLUENCE DE LA CONFIGURATION MAGNETRON SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES .....	129
a. Conditions de dépôt.....	129
b. Analyses radiocristallographiques.....	130
c. Propriétés magnétiques.....	130
<b>E. ETUDE SUR POUDRE.....</b>	<b>133</b>
I. ETUDE DES CIBLES A ET B.....	134
a. Analyses radiocristallographiques.....	134
b. Propriétés magnétiques .....	137
c. Conclusion.....	139
II. ETUDE DE LA POUDRE C DE COMPOSITION $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ .....	139
a. Synthèse et caractérisations.....	139
b. Traitements thermiques sous air.....	141
<b>F. SYNTHESE .....</b>	<b>145</b>
 <b>Chapitre V</b>	
<b>MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE FERRITES DE ZINC.....</b>	
<b>150</b>	
<b>A. INTRODUCTION.....</b>	<b>151</b>
<b>B. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE.....</b>	<b>151</b>
I. CONDITIONS DE DEPOT .....	151
II. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR DES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE .....	153
a. Observation au microscope à force atomique .....	153
b. Observation au microscope électronique à transmission .....	158
c. Observation au microscope électronique à balayage à effet de champ .....	160
III. MESURES DE SURFACE B.E.T.....	164
IV. SYNTHESE .....	171
<b>C. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES.....</b>	<b>172</b>
I. CARACTERISATION PAR DES MESURES ELECTRIQUES 4 POINTES .....	173
a. Etude du mécanisme de conduction électronique .....	173
b. Influence de l'épaisseur de dépôt sur les propriétés électriques.....	179
c. Influence de la microstructure sur les propriétés électriques .....	180

---

II. CARACTERISATION PAR DES MESURES D'IMPEDANCE COMPLEXE.....	184
a. Mesure de la résistivité de grain et des zones intergranulaires .....	185
b. Influence de la microstructure sur la résistivité de grain et des zones intergranulaires.....	188
c. Mesure du coefficient de température des zones intergranulaires.....	189
d. Synthèse .....	191
III. INFLUENCE DE RECUITS SOUS AIR SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES	191
a. Couches minces de ferrite substitué au zinc.....	192
b. Comparaison avec des couches minces de magnétite .....	197
IV. INFLUENCE DE L'ORDRE MAGNETIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES .....	198
<b>D. CONCLUSIONS</b> .....	<b>200</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>203</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>207</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les caméras infrarouges, dont le système de détection est de type quantique, sont les plus performantes sur le marché et sont principalement destinées à des applications militaires. Dans ces dispositifs, les matériaux sensibles doivent être cependant refroidis au voisinage de la température de l'azote liquide nécessitant l'assistance d'un cryostat. Les détecteurs infrarouges de ce type sont donc lourds, chers et peu pratiques d'utilisation. Au contraire, les caméras thermiques basées sur la technologie des microbolomètres non refroidis présentent un coût, une taille et un poids réduits, de même qu'une fiabilité accrue, ce qui leur a permis de trouver des débouchés pour des applications "grand public". Néanmoins, ce type de caméra est caractérisé par des sensibilités plus faibles et des temps de réponse plus longs en comparaison avec les détecteurs fonctionnant en mode refroidi.

Le Service Infrarouge du Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information (LETI/SLIR) a mis au point dès 1992 des microbolomètres à base de silicium, dont les performances n'ont cessé d'être améliorées jusqu'à nos jours, grâce à des avancées réalisées dans le procédé technologique. Parallèlement, la Délégation Générale de l'Armement (DGA) a mis en place un projet de recherche visant à trouver de nouveaux matériaux pouvant être intégrés comme thermomètre dans les microbolomètres afin d'améliorer la sensibilité de ce type de détecteur. En accord avec la technologie développée par le LETI, ces thermistances devaient présenter une faible résistivité, une variation de la résistivité en température élevée, un faible bruit en  $1/f$  et la possibilité d'être intégrées dans la filière silicium.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées à travers le monde sur le développement de matériaux à base d'oxyde (oxyde de vanadium, pérovskite...) destinés à être intégrés dans les microbolomètres. Les ferrites spinelles jamais étudiés en vue d'une telle application, constituaient des matériaux potentiellement intéressants. En effet, ces composés renfermant des couples  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dans un même sous-réseau, sont des semiconducteurs, dont il est possible de régler, de façon sensible, les propriétés électriques. Par ailleurs, l'oxydation potentielle à basse température des ions  $Fe^{2+}$ , pénalisante dans le cas des thermistances traditionnelles, ne constitue plus un problème dans les bolomètres IR dans lesquels le matériau sensible est placé sous vide. Enfin, depuis les années 1990, le groupe "Oxydes à Valence Mixte" du Centre Inter Universitaire de Recherche en Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), au cours de nombreuses études portant sur l'élaboration de couches minces de ferrite par pulvérisation cathodique radiofréquence, a prouvé leur compatibilité avec les technologies de la filière silicium.

Ainsi, un programme de recherche financé par la DGA et mené en collaboration entre le LETI et le CIRIMAT a été mis en place avec pour objectif d'étudier les performances de la magnétite comme couche thermomètre intégrées dans les microbolomètres. Il s'est avéré que selon les conditions d'élaboration utilisées, les couches minces de magnétite démontraient des facteurs de mérite 3 à 4 fois supérieurs à celui du silicium.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de ce programme de recherche mais utilisent des matériaux plus complexes du type  $M_xFe_{3-x}O_4$ . Parmi ces ferrites mixtes, nous avons choisi d'étudier les ferrites de zinc dont il est possible d'exalter la variation de leur résistivité en fonction de la température en se plaçant au-delà de la transition magnétique de Curie  $T_c$ . Compte tenu du fonctionnement à température ambiante des microbolomètres, pour bénéficier de ce phénomène lors de l'intégration des matériaux thermomètres, nous nous sommes uniquement intéressés aux ferrites riches en zinc dont la température de Curie est généralement proche ou inférieure à 300 K.

Les ferrites spinelles ont été utilisés industriellement dès les années 1935-1936 suscitant de nombreux travaux concernant leur élaboration et leur caractérisation. Ils sont en revanche relativement moins connus sous forme de couche mince déposée par pulvérisation cathodique radiofréquence. Les films minces de ferrites présentent généralement des nouvelles propriétés différentes de celles observées à l'état massif en raison de la présence de grains nanométriques, de porosité et de contraintes variables selon les conditions de dépôt utilisées. Compte tenu par ailleurs du nombre très restreint des études sur des ferrites en couches minces substitués au zinc, nous avons choisi de mener une étude générale concernant l'influence des paramètres de dépôt sur leurs propriétés structurales, magnétiques, microstructurales et électriques. L'objectif de ces travaux étant de savoir régler à terme l'ensemble de ces propriétés et de les adapter à l'application visée.

Ce mémoire est constitué de cinq parties. Les deux premiers chapitres sont consacrés à l'introduction bibliographique et aux techniques expérimentales employées pour l'élaboration et la caractérisation des poudres et des films minces de ferrites de zinc. L'élaboration des cibles de pulvérisation à partir de précurseurs oxaliques est traitée dans le chapitre III. Le chapitre suivant aborde l'optimisation des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de ferrites de zinc en vue de l'obtention d'une phase spinelle pure possédant les propriétés magnétiques du matériau massif. Enfin, le chapitre V présente différents moyens de

contrôler les propriétés électriques des couches minces notamment grâce à des changements de microstructure, à des recuits sous air et au passage dans le domaine paramagnétique.

## **Chapitre I**

### **INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE**

## **A. LA DETECTION INFRAROUGE**

### **I. HISTORIQUE**

En 1666, Newton connaissait l'existence d'un rayonnement au-delà du spectre visible du côté du rouge (rayonnement infrarouge). Sir William Herschel, en 1800, le mettait en évidence, au moyen d'un thermomètre, dans le rayonnement solaire dispersé par un prisme. La découverte de l'effet Seebeck (1821) et son application à la thermométrie par le développement du thermocouple a grandement amélioré la précision des mesures thermiques. Par la suite, la connexion de plusieurs thermocouples en série par Nobili (1829) permit la construction de la première thermopile.

Cependant la sensibilité limitée de ces méthodes entraîna rapidement la recherche de détecteurs calorimétriques plus performants qui conduisit en 1880 à l'apparition des bolomètres. Le bolomètre, mis au point par Langley, était constitué d'un galvanomètre et d'un pont de Wheatstone dont l'une des branches était reliée à des rubans de platine. L'énergie absorbée par différentes régions du spectre induisait une température locale sur une ligne de spectre qui se traduisait par une variation de résistivité du fil de platine mesurée par le galvanomètre. Cette expérience permit de déterminer la distribution de la chaleur dans le spectre solaire et lunaire.

Ainsi, le développement des détecteurs infrarouges fut d'abord lié aux détecteurs thermiques comme les thermopiles ou les bolomètres. Les détecteurs de type quantique furent seulement développés au XX<sup>ème</sup> siècle. La combinaison de la technologie infrarouge photonique avec la science des matériaux semiconducteurs appuyée par l'avènement des procédés de photolithographie développés pour les circuits intégrés, a permis une extraordinaire amélioration des performances des détecteurs infrarouges de 1950 à nos jours. La figure 1 présente quelques dates significatives du développement des détecteurs infrarouges<sup>1</sup>.

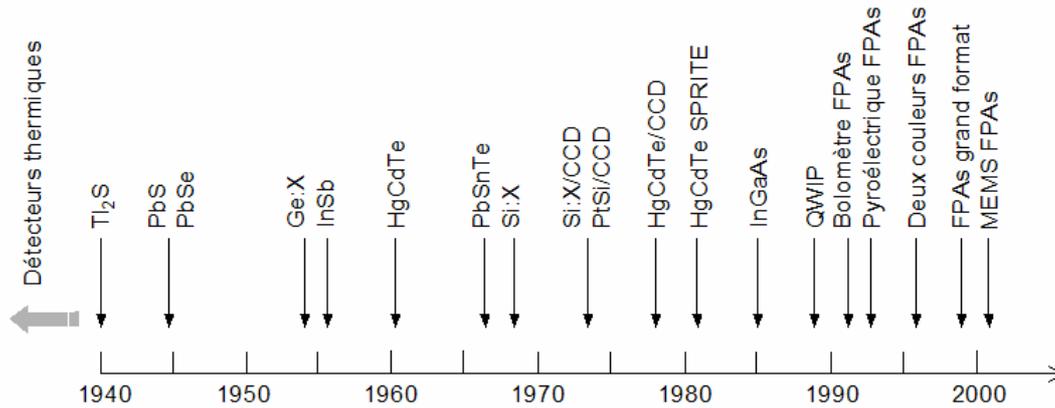


Figure 1 : Historique du développement des détecteurs infrarouges. (CCD: Charge-Coupled Devices, QWIP: Quantum Well IR Phodetectors, FPAs: Focal Plane Arrays, MEMS: Micro-Electro-Mechanical Systems)

## II. CLASSIFICATION DES DETECTEURS INFRAROUGES

Selon le mode d'absorption du rayonnement infrarouge, on distingue deux grandes classes de détecteurs: les détecteurs de type quantique et les détecteurs thermiques.

### a. Les détecteurs de type quantique

Dans le cas des détecteurs de type quantique, la radiation est absorbée au sein du matériau par interaction avec les électrons et le signal électrique résulte du changement de distribution d'énergie de ces électrons (fig. 2a). Ces matériaux doivent être utilisés à des températures proches de la température de l'azote liquide ( $\sim 70\text{K}$ ) de sorte que le nombre de porteurs de charge, générés par l'interaction avec les photons, soit plus grand que le nombre de porteurs de charge activés thermiquement<sup>2</sup>. Selon la nature de l'interaction matériau-rayonnement, les détecteurs de type quantique sont divisés en plusieurs catégories: les détecteurs intrinsèques (PbS, PbSe, PbSnTe, HgCdTe, InGaAs, InSb), extrinsèques (Si :X, Ge :X), photoémetteur (PtSi) et puits quantique (InGaAs/AlGaAs, InAs/InGaSb).

Ces détecteurs ont de très bons rapports signal/bruit et des temps de réponse très brefs, ils restent les plus performants sur le marché des caméras infrarouges et sont principalement destinés à des applications militaires. Néanmoins, le besoin de refroidissement constitue le

principal obstacle à l'utilisation grand public de ce système de détection infrarouge, puisqu'il le rend lourd, cher et peu pratique d'utilisation.

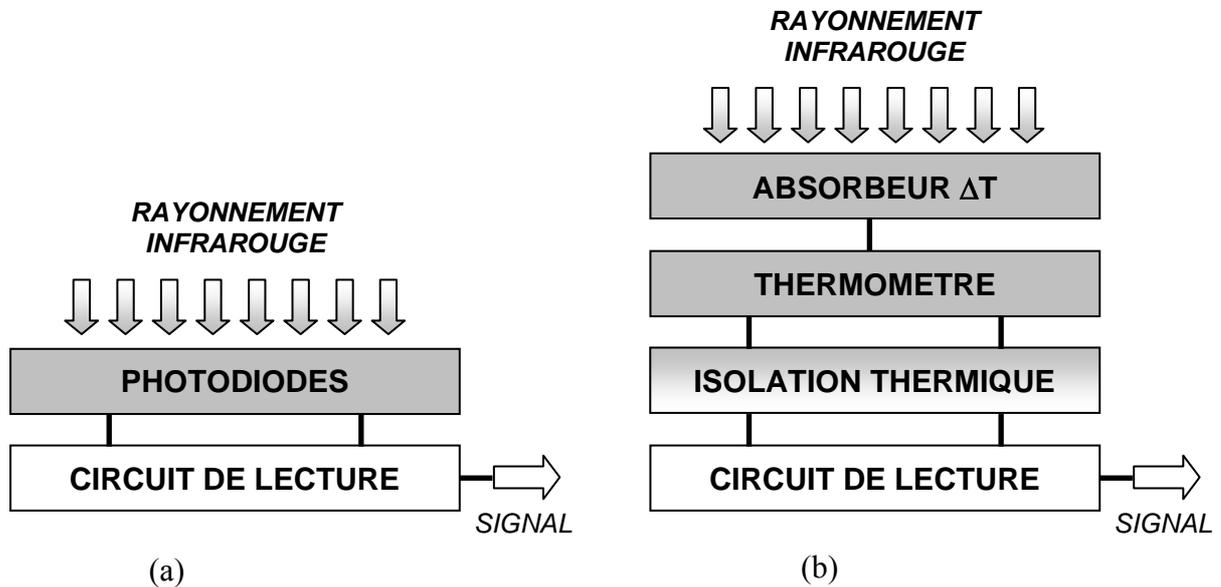


Figure 2 : Eléments de base<sup>3</sup> constituant un détecteur de type quantique (a) et un détecteur thermique (b).

### **b. Les détecteurs thermiques**

Dans le cas des détecteurs thermiques, la radiation incidente absorbée modifie la température du matériau sensible (thermomètre) et le changement des propriétés physiques résultant permet la génération d'un signal électrique mesuré par un système externe (fig. 2b). Le signal électrique mesuré résulte d'un changement de la polarisation interne spontanée pour les détecteurs pyroélectriques, d'un changement de résistivité pour les bolomètres et d'une différence de potentiel pour les thermopiles.

Dans le cas des détecteurs pyroélectriques, la partie sensible est constituée d'un matériau ferroélectrique; le BST (Barium Strontium Titanate) et le PST (Lead Scandium Tantalate) sont les plus couramment utilisés. Les matériaux thermomètres dans les dispositifs bolométriques sont pour l'essentiel des thermistances (thermistor) réalisées à partir de semiconducteurs dont la résistance varie fortement avec la température. Les matériaux mis en jeu dans ce type de détection ainsi que leurs propriétés seront détaillés dans la suite de ce

chapitre. La détection bolométrique présente des sensibilités beaucoup plus importantes que les détecteurs à base de thermopiles et sont plus faciles à fabriquer que les détecteurs pyroélectriques<sup>4</sup>.

Les détecteurs thermiques fonctionnent à température ambiante, et sont par conséquent meilleur marché et plus faciles d'utilisation que les détecteurs de type quantique mais ils sont généralement caractérisés par des sensibilités plus faibles et des temps de réponse plus longs. Ainsi, jusque dans les années 1990, les détecteurs thermiques ont été très peu exploités dans le domaine des caméras infrarouges en comparaison des détecteurs de type quantique. Mais ce défaut a pu être en partie compensé par l'utilisation d'un grand nombre de microcapteurs intégrés dans une "matrice plan focal" (FPAs : Focal Plane Arrays) constituant ainsi les microbolomètres. La technologie silicium a par ailleurs permis de diminuer fortement les coûts.

Les caméras et imageurs thermiques basés sur la technologie des matrices de détecteurs à plan focal non refroidis présentent ainsi un coût, une taille et un poids réduits, de même qu'une fiabilité accrue comparés aux appareils de même type requérant un système de refroidissement. Ces qualités leur ont permis de trouver des débouchés dans la détection infrarouge pour des applications "grand public".



Figure 3 : Exemples d'images prises par des caméras IR utilisant un système non refroidi (d'après la société ULIS)<sup>5</sup>.

---

---

Intégrés par exemple dans des caméras de surveillance, ils améliorent l'observation des sites tels que les aéroports. Équipant les casques des pompiers, ils permettent de détecter à travers la fumée les zones chaudes et les blessés (fig. 3). Dans le domaine médical, ils apportent également une réelle avancée dans l'imagerie médicale (cancers du sein, circulation sanguine) et le diagnostic vétérinaire. Intégrés dans les voitures, ils améliorent la vision nocturne et facilitent la conduite par mauvais temps<sup>6</sup>.

En 1999, le marché des systèmes d'imagerie infrarouge représentait 660 millions US\$ (source Maxtech International). Ce marché pourrait représenter 2,6 milliards US\$ en 2005. Cet accroissement serait dû principalement au marché des caméras microbolomètres pour la vision nocturne dans le secteur automobile. Un tel système est disponible depuis l'an 2000 aux Etats-Unis sur le modèle de luxe Cadillac Deville. Autoliv (Suède) a également produit un démonstrateur pour Volvo. Ces dernières années, plusieurs pays dont la Grande Bretagne, le Japon, la Corée et la France ont cherché à développer leur propre système de détection infrarouge non refroidi en concurrence avec les Etats-Unis, qui en détenaient auparavant le monopole.

Ainsi, le Laboratoire Infrarouge du LETI (LETI/SLIR) a mis au point dès 1992 des microbolomètres à base de silicium intégrés dans des caméras IR, dont la définition d'image est moindre mais suffisante pour des usages plus courants. Les matériaux que nous avons élaborés au cours de notre travail de thèse étaient destinés à être intégrés dans les microbolomètres développés par le LETI/SLIR.

### **III. LES MICROBOLOMETRES**

#### **a. Définition et structure**

Les microbolomètres se présentent sous la forme de microcapteurs agencés selon un réseau de pixels intégrés dans une matrice à plan focal (fig. 4). Chaque microcapteur absorbe les radiations infrarouges, l'élévation de température est mesurée par une thermistance présente sous forme de couche mince. La matrice est placée dans le plan focal de l'objectif où se forme l'image infrarouge de la scène thermique.

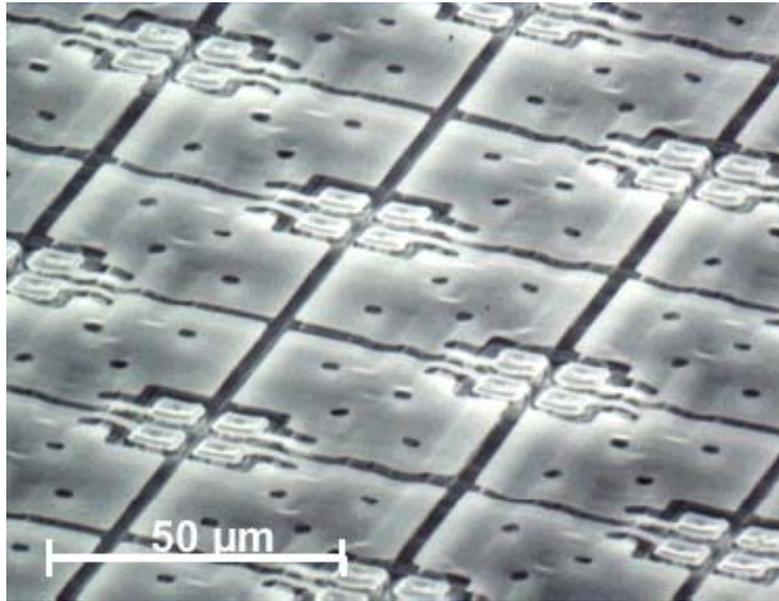


Figure 4 : Matrice de microbolomètre au pas de 50  $\mu\text{m}$  (LETI/SLIR)<sup>7</sup>.

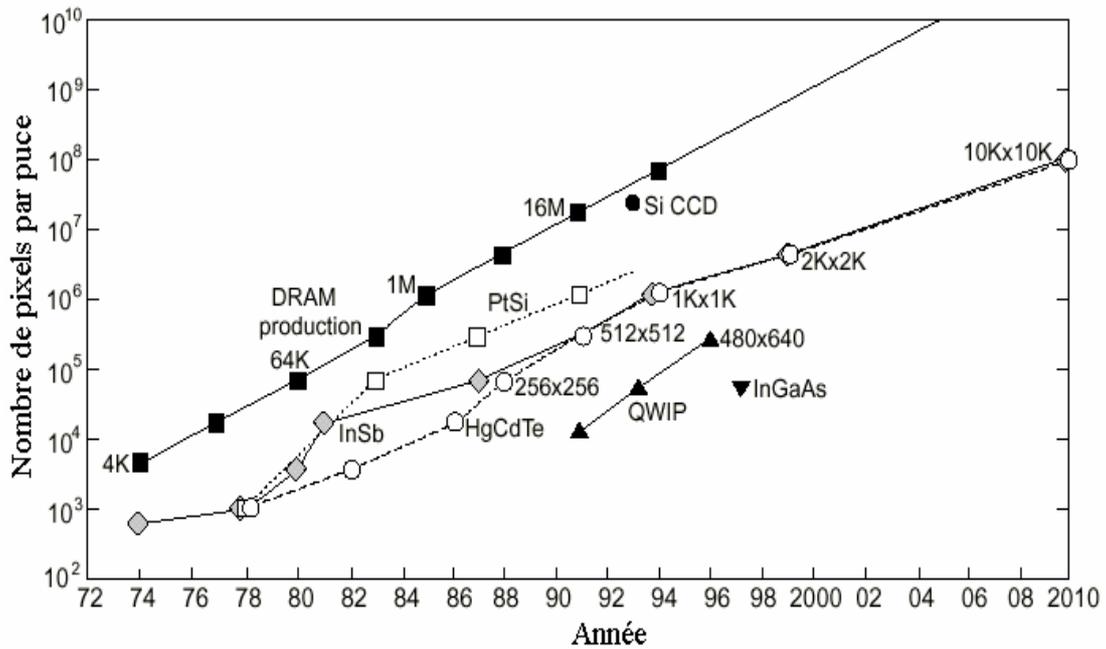


Figure 5 : Augmentation de la taille du format des rangées au cours des 25 dernières années et prédictions pour les années à venir.

L'enjeu consiste à diminuer la taille du pixel et à augmenter le nombre de pixels par matrice de façon à améliorer la sensibilité de la caméra infrarouge. L'architecture FPA possède le même taux de croissance que les RAM ("dynamic Random Access Memory") des circuits intégrés (fig. 5). Néanmoins, la limite dans la taille des pixels se situe vers  $5\ \mu\text{m}$  puisque les longueurs d'onde infrarouge que l'on souhaite détecter sont de l'ordre de quelques micromètres.

Les microbolomètres à base de silicium, mis au point par le LETI/SLIR, ont une structure monolithique par opposition à hybride c'est-à-dire que les deux fonctions d'absorbeur et de thermomètre sont confondues dans le même sous-ensemble (fig. 6a). L'isolation thermique est assurée par l'utilisation de "microponts" ; les éléments du détecteur sont isolés du circuit de lecture à l'aide de bras dont la résistance thermique est élevée. Ces bras permettent par ailleurs la conduction électrique du détecteur vers le circuit de lecture (fig. 6b). Un réflecteur permet de limiter les pertes thermiques par radiation.

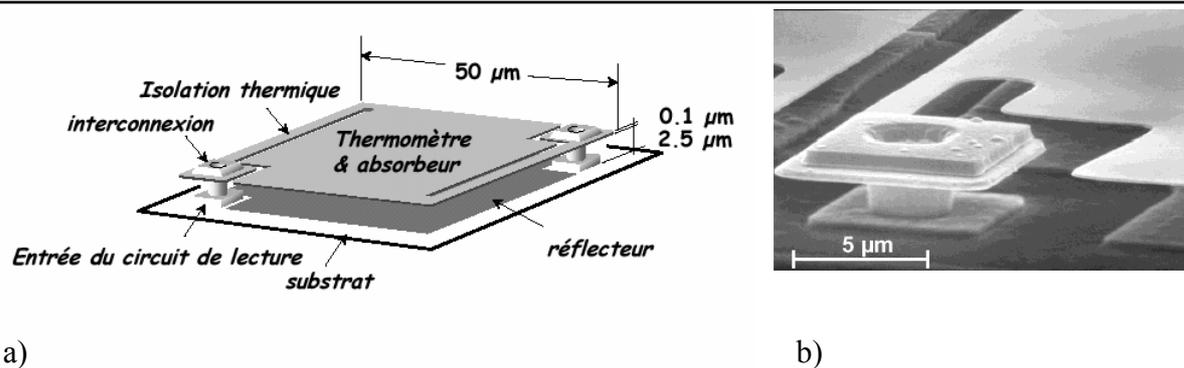


Figure 6 : Structure monolithique d'un pixel (a) et détail de l'interconnexion (b).

### **b. Procédé de réalisation des microbolomètres**

L'empilement technologique des microbolomètres réalisés par le LETI/SLIR est compatible avec les technologies de la microélectronique silicium. La figure 7 présente l'empilement permettant de réaliser des microponts complets. La première étape consiste en la déposition d'une couche d'aluminium réfléchissante directement sur le circuit intégré de lecture. Une film sacrificiel de polyimide d'épaisseur  $2,5\ \mu\text{m}$  est ensuite déposé et traité. On réalise

alors le dépôt d'une couche de silicium amorphe d'épaisseur 0,1  $\mu\text{m}$  sur le polyimide. Une électrode métallique est déposée sur la couche de silicium, et permet de parfaire la continuité électrique entre le substrat et la structure bolométrique déposée à la surface du polyimide. Finalement, la couche sacrificielle est supprimée libérant entièrement les microponts et permettant de réaliser l'isolation thermique. Le rôle d'absorbeur est réalisé par la couche de l'électrode métallique<sup>8</sup>. Le système est ensuite encapsulé sous vide afin d'assurer une meilleure isolation thermique.

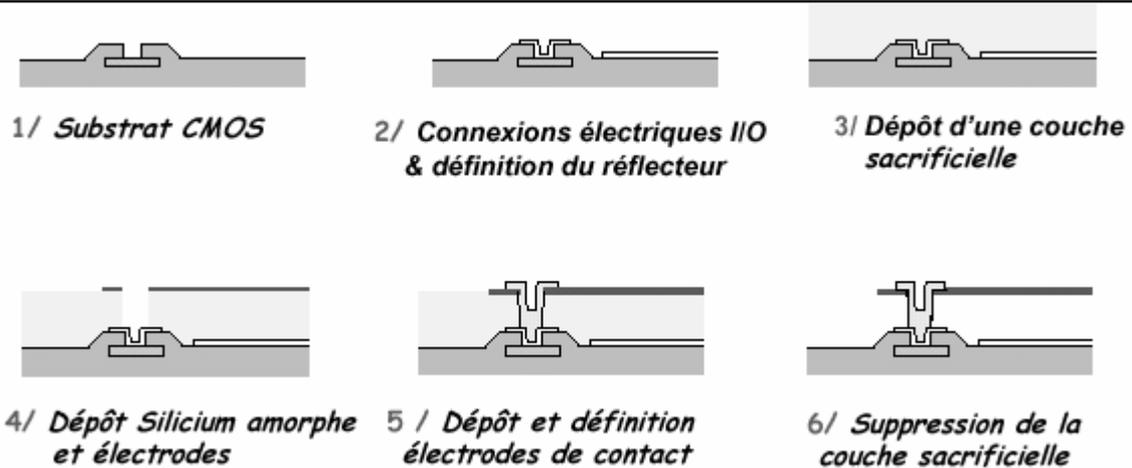


Figure 7 : Procédé de réalisation d'un microbolomètre.

Les matériaux que nous avons élaborés au cours de notre travail de thèse devaient être compatibles avec le type de technologie développée par le LETI/SLIR.

#### IV. CARACTERISTIQUES REQUISES POUR LES MICROBOLOMETRES

Un microbolomètre est considéré comme performant si la couche thermomètre présente les caractéristiques suivantes :

- 1) Une forte absorption de l'énergie infrarouge,
- 2) Une bonne isolation thermique et une faible capacité calorifique,
- 3) Une variation de résistance en fonction de la température ( $dR/dT$ ) élevée,
- 4) Un faible bruit électronique.

Les performances d'un microbolomètre sont caractérisées par des facteurs de mérite (Tableau 1) tels que le coefficient de température  $\alpha$ , le temps de réponse thermique  $\tau_{th}$ , la sensibilité  $R_v$ , la détectivité spécifique  $D^*$  et la différence de température équivalente au bruit NETD.

Facteur de mérite	Formule
Temps de réponse thermique $\tau_{th}$ (s)	$\frac{C_{th}}{G_{th}}$
Coefficient de température $\alpha$ (%/K)	$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$
Sensibilité $R_v$ (V/W)	$\frac{R\alpha I_b \eta}{G_{th} (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}$
Détectivité spécifique $D^*$ (W <sup>-1</sup> .cm.Hz <sup>1/2</sup> )	$\frac{R_v \sqrt{\Delta f A}}{\Delta V n}$
Différence de température équivalente au bruit NETD (K)	$\frac{\Delta V n}{R_v \phi}$

<b>R</b> : résistance du bolomètre (Ohm).	<b><math>\eta</math></b> : fraction de la radiation incidente absorbée.
<b>C<sub>th</sub></b> : capacité calorifique (J/K).	<b><math>\Delta f</math></b> : largeur de bande (Hz).
<b>G<sub>th</sub></b> : conductance thermique totale (W/K).	<b>A</b> : surface du détecteur (cm <sup>2</sup> ).
<b><math>\omega</math></b> : fréquence de modulation de la radiation IR (s <sup>-1</sup> ).	<b><math>\Delta V n</math></b> : bruit total en tension du système (V).
<b>I<sub>b</sub></b> : intensité de courant (A).	<b><math>\phi</math></b> : puissance du rayonnement IR incident par Kelvin (W/K).

Tableau 1 : Facteurs de mérite d'un microbolomètre<sup>9,10</sup>.

Ainsi, la conductance thermique  $G_{th}$  du détecteur vers le substrat doit être faible afin d'assurer une bonne isolation thermique. Il s'agit par ailleurs d'ajuster l'épaisseur de la couche thermomètre de façon à obtenir une faible capacité calorifique  $C_{th}$ . Quand ces conditions sont respectées, les temps de réponse  $\tau_{th}$  des détecteurs thermiques avoisinent les 10 ms. Ils sont donc relativement longs par rapport aux détecteurs de type quantique qui sont de l'ordre de la microseconde. Par ailleurs, le matériau thermomètre doit présenter un coefficient de température  $\alpha$  le plus fort possible pour satisfaire la condition 3, et les valeurs de résistance doivent être fixées de façon à obtenir à la fois une sensibilité élevée et un bon accord d'impédance avec le circuit de lecture. Ainsi, lorsque les conditions 1, 2, 3 sont satisfaites, la sensibilité  $R_v$  (rapport du signal électrique sortant sur l'énergie infrarouge incidente) du microbolomètre est optimale.

La détectivité spécifique  $D^*$  mesure le rapport signal sur bruit et normalise les performances des détecteurs en fonction de leur taille. La condition 4 est satisfaite pour un  $D^*$  fort. Le bruit en tension  $\Delta V_n$  est défini comme la somme des contributions du bruit de fond, du bruit des fluctuations thermiques et du bruit généré par le matériau thermomètre<sup>11</sup>. Ce dernier dépend à la fois du bruit Johnson qui provient des collisions entre les électrons et les atomes sous l'effet de l'agitation thermique et du bruit basse fréquence en  $1/f$  (Loi de Hooge<sup>12</sup>) qui est induit par des fluctuations de conductivité. Pour optimiser la détectivité spécifique  $D^*$ , il est donc nécessaire de combiner une haute sensibilité  $R_v$  et un faible bruit  $\Delta V_n$ . La détectivité maximale attendue pour un détecteur thermique utilisé à température ambiante est estimée à  $1,8 \cdot 10^{10} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ . Les valeurs typiques<sup>1</sup> de détectivités spécifiques pour les détecteurs thermiques à 10 Hz sont actuellement comprises entre  $10^8$  et  $10^9 \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$  alors que pour les détecteurs de type quantique, elles peuvent atteindre  $10^{14} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ . On utilise souvent comme facteur de mérite le NETD qui est caractéristique de la plus petite différence de température que le détecteur peut mesurer.

L'amélioration des performances des microbolomètres se joue à la fois dans la mise au point du procédé de réalisation du microbolomètre (microponts, pixels de faible taille...) mais aussi au niveau des matériaux thermomètres qui doivent combiner une forte sensibilité aux variations de température et un faible bruit électronique. Ainsi, dans le cadre d'une intégration dans les microbolomètres élaborés par le LETI, les matériaux thermomètres doivent présenter une faible résistivité (de l'ordre de l'ohm.cm), un fort coefficient de température ( $>1,6\%/K$ ) et un faible bruit en  $1/f$ .

## V. MATERIAUX UTILISES DANS LA DETECTION BOLOMETRIQUE

Les matériaux performants utilisés actuellement comme thermomètre dans les microbolomètres sont l'oxyde de vanadium, le silicium et l'oxyde d'yttrium baryum cuivre YBCO (Tableau 2).

L'oxyde de vanadium  $\text{VO}_x$  est un composé très performant, il permet à la fois de combiner un fort coefficient de température ( $2\%/K$ ) et un faible bruit en  $1/f$ . Néanmoins il reste peu compatible avec la technologie silicium, et présente de fortes masses thermiques. Le contrôle de la valeur  $x$  reste une priorité pour l'optimisation du coefficient de température<sup>13</sup>.

Un des composés les plus prometteurs est le silicium amorphe. Il est très facilement intégrable dans la technologie silicium et présente des valeurs de coefficient de température entre 2,5 et 8 %/K à température ambiante selon le dopage des films<sup>14</sup>. Même si ces matériaux ont tendance à présenter un fort bruit en 1/f, de gros progrès ont été réalisés par le LETI/SLIR<sup>15</sup> et des améliorations récentes dans le procédé technologique ont conduit à une matrice 320 x 240 (pixel de 35  $\mu\text{m}$ ) présentant un NETD de 35 mK.

Matériau	Entreprise/Pays	Dimension matrice/pixel ( $\mu\text{m}$ )	NETD (mK)
$\text{VO}_x$	Honeywell/USA	320 x 240 / 50	<20
Silicium amorphe	ULIS/France	320 x 240 / 45	90
Silicium polycristallin	Mitsubishi/Japon	160 x 120 / 80	80
YBCO	Mitsubishi/Japon	320 x 240 / 40	80

Tableau 2 : Matériaux utilisés dans les microbolomètres.

Il existe aussi des microbolomètres à base de silicium polycristallin commercialisés par Mitsubishi. Le NETD reste faible mais le bruit en 1/f est relativement important. Les valeurs de coefficient de température pour le silicium polycristallin sont comprises entre 1 et 5 %/K à température ambiante selon le dopage des films<sup>16</sup>. L'inconvénient majeur reste les traitements thermiques à réaliser afin de cristalliser le silicium.

Wada et col. pour Mitsubishi<sup>17</sup> ont développé des films à base de YBCO présentant un coefficient de température de 3%/K (Tableau 2). Des efforts particuliers sur la technologie ont été réalisés de façon à diminuer la résistance des bolomètres et le bruit en 1/f qui reste plus élevé que pour les microbolomètres à base de  $\text{VO}_x$ .

D'autres familles d'oxydes font l'objet de nombreuses recherches dans le cadre de l'application bolométrique. Daewoo Electronics a mis au point un bolomètre à base d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}_x$  dont le coefficient de température est de 2,75 %/K à 300K<sup>18</sup>. Par ailleurs, les oxydes mixtes de silicium et de germanium  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$  présentent sur couche mince des

coefficients de température de 5%/K et sont compatibles avec la filière silicium<sup>19</sup>. Actuellement, Honeywell et Boeing réalisent des études sur les thermomètres à base de composés magnéto-résistifs du type perovskite  $(La_xA_{1-x})MnO_3$  dont les coefficients de température sont de l'ordre de 7%/K. Les composés magnéto-résistifs  $RE_xM_{1-x}Mn_yO_8$  (RE : Y, La, Nd, M : Pb, Sr, Ca, Ba) sont en effet très prometteurs puisqu'ils peuvent présenter, selon la composition, des coefficients de température compris entre 4%/K et 35%/K et des faibles bruits en  $1/f^{10,20,21,22}$ . Toutefois, ils nécessitent des traitements thermiques à haute température (600-900°C) et une stabilisation en température du détecteur.

Enfin, ces dernières années, les oxydes spinelles à base de manganèse, cobalt et nickel ont été largement étudiés sous différentes compositions<sup>23,24,25,26</sup>. Intégrés sous forme de couches minces dans des matrices à deux dimensions, ils présentent des coefficients de température de l'ordre de 4%/K. De nombreuses autres études doivent être menées pour faciliter l'intégration de ces matériaux dans la filière silicium et dans des pixels de faible dimension afin de mesurer le bruit et la sensibilité du matériau. Dans cette catégorie, les ferrites spinelles s'avèrent être des matériaux potentiellement très intéressants compte tenu de leurs propriétés semiconductrices.

## **B. LES FERRITES SPINELLES**

### **I. LA STRUCTURE SPINELLE**

Les oxydes de fer de formule générale  $AB_2O_4$ , sont isostructuraux du spinelle naturel  $MgAl_2O_4$ . La structure spinelle qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace  $Fd3m$  (n° 227 dans les tables internationales). Elle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygène à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (Oh) et tétraédriques (Td). La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions  $O^{2-}$  et 24 cations métalliques répartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seuls 1/2 des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tétracoordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale  $A_8B_{16}O_{32}$  est constituée de 8 motifs unitaires

(ou octant)  $AB_2O_4$  où A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont répartis dans les sites Td et Oh selon la figure 8.

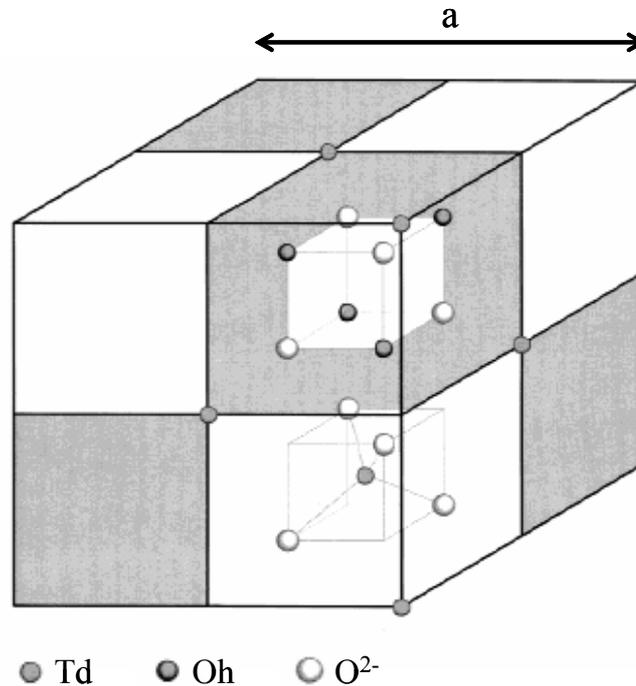
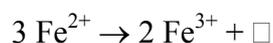


Figure 8 : Maille de la structure spinelle<sup>27</sup>.

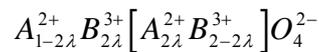
La position exacte des ions oxygène est précisée par la valeur du paramètre  $u$ . Ce paramètre représente la distance entre un anion  $O^{2-}$  et les points de symétrie  $\bar{4}3m$  de la maille spinelle c'est-à-dire les cations situés en site tétraédrique (Td). Le paramètre  $u$  est exprimé par une fraction du paramètre de maille "a" de la structure spinelle cubique. Pour la structure idéale,  $u$  vaut  $3a/8$  soit  $0,375a$ , expérimentalement il est souvent compris entre  $0,375a$  et  $0,390a$  (valeur pour  $Fe_3O_4$ ).

Certains interstices normalement occupés par les ions métalliques peuvent être vacants sans que la neutralité électrique soit perturbée. Ces composés sont alors qualifiés de spinelles lacunaires. Généralement les lacunes sont situées dans les sites Oh<sup>28,29,30</sup>, toutefois quelques auteurs signalent leur présence en sites Td<sup>31</sup>. Par exemple, l'oxydation de la magnétite  $Fe_3O_4$  conduit à la formation de  $\gamma-Fe_2O_3$  et à l'apparition de lacunes cationiques selon l'équilibre des charges suivant :



Ainsi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  peut s'écrire sous la forme  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}_4^{2-}$ .

L'existence au sein du réseau cubique faces centrées des ions  $\text{O}^{2-}$ , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces sites non équivalents. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion  $\lambda$ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle 2-3, au pourcentage d'ions divalents placés en sites octaédriques. La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante (par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets):



pour  $\lambda = 0$  le spinelle est dit "normal"  $A[\text{B}_2]\text{O}_4$  (cas de  $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ )  
 pour  $\lambda = 0,33$  le spinelle est statistiquement désordonné  
 pour  $\lambda = 0,5$  le spinelle est dit "inverse"  $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$  (cas de  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ )

La plupart des propriétés des ferrites spinelles dépendent fortement de la répartition des cations au sein des sites cristallographiques.

## II. LES PROPRIETES MAGNETIQUES

### a. Le ferrimagnétisme

Les propriétés magnétiques des ferrites spinelles s'interprètent dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de Néel<sup>32</sup>. Cette théorie s'appuie sur l'existence d'un ordre magnétique qui résulte de l'interaction spin-spin entre cations métalliques. Néel a considéré qu'il existait deux sous-réseaux magnétiques dont les moments étaient anti-parallèles mais d'inégales valeurs. Les deux sous-réseaux correspondent aux deux types de sites cristallographiques Td et Oh de la structure spinelle. Néel considère par ailleurs que les forces d'échange s'exercent entre les cations métalliques situés dans les sites Td et Oh via les ions oxygènes. Les distances intercationiques étant habituellement trop grandes pour qu'un couplage direct soit possible, on parle de superéchange. Les interactions Td-Td' et Oh-Oh' au sein des sous-réseaux sont donc

négligeables vis-à-vis des interactions Td-Oh. La figure 9a représente une situation caractéristique d'un oxyde ferrimagnétique.

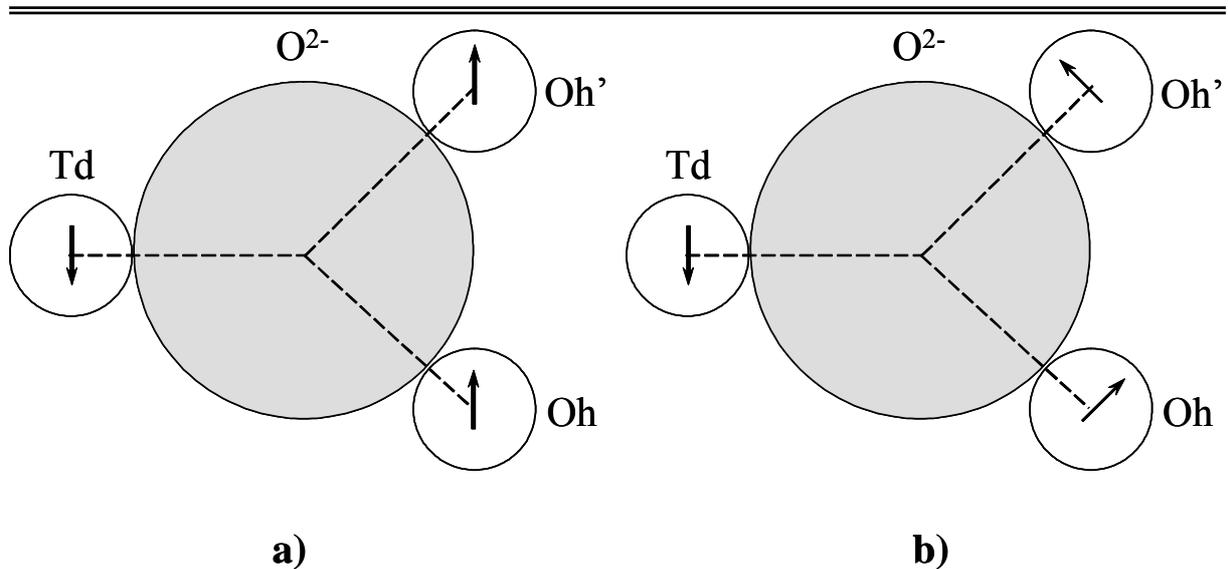


Figure 9 : Interaction cation-O-cation entre deux sous-réseaux.

Ainsi, le moment magnétique à saturation  $M_s$  à 0K peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$M_s = \Sigma \text{ moment des cations dans les sites Oh} - \Sigma \text{ moment des cations dans les sites Td}$$

Dans chaque sous-réseau, le moment magnétique d'un ion peut être calculé à l'aide de la règle de Hund qui attribue au cation un moment égal à la valeur du moment de spin, le moment orbital étant négligé. Il est à noter que l'aimantation à saturation à 0K est utilisée pour déterminer la répartition des cations dans les deux types de sites cristallographiques.

Dans certains cas, lorsque l'interaction Td-Oh est inférieure à Oh-Oh', l'alignement parallèle de Oh et de Oh' est perturbé. Les spins des sous-réseaux octaédriques ne sont plus colinéaires, ils présentent alors une configuration triangulaire (fig. 9b). Dans une telle situation le moment magnétique expérimental est inférieur à celui calculé grâce à la théorie de Néel. Ce type de configuration a été développé par Yafet et Kittel<sup>33</sup>. Ces phénomènes se vérifient notamment lors de l'introduction de cations non magnétiques tels que  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  au sein de la structure spinelle.

Pour les forts dopages ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ), l'interaction Oh-Oh devient même prédominante et les composés sont alors antiferromagnétiques. Le couplage atomique de tels matériaux est anti-parallèle et d'amplitude équivalente, résultant en un moment magnétique nul; la susceptibilité est alors très faible et positive. Les couplages sont détruits sous l'effet de l'agitation thermique pour une température critique, dite température de Néel. Au-dessus de cette température, les matériaux antiferromagnétiques deviennent paramagnétiques.

L'aimantation d'un matériau ferrimagnétique sous l'effet de l'application d'un champ magnétique  $H_a$  décrit un cycle d'hystérésis magnétique (fig. 10).

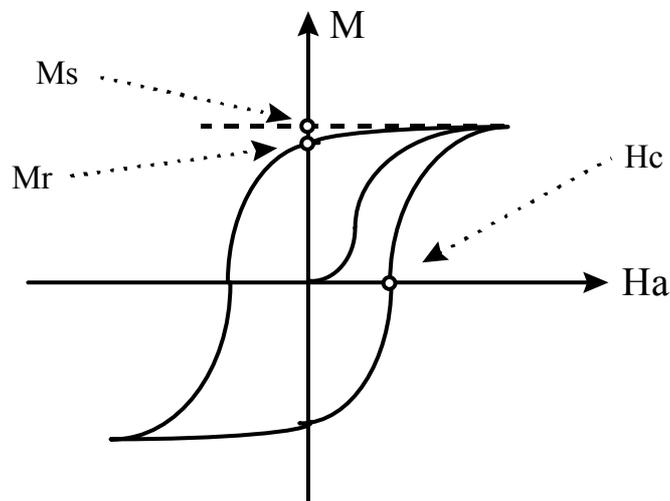


Figure 10: Cycle d'hystérésis.

Lorsque le champ appliqué est nul, il subsiste une aimantation résiduelle  $M_r$ , appelée aimantation rémanente. Pour diminuer et annuler l'aimantation, il faut inverser le sens du champ appliqué jusqu'à une valeur  $H_c$ , appelée champ coercitif. Le champ coercitif et l'aimantation à la rémanence évoluent avec la température. Ainsi, au-delà d'une certaine température, dite de Curie, le cycle d'hystérésis se ferme, le matériau devient alors paramagnétique.

### **b. Domaines magnétiques**

Les propriétés magnétiques des particules de ferrite dépendent aussi, à composition égale, de la taille des cristallites.

Lorsque les cristallites sont de dimensions supérieures à approximativement un micromètre, ils sont constitués de plusieurs domaines magnétiques séparés par les parois de Bloch. Chaque domaine a un moment magnétique permanent dû à l'orientation cristallographique de la structure. Le renversement de l'aimantation s'effectue par déplacement des parois sous l'action d'un champ appliqué peu intense.

Pour les tailles inférieures à environ 1  $\mu\text{m}$ , les grains sont monodomaines. Chaque particule présente donc un moment magnétique permanent dont la direction est fixée par l'axe d'aimantation préférentielle. Le processus d'aimantation s'effectue par rotation des moments magnétiques des ions, et la coercivité présente alors une valeur maximale.

Les particules, dont les cristallites sont les plus petites, sont superparamagnétiques. Pour le ferrite de zinc obtenu par synthèse sol-gel et broyé ensuite mécaniquement<sup>34</sup>, des mesures magnétiques, réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID, ont mis en évidence un comportement superparamagnétique, à température ambiante, pour des particules dont la taille était proche de 7 nm. Dans ce cas, les propriétés de surface sont prépondérantes par rapport aux propriétés de volume. Les forces d'échange maintenant les spins alignés suivant une direction cristallographique ne sont plus suffisantes face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Ainsi, les moments magnétiques s'alignent facilement dans la direction du champ appliquée puis, quand le champ est coupé, reprennent leur position initiale. Lorsque le milieu est suffisamment dilué pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre particules, la courbe d'aimantation est de type Langevin, sans rémanence (fig. 11).

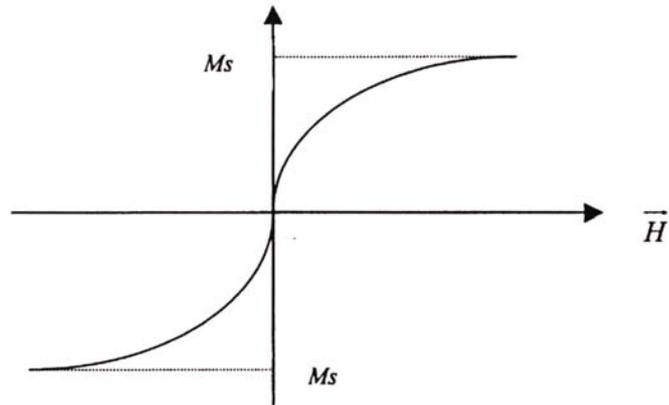


Figure 11 : Comportement superparamagnétique de particules isolées dans un champ magnétique.

### III. LES PROPRIETES ELECTRIQUES

Pour pouvoir appréhender les propriétés de conduction des oxydes de métaux de transition, il est nécessaire d'avoir une description adéquate des électrons externes c'est-à-dire placés à la périphérie de couches ou de sous-couches atomiques complètement remplies. Il existe deux grandes théories limites<sup>35</sup> pour décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons localisés et la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes).

#### **a. Conduction par saut d'électrons ou par bande**

Dans un ion métallique isolé à l'état gazeux, les cinq orbitales d sont dégénérées. Si on place autour du métal un champ de symétrie sphérique de charges négatives, les orbitales restent dégénérées, mais leur énergie augmente à cause de la répulsion entre le champ négatif et les électrons négatifs des orbitales. Si le champ résulte de l'influence de ligands réels (des anions par exemple), le champ n'est plus de symétrie sphérique et la dégénérescence des orbitales d est levée. Ainsi, dans un champ octaédrique formé par 6 ligands oxygène, les 5 orbitales d métalliques sont dégénérées en deux groupes : un triplet de basse énergie  $t_{2g}$  et un doublet de haute énergie  $e_g$ <sup>36</sup>.

Lorsque le nombre d'électrons du niveau 3d est grand, l'attraction du noyau sur ces électrons est forte et les orbitales 3d sont alors fortement contractées. Le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est réduit, le comportement électrique est alors décrit par les électrons localisés. C'est le cas de l'oxyde de nickel NiO où le mécanisme de conduction se fait par saut d'électrons (fig. 12a).

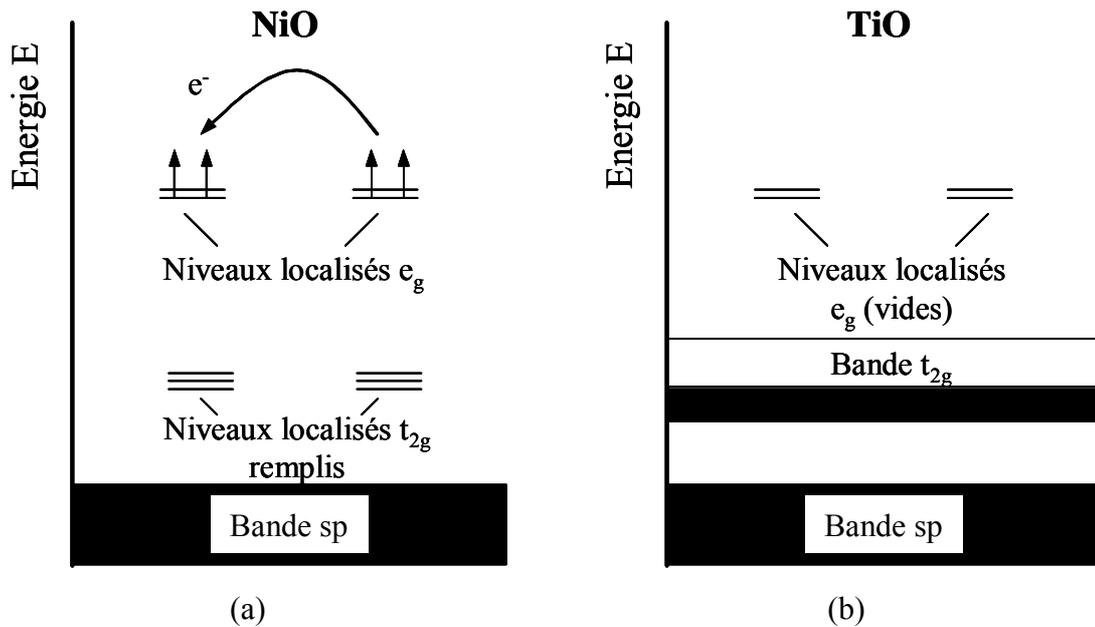


Figure 12 : Comparaison de la répartition des électrons d dans les cristaux présentant un recouvrement d'orbitales d d'éléments de transition (mécanismes très simplifiés)<sup>37</sup>.

Au contraire, lorsque le nombre d'électrons du niveau 3d devient faible, le degré de chevauchement avec les orbitales métalliques voisines est plus important. Chaque électron se répartit alors identiquement entre tous les noyaux de même nature. On observe une transition des propriétés physiques avec le passage d'un comportement décrit par des électrons localisés à un comportement décrit par les électrons collectifs répartis dans les bandes de valence et de conduction: c'est le cas de l'oxyde de titane TiO où le mécanisme de conduction se fait par bande (fig. 12b).

Le caractère des électrons de la couche d peut se révéler être intermédiaire entre électrons collectifs et localisés selon le chevauchement des orbitales d et le remplissage des niveaux électroniques. Il est à noter que pour un même composé on peut observer une transition entre

le mécanisme de saut localisé et le mécanisme de bande suivant les conditions de température et de pression. Les caractéristiques électriques (isolant, semiconducteur, conducteur) et magnétiques des oxydes de métaux de transition dépendent aussi de l'amplitude de l'éclatement des niveaux d et du mode de remplissage électronique des deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

### **b. Conduction par saut de polarons**

Suivant la valeur de l'interaction électron-réseau, le porteur de charge peut former un polaron.

#### **b.1. Définition du polaron**

Soit un réseau ionique de cations et d'anions formant un réseau périodique, l'introduction d'un électron (ou d'un trou) sur le site d'un ion positif (ou négatif) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions (fig. 13).

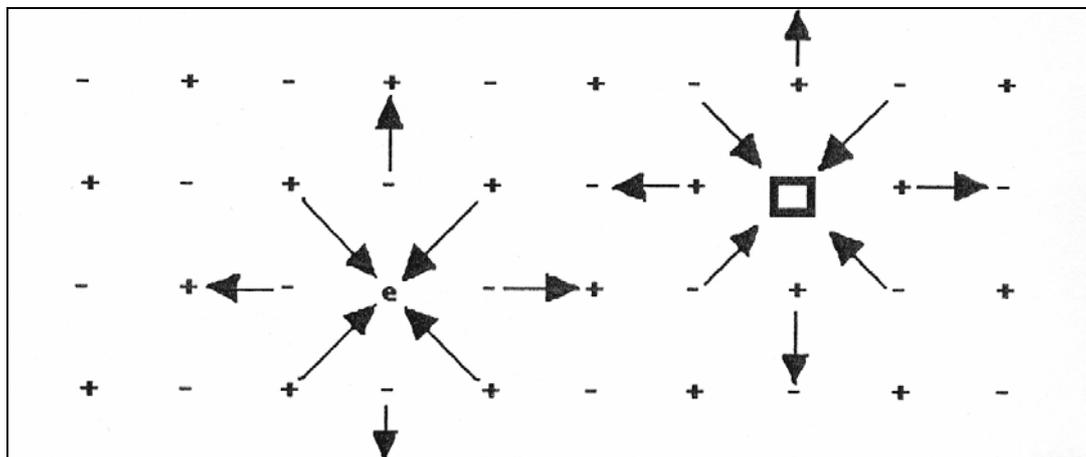


Figure 13: Formation d'un polaron.

Les déplacements atomiques induits par l'interaction électron-réseau conduisent toujours à abaisser l'énergie de l'électron : des déplacements produisent ainsi un puits de potentiel dans lequel réside l'électron. Si le puits est suffisamment profond, l'électron se trouve dans un état lié, incapable de quitter le site dans lequel il a été originellement placé, sauf s'il y a

modification des positions des atomes voisins. On dit alors que l'électron s'est auto-piégé dans le réseau<sup>38</sup>.

L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne constituent une entité appelée polaron. La présence de cet électron entraîne une polarisation du milieu jusqu'à une distance  $r_p$  (rayon du polaron). La taille du polaron dépend de l'interaction électron-réseau. Si cette interaction est forte, la fonction d'onde associée à cet électron reste localisée sur un seul site atomique. On parle alors de petit polaron.

### b.2. Conductivité des petits polarons

Selon le domaine de température envisagé, on peut distinguer globalement deux mécanismes de transport des polarons dans les solides ioniques désordonnés.

A des températures  $T$  inférieures à la température de Debye  $T_\theta$  divisée par 2 ( $T < T_\theta/2$ ), le mécanisme de conduction correspond à un saut assisté par phonons, qui peut être associé à un processus de "saut à distance variable des petits polarons", pour lequel la loi de variation de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de  $T$  est de la forme :

$$Ln\sigma \propto -(T_0/T)^{1/4} \quad (1)$$

A plus haute température ( $T > T_\theta/2$ ), le mécanisme de conduction suit une loi thermiquement activée. Dans ce cas, la conductivité  $\sigma$  (résistivité  $\rho$ ) est de la forme :

$$\sigma = 1/\rho = Ne\mu_p \quad (2)$$

où  $N$  est la densité de porteurs de charge ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $e$  la charge (C) et  $\mu_p$  la mobilité associée à ce type de polarons ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ). La mobilité est définie par la relation d'Einstein :  $\mu_p = eD/kT$  avec  $k$  constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ ) et  $D$  de la forme  $d^2P$  où  $P$  représente la probabilité de saut d'un porteur vers les sites voisins et  $d$  la distance intersite (cm). La probabilité de saut  $P$  peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux probabilités  $P_1 \times P_2$  :

- ✓ la probabilité  $P_1$  que l'événement en coïncidence puisse se produire (situation dans laquelle l'énergie d'un électron dans un site donné est égale "momentanément" à celle qu'il aurait s'il occupait le site voisin) est de la forme :  $P_1 = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$ , où  $\nu_0$  correspond à la fréquence de vibration du réseau cristallin et  $E_a$  à l'énergie d'activation (J).
- ✓ la probabilité  $P_2$  de transfert de charge durant l'existence de l'événement en coïncidence. Dans le cas du régime non adiabatique, les porteurs sont lents et ne suivent pas les mouvements du réseau et  $P_2$  est de la forme :

$$P_2 \approx \frac{1}{\eta \nu_0} \left( \frac{\pi}{E_a k T} \right)^{1/2} \exp(-2\phi d) \quad (3)$$

avec  $d$  la distance intersite et  $\phi$  une caractéristique de l'élément de transition considéré. Alors que dans le cas du régime adiabatique, on a :  $P_2 \approx \exp(-2\phi d)$ .

Généralement, on considère un régime adiabatique, l'expression générale de la conductivité dans les solides ioniques désordonnés devient alors:

$$\sigma = \frac{Ne^2 d^2}{kT} \nu_0 \exp(-E_a/kT) \exp(-2\phi d) \quad (4)$$

### b.3. Caractéristiques de la conduction par saut des polarons

Pour les semiconducteurs régis par le mécanisme de saut de polarons, la concentration de porteurs de charge est élevée de l'ordre de  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  contre  $10^{19}-10^{20} \text{cm}^{-3}$  dans les semiconducteurs classiques. En effet, les polarons peuvent se générer en principe sur tous les sites du réseau. Par ailleurs, la concentration de porteurs est sensiblement indépendante de la température. La mobilité des porteurs est faible et thermiquement activée, en effet, la charge doit entraîner avec elle la déformation induite<sup>38</sup>. Les valeurs de l'énergie d'activation sont de l'ordre du dixième d'électron volt et la mobilité inférieure<sup>39</sup> à  $1 \text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### **c. Conduction au sein des ferrites spinelles**

Verwey<sup>40,41</sup> a démontré dans les années 1950 que la conduction électronique à température ambiante au sein des ferrites spinelles était réalisée par saut de polarons entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisations différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents. Ce principe implique, que dans la structure spinelle, tout saut électronique est exclu entre deux sous-réseaux Td et Oh. En faisant abstraction des éventuels recouvrements orbitaux, on peut assimiler les distances de hopping aux distances intersites. Ainsi du point de vue de l'éloignement des sites, on conçoit que le saut nécessitant la plus faible énergie sera celui qui s'exerce entre sites octaédriques. En effet, les distances intersites dans les ferrites spinelles sont les suivantes :

$$d_{\text{OhOh}} = a \frac{\sqrt{2}}{4} \text{ et } d_{\text{TdTd}} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Les ferrites spinelles du type  $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (M métal de transition existant au sein de la structure spinelle sous un seul état de valence) sont caractérisés par une distribution aléatoire des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  au sein des sites octaédriques pour des températures supérieures à la température de Verwey (120 K pour la magnétite). La conductivité au sein des ferrites spinelles au-delà de la température ambiante est donc représentée par la relation (2). Dans ce cas particulier, la valeur de N est donnée par la densité des sites octaédriques dans la structure spinelle et par la probabilité  $P_d$  que le site B considéré soit occupé par un cation capable d'agir comme donneur d'électron<sup>42</sup> ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Ainsi,

$$N = \frac{16P_d}{a^3} \quad (5)$$

avec  $a$  paramètre de maille du spinelle (cm).

Par ailleurs, la mobilité doit être corrigée car tous les sites adjacents d'un cation donneur d'électron ne seront pas occupés par un cation capable d'accepter l'électron. La mobilité corrigée devient donc  $P_a\mu_p$  où  $P_a$  est la probabilité qu'un site adjacent B contienne un cation accepteur d'électron. En outre, on considère que le régime est adiabatique et que la distance intersite correspond à la distance entre deux sites octaédriques  $d=a\sqrt{2}/4$ .

Ainsi, l'expression de la conductivité dans le cas des ferrites spinelles devient:

$$\sigma = P_a P_d \frac{2e^2}{akT} v_0 \exp(-Ea/kT) \exp(-2\phi d) \quad (6)$$

$$\text{soit } \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-Ea/kT) \quad (7)$$

$$\text{avec } \sigma_0 \propto P_a P_d \quad (8)$$

Les ferrites spinelles sont caractérisés par la constante énergétique B, également appelée température caractéristique, qui a pour expression  $B = Ea/k$  (K). Le coefficient de température  $\alpha$  (%.K<sup>-1</sup>) est relié à B par l'expression suivante :

$$\alpha = \left( \frac{d\rho}{dT} \right) \frac{1}{\rho} = -\frac{B}{T^2} \quad (9)$$

Les ferrites spinelles sont donc des thermistances à coefficient de température négatif.

Par ailleurs,  $P_d$  est par définition proportionnel au nombre de cations  $Fe^{2+}$  situés en site octaédrique par maille élémentaire.  $P_a$  est proportionnel au rapport du nombre de cations  $Fe^{3+}$  situés en site octaédrique (par maille élémentaire) sur le nombre total de sites octaédriques (par maille élémentaire). Ainsi l'expression de  $\sigma_0$  est de la forme:

$$\sigma_0 \propto P_a P_d \propto \frac{[Fe^{2+}][Fe^{3+}]}{[site\ octaédrique]} \quad (10)$$

La connaissance de  $\sigma_0$  permettra d'accéder à l'ordre de grandeur des concentrations en ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  situés en site octaédrique. Néanmoins, pour obtenir des valeurs précises de ces concentrations, il est nécessaire de mesurer le pouvoir thermoélectrique<sup>38,43</sup>.

Il est à noter que dans un domaine réduit de température (typiquement de 300 à 700K) l'expression (7) peut être assimilée à une simple loi activée du type :

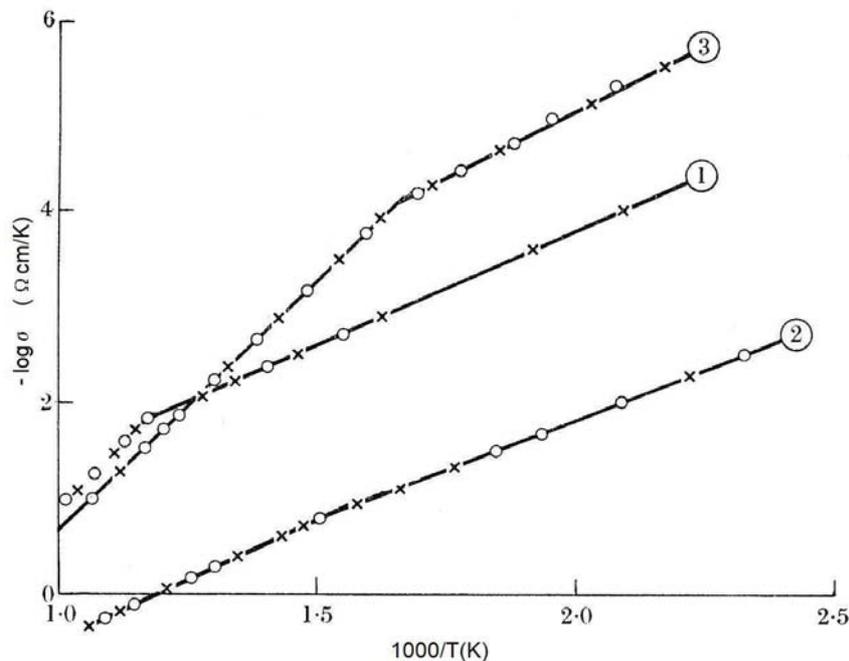
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea/kT) \quad (11)$$

On trouve généralement que la mobilité est comprise entre  $0,1$  et  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la magnétite et entre  $10^{-4}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les compositions proches des ferrites du type  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ <sup>44</sup>. Ce sont des valeurs faibles de mobilité, ce qui est bien caractéristique de la conduction par sauts de polarons. La résistivité des ferrites à température ambiante peut varier, selon la composition (c'est-à-dire selon le nombre de couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) entre  $5 \cdot 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  et  $10^{11} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ . Les énergies d'activation sont comprises entre  $0,1$  et  $0,5 \text{ eV}$ , ce qui conduit à des coefficients de température compris entre  $1,3$  et  $6,4$ <sup>45</sup>.

#### **d. Paramètres jouant sur la conduction électronique des ferrites spinelles**

##### d.1. Influence de l'ordre magnétique sur la conduction au sein des ferrites spinelles

Compte tenu de l'expression de la conductivité (11), le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $1/T$  conduit à une droite dont la pente est proportionnelle à  $E_a$ . On observe néanmoins pour certains composés des cassures au niveau de la température de Curie (fig. 14).



**Figure 14 :** Variation de  $\log \sigma$  en fonction de  $1000/T$  pour le ferrite de nickel (1), le ferrite de cuivre (2) et le ferrite de magnésium (3)<sup>46</sup>.

Le changement d'énergie d'activation au passage de la température de Curie est attribué à la transition d'ordre magnétique "ferrimagnétique-paramagnétique". De nombreux auteurs ont montré que l'énergie d'activation mesurée dans le domaine paramagnétique ( $E_p$ ) était supérieure à celle mesurée dans le domaine ferrimagnétique ( $E_f$ ). Les composés  $Ni_{1+x}Mn_xFe_{2-2x}O_4$ ,  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ,  $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ,  $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  et  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  présentent, pour pratiquement toutes les valeurs de  $x$ , une cassure au niveau de la température de Curie. Les compositions qui correspondent aux températures de Curie les plus basses sont présentées dans le Tableau 3. Seul le ferrite substitué au zinc présente une cassure à une température inférieure à 300 K.

Composé	Tc (K)	$E_f$ (eV)	$E_p$ (eV)	Réf.
$Cu_{0,6}Ni_{0,4}Fe_2O_4$	771	0,20	0,35	47
$Zn_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$	455	0,18	0,31	48
$Ni_{1,5}Mn_{0,5}Fe_1O_4$	419	0,23	0,29	49
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	361	0,32	0,38	50
$Zn_{0,79}Fe_{2,21}O_4$	283	0,05	0,16	51

Tableau 3 : Température de Curie (Tc), énergies d'activation dans le domaine ferrimagnétique ( $E_f$ ) et paramagnétique ( $E_p$ ) de différents ferrites.

Le changement de pente au niveau de la température de Curie présent chez certains oxydes magnétiques rend compte de l'influence de l'ordre magnétique et donc des spins dans le mécanisme de conduction par sauts d'électrons.

En effet, dans les semiconducteurs magnétiques, l'électron de conduction est à la fois porteur de charge et porteur d'un moment magnétique de spin. On conçoit donc que l'état magnétique du système peut influencer la conduction électronique. Selon Goodenough, puisque le spin de l'électron conducteur se conserve au cours d'un transfert et que le principe d'exclusion de Pauli impose que deux électrons appartenant à la même orbitale atomique soient anti-parallèles, le transfert d'un électron de conduction dans l'orbitale d'un cation accepteur ne se produira facilement que si les spins des électrons 3d des cations donneur et

accepteur sont parallèles. L'énergie de transfert dépend donc du facteur  $\cos(\theta/2)$ , où  $\theta$  représente l'angle entre les spins des électrons 3d de deux sites de conduction voisins. Par souci de simplification, ce facteur est généralement négligé dans l'expression de la conductivité. Ainsi, le déplacement des électrons de conduction se réalise plus facilement lorsque les spins sont alignés ( $\theta=0$ ) que lorsqu'ils sont proches d'une configuration anti-parallèle ( $\theta=\pi$ )<sup>52</sup>.

Dans certains semiconducteurs magnétiques, l'ordre magnétique peut donc influencer la localisation des porteurs de charge selon le type de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et les électrons 3d (interaction d'échange s-d).

- ✓ Pour les interactions s-d positives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont parallèles ( $\theta=0$ ). C'est le cas des semiconducteurs ferromagnétiques où cette interaction conduit à la formation de polarons magnétiques et à des résistivités relativement faibles.
- ✓ Pour les interactions s-d négatives, les spins des électrons 3d des deux sites de conduction voisins sont anti-parallèles ( $\theta=\pi$ ). C'est le cas des semiconducteurs antiferromagnétiques. Ce genre d'interaction conduit à une plus forte localisation des porteurs de charge et donc à des résistivités plus élevées.

Dans le cas de la magnétite, il a été établi que l'interaction d'échange s-d conduit effectivement à une masse effective des porteurs de charge et à leur localisation au niveau des cations plus ou moins forte selon l'état magnétique du système<sup>53</sup>. Par extension aux ferrites spinelles en général, on peut penser qu'un état ferrimagnétique présentant des angles de Yaffet-Kittel ( $0<\theta<\pi$ ) pourrait conduire à une plus forte localisation de l'électron de conduction et donc à de plus fortes énergies d'activation et résistivités. Par ailleurs, la mise en évidence de ces interactions permet de mieux appréhender la théorie de Verwey selon laquelle le saut électronique n'est possible qu'entre deux sites cristallographiques équivalents. En effet, les sites cristallographiques équivalents correspondent à un même sous-réseau magnétique selon la théorie de Néel.

Par ailleurs, Nagaev<sup>54</sup> émet l'hypothèse de l'existence d'un nouvel état lié des polarons dans le domaine paramagnétique pour les semiconducteurs ferromagnétiques : le "paramagnetic bound polaron". Dans ce domaine, ce ne sont plus les corrélations entre les spins des électrons voisins qui créent la localisation de l'électron de conduction mais les fluctuations de l'aimantation. Cet effet de localisation créé par les fluctuations de l'aimantation peut conduire à un important abaissement du niveau d'énergie du donneur d'électron et donc à des énergies d'activation plus élevées dans le domaine paramagnétique. L'existence d'un tel phénomène pourrait expliquer l'augmentation de l'énergie d'activation dans le domaine paramagnétique des ferrites spinelles. A l'heure actuelle, les mécanismes de conduction des ferrites spinelles dans le domaine paramagnétique ne sont pas bien définis.

#### d.2. Influence de la pression sur la conduction au sein des ferrites spinelles

Goddard et *col.*<sup>55</sup> ont mis en évidence l'influence de la pression sur la conduction par saut de polarons à partir de minéraux provenant du manteau terrestre. La pression intervient dans l'expression (7) de la conductivité de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{Ea + P\Delta V}{kT}\right) \quad (12)$$

où  $Ea$  est l'énergie d'activation à la pression atmosphérique (J),  $\Delta V$  est le volume d'activation ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $P$  la pression (Pa). Le terme  $\Delta V$  est faible (de l'ordre de  $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et négatif c'est-à-dire que la conductivité augmente avec la pression. Il est à noter que la pression intervient aussi dans le terme préexponentiel  $\sigma_0$  par l'intermédiaire du paramètre de maille ( $a$ ) sous la forme :

$$a^2 \approx a_0^2 \left(1 - \frac{2P}{3K}\right) \quad (13)$$

où  $a_0$  est le paramètre de maille à la pression atmosphérique et  $K$  le module de compressibilité (Pa). Néanmoins, la variation du paramètre de maille avec la pression est souvent négligée dans l'expression de la conductivité car sa contribution est moindre par rapport à celle du terme exponentiel.

L'influence de la pression sur la conductivité des ferrites spinelles est un phénomène très intéressant dans le cadre de la compréhension des propriétés électriques des couches minces de ferrite. En effet, l'élaboration des films conduit à la présence de contraintes, parfois fortes (cf. paragraphe D), qui peuvent s'apparenter à l'effet de la pression sur un composé massif.

### d.3. Influence des joints de grains sur la conduction au sein des ferrites spinelles

L'étude des propriétés électriques d'un matériau céramique polycristallin nécessite la prise en considération de la contribution des joints de grains. En effet, ces derniers ont souvent des comportements électriques différents de ceux du grain. Le comportement électrique au niveau des défauts de structure tels que les joints de grains est généralement modélisé par différents circuits RC successifs et peut être étudié en courant alternatif. L'étude du comportement électrique des joints et des grains est réalisée par spectroscopie d'impédance. Cette technique, largement utilisée dans le domaine de l'électrochimie, a été adaptée à l'étude des solides par J.E.Bauerle<sup>56</sup>.

Un matériau polycristallin peut ainsi être modélisé par un ensemble de cellules dites élémentaires correspondant aux grains, séparées par une "phase" intergranulaire possédant une conductivité différente (fig. 15). Dans la plupart des cas, ces zones intergranulaires sont moins conductrices que les grains.

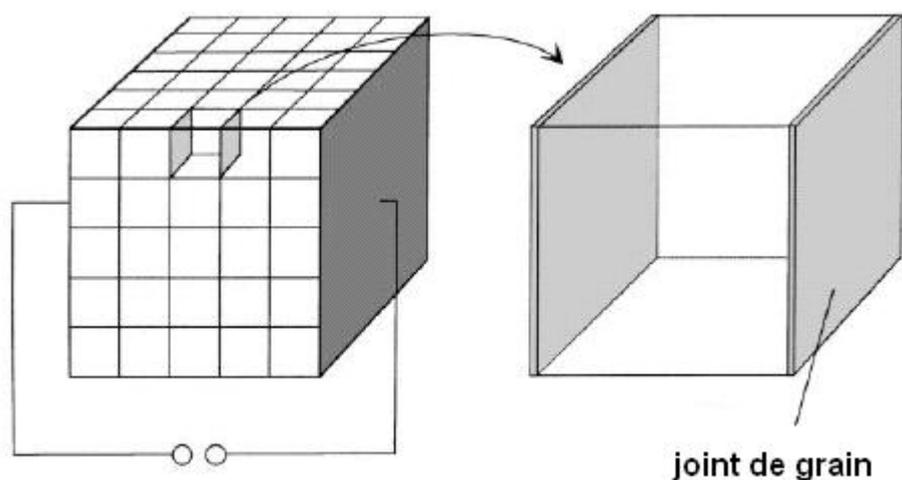


Figure 15 : Modèle des cellules élémentaires ("Brick Layer Model").

Le circuit équivalent d'un tel modèle est constitué de deux circuits RC en série,  $R_1C_1$  pour les grains et  $R_2C_2$  pour les joints de grains (fig. 16(a)). L'équation d'un tel modèle est représentée par la formule (14) où  $Z$  représente l'impédance.

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} - j \left( \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} \right) \quad (14)$$

$$Z(0) = R_1 + R_2 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0$$

avec  $\omega$  la fréquence de signal angulaire ( $\omega=2\pi f$ )

En représentation cartésienne dans le plan complexe, cette expression correspond à deux demi-cercles qui donnent accès par une résolution graphique aux résistances  $R_1$  et  $R_2$  et aux capacités  $C_1$  et  $C_2$  (fig. 16(b)).

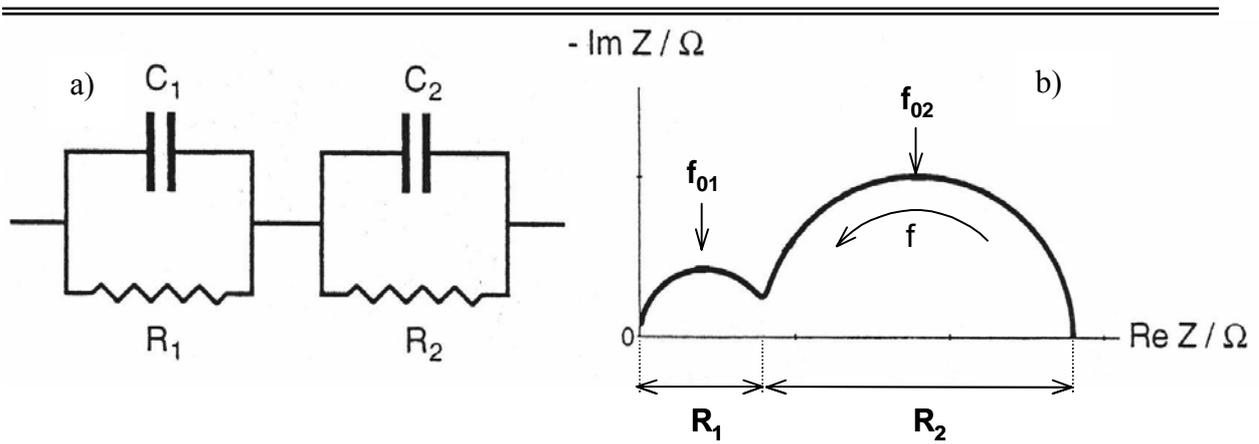


Figure 16 : Circuit équivalent du modèle des briques (a) et sa représentation de Nyquist (b).

Ces deux demi-cercles à basse et haute fréquence correspondent respectivement aux phénomènes qui se produisent aux joints de grains et aux phénomènes intragranulaires. Les résistances sont déterminées à l'aide des intersections des demi-cercles avec l'axe des abscisses comme montré sur la figure 16(b) et les capacités à l'aide du maximum d'amplitude de  $\text{Im } Z$  (aux fréquences  $f_{01}$  et  $f_{02}$ ) atteint pour  $\omega_0 RC=1$ . Les capacités  $C_1$  et  $C_2$ , qui rendent compte des défauts de structure, sont inversement proportionnelles à l'épaisseur des grains et des joints.

Cette technique permet donc de séparer et de déterminer les résistances et capacités équivalentes des diverses contributions du matériau. Il suffit que les fréquences de relaxation de chacun de ces circuits soient suffisamment différentes pour obtenir un ou plusieurs demi-cercles correspondant à chacune des contributions.

Les valeurs des résistances  $R_1$  et  $R_2$  déterminées par spectroscopie d'impédance dépendent de plusieurs facteurs tels que la composition chimique, le volume et la structure respective des grains et de leurs joints. Ainsi, une résistance  $R_2$  élevée peut être la conséquence de plusieurs facteurs:

- ✓ Un réarrangement cationique<sup>57</sup> ou une amorphisation au niveau des zones intergranulaires,
- ✓ Un volume total de joints important. Par ailleurs, lorsque la taille des grains est très petite, on note aussi l'apparition d'un phénomène de dispersion des charges au niveau des joints, qui contribue à augmenter  $R_2$ .
- ✓ Les défauts de structure tels que les lacunes, les dislocations<sup>58</sup> et les pores dont la présence est fréquente au niveau des joints.

Mais il existe des limites au modèle des cellules élémentaires puisque dans un matériau polycristallin quelconque la forme des grains n'est pas cubique, les joints n'ont pas tous des comportements électriques équivalents et il peut exister des contacts de section variable entre des grains voisins. Dans ce dernier cas,  $R_2$  dépend à la fois de la section et du nombre de contacts entre les grains<sup>59</sup>. L'étude du comportement électrique des joints devra donc être complétée par des analyses en microscopie et il faudra tenir compte de ces paramètres dans l'interprétation du diagramme de Nyquist.

Pour les composés dont les grains sont très conducteurs, on néglige généralement l'effet capacitif et le déplacement des porteurs de charge à l'intérieur des grains est considéré comme purement résistif. Le modèle adopté est alors plus simple (fig. 17(a)) et l'équation d'un tel système devient :

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} - j \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2} \quad (15)$$

$$Z(0) = R_1 + R_2 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = R_1$$

En représentation cartésienne dans le plan complexe, cette expression correspond à un demi-cercle de diamètre  $R_2$  centré sur l'axe des réels à  $(R_1 + R_2/2)$  (fig. 17(b)).

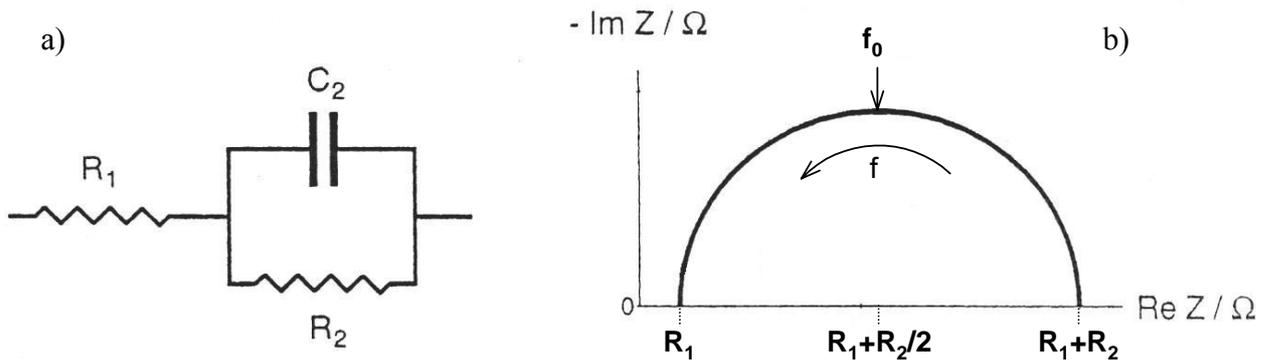


Figure 17 : Circuit équivalent du modèle simplifié (a) et sa représentation de Nyquist (b).

Le comportement électrique de différents ferrites a été étudié par spectroscopie d'impédance. Suivant la compacité du matériau, la précision de l'appareil de mesure, la taille des grains et la conductivité des ferrites, le comportement électrique des grains et des joints correspond au modèle présenté par la figure 16(a) ou la figure 17(a)<sup>57,58,60,61,62</sup>. Dans tous les cas l'application du modèle des cellules élémentaires aux ferrites est cohérente.

#### IV. CONCLUSION

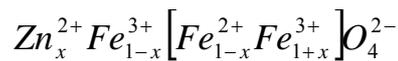
Certains ferrites possèdent une faible résistivité et un fort coefficient de température et il est par ailleurs possible d'exalter la variation de leur résistivité en fonction de la température en se plaçant au-delà de la transition magnétique de Curie  $T_c$ . Ces composés présentent donc des caractéristiques électriques intéressantes dans le cadre de leur utilisation en tant que matériau thermomètre dans la détection infrarouge non refroidie. C'est le cas notamment des ferrites de zinc qui possèdent une température de Curie en dessous de 300 K et que nous avons choisis d'étudier.

Il apparaît par ailleurs important de savoir contrôler, lors de la synthèse des ferrites spinelles sous forme de couche mince, l'état de contrainte ainsi que l'agencement des grains (microstructure) des films. Le contrôle de ces paramètres devrait en effet conduire à l'optimisation des propriétés électriques de la couche thermomètre.

## C. LES FERRITES DE ZINC

### I. LES PROPRIETES STRUCTURALES

Il est possible de substituer des cations trivalents ou bivalents aux ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  de la magnétite ( $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ ) afin d'obtenir des ferrites mixtes de la forme  $M_xFe_{3-x}O_4$ . Dans le cas des ferrites de zinc, on substitue les ions  $Zn^{2+}$  aux ions  $Fe^{2+}$ . La coordination des cations au sein de la structure spinelle dépend à la fois de considérations stériques et énergétiques. Navrostky et Kleppa<sup>63</sup> ont montré qu'il était possible d'estimer la distribution des cations dans les deux types de sites par la connaissance des énergies de stabilisation. Les ions  $Zn^{2+}$  possèdent une énergie de stabilisation positive, ce qui correspond à une occupation préférentielle des sites tétraédriques. Comme les ions  $Zn^{2+}$  présentent une énergie de stabilisation plus grande que les ions  $Fe^{3+}$ , le spinelle obtenu est de type désordonné et de formule :



Le paramètre de maille varie linéairement avec la teneur en zinc, il est égal à 8,397 Å pour la magnétite et 8,441 Å pour le ferrite de zinc<sup>64,65,66</sup>.

Le mode d'élaboration, ainsi que les conditions de traitements thermiques peuvent conduire à la présence de zinc en site octaédrique. C'est le cas par exemple de la synthèse par broyage mécanique<sup>67,68</sup>, par co-précipitation de nitrate de zinc et de fer<sup>69</sup> et des traitements thermiques suivis d'un refroidissement rapide<sup>70</sup>. Les ferrites de zinc donnent également naissance, selon leur mode d'élaboration, à des phases lacunaires<sup>71</sup>.

## II. LES PROPRIETES MAGNETIQUES

Pour des valeurs de  $x$  inférieures à 0,8, les ferrites de zinc  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  sont ferrimagnétiques. Le moment magnétique expérimental mesuré à différentes températures (fig. 18) est inférieur à celui calculé grâce à la théorie de Néel c'est-à-dire à  $(4+6x) \mu_B$ . Ces propriétés magnétiques résultent de l'affaiblissement des interactions entre les sites Td et Oh par l'introduction des ions  $Zn^{2+}$  diamagnétiques en site tétraédrique, qui remettent en cause l'alignement des moments magnétiques au sein du sous-réseau Oh<sup>65,72</sup>.

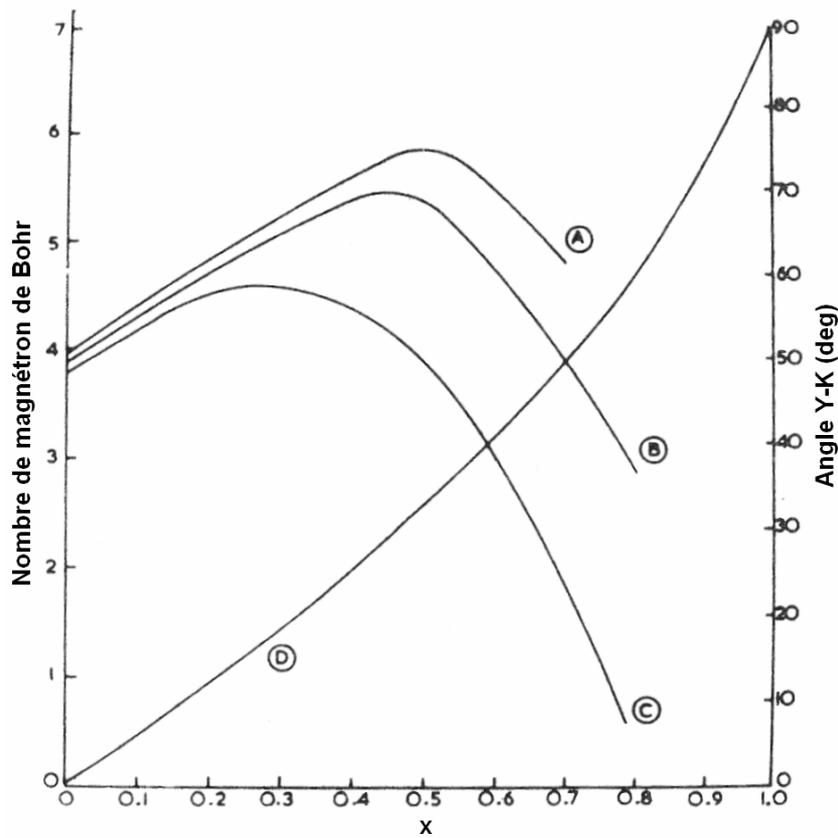


Figure 18 : Nombre de magnéton de Bohr à 5 K (A), 77 K (B), 303 K (C) et angles de Yafet-Kittel (D) en fonction de  $x$  pour  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ .

Pour  $x$  égal à 1, l'interaction entre les sites octaédriques est alors prédominante et le couplage des moments magnétiques est anti-parallèle. Le ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  est donc antiferromagnétique et sa température de Néel étant située aux alentours de 10K, il est paramagnétique à température ambiante.

Les valeurs de  $x$  comprises entre 0,8 et 1 conduisent à des ferrites de zinc dont l'état magnétique n'est pas parfaitement défini. La forte proportion de zinc en site tétraédrique entraîne un affaiblissement des interactions entre les sites Td et Oh alors que les interactions entre les sites octaédriques tendent à devenir prédominantes et les couplages atomiques anti-parallèles. Cet état n'a pas été décrit dans la littérature, il s'agit d'un état transitoire entre l'état ferrimagnétique et antiferromagnétique.

La température de Curie des ferrites de zinc décroît avec la teneur en zinc<sup>51,64,65</sup> résultat que laissait prévoir la diminution des interactions de couplage Td-Oh (fig.19).

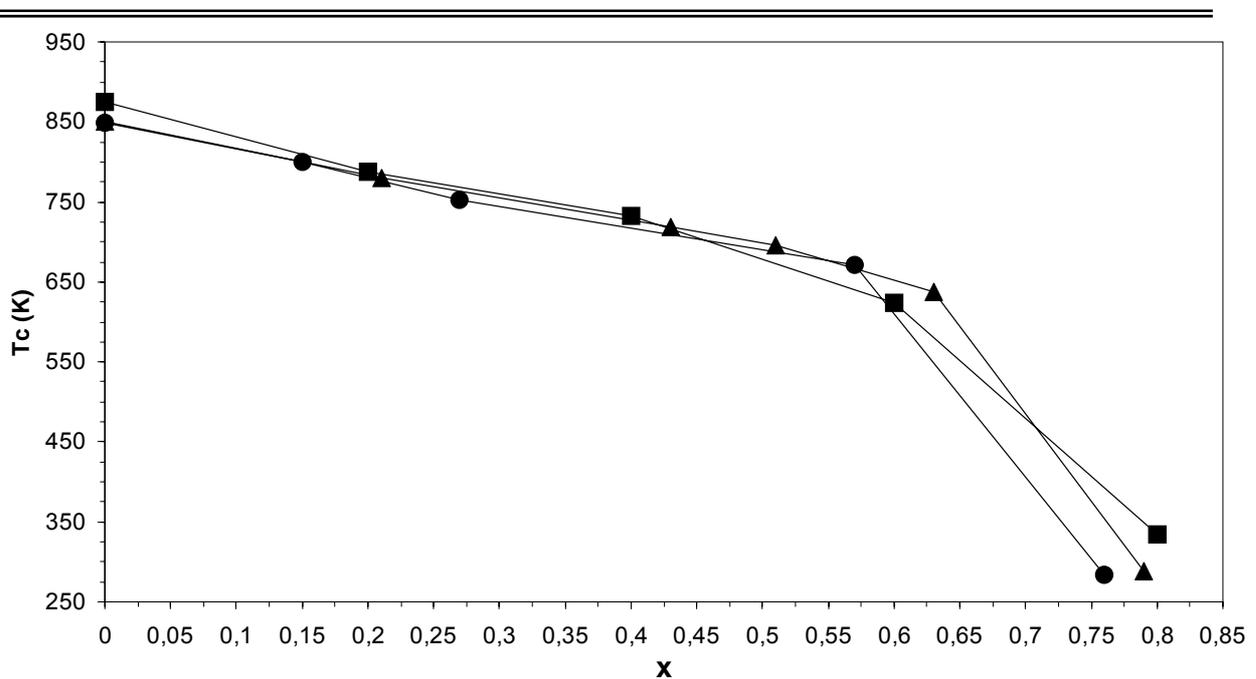


Figure 19 : Variation de la température de Curie de  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  en fonction du nombre de cations  $Zn^{2+}$  par unité formulaire (▲ , ● , ■).

De nombreux auteurs ont constaté la présence d'anomalies magnétiques sur des nanoparticules de ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$ , liées à des modifications de la distribution cationique au sein de la structure spinelle ainsi qu'à de faibles tailles de grains.

C'est le cas de nanoparticules de ferrite de zinc obtenues par sol-gel et par synthèse mécanique<sup>73</sup> dont le degré d'inversion  $\lambda$  (cf. paragraphe B.I.) est évalué à 0,2. Ces particules présentent en effet une aimantation sous champ plus forte que des poudres de ferrite de zinc

micrométriques. Par ailleurs, des mesures Mössbauer mettent en évidence l'existence d'un ordre magnétique à des températures supérieures à la température de Néel de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , qui est normalement de 10 K. La création d'interactions magnétiques au-delà de 10 K est liée à la redistribution cationique au sein de la structure spinelle créée par ce type de synthèse. La redistribution cationique permet en effet la création d'interactions magnétiques du type  $\text{Fe}(\text{Td})\text{-O-Fe}(\text{Oh})$  et/ou  $\text{Fe}(\text{Oh})\text{-O-Fe}(\text{Oh})$  suivant la déformation de la maille spinelle.

Pour des degrés d'inversions plus importants, les nanoparticules de ferrite de zinc peuvent être ferrimagnétiques à température ambiante. Ainsi, les particules issues de la synthèse par coprécipitation présentent un cycle d'hystérésis, dont l'aimantation à saturation est de 3,12 emu/g et dont le champ coercitif est de 62,5 Oe à température ambiante. Une plus grande redistribution cationique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en sites octaédriques entraîne la création d'un plus grand nombre d'interactions magnétiques Td-Oh. Par ailleurs, plus la taille des particules de ferrite de zinc est petite et plus l'aimantation à saturation à température ambiante est grande. Ce phénomène est lié à une redistribution cationique au sein de la structure spinelle d'autant plus importante que la taille des grains est petite.

Néanmoins pour des tailles de particules inférieures à 10 nm, on constate l'apparition de phénomènes superparamagnétiques. C'est le cas des particules de ferrite de zinc synthétisées par voie sol-gel et broyées ensuite mécaniquement. Hamdeh et col. mettent en évidence la présence de deux populations de taille de grains (7 et 40 nm) et un fort degré d'inversion de 0,5. Ces nanoparticules présentent un cycle d'hystérésis à température ambiante qui ne sature pas pour un champ appliqué de 13 kOe et dont le champ coercitif est de 15 Oe. L'auteur justifie ainsi l'allure du cycle d'hystérésis par la présence d'une contribution ferrimagnétique et d'une autre superparamagnétique. Le comportement ferrimagnétique est lié au fort degré d'inversion de la phase spinelle des grains de 40 nm alors que le comportement superparamagnétique est lié à la présence des grains de 7 nm.

### III. LES PROPRIETES ELECTRIQUES

Dans la gamme de température 220 K-1000 K, les ferrites de zinc  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  sont des semiconducteurs de type n (conduction assurée par les électrons et non par les trous) et leur mécanisme de conduction est basé sur le saut de polarons<sup>51,64</sup>. Leur conductivité électrique  $\sigma$

décroît avec la teneur en zinc tandis que l'énergie d'activation  $E_a$  augmente (fig. 20). On constate par ailleurs une variation plus rapide de  $E_a$  et de  $\sigma$  pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,79.

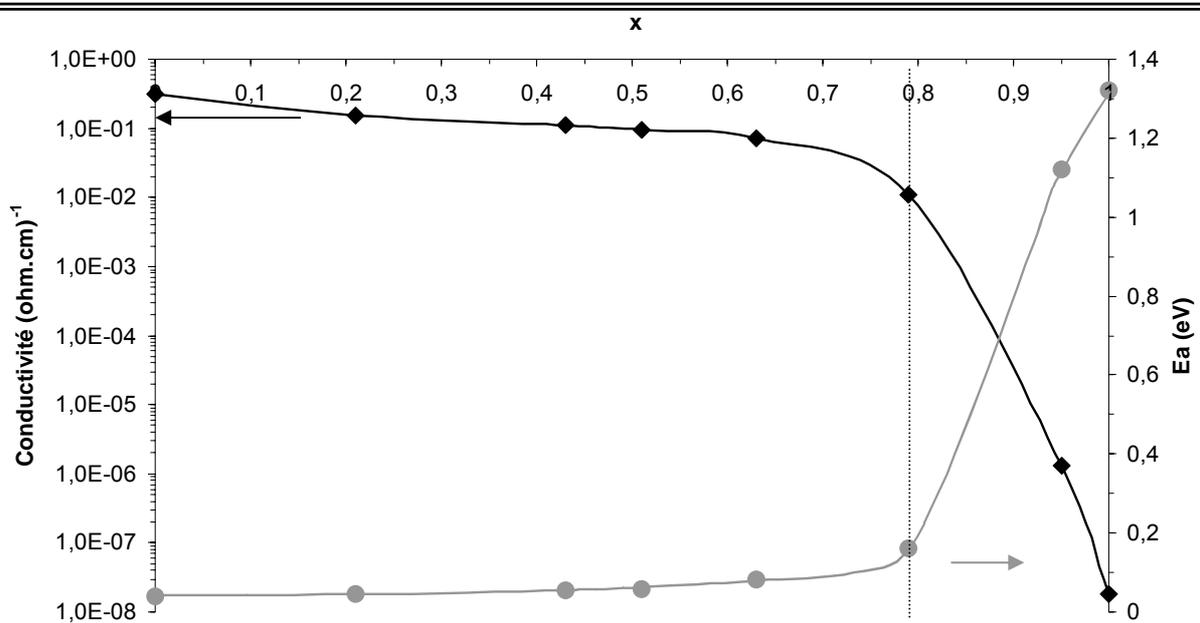


Figure 20 : Variation de la conductivité électrique  $\sigma$  (à 500 K), de l'énergie d'activation  $E_a$  (380 à 630 K) de  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en fonction de  $x$ .

L'augmentation de l'énergie d'activation avec la teneur en zinc pour  $x < 0,79$  ne trouve pas d'explication dans la littérature. On peut néanmoins avancer une hypothèse compte tenu des propriétés électriques connues des ferrites spinelles (cf. paragraphe B.III.d). L'augmentation de la valeur des angles de Yafet-Kittel avec la teneur en zinc pourrait ainsi être responsable d'une localisation des porteurs de charge de plus en plus importante et donc d'une d'énergie d'activation de plus en plus grande.

En revanche, l'explication de la brusque augmentation de l'énergie d'activation avec la teneur en zinc, pour  $x=0,79$ , réside clairement dans le passage de la transition magnétique. En effet, la température de Curie de  $\text{Zn}_{0,79}\text{Fe}_{2,21}\text{O}_4$  est égale à 283 K<sup>51,64</sup>. Ce composé est donc paramagnétique dans le domaine de température où sont mesurées les propriétés électriques reportées sur la figure 20 et nous avons déjà vu précédemment que le passage dans le domaine paramagnétique était responsable d'une augmentation de l'énergie d'activation de nombreux ferrites dont les ferrites de zinc. La forte augmentation de  $E_a$  pour  $x > 0,79$  est donc

la conséquence du passage de ce ferrite substitué au zinc dans le domaine de désordre magnétique.

L'évolution de la conductivité en fonction de  $x$  peut s'expliquer en tenant compte à la fois du terme préexponentiel  $\sigma_0$  et de l'énergie d'activation  $E_a$ . Le terme  $\sigma_0$  est proportionnel au produit de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans les sites octaédriques soit  $\sigma_0 \propto (1-x)(1+x)$ . Ainsi, lorsque  $x$  augmente le nombre de couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  responsable de la conduction diminue<sup>51,64</sup>. Le terme  $\sigma_0$  décroît donc avec la teneur en zinc. La décroissance de la conductivité des ferrites de zinc en fonction de  $x$  s'explique à la fois par la diminution du terme  $\sigma_0$  et par l'augmentation de l'énergie d'activation  $E_a$ .

#### **IV. ELABORATION**

Les ferrites spinelles sont élaborés sous différentes formes (céramiques massives, poudres fines ou couches minces) suivant leur application. Les caractéristiques morphologiques et microstructurales des matériaux vont dépendre fortement du mode et des conditions d'élaboration.

##### **a. Elaboration de poudres**

La méthode traditionnelle de préparation des ferrites spinelles est la voie solide ou voie céramique. Elle consiste à broyer et à chauffer sous air généralement au-delà de 1000°C des oxydes simples pour parvenir par diffusion des réactifs aux composés recherchés. Dans le cas des ferrites de zinc, les oxydes utilisés sont généralement l'oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ <sup>65,66,74</sup>. Cette technique d'élaboration n'assure pas toujours une bonne homogénéité de répartition des ions ainsi qu'un bon contrôle de la forme et de la taille des grains (dispersion morphologique et granulométrique). Par ailleurs, les difficultés de synthèse s'accroissent lorsque les réactifs sont des composés volatils tels que l'oxyde de zinc dont la température de sublimation est proche de 1000°C sous pression atmosphérique<sup>75</sup>.

La mise en œuvre des procédés de "chimie douce" dans la synthèse des ferrites a permis d'une part de diminuer les températures et les durées d'élaboration et d'autre part

d'augmenter la pureté et l'homogénéité des matériaux. Au Laboratoire, la précipitation de précurseurs oxaliques, qui a fait l'objet de nombreux travaux, permet de préparer des ferrites finement divisés, homogènes, avec des morphologies de grains contrôlées<sup>76</sup>. Le contrôle de la taille et de la forme des grains ainsi que de leur homogénéité constitue une qualité essentielle pour l'élaboration de cibles de pulvérisation. Ces caractéristiques permettent en effet d'assurer une bonne densification et une bonne homogénéité en composition des cibles. Néanmoins, les traitements à basse température à l'aide de mélange gazeux  $N_2/H_2/H_2O$  sont relativement complexes à mettre en oeuvre pour les très grandes quantités de poudre qui sont nécessaires à l'élaboration des cibles. Le traitement thermique est ainsi généralement modifié comme nous le verrons dans le chapitre III.

Parmi les autres techniques alternatives à la voie céramique classique, on distingue de nouveaux procédés conduisant à l'obtention de nanoparticules de ferrites de zinc simples ou mixtes. Il s'agit des synthèses hydrothermale<sup>77</sup>, hydrothermale micro-onde<sup>78</sup>, à plasma thermique<sup>79</sup>, par co-précipitation, par broyage mécanique, sol-gel et micro-émulsion<sup>80</sup>. Ces méthodes permettent d'obtenir des tailles de particules très fines, de régler certaines caractéristiques des ferrites (forme, redistribution cationique...) et d'obtenir des propriétés électriques et magnétiques souvent originales.

### **b. Elaboration des films minces**

Les films minces de ferrites de zinc peuvent être élaborés par des procédés de dépôts chimiques tels que le procédé de dépôt chimique assisté plasma (PE CVD)<sup>81</sup> et la déposition pyrolytique<sup>82,83</sup> ou par des procédés de dépôts physiques (Physical Vapor deposition) tels que le dépôt laser pulsé<sup>84,85</sup> et la pulvérisation cathodique radiofréquence<sup>86</sup>. Selon la technique de dépôt utilisée, les films obtenus sont plus ou moins homogènes ou uniformes et présentent des microstructures et des tailles de grains variables. C'est la pulvérisation cathodique radiofréquence, fréquemment employée en microélectronique, que nous avons utilisée pour élaborer les couches minces de ferrites de zinc qui jusqu'à présent ont été très peu étudiées.

## D. FILMS MINCES ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE RADIO FREQUENCE

### I. ELABORATION DE FILMS PAR PULVERISATION CATHODIQUE RADIOFREQUENCE

#### a. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation correspond au processus physique d'éjection des atomes d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules énergétiques ( $>10$  eV). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (fig. 21).

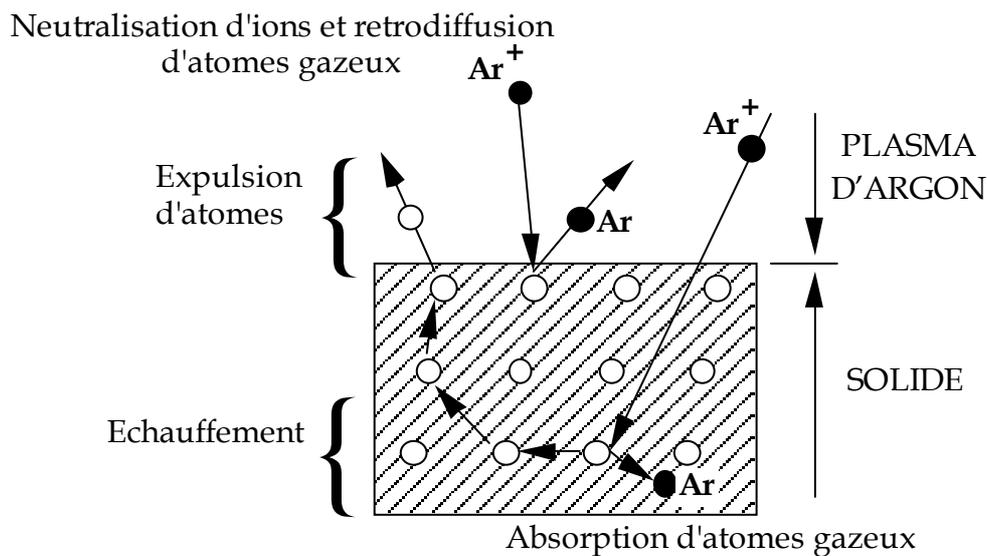


Figure 21 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.

Dans la pulvérisation cathodique, le bombardement est obtenu en ionisant généralement de l'argon par une décharge électrique produite au voisinage de la cible, et créée sous une pression réduite (0,1 à 100 Pa). Ce gaz ionisé, qui contient principalement des atomes neutres d'argon, des ions  $Ar^+$  et des électrons, est appelé plasma.

La cible sur laquelle est appliquée un potentiel négatif subit le bombardement des ions  $\text{Ar}^+$  extraits du plasma (fig. 22). Une partie d'entre eux est réfléchiée mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Leur énergie est suffisamment élevée (10 à 1000 eV) pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible (2 à 10 eV) lors de la collision et conférer des énergies élevées de l'ordre de 10 à 40 eV aux atomes éjectés. Ces atomes (ou clusters d'atomes) traversent le plasma avant de se condenser sur un substrat pour former la couche mince. Le bombardement de la cible par les ions  $\text{Ar}^+$  provoque également l'émission d'électrons secondaires très énergétiques (environ 10% des ions  $\text{Ar}^+$  incidents) qui entretiennent la décharge en ionisant les molécules de gaz rencontrées sur leur parcours<sup>87</sup>.

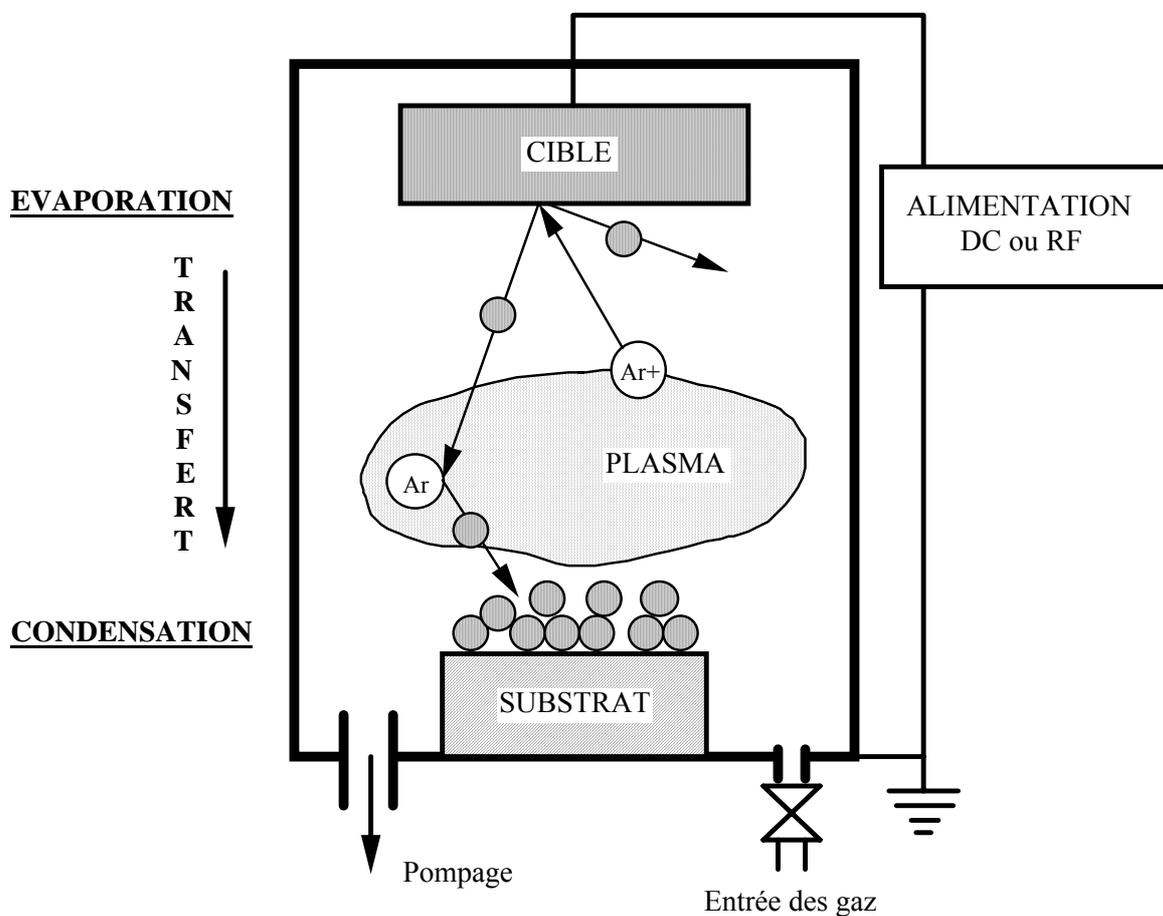


Figure 22 : Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).

La pulvérisation cathodique en continu s'applique essentiellement aux métaux. En revanche, les matériaux isolants ou diélectriques ne peuvent pratiquement pas être pulvérisés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la

surface de la cible ne peut être neutralisée et entraîne l'arrêt de la pulvérisation<sup>88</sup>. Les cibles composées d'oxydes qui sont généralement semiconductrices ou isolantes sont donc pulvérisées en mode radiofréquence.

### **b. La pulvérisation cathodique radiofréquence**

L'utilisation d'une tension alternative (à une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'une cible isolante. Alors qu'à cette fréquence, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant l'alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui ont une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible.

L'utilisation de systèmes diode RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance par les électrons secondaires très énergétiques ainsi qu'à de faibles vitesses de dépôt.

### **c. La pulvérisation magnétron**

La pulvérisation magnétron permet de limiter ces problèmes. Dans ce dispositif, un champ magnétique est concentré au voisinage de la cible (fig. 23) et, orienté de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires, émis sous l'effet de l'impact des ions, sont piégés devant la cible et augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à déposer. Il en résulte une augmentation du phénomène de pulvérisation ainsi qu'une baisse de l'échauffement du substrat lié au bombardement des électrons secondaires<sup>89</sup>.

Certains auteurs ont élaboré des films minces de ferrites spinelles présentant une phase pure et une composition proche de celle de la cible<sup>90,91,92</sup> par pulvérisation cathodique radiofréquence associée ou non au procédé magnétron. Toutefois, la stoechiométrie en

oxygène peut différer de celle de la cible, en raison d'une légère perte des constituants les plus volatils au cours du transfert cible-substrat. Il est alors possible de remédier à ce défaut en réalisant des recuits post dépôts sous air ou en ajoutant de l'oxygène au gaz de décharge, on parle alors de pulvérisation réactive.

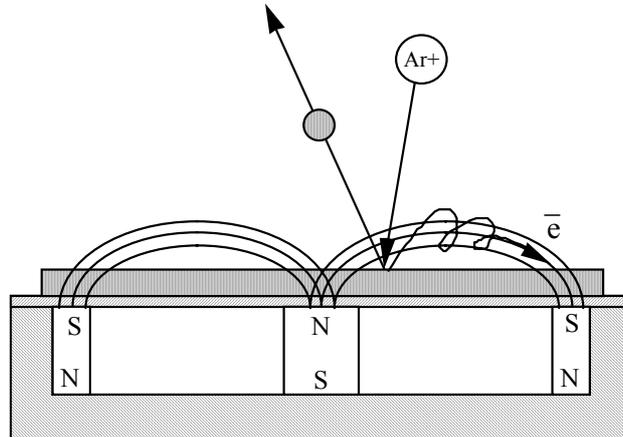


Figure 23 : Schéma de principe du procédé magnétron.

#### **d. La pulvérisation réactive**

La pulvérisation réactive permet de déposer des couches à composition variable en ajustant le pourcentage de gaz réactif (oxygène, azote, ...). Les réactions peuvent se produire en phase gazeuse pendant le transport des atomes éjectés, sur le substrat ainsi qu'à la surface de la cible. Le principal inconvénient de cette méthode réside donc dans sa complexité. C'est le cas de la pulvérisation de cibles métalliques de chrome ou de titane<sup>93</sup> sous un mélange argon/oxygène. Un faible pourcentage d'oxygène conduit à des couches métalliques. En augmentant la quantité de gaz injectée, on modifie considérablement le processus de pulvérisation à la surface de la cible. Les réactions de cette surface avec l'oxygène vont conduire à une couche mince d'oxyde de chrome. Mais la transition par laquelle le matériau déposé passe d'un métal à un oxyde stoechiométrique est relativement abrupte rendant le point de transition assez difficile à régler.

### **e. La pulvérisation polarisée (bias sputtering)**

La pulvérisation polarisée consiste à polariser négativement les substrats par rapport au plasma pendant un dépôt par pulvérisation. Cette méthode est fréquemment utilisée dans le domaine de la microélectronique notamment pour le contrôle de la topographie des couches.

En effet, la polarisation du substrat conduit à l'extraction d'ions positifs du plasma et donc à un bombardement ionique dont l'effet principal est l'éjection des atomes dont les liaisons avec la surface de la couche sont assez faibles (Ar, O<sub>2</sub>...). L'effet physique du bombardement sur le film dépend de la masse, du flux et de l'énergie des particules. L'énergie de ces ions sera de 50-150 eV selon la tension de polarisation appliquée.

Les effets d'interaction entre les ions énergétiques et la surface des couches en cours de croissance sont les suivants :

- ✓ Modifications de la microstructure des couches : on observe une meilleure densification, une plus faible rugosité et dans la plupart des cas une diminution de la dimension moyenne des grains<sup>94</sup>. Ces modifications sont liées à l'augmentation des sites de nucléation et des phénomènes de diffusion de surface.
- ✓ Changements de la structure des couches : une distorsion du réseau cristallin ainsi qu'une augmentation des contraintes dans la couche sont généralement observées.
- ✓ Changements dans la nature chimique des couches : il se produit à la fois une pulvérisation sélective des éléments les plus volatils constituant le dépôt, ainsi qu'une implantation d'atomes et de gaz allant même jusqu'à la formation d'un nouveau composé au sein de la couche en croissance.

Les propriétés physiques de ces couches telles que la densité, la résistance à la corrosion, la dureté, l'adhérence, la résistivité vont donc être variables suivant l'intensité du bombardement mis en jeu.

## II. CARACTERISTIQUES DES FILMS MINCES ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF

### a. Croissance des films

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

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

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

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

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

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence dépend de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres séparément ou conjointement aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre (fig. 24).

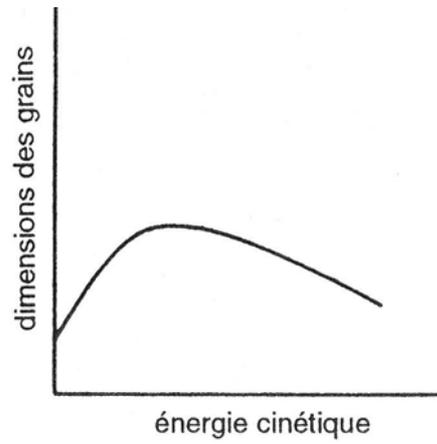


Figure 24 : Courbe typique de l'évolution de la taille des grains en fonction de l'énergie cinétique.

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

Grâce au contrôle des paramètres de dépôt, la pulvérisation cathodique offre donc la possibilité de moduler le mode de croissance du film et par la même sa microstructure.

### **b. Microstructure des couches minces**

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

En effet, la température du substrat influe sur la mobilité des adatoms en surface. En augmentant la température du substrat, on augmente la mobilité de surface des espèces adsorbées facilitant la coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

La pression de dépôt joue sur l'énergie et les angles des particules incidentes<sup>95,96</sup>. A forte pression, le libre parcours moyen ( $\lambda_m$ ) des particules pulvérisées diminue ( $\lambda_m$  est inversement proportionnel à la pression du système), ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Il se produit alors d'une part, une perte d'énergie des espèces incidentes (fig. 25a) et d'autre part, une augmentation des angles d'incidences par rapport à la normale au substrat (fig. 25b).

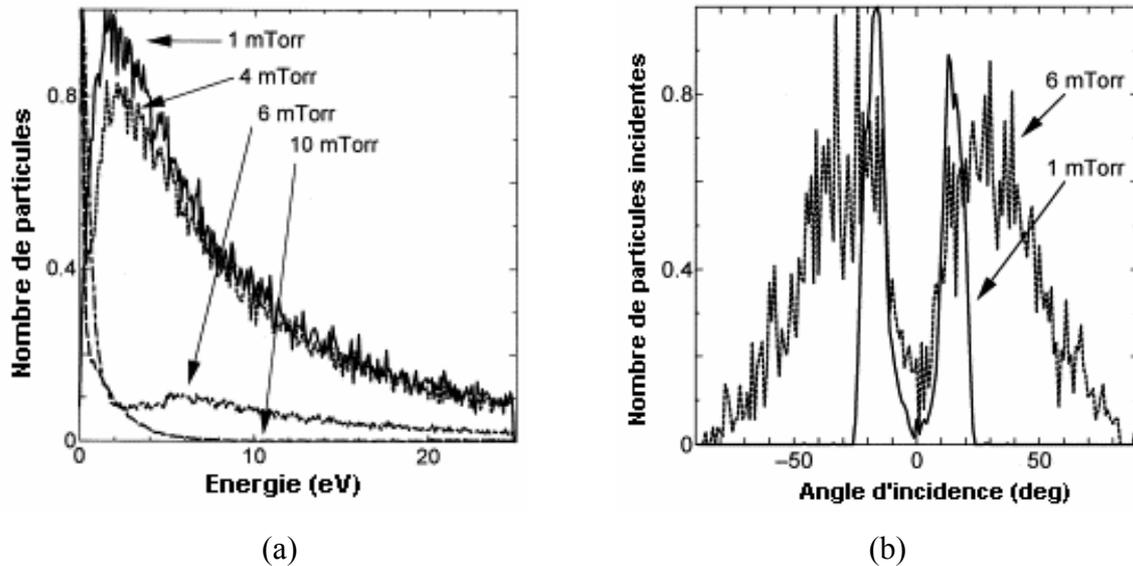


Figure 25 : Calculs de la distribution du nombre de particules incidentes en énergie (a) et en angle d'incidence (b) en fonction de la pression de dépôt en pulvérisation cathodique magnétron<sup>96</sup>.

Alors que la perte d'énergie est responsable d'une baisse dans la mobilité des adatoms et d'une moindre élévation de la température du film en croissance, l'augmentation des angles d'incidence provoque l'obtention d'effets d'ombrage. Une forte pression de dépôt aura donc

tendance à conduire à des dépôts poreux. L'influence de l'énergie et de l'angle des particules incidentes sur la microstructure a été abondamment étudiée grâce à différents types de simulation<sup>97,98,99</sup> et à la mise en place de dispositifs spécifiques de dépôts.

L'influence conjointe de la pression de dépôt et du rapport  $T/T_f$  ( $T$  étant la température du substrat et  $T_f$  la température de fusion du matériau déposé) sur la microstructure, a été étudiée par Thornton<sup>100</sup> à partir de films relativement épais ( $25\ \mu\text{m}$ ). Le modèle de Thornton (fig. 26) fait ainsi apparaître quatre zones distinctes.

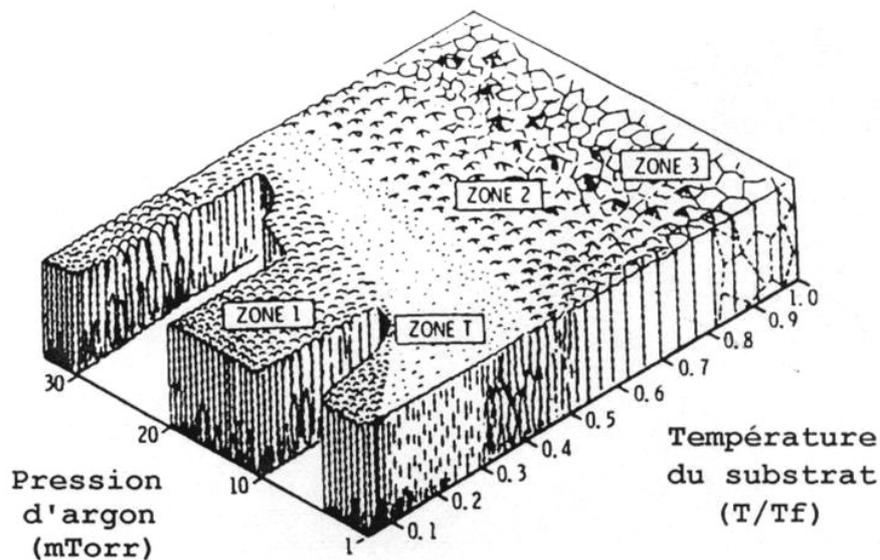


Figure 26 : Modèle de structure de zones .

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

Aux fortes pressions de dépôt, l'argon adsorbé limite la diffusion de surface ce qui permet de conserver cette structure pour de fortes valeurs de  $T/T_f$ . Inversement, aux basses pressions, les particules incidentes sont très énergétiques, de ce fait la mobilité des adatoms croît considérablement et la structure n'est plus conservée même aux faibles valeurs de  $T/T_f$ .

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

Aux basses pressions de dépôt, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat, ce qui minimise les effets d'ombrage. En outre, l'énergie des adatoms est plus élevée. En conséquence, pour ces pressions-là, cette structure peut être obtenue même pour les faibles températures de dépôt.

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

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

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau déposé<sup>101</sup> et les conditions de dépôt (puissance, distance cible-substrat, géométrie du bâti...), les différentes zones peuvent se trouver décalées, et il peut également y avoir des variations dans l'étendue de ces domaines.

Il est à noter que dans le cas d'une modification de la distance cible-substrat, des phénomènes similaires à ceux observés pour la variation de la pression de dépôt, sont susceptibles de se produire (fig. 27). Si l'on fixe la pression d'enceinte, les espèces arrivant sur le film vont posséder un libre parcours moyen donné. Par ailleurs, si la distance cible-substrat est supérieure au libre parcours moyen, les particules subissent de nombreuses collisions avant d'arriver sur la couche, ce qui correspond au cas d'un dépôt réalisé à pression élevée. Inversement, si cette distance est inférieure au libre parcours moyen, les atomes vont arriver sur le film avant qu'ils n'aient subi de collision, ce qui équivaut en quelque sorte à un mode de dépôt sous faible pression.

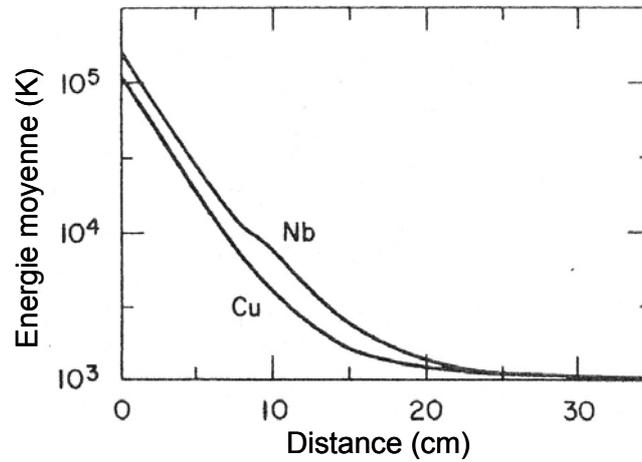


Figure 27 : Calculs des énergies moyennes des éléments Cu et Nb en fonction de la distance cible-substrat. La pression d'argon est fixée à 10 mTorr et la température à 550 K<sup>102</sup>.

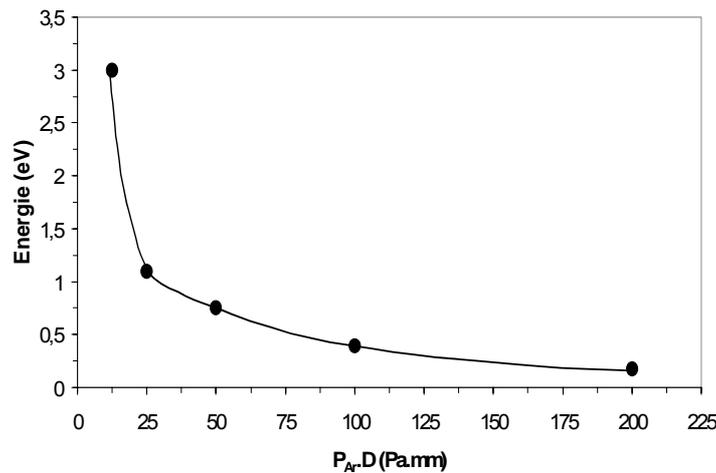


Figure 28 : Energie cinétique moyenne des particules incidentes en fonction du produit  $P_{Ar}D$  avec D la distance cible-substrat et  $P_{Ar}$  la pression de dépôt.

Ainsi, Turner et *col.*<sup>103</sup> ont mis en évidence, à l'aide de simulations de Monte Carlo, l'influence conjointe de la distance cible-substrat et de la pression de dépôt sur l'énergie des particules incidentes (fig. 28). L'énergie de bombardement décroît avec le produit  $P_{Ar}D$  où  $P_{Ar}$  représente la pression de dépôt et D la distance cible-substrat. Ainsi, on s'attend à observer une microstructure de plus en plus poreuse avec l'augmentation du produit  $P_{Ar}D$ .

### c. Contraintes au sein des films minces

Les films élaborés par pulvérisation cathodique radiofréquence présentent généralement des contraintes à la fois thermiques  $\sigma_{th}$  et intrinsèques  $\sigma_i$ . Les contraintes d'origine thermique sont dues à une différence du coefficient de dilatation entre le substrat et la couche. Les contraintes intrinsèques, souvent appelées "contraintes induites de croissance", découlent directement du procédé de condensation des couches. Les phénomènes qui déterminent le signe de  $\sigma_i$  trouvent leur origine dans deux modes de croissance totalement différents<sup>104,105</sup>.

La figure 29 montre que la transition tension-compression s'opère lorsque la microstructure passe du type "zone 1" au type "zone T". Les contraintes intrinsèques sont donc liées au bombardement du substrat par des particules énergétiques et sont directement en relation avec les conditions de dépôts.

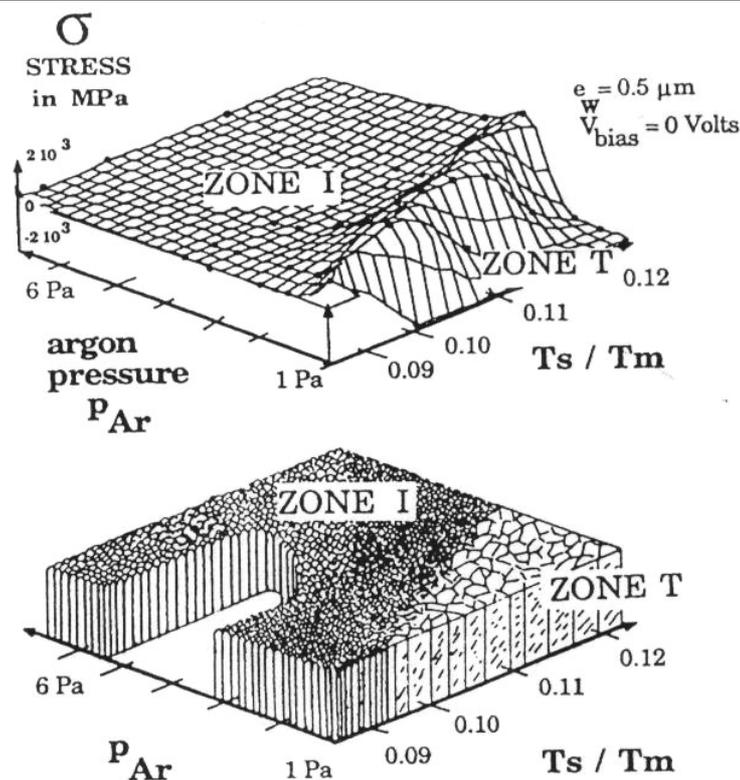


Figure 29 : Evolution des contraintes et de la microstructure en fonction de  $T_s/T_f$  et de la pression d'argon.

Ainsi, à forte pression de travail, une structure de type "zone 1" tend à se former, les colonnes sont alors espacées par des vides et de ce fait, les contraintes ne peuvent pas se développer. En réduisant la pression d'enceinte, la structure de type "zone 1" va progressivement se densifier et un état de tension dû à la croissance cristalline va se créer dans le film. Si l'on continue d'abaisser la pression, les particules jusqu'alors thermalisées par des collisions multiples lors du transfert, vont posséder suffisamment d'énergie pour réaliser un "grenailage atomique" du film. Cela se traduit par l'apparition d'une structure très dense de type "zone T" ainsi qu'une apparition de contraintes de compression de la couche. Pour les pressions de dépôt les plus faibles, de très fortes compressions peuvent même être obtenues.

Les contraintes mécaniques peuvent être mises en évidence d'une part par la mesure de la variation du rayon de courbure des substrats due à la présence du film contraint mais aussi par diffraction des rayons X. En effet, si la couche est en compression, le paramètre cristallin subit une contraction dans le plan de la couche, et simultanément, les espaces entre les plans atomiques croissent dans la direction perpendiculaire à la couche<sup>106</sup> (fig.30). Dans ce cas, les angles de Bragg enregistrés par diffraction des rayons X sont déplacés vers les petits angles.

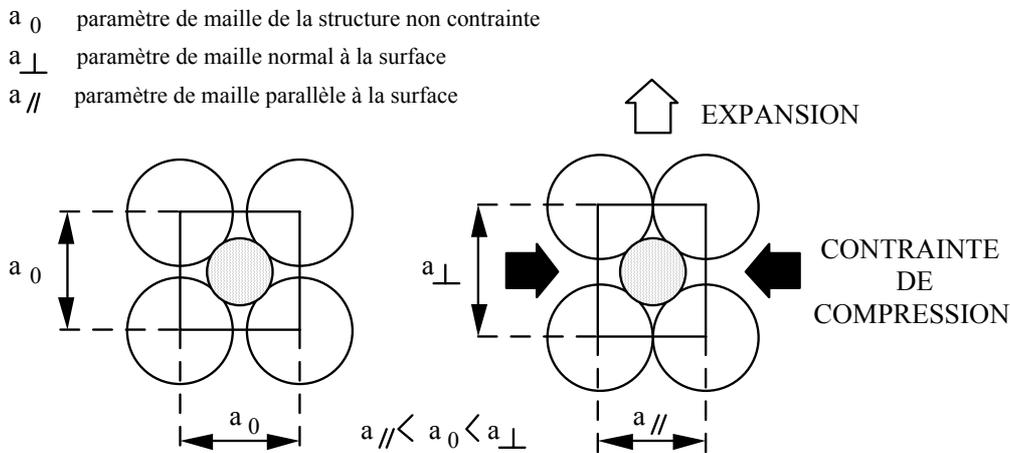


Figure 30 : Effet des contraintes sur le paramètre cristallin.

---



---

#### **d. Conséquences sur les propriétés physiques des couches minces**

La littérature met en évidence les propriétés physiques originales des couches minces par rapport aux matériaux massifs. En effet, en plus des effets de la composition, les propriétés

des couches minces vont dépendre de deux caractéristiques essentielles liées aux conditions de dépôt : la microstructure et les contraintes mécaniques.

Généralement, le changement des propriétés magnétiques sur couche mince par rapport au matériau massif est lié à la forme et à la taille des grains, à la présence de joints et à leur composition, à la distribution des cations mais aussi aux contraintes. En effet, l'obtention de grains de taille nanométrique au sein des couches minces conduit très souvent à des comportements superparamagnétiques. Les températures de Curie peuvent être plus élevées en raison de redistributions cationiques liées au mode d'élaboration<sup>107</sup>. Les champs coercitifs peuvent être plus forts à cause du phénomène de magnétostriction lié à la présence d'un état contraint.

Les propriétés électriques sont liées majoritairement à la densité de la couche et aux caractéristiques des zones intergranulaires. Plus le dépôt est poreux, plus la résistivité<sup>101,108</sup> aura tendance à être élevée. Les contraintes jouent aussi très fortement sur la résistivité électrique par l'intermédiaire du volume d'activation (cf. paragraphe B.III.d).

La compréhension de l'influence des paramètres de dépôts sur la microstructure et l'état de contraintes des films minces apparaît donc comme primordiale. Elle permet en effet de régler les propriétés physiques des couches de ferrite.

## **Chapitre II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## A. TECHNIQUE D'ELABORATION DES COUCHES MINCES

Le bâti de pulvérisation est un appareil ALCATEL CIT du type A450 à configuration diode, équipé :

- ✓ d'un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode en mode pulvérisation et d'un générateur 300 W permettant la pulvérisation polarisée du substrat,
- ✓ d'un système de pompage (une pompe primaire à palette et une pompe secondaire turbo moléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel compris entre 1 et  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa,
- ✓ d'un porte cible refroidi pouvant recevoir deux cibles d'un diamètre maximum de 100 mm,
- ✓ de deux aimants amovibles pouvant être placés derrière les cibles lors des phases de dépôts en configuration magnétron,
- ✓ de quatre postes de travail, dont deux chauffants (température maximale de  $450^{\circ}\text{C}$ ),
- ✓ d'un sas d'isolement permettant de charger et de décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.

Les dépôts ont été réalisés à partir de cibles céramiques, présentant la phase spinelle pure  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4\pm\delta}$  et préparées au Laboratoire par la voie des oxalates. Des disques témoins ont été élaborés dans les mêmes conditions que les cibles afin de réaliser, plus aisément, les caractérisations.

Le gaz employé est de l'argon, de manière générale, il n'a été introduit dans l'enceinte qu'après avoir obtenu un vide résiduel compris entre  $10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa.

Les substrats employés sont en verre et sont préalablement, à tout dépôt, lavés dans une solution aqueuse à  $50^{\circ}\text{C}$  contenant un dégraissant. Ils sont ensuite plongés dans une solution de tensioactif alcalin à une température de  $50^{\circ}\text{C}$  dans un bac à ultrasons, puis rincés à plusieurs reprises dans de l'eau desionisée et séchés dans une étuve.

Les épaisseurs des films ont été déterminées à l'aide d'un profilomètre Dektak 3030 ST (Veeco) dont le principe repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant sur la surface de l'échantillon. Pour ces mesures, une marche est créée à la surface des couches par dissolution dans de l'acétone d'un masque apposé avant dépôt. Les dépôts étudiés ont une épaisseur de 100 ou de 300 nm, l'incertitude de mesure est de  $\pm 3\%$ .

## **B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

### **I. DOSAGES**

#### **a. Analyses chimiques**

Les éléments métalliques des poudres ont été dosés par Spectrométrie d'Emission Atomique dont la source est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif (ICP-AES). Les analyses ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison) pour des poudres destinées à l'élaboration des cibles.

#### **b. Microsonde électronique<sup>109</sup>**

Les dosages sur couche mince (épaisseur : 300 nm) ont été réalisés à l'aide de la microsonde électronique SX50 au Centre de Génie Civil de l'INSA Toulouse. Cette technique a aussi permis de doser la tranche des disques témoins des cibles de pulvérisation et de vérifier leur homogénéité en composition.

Le SX50 s'apparente par sa colonne électronique aux microscopes électroniques à balayage mais dispose de spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS - Wavelength Dispersive Spectrometer), automatisés par le système SAM'x. Ces spectromètres sont dotés de cristaux analyseurs qui vont diffracter les émissions X de l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique. Les photons sont diffractés vers le compteur proportionnel à gaz Ar-CH<sub>4</sub> qui transmet les informations via une chaîne de comptage pour le traitement quantitatif des données. La microsonde SX50 du Service est équipée de 3 spectromètres WDS avec pour chacun une tourelle rotative à plusieurs cristaux interchangeables (2 ou 4). Le choix d'utilisation d'un cristal dépendra de l'élément à doser, pour le dosage des éléments fer et

zinc on utilise un spectromètre à base de fluorure de lithium (LiF). Des résultats quantitatifs sont obtenus en comparant le matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques.

Ces analyses sont ponctuelles et non destructives, elles sont effectuées dans un volume de quelques microns cube, avec des limites de détection (qui dépendent du temps d'analyse) d'environ 100 ppm (0,01 %).

## II. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

L'étude sur poudre des températures de réduction sous air et sous atmosphère neutre des ferrites de zinc a été effectuée grâce à des analyses thermogravimétriques. Le thermoanalyseur utilisé est un SETARAM TAG 24 capable d'enregistrer toute variation pondérale de l'ordre du dixième de microgramme. Ce système permet, par ailleurs, le calcul de la dérivée du signal thermogravimétrique. La thermobalance est équipée de deux fours symétriques, l'un contenant la référence, le second contenant l'échantillon à analyser, compensant de cette manière les variations de la poussée d'Archimède s'exerçant lors du chauffage. La température maximale atteinte est 1600°C, les vitesses de montée en température sont comprises entre 0,8 et 2,5°C/min. En outre, un système de pompage primaire permet un dégazage préalable des échantillons à température ambiante.

## III. ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

### a. Sur poudre

L'analyse des phases sur poudre a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre SEIFERT XRD 3003 TT utilisé en mode  $\theta$ - $\theta$  (PXRD). Les radiations utilisées sont celles correspondant à une anticathode au cuivre :  $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1,5443 \text{ \AA}$ . La radiation  $\text{K}\beta$  ( $\lambda(\text{CuK}\beta) = 1,3921 \text{ \AA}$ ) est systématiquement éliminée par un monochromateur arrière en graphite. Les diffractogrammes enregistrés correspondent à un domaine angulaire en  $2\theta$  allant de 15 à 80 deg., à un pas de mesure compris entre 0,01 et 0,03 deg. et à un temps de comptage par pas compris entre 1 et 8 s selon la résolution recherchée.

La détermination des paramètres de maille, à partir de diffractogrammes de rayons X sur poudres, a été réalisée en utilisant la méthode de Rietveld<sup>110</sup>. Les programmes FullProf et WinPlotR développés par J.Rodriguez-Carvajal et T.Roisnel<sup>111,112</sup> ont permis d'effectuer les affinements.

La méthode de Rietveld permet d'extraire le maximum d'informations structurales à partir des profils détaillés des différents pics d'un diffractogramme calculé. Au lieu de considérer individuellement les intensités intégrées des pics de Bragg dans l'affinement structural, elle utilise la méthode des moindres carrés pour faire correspondre un diffractogramme calculé à un diffractogramme enregistré. Les intensités sont calculées comme une somme de pics pouvant se chevaucher et décrits par une fonction mathématique appelée fonction de profil de pics. La méthode des moindres carrés permet d'obtenir une bonne identification entre les diffractogrammes observés et calculés, en affinant à la fois les valeurs des paramètres cristallins, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) et les paramètres atomiques. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à la détermination des paramètres de maille, nous avons donc particulièrement regardé la position de chacun des pics définie par les valeurs affinées des paramètres cristallins, le décalage instrumental du zéro et d'autres corrections géométriques telles que le déplacement de l'échantillon.

La qualité finale de l'affinement est jugée par les valeurs des facteurs d'accords tels que le  $R_{\text{Bragg}}$  et le  $\chi^2$ . Pour un bon affinement, le  $\chi^2$  doit être proche de 1 et le  $R_{\text{Bragg}}$  doit être le plus petit possible.

### **b. Sur couche mince**

L'identification des phases sur couche mince a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, utilisé en incidence rasante. L'angle faisceau-échantillon reste constant et sa valeur est fixée à un degré. La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre:  $\lambda_{\text{Cu}} = (2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})/3 = 0,15418 \text{ nm}$ .

La diffraction de rayons X permet de mettre en évidence la présence de contraintes dans un matériau en étudiant la variation des distances inter-réticulaires. Dans le cas d'une utilisation en incidence rasante où l'angle du faisceau incident est fixé (fig. 31), l'angle  $\alpha$  que

fait un plan sondé par rapport à la surface du film croit au fur et à mesure que  $2\theta$  augmente ( $\theta$  représente l'angle de Bragg). Par exemple, pour une phase spinelle, les plans (311) qui diffractent pour des valeurs de  $2\theta \approx 35$  deg. font un angle de  $(35/2)-1 = 16,5$  deg. par rapport au plan du film, de même les plans (440) diffractant pour  $2\theta \approx 62$  deg. font un angle de  $(62/2)-1 = 30$  deg. par rapport à la surface de la couche. Les contraintes affectent différemment les divers plans, et ne permettent pas de calculer un paramètre cristallin moyen à partir de plusieurs pics de diffraction. Nous avons donc choisi d'étudier la variation des distances inter-réticulaires des plans (311) car ils donnent les pics les plus intenses et présentent à la fois des valeurs de  $\alpha$  suffisamment faibles pour les assimiler à des plans parallèles à la surface de la couche.

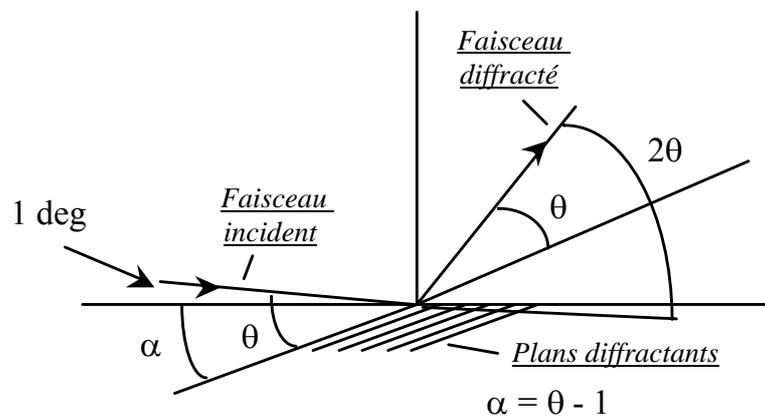


Figure 31 : Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.

## IV. ANALYSES MICROSTRUCTURALES

### a. Microscope électronique à balayage

L'utilisation du microscope électronique à balayage JEOL JSM 35 CF a permis d'observer la morphologie des poudres de ferrites de zinc obtenues lors de traitements thermiques sous air et sous azote. Les poudres ont été dispersées par ultrasons dans de l'éthanol et déposées sur un support en aluminium puis métallisées à l'or afin de faciliter l'écoulement des charges.

Des disques de ferrites de zinc ( $\phi=20$  mm), caractéristiques des cibles élaborées, ont été observées sur tranche au MEB-EDS JEOL JSM 6400. Nous avons réalisé deux types d'images afin d'étudier la microstructure et l'homogénéité en composition du disque :

- ✓ Une image en électrons secondaires (SE) conduisant à une information topographique de l'échantillon,
- ✓ Une image en électrons rétrodiffusés (BSE) permettant de créer une image par contraste chimique.

### **b. Microscope électronique à balayage à effet de champ**

Le microscope JEOL JSM 6700F est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Il met en oeuvre un canon à émission de champ, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui conduit à des images de microstructures de très haute résolution et de grande qualité. En effet, le canon à émission de champ, appelé également cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une diminution de la brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution à des grossissements plus importants que pour les microscopes classiques.

Ce microscope nous a permis d'observer la microstructure des couches minces à la fois en surface et sur tranche. L'observation au MEB-FEG des couches minces a nécessité un traitement préalable de dégazage sous vide ( $10^{-7}$  mbar) des échantillons pendant deux jours. En effet, on constate une pollution au cours du temps des couches minces de ferrites de zinc par adsorption d'espèces telles que l'eau ou les carbonates qui conduit à un phénomène de charge lors de l'observation au MEB-FEG. Après le dégazage, les couches minces ont été métallisées au mélange platine-palladium pour faciliter l'écoulement des charges.

### **c. Microscope à force atomique**

Le Laboratoire dispose d'un microscope AFM D3000 Veeco qui comprend un capteur de déplacement à visée optique, un système informatique d'acquisition et de traitement d'images.

L'intérêt principal de l'AFM est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions) ainsi qu'une valeur de la rugosité.

Le capteur comprend essentiellement :

- ✓ Une céramique piézo-électrique qui impose à l'échantillon un mouvement de balayage dans le plan horizontal,
- ✓ Un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle.

Le principe de fonctionnement de cette technique consiste à approcher la pointe du cantilever suffisamment près de la surface de l'échantillon pour que les forces électrostatiques de répulsion dues au recouvrement des nuages électroniques des atomes de surface de l'échantillon et de ceux de la pointe provoquent sa flexion. Lors du mouvement de balayage, les déviations du cantilever représentatives de la rugosité de l'échantillon, provoquent la déviation du faisceau réfléchi. Le signal ainsi obtenu permet le tracé de la topographie de surface. L'aire de balayage peut atteindre  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  pour le capteur utilisé.

#### **d. Microscope électronique à transmission**

L'observation de la morphologie des grains et de la porosité intergranulaire a été réalisée par microscopie électronique à transmission sur les microscopes JEOL 200CX et JEOL 2010 du service commun de microscopie TEMSCAN. Ces microscopes ont une tension d'accélération des électrons pouvant aller jusqu'à 200 kV. Les couches de ferrites de 50 nm d'épaisseur ont été déposées sur des grilles de microscopie préalablement carbonées. L'épaisseur doit être relativement faible pour que les échantillons soient transparents aux électrons. Ce type d'appareil offre la possibilité de travailler dans l'espace réel en mode image, mais aussi dans l'espace réciproque en mode diffraction par aires sélectionnées.

Trois types d'images peuvent être obtenues :

- ✓ Image en champ clair : le diaphragme de contraste est centré sur le faisceau direct ; seuls les rayons non diffractés contribuent à la formation de l'image. Les cristallites apparaissent, en général, sombres sur fond clair,
- ✓ Image en champ sombre : le diaphragme de contraste est centré sur un faisceau diffracté (hkl) ; seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélective (hkl) contribuent à la formation de l'image. Les cristallites apparaissent en général claires sur fond sombre,
- ✓ Image en haute résolution : elle est obtenue par interférence entre le faisceau direct et au moins un faisceau diffracté (hkl). La distance entre les franges d'interférence est directement proportionnelle à la distance entre les plans (hkl).

Le microscope JEOL 200CX est très bien adapté pour la microscopie conventionnelle (pouvoir de résolution : 0,31nm) et nous a permis d'observer la microstructure des couches minces. Le microscope JEOL 2010 possède un plus fort pouvoir de résolution (0,19 nm) et un système d'analyse EDX qui nous a permis de déterminer la composition d'amas de grains présents au sein de certains dépôts de ferrite.

#### **e. Mesure de surface B.E.T.**

La présence de porosité au sein des couches minces de ferrites de zinc a pu être étudiée grâce à des mesures de surface B.E.T. basées sur la méthode d'adsorption-désorption du gaz krypton. Nous avons réalisé des dépôts d'épaisseur 300 nm sur des plaques carrées de 1,3 cm de côté, sur les deux faces du substrat, et nous avons mesuré les surfaces réelles de nos échantillons rapportées à la surface projetée. Ces mesures ont été effectuées sur un modèle ASAP 2010 M de la marque Micromeritics à une température de -196°C (température de l'azote liquide).

Les échantillons ont été au préalable dégazés sous vide à une température de 300°C. La figure 32 met en évidence l'influence de la température de dégazage sur la surface B.E.T. c'est-à-dire sur la quantité d'espèce désorbée. La température de désorption optimale correspond à 300°C, au-delà on observe un changement de microstructure.

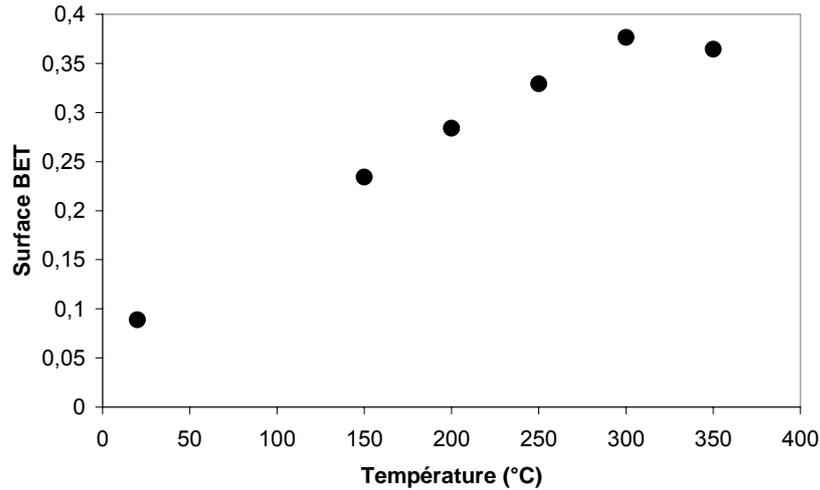


Figure 32 : Variation de la surface B.E.T. en fonction de la température de dégazage.

La mesure des surfaces relatives est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire à la formation d'une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Cette mesure utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température selon la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.), dont l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption présente une partie linéaire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 (Eq. 16). En effet, l'hétérogénéité de surface se manifeste à des faibles valeurs de pression, et les interactions entre molécules adsorbées modifient l'isotherme pour des valeurs plus importantes de pression.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_A \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

où  $V_A$  est le volume adsorbé à la pression  $P$  ( $\text{cm}^3$ ),  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du krypton à la température de travail (mmHg),  $V_m$  est le volume de la monocouche ( $\text{cm}^3$ ) et  $C$  la constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction des gaz.

En traçant  $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_A \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , le volume correspondant à la monocouche,

( $V_m$ ) et la constante B.E.T ( $C$ ) s'obtiennent par les relations :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \text{ et } C = \frac{1}{a+V_m} \quad (17)$$

avec  $a$  = ordonnée à l'origine, et  $b$  = pente de la droite.

La constante  $C$  reflète l'aspect énergétique de l'adsorption et dépend à la fois du gaz adsorbé et de l'adsorbant. Elle est définie par l'équation suivante :  $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ , où  $E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction. La constante  $C$  correspond donc à un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide. Pour  $E_1 \gg E_L$ , l'affinité est élevée et la valeur de  $C$  est grande ( $C \sim 100$ ), pour  $E_1 \geq E_L$ , l'affinité est faible et  $C$  ne peut valoir que quelques unités. Une valeur de  $C$  négative ou au contraire trop élevée signifie que la transformée B.E.T. ne s'applique pas à l'isotherme considéré.

La surface B.E.T. ( $S_{BET}$  en  $\text{cm}^2$ ) est proportionnelle au volume de la monocouche  $V_m$  par l'intermédiaire de la relation  $S_{BET} = V_m \cdot 5,64 \cdot 10^4$ . En effet, l'aire occupée par une molécule de krypton adsorbée<sup>113</sup> correspond à  $\sigma = 0,21 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  et une mole c'est-à-dire  $N_A$  molécules, dont le volume gazeux dans les conditions CNTP est de 22,4 L, occupe une surface de  $N_A \sigma \text{ m}^2$ .

## V. CARACTERISATIONS MAGNETIQUES

### a. Mesure du cycle magnétique sur poudre

Les cycles d'hystérésis magnétiques ont été obtenus à l'aide d'un hystérésismètre M2000 (S2IS). Ce système de mesure comprend une bobine magnétique, un générateur de puissance et l'ensemble de traitement informatique.

Dans ce dispositif, l'échantillon est soumis à un champ magnétique à la fréquence de 50 Hz. L'utilisation de courants alternatifs en plusieurs rafales, permet d'appliquer des champs magnétiques de 25 kOe. Le porte échantillon est un cylindre creux, de 14 mm de

longueur et 3,3 mm de diamètre, dans lequel la poudre est compactée manuellement. La prise d'essai est de l'ordre de 150 mg. Le champ est appliqué suivant la longueur du cylindre.

L'hystérésimètre nous a permis d'étudier l'influence de traitements thermiques sous air sur les propriétés magnétiques des ferrites de zinc élaborées par la voie des oxalates.

### **b. Détermination de la température de Curie sur poudre et sur couche mince**

Ces mesures ont été effectuées dans un premier temps au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse sur un magnétomètre MPMS Quantum Design 5,5 à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) c'est-à-dire équipé d'un dispositif supraconducteur à interférences quantiques. Les éléments principaux de ce magnétomètre sont :

- ✓ Un solénoïde supraconducteur pour générer un large champ magnétique ( $\pm 5T$ ),
- ✓ Une bobine de détection supraconductrice d'induction magnétique qui se situe à l'intérieur et au centre de l'aimant,
- ✓ Un SQUID relié à la bobine détectrice.

L'échantillon à mesurer est déplacé à l'intérieur de la bobine de détection par un mouvement de va et vient vertical. Les variations de flux générées par l'échantillon induisent un courant dans la bobine de détection qui est transmis au SQUID. Celui-ci s'apparente à un convertisseur de courant en tension, et les variations de tension sont alors directement proportionnelles aux variations de flux magnétiques. Ce magnétomètre permet de mesurer des moments magnétiques extrêmement faibles de l'ordre de  $10^{-8}$  emu à des températures comprises entre 2 et 400 K.

Pour avoir suffisamment de signal, les films de ferrite ont été déposés sur les deux faces de substrats mince de verre et plusieurs fragments de dimension 4,5 mm x 4,5 mm ont été utilisés. Les masses des films de ferrite mises en jeu sont très faibles; 5 mg pour 100 mg d'un fragment comprenant le film et le substrat. Les erreurs de pesée sont donc relativement grandes, de l'ordre de 25% et il ne serait pas rigoureux de donner des valeurs d'aimantation spécifique (uem/g) des ferrites étudiés. Toutefois, afin de comparer les propriétés

magnétiques des différentes couches déposées, les aimantations sont systématiquement données pour un fragment de substrat, de masse normalisée à 20 mg.

L'obtention sur couche mince de températures de Curie supérieures à 400 K, nous a amené à utiliser le magnétomètre à SQUID haute température du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide à Orsay. Ce magnétomètre possède les mêmes caractéristiques que celui du LCC, il est en revanche équipé d'un four qui permet d'atteindre des températures de 800 K.

Sur poudre, les mesures ont été réalisées au Laboratoire Louis Néel à Grenoble à l'aide d'un magnétomètre BS3 16T fonctionnant par extraction de l'échantillon, adapté aux matériaux massifs et utilisant une bobine supraconductrice mixte en  $Nb_3(SnAl)$  fournissant un champ magnétique de  $\pm 16$  Tesla à 2,2 K. La gamme de température utilisable en fonctionnement standard s'étend de 1,5 à 800 K. La sensibilité est de  $10^{-3}$  u.e.m.

## VI. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

### **a. Mesures électriques 4 pointes**

La résistivité des couches minces de ferrites de zinc a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes composé d'un générateur Keithley 237, d'une tête 4 pointes haute température (Quad Pro Resistivity System) et d'un contrôleur de température Signatone model S-1060R. Ce type de générateur permet de mesurer des résistances au maximum de  $10^{14}$  Ohm. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. Ce dispositif de mesure est représenté dans la figure 33. La couche mince est posée sur une plaque chauffante pilotée par le contrôleur de température.

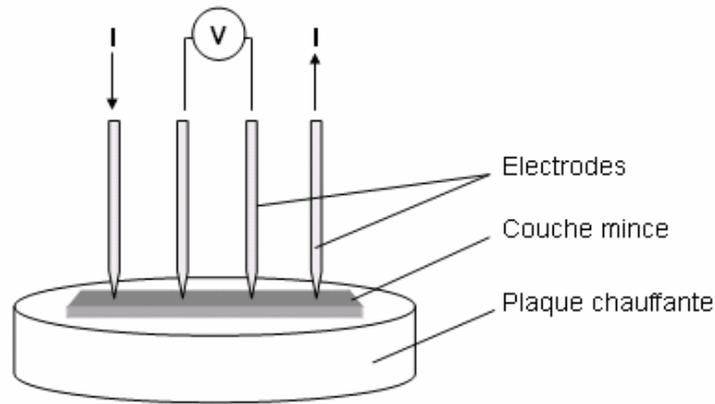


Figure 33 : Dispositif de mesures électriques 4 pointes.

Cette technique de mesure permet d'accéder au rapport  $U/I$ . La résistivité est ensuite déterminée par la formule suivante :

$$\rho = \left( \frac{U}{I} \right) \cdot e \cdot K_f \quad (18)$$

où  $I$  est l'intensité du courant appliqué (A),  $U$  la tension collectée (V),  $e$  l'épaisseur de la couche mince (cm) et  $K_f$  le facteur de forme. Le facteur de forme est calculé en fonction des paramètres de la tête 4 pointes et de la dimension de l'échantillon. L'incertitude de mesure des résistivités est de  $\pm 3\%$ , en raison principalement des erreurs réalisées lors de la détermination des épaisseurs de dépôt.

Deux types de mesure ont été effectués :

- ✓ Des mesures de la résistivité  $\rho$  et du coefficient de température  $\alpha$  sur les échantillons bruts de dépôt et ceux traités thermiquement sous air. Le coefficient de température est calculé à partir de la mesure de la résistivité à deux températures différentes : 25 et 70°C.
- ✓ Des mesures de l'évolution de la résistivité en fonction de la température.

### **b. Mesures des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance complexe**

Ces mesures permettent de mettre en évidence l'influence des zones intergranulaires dans la conduction au sein des couches minces de ferrites de zinc.

Cette technique consiste à travailler avec une tension sinusoïdale  $U$  de fréquence  $f$  (la pulsation  $\omega$  vérifie :  $\omega=2\pi f$ ) telle que  $U=U_0\exp(i\omega t)$ . Cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage  $\varphi$  variable :  $I=I_0\exp i(\omega t+\varphi)$ . L'impédance est alors définie comme le rapport  $I/U$  :  $Z(\omega)=Z_0\exp(-i\varphi)$ .  $Z$  est un nombre complexe composé d'une partie réelle  $\text{Re}(Z)$  et d'une partie imaginaire  $\text{Im}(Z)$  :  $Z(\omega)=\text{Re}(Z)-i\text{Im}(Z)$ . Nous utiliserons la représentation cartésienne de  $Z$  dans le plan complexe aussi appelée représentation de Nyquist comme explicité dans le chapitre "Introduction bibliographique".

Le banc d'analyse d'impédance est composé d'un potentiostat Solartron SI 1286 couplé à un analyseur de fréquences Solartron SI 1260 pilotés par le logiciel Zplot. Nous avons travaillé à diverses fréquences comprises entre 100 Hz et  $10^6$  Hz et l'amplitude du signal alternatif entre 0,1 et 0,4 V. Les mesures de résistances sont limitées à la gamme 10 mOhm-100 MOhm et les capacités 1 pF-10 mF. Les demi-cercles d'impédances obtenus sont analysés à l'aide du logiciel Zview. Ce logiciel permet de simuler des modèles de circuits électriques RC et de les comparer aux résultats expérimentaux conduisant ainsi à la détermination des résistances de grains et des zones intergranulaires.

Le montage utilisé comprend une cellule à 2 bornes dont les électrodes sont constituées de deux bandes d'indium pressées mécaniquement aux extrémités de l'échantillon à mesurer. Les échantillons ont des épaisseurs de 300 nm et sont de dimension de (18 x 26) mm<sup>2</sup>.

## **Chapitre III**

### **ELABORATION DES CIBLES DE PULVERISATION**

## A. INTRODUCTION

La synthèse de poudres de ferrites spinelles par la méthode des précurseurs oxaliques présente un grand intérêt dans le cadre de l'élaboration des cibles de pulvérisation. En effet, cette méthode permet un contrôle de la morphologie, de la granulométrie ainsi que de l'homogénéité en composition des grains. C'est donc cette voie qui a été choisie au détriment de la voie céramique pour élaborer des cibles de ferrites de zinc.

Ce chapitre est consacré dans une première partie au procédé d'élaboration des précurseurs oxaliques mixtes et aux différents traitements thermiques qui conduisent à l'obtention des ferrites de zinc  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ . Les oxalates mixtes  $(Zn_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4 \cdot nH_2O$  ont été élaborés avec des valeurs de  $x$  proches de 0,8 de façon à obtenir des ferrites de zinc dont la température de Curie se situe au voisinage de la température ambiante. Dans une deuxième partie, les connaissances issues de l'étude sur poudre ont été appliquées à la mise au point d'un procédé d'élaboration de cibles homogènes en composition, densifiées à plus de 80% et présentant la phase spinelle pure.

## B. OBTENTION DES POUDRES DE FERRITES DE ZINC

### I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES PRÉCURSEURS OXALIQUES

#### a. Protocole d'élaboration des oxalates mixtes fer-zinc

L'obtention de l'oxalate mixte  $(Zn_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4 \cdot 2H_2O$  est généralement considérée comme aisée puisque les oxalates dihydratés de fer et de zinc sont isostructuraux<sup>114</sup>. Dans le cadre de ces travaux, l'enjeu consistait à obtenir des particules sphériques, avec une taille de l'ordre du micron, de façon à assurer par la suite une bonne densification des cibles.

Les propriétés morphologiques et granulométriques des oxalates dépendent du choix du pH, du solvant ainsi que de la vitesse d'addition des réactifs, de la température et de l'agitation des solutions. Ces propriétés ont fait l'objet de nombreuses études au

laboratoire<sup>76,115</sup> que nous avons mis à profit pour déterminer le protocole d'élaboration des oxalates mixtes.

Le protocole d'élaboration est le suivant :

- 1) Dissolution de l'oxalate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau désionisée à 20°C. Préparation d'une solution sursaturée,
- 2) Introduction des cations métalliques sous forme de sulfate de fer  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau désionisée dans les proportions désirées,
- 3) Ajout rapide de la solution de sels métalliques à la solution d'oxalate d'ammonium qui conduit à la précipitation de l'oxalate mixte  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Afin de ne pas privilégier la précipitation d'un sel oxalique au dépend de l'autre, les concentrations des sels métalliques sont telles que la précipitation a lieu dans des conditions de très forte sursaturation. Agitation du précipité pendant 30 minutes pour assurer le mûrissement des particules à 20°C,
- 4) Filtration et lavage du précipité à l'eau désionisée,
- 5) Séchage du précipité dans une étuve ventilée à 80°C. Cette étape doit être rapide pour éviter une dégradation de la morphologie par dissolution et recristallisation des particules.

## **b. Caractérisations des précurseurs oxaliques**

### **b.1. Analyses radiocristallographiques**

L'analyse par diffraction des rayons X des précipités montre qu'ils sont monophasés et que leur structure s'apparente à celle de l'oxalate ferreux de forme  $\beta$  puisqu'on retrouve la même famille de raies de diffraction (fig. 34).

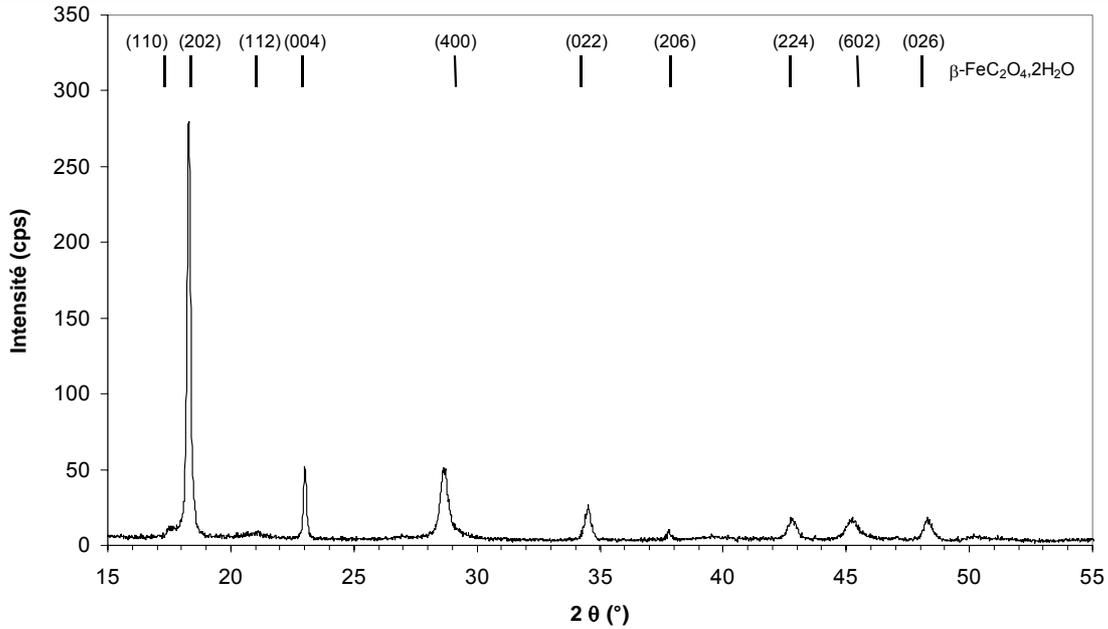


Figure 34 : Diffractogramme de rayons X de l'oxalate mixte fer-zinc  
 $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec  $x=0,87$ .

Les oxalates de fer et de zinc possèdent des variétés allotropiques ( $\alpha, \beta$ ) qui se différencient uniquement par un changement de position des chaînes métal-oxalate. La forme thermodynamiquement stable correspond à la forme  $\alpha$ . Les oxalates mixtes obtenus présentent donc la forme thermodynamiquement instable. Certains auteurs<sup>116,117</sup> avaient précisé les conditions de préparation de chaque variété. Ils avaient notamment indiqué que pour préparer l'oxalate  $\beta$ , il fallait mettre en présence une quantité d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  inférieure ou égale à la quantité de cations et éviter un contact prolongé du précipité avec les eaux mères. Or sans respecter ces modalités, nous avons obtenu des oxalates appartenant à la variété  $\beta$ . L'influence des conditions d'élaboration sur la structure de l'oxalate est un phénomène complexe qui nécessiterait une étude à part entière. Les deux formes d'oxalates conduisant après décomposition, à des produits identiques, nous avons choisi de ne pas mener une étude plus approfondie car notre objectif était d'obtenir rapidement des cibles de pulvérisation.

Le décalage des raies de diffraction met en évidence l'intégration du zinc dans la structure oxalate de forme  $\beta$ . Ce décalage reste cependant faible en raison des rayons relativement proches des cations  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . En effet, leur rayon ionique en coordinence 6 est respectivement de 0,74 Å et de 0,78 Å.

### b.2. Observations au microscope électronique à balayage

Les micrographies de la figure 35 mettent en évidence la morphologie globalement "sphérique" des particules d'oxalates mixtes fer-zinc. Nous observons des particules d'environ 10  $\mu\text{m}$  constituées d'un assemblage de feuillets et regroupées sous forme d'amas.

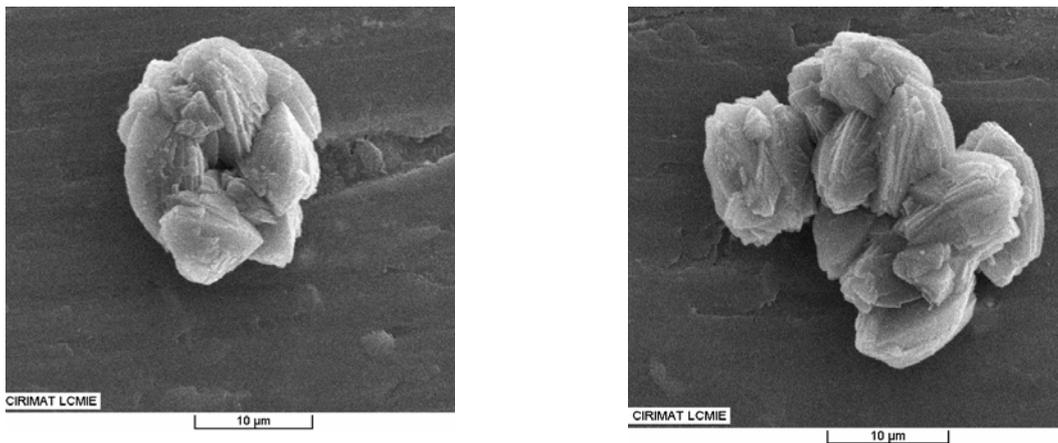


Figure 35 : Micrographies des particules d'oxalates mixtes  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec  $x=0,87$ .

### b.3. Dosages chimiques

Nous avons comparé la teneur en zinc des oxalates élaborés ("x dosé") avec la teneur calculée à partir des quantités respectives d'ions fer et zinc introduites dans la solution ("x calculé") (tableau 4).

x calculé	0,6	0,7	0,75	0,8	0,85
x dosé	0,65	0,75	0,8	0,87	0,95

Tableau 4 : Dosage du zinc présent dans les oxalates mixtes  $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Le rapport Zn/Fe n'est donc pas parfaitement conservé lors de la précipitation, nous observons en effet une meilleure intégration du zinc dans la structure de l'oxalate mixte. Afin d'élaborer des cibles, dont la teneur en zinc est proche de 0,8, nous avons choisi d'étudier

l'obtention de la phase spinelle pure pour une gamme de composition 0,75-0,87. Les valeurs de x indiquées dans la suite du mémoire correspondent aux valeurs obtenues par dosage.

## II. TRAITEMENTS THERMIQUES

L'obtention des ferrites spinelles  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  nécessite de traiter thermiquement les précurseurs oxaliques mixtes  $(Zn_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Ils doivent, tout d'abord, subir un traitement thermique de décomposition à l'issue duquel il subsiste un mélange d'oxydes. Ces phases doivent alors être soumises à un traitement thermique de réduction sous atmosphère contrôlée pour former les ferrites spinelles  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ .

### a. Traitement thermique de décomposition

Les traitements thermiques de décomposition doivent respecter certaines conditions si on désire conserver globalement la forme des particules du précurseur. Notamment, les oxalates mixtes doivent être disposés en lits de poudre peu épais, puis décomposés à vitesse lente ( $50^\circ\text{C/h}$ ) jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  sous un balayage d'air<sup>118</sup>, afin d'éliminer le monoxyde de carbone qui se dégage (fig. 36). On évite alors la création d'une atmosphère réductrice susceptible de faire apparaître des particules pyrophoriques de fer, de former ou de sublimer l'oxyde de zinc ZnO. Le traitement thermique est ensuite poursuivi jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  afin de cristalliser et densifier les particules d'oxydes formées (chamottage).

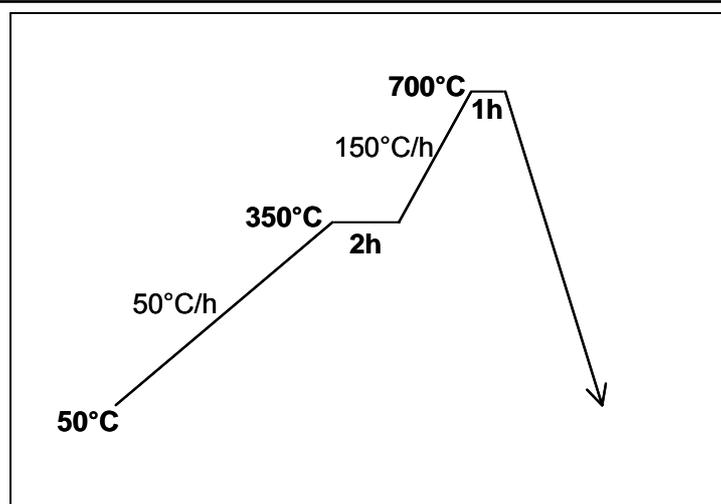


Figure 36: Cycle thermique de décomposition et de chamottage des oxalates mixtes zinc-fer.

### a.1. Analyses radiocristallographiques

Les caractérisations par diffraction des rayons X réalisées sur les produits issus de la décomposition des oxalates mixtes de formule  $(Zn_xFe_{3-x})_{1/3}C_2O_4 \cdot 2H_2O$  mettent en évidence deux phases : le ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  et l'hématite  $\alpha-Fe_2O_3$  (fig. 37). Ces mélanges d'oxydes ont pour composition :  $x ZnFe_2O_4 + 3/2 (1-x) \alpha-Fe_2O_3$ .

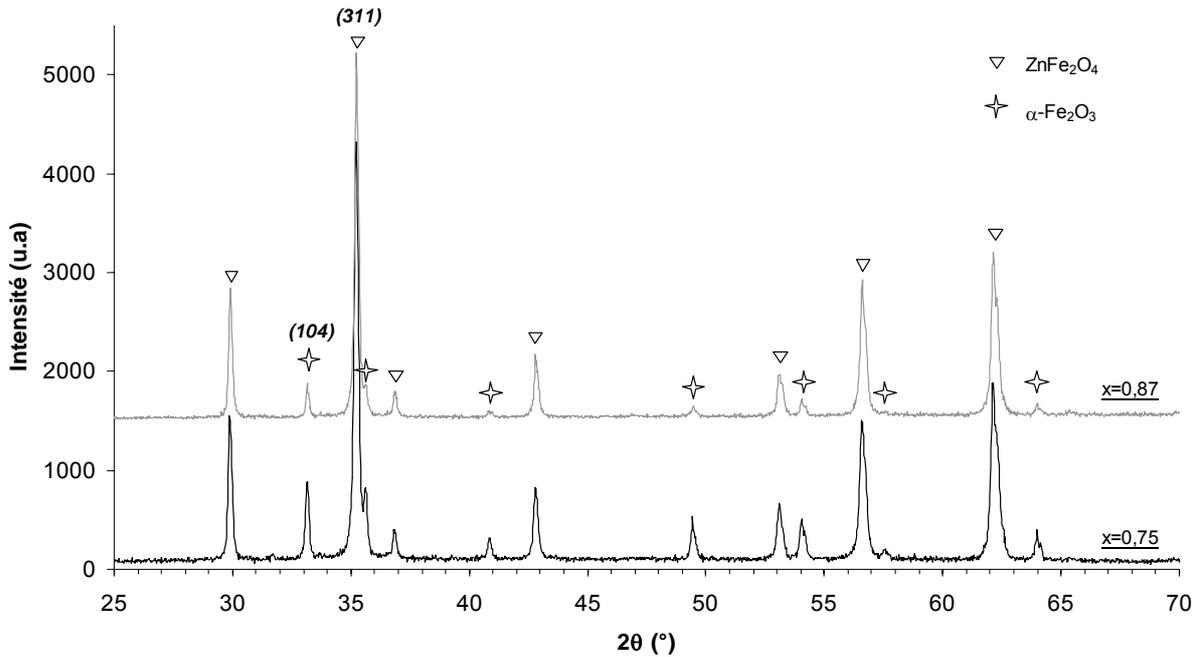


Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X du mélange d'oxydes  $ZnFe_2O_4$  et  $\alpha-Fe_2O_3$  pour  $x=0,75$  et  $x=0,87$ .

Les diffractogrammes de rayons X font apparaître une diminution des intensités relatives des pics correspondants à l'oxyde  $\alpha-Fe_2O_3$  lorsqu'on accroît la teneur en zinc. En considérant les raies les plus intenses pour chaque phase, nous avons calculé le facteur  $Q_{RX}$  qui correspond au rapport de l'intensité de la raie (311) de la phase spinelle sur la somme des intensités de la raie (104) de l'hématite et de la raie (311) de la phase spinelle soit:

$$Q_{RX} = \frac{I_{(311)}ZnFe_2O_4}{I_{(104)}Fe_2O_3 + I_{(311)}ZnFe_2O_4} \quad (19)$$

Les facteurs  $Q_{RX}$  pour les deux teneurs en zinc sont reportés dans le tableau 5. Nous pouvons constater que ce facteur est 1,10 fois plus important pour  $x=0,87$  que pour  $x=0,75$ .

x	0,75	0,87
$Q_{RX}$	0,83	0,91
$Q_{Th}$	0,75	0,87

Tableau 5 : Facteurs  $Q_{RX}$  et  $Q_{Th}$  en fonction de la teneur en zinc x.

Ce résultat peut être comparé au facteur  $Q_{Th}$  qui correspond à la proportion massique du ferrite de zinc dans le mélange d'oxydes (Eq. 20). Les valeurs de x sont calculées d'après les teneurs en zinc obtenues par dosage, et les valeurs de  $Q_{Th}$  sont reportées dans le tableau 5. Nous constatons l'existence d'une relation de proportionnalité entre  $Q_{RX}$  et  $Q_{Th}$ , puisque  $Q_{Th}$  est aussi près de 1,10 fois plus important pour  $x=0,87$  que pour  $x=0,75$ .

$$Q_{Th} = \frac{x.M_{ZnFe_2O_4}}{\frac{3}{2}(1-x).M_{Fe_2O_3} + x.M_{ZnFe_2O_4}} \text{ avec } M_i : \text{ masse molaire de } i. \quad (20)$$

Le calcul du rapport  $Q_{RX}$  paraît donc très intéressant pour accéder rapidement à la composition du mélange d'oxydes. Nous avons voulu vérifier la validité de la relation de proportionnalité en traçant le facteur  $Q_{RX}$  en fonction de  $Q_{Th}$ , pour x appartenant au domaine 0,65-0,95 (tableau 4). Nous avons aussi considéré les points extrêmes correspondants aux phases pures  $ZnFe_2O_4$  ( $x=1$ ) et  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  ( $x=0$ ).

La régression linéaire de la représentation graphique de  $Q_{RX}=f(Q_{Th})$  conduit à un coefficient de corrélation de 0,9909 (fig. 38). Ainsi, le calcul du facteur  $Q_{RX}$  permet d'accéder à une valeur relativement correcte de la composition du mélange d'oxydes à partir de l'équation de la régression linéaire soit  $Q_{Th}=Q_{RX}/1,06$ .

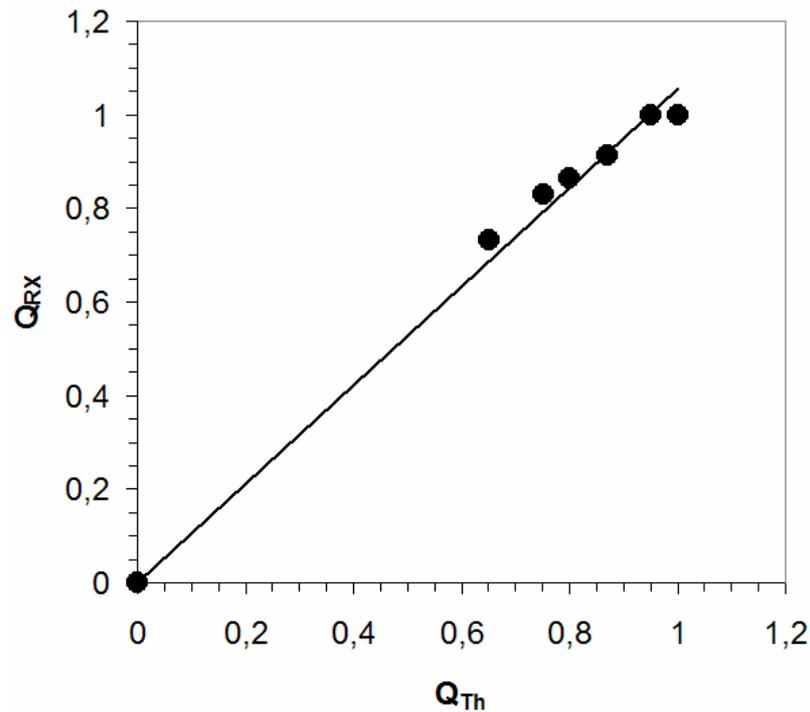


Figure 38: Evolution du facteur  $Q_{RX}$  en fonction de  $Q_{Th}$ .

Par ailleurs, le développement de l'expression (20) conduit à l'approximation suivante du facteur  $Q_{Th}$ :

$$Q_{Th} \approx \frac{x}{1 + \varepsilon x} \approx x \text{ car } \varepsilon x \ll 1. \quad (21)$$

Ainsi, nous pouvons déduire directement la valeur de  $x$  à partir du rapport  $Q_{RX}$ :  $x \approx \frac{Q_{RX}}{1,06}$ .

### a.2. Observations au microscope électronique à balayage

Nous avons observé les particules d'oxydes au microscope électronique à balayage (fig. 39). Elles ont globalement conservé la forme des particules d'oxalates, nous remarquons dans les amas une ouverture des particules due au phénomène de décomposition.

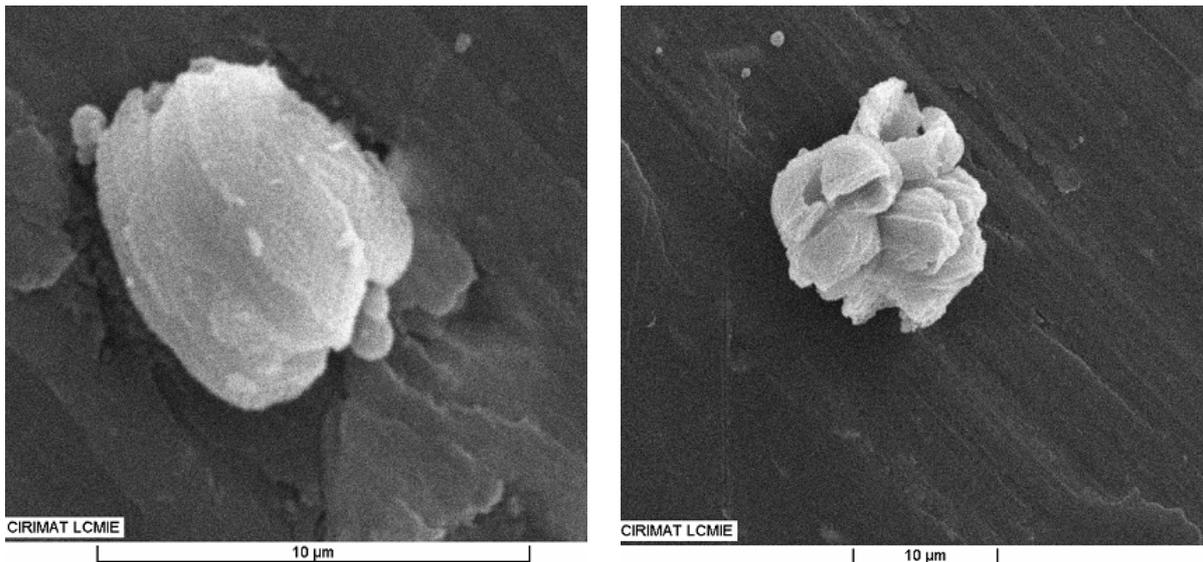
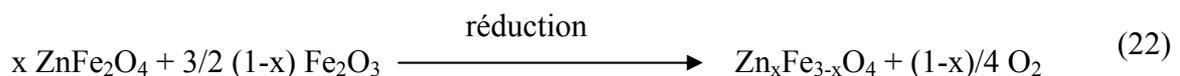


Figure 39 : Micrographies des particules d'oxydes de composition  $x \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 3/2 (1-x) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  avec  $x=0,87$ .

### **b. Traitement thermique de réduction**

A l'issue du traitement thermique de décomposition des oxalates mixtes, nous avons cherché à réduire le mélange d'oxydes  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pour former les ferrites spinelles  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  suivant la réaction (22).



D'après les diagrammes d'Ellingham, dans le cas de l'obtention de la magnétite sous air, la réduction a lieu au voisinage de  $1400^\circ\text{C}$ . Ainsi, les réductions sous air ont lieu à des températures relativement élevées ce qui introduit un risque non négligeable de perte de zinc liée à la sublimation du  $\text{ZnO}$ . D'autre part, la réduction à basse température à l'aide de mélanges gazeux  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  est relativement complexe à mettre en oeuvre pour les très grandes quantités qui sont nécessaires à la réalisation ultérieure des cibles de pulvérisation. Dans un premier temps, nous avons donc cherché à effectuer la réduction sous azote, afin de conserver un traitement relativement simple à mettre en oeuvre tout en abaissant la température de réduction.

La réaction de réduction s'accompagne d'une perte de masse en oxygène qu'il est possible de quantifier à partir de la composition du mélange d'oxydes. Ainsi, la perte de masse relative

théorique  $\frac{\Delta m}{m}$  (th) en oxygène s'écrit :

$$\frac{\Delta m}{m} (th) = \frac{\frac{(1-x)}{4} \cdot M_{O_2}}{x \cdot M_{ZnFe_2O_4} + \frac{3}{2}(1-x) \cdot M_{Fe_2O_3}} \quad \text{avec } M_i : \text{ masse molaire de } i. \quad (23)$$

Cette réaction est particulièrement délicate en raison de la forte volatilité de l'oxyde de zinc. Afin de vérifier la possibilité d'obtenir des ferrites totalement réduits, sans perte de zinc, et de déterminer la température de réduction optimale pour chaque composition, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques sous azote pour les différents mélanges d'oxydes (fig. 40).

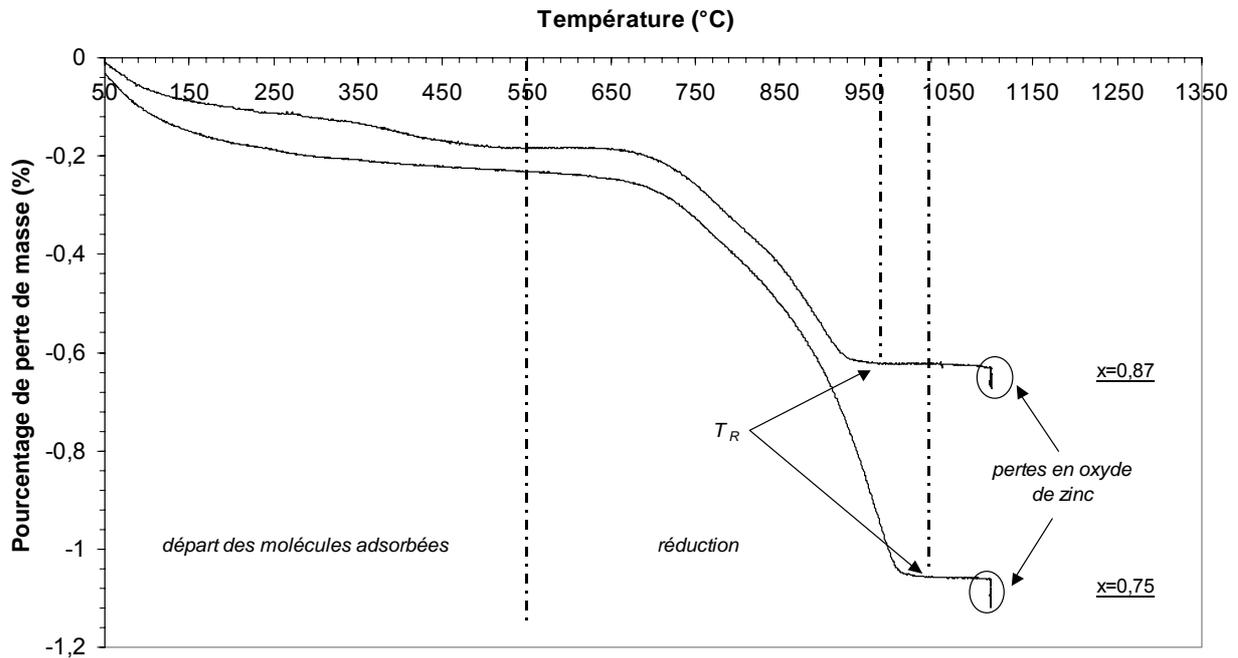


Figure 40: Analyses thermogravimétriques sous azote du mélange d'oxyde  $ZnFe_2O_4$  et  $\alpha-Fe_2O_3$  pour  $x = 0,75$  et  $0,87$ .

Pour les deux compositions en zinc, nous observons :

- 1) Une première perte de masse, entre 50°C et 550°C, caractéristique du départ de molécules adsorbées (eau, carbonates,...) à la surface des grains d'oxydes,
- 2) Une deuxième perte de masse, à partir de 600°C et l'obtention d'un palier à la température  $T_R$ . Cette perte de masse correspond au départ de l'oxygène et à la réduction du mélange d'oxyde. Les valeurs de  $T_R$  et des pertes de masse, pour les deux teneurs en zinc, sont reportées dans le tableau 6,
- 3) Une troisième perte de masse au cours du palier à 1100°C qui met en évidence la sublimation de l'oxyde de zinc.

x	0,75	0,87
$T_R$ (°C)	1030	970
Perte de masse théorique $\frac{\Delta m}{m}$ (th) (%)	0,83	0,43
Perte de masse mesurée $\frac{\Delta m}{m}$ (exp) (%)	0,82	0,44

Tableau 6 : Température de réduction ( $T_R$ ) et perte de masse  $\Delta m/m$  expérimentale (exp) et théorique (th).

Les pertes de masses mesurées sont égales aux valeurs théoriques aux incertitudes de mesure près. Les phases spinelles obtenues à la température  $T_R$  sont donc totalement réduites. Des analyses radiocristallographiques et des dosages nous ont permis de confirmer la pureté des phases spinelles ainsi que la possibilité de conserver le zinc jusqu'à 1100°C.

On constate par ailleurs que la réduction est d'autant plus facile que la teneur en zinc  $x$  est élevée. Les températures de réduction décroissent en effet de 1030°C à 970°C pour  $x=0,75$  et  $x=0,87$  respectivement. Ce phénomène est lié à la plus faible quantité de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à réduire pour la composition  $x=0,87$ , comme le montre la réaction (22) et les calculs de perte de masse.

## C. ELABORATION DES CIBLES DE PULVERISATION

### I. TRAITEMENT DE REDUCTION SOUS AZOTE : OBTENTION DE LA CIBLE A

Les conditions des traitements thermiques de réduction ayant été établies, nous avons cherché à élaborer une première cible (A), de composition  $Zn_{0,87}Fe_{2,13}O_4$ , en réalisant un traitement thermique sous azote permettant à la fois d'obtenir la phase spinelle pure et le frittage de la cible.

#### a. Procédé d'élaboration de la cible A

Des travaux antérieurs<sup>119</sup> ont permis d'établir un protocole de fabrication de la cible A dont les différentes étapes sont rappelées ci-dessous :

- 1) Synthèse par la voie des oxalates d'un mélange d'oxydes (80 g de produit au minimum). Le dosage chimique met en évidence la composition suivante :  
 $0,86 ZnFe_2O_4 + 0,20 Fe_2O_3$ ,
- 2) Mélange de la poudre à un liant organique,
- 3) Mise en forme de la céramique dans une matrice de 100 mm, à l'aide d'une presse hydraulique sous une charge uniaxiale de 55 tonnes,
- 4) Décomposition du liant organique sous flux d'air jusqu'à 400°C et frittage sous azote à 990°C.

Le frittage de la cible A pressée est effectué suivant le cycle thermique schématisé dans la figure 41. Pour une élimination lente et complète du liant, une faible vitesse de montée en température est utilisée ainsi que deux paliers à 200°C et 400°C. La température de frittage sous azote a été déterminée par analyse thermogravimétrique.

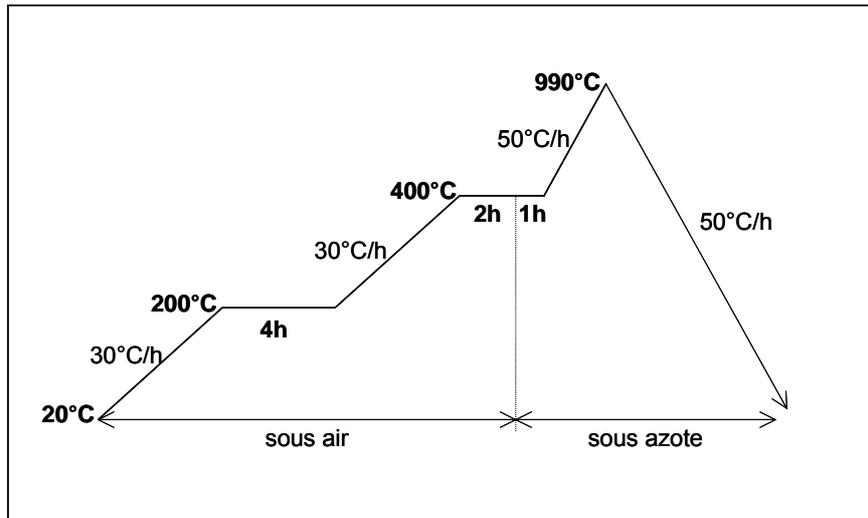


Figure 41 : Cycle de traitement thermique utilisé pour le frittage sous azote de la cible A.

### **b. Caractérisations de la cible A**

A l'issue du frittage, la cible A est plane, sans défaut macroscopique et présente une densification de 50%, ce qui est relativement faible puisque les cibles de pulvérisation sont généralement densifiées entre 60 et 80 %. Par ailleurs, des analyses radiocristallographiques et des dosages ont été menés sur un disque témoin de plus petite dimension ( $\varnothing \sim 2$  cm) fritté dans les mêmes conditions que la cible A.

Les diffractogrammes de rayons X mettent en évidence une phase spinelle pure. Aucune trace d'hématite n'a ainsi été observée à la suite du traitement sous azote (fig. 42). Les dosages ont été réalisés par spectrométrie d'émission atomique sur de la poudre issue du broyage du disque témoin et à l'aide de la microsonde électronique sur la tranche du disque. Le dosage chimique donne une valeur de la teneur en zinc  $x$  de  $0,86 \pm 0,01$  soit un spinelle de formule  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4 \pm \delta}$ . Lors du dosage par la technique de la microsonde, neuf mesures ont été effectuées, tous les 0,25 mm environ, en se déplaçant parallèlement à la surface du disque (fig. 43).

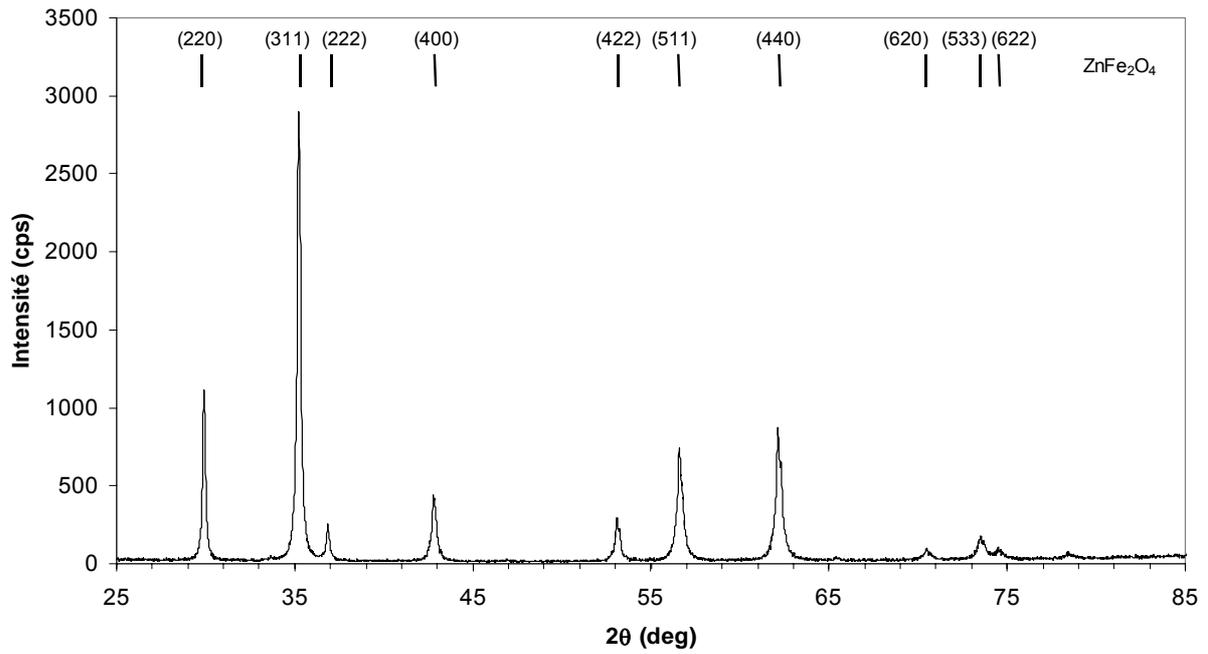


Figure 42 : Diffractogramme de rayons X du disque fritté dans les mêmes conditions que la cible A.

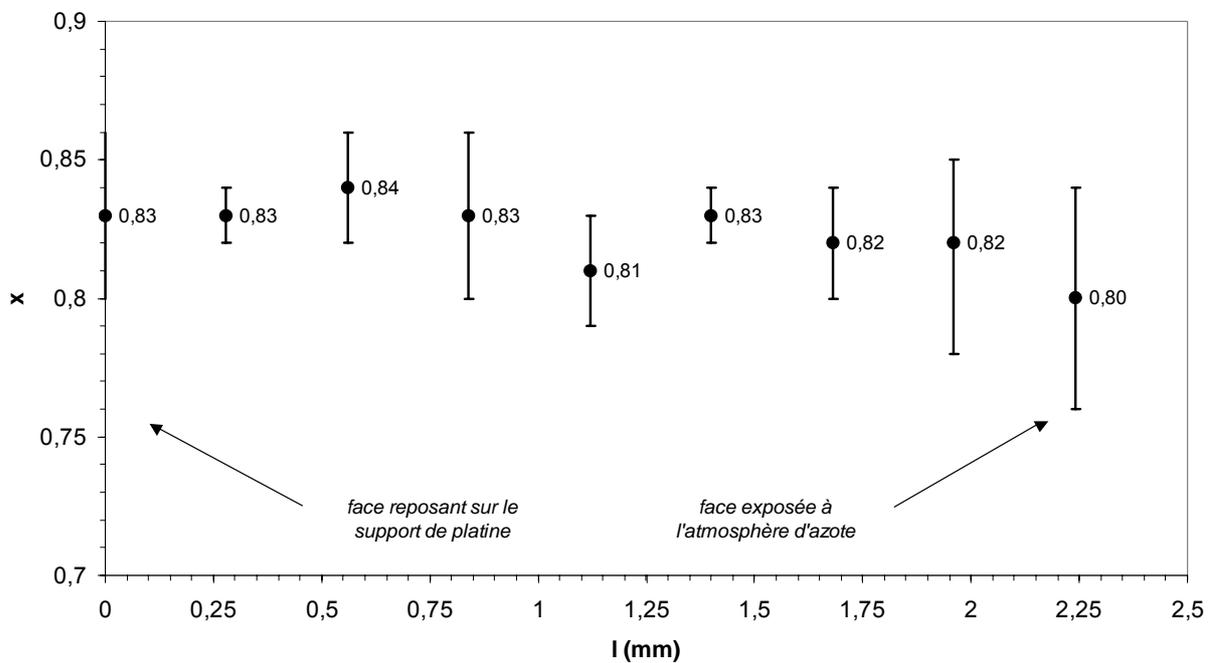


Figure 43 : Résultats du dosage par la technique de la microsonde électronique du disque témoin d'épaisseur 2,25 mm.

L'incertitude de mesure est relativement élevée en raison des fluctuations de la rugosité de surface qui joue un rôle prépondérant sur la reproductibilité des mesures. En effet, la cible A est relativement poreuse et le polissage ne permet pas d'accéder à une surface parfaitement plane. Cette méthode conduit ainsi à une valeur moyenne de  $x$  de  $0,82 \pm 0,04$ . Nous avons donc uniquement pris en compte la valeur donnée par le dosage chimique qui a été confortée par des analyses thermogravimétriques. En revanche, cette technique nous permet de constater que la tranche du disque est relativement homogène en composition.

Malgré sa faible densification, la cible A reste toutefois convenable dans le cadre d'une utilisation en pulvérisation cathodique. Cette cible, qui présente la phase spinelle pure de composition  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4 \pm \delta}$ , nous a permis de réaliser les premiers films et de comprendre l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés structurales et microstructurales des couches minces. En revanche, pour optimiser l'obtention de la phase spinelle pure sur couche mince possédant les propriétés électriques et magnétiques recherchées, nous avons préféré mettre au point un nouveau procédé permettant l'obtention d'une cible plus densifiée limitant ainsi les risques de pollution par les gaz occlus.

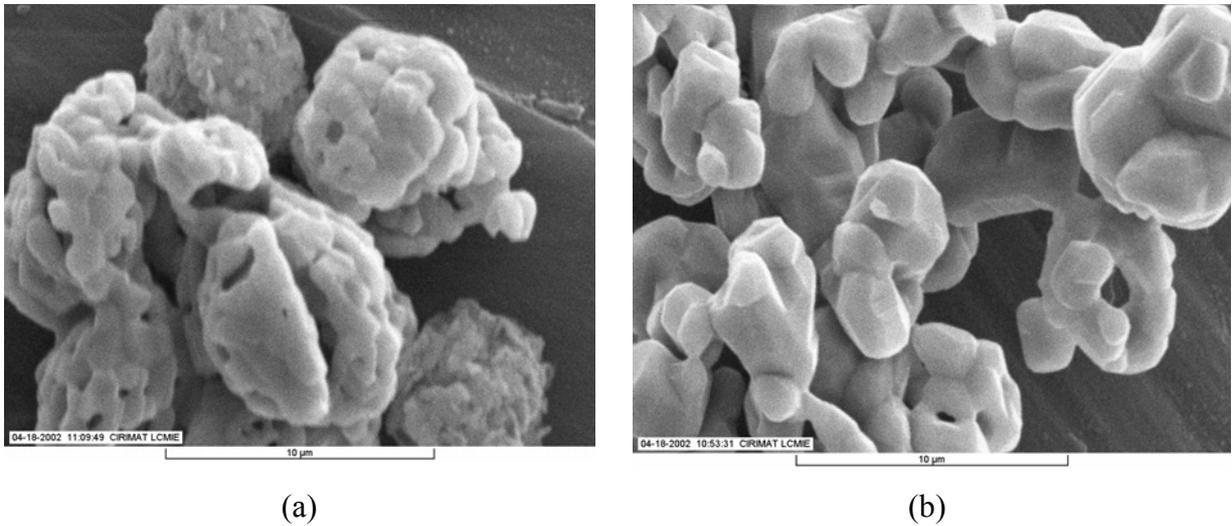
## II. OPTIMISATION DU FRITTAGE : OBTENTION DE LA CIBLE B

L'étude sur poudre a donc été complétée afin de déterminer un traitement thermique conduisant à un meilleur frittage. Cette étude a par la suite été appliquée à l'élaboration de la deuxième cible (B).

### **a. Détermination du traitement thermique**

Des essais menés en début de thèse sur les mélanges d'oxydes  $ZnFe_2O_4$  et  $\alpha-Fe_2O_3$  avaient montré que des trempes sous air à des températures proches de  $1250^\circ C$  conduisaient à des poudres de ferrites de zinc d'un aspect plus compact que celles issues de traitements thermiques sous azote à des températures proches de  $1000^\circ C$ . Des observations au microscope électronique à balayage sur des poudres de composition  $x=0,87$  ayant été traitées sous azote et sous air respectivement à  $1000^\circ C$  et  $1250^\circ C$  sont reportées dans la figure 44. La forme et l'aspect compact des grains prouvent que le traitement sous air conduit effectivement à un meilleur frittage que le traitement sous azote. Ces observations ont pu être confirmées

par des mesures de surface spécifique. La surface spécifique des échantillons traités sous air ( $0,72 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est ainsi 5 fois plus faible que celle des échantillons traités sous azote ( $3,81 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



**Figure 44 :** Micrographies de ferrites spinelles ( $x=0,87$ ) élaborées à l'aide de traitements thermiques sous azote (a) et sous air (b).

Au vu de ces résultats, il nous a semblé intéressant de fritter au préalable la cible sous air pour accroître sa densité et de la traiter ensuite thermiquement sous azote pour obtenir la phase spinelle pure. Il nous a fallu en revanche tenir compte de la perte de zinc observée sur les échantillons ayant subi des traitements thermiques sous air. Nous avons donc réalisé des analyses thermogravimétriques sous air afin de déterminer les températures maximales qu'il était possible d'atteindre sans sublimer l'oxyde de zinc, pour la gamme de composition  $0,75 < x < 0,87$ . Ces températures sont appelées les températures de frittage  $T_F$ .

Les analyses thermogravimétriques réalisées sous air mettent en évidence les mêmes phénomènes que ceux observés sous azote: départ des molécules adsorbées, réduction de la phase spinelle et pertes en oxyde de zinc vers  $1140^\circ\text{C}$  (fig. 45). Toutefois, nous constatons que, sous air, la perte de masse en oxygène est décalée vers les hautes températures. Ainsi, pour  $x=0,75$ , la sublimation de l'oxyde de zinc à  $1140^\circ\text{C}$  intervient alors que la réduction n'est pas terminée (tableau 7). En revanche, pour  $x=0,87$ , la réduction se termine vers  $1100^\circ\text{C}$  et s'accompagne d'une sublimation du ZnO jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$  avec une accélération sensible de ce phénomène lors du palier à cette température. Les températures de frittage  $T_F$  sont donc fixées pour  $x=0,75$  à  $1130^\circ\text{C}$  et pour  $x=0,87$  à  $1100^\circ\text{C}$ .

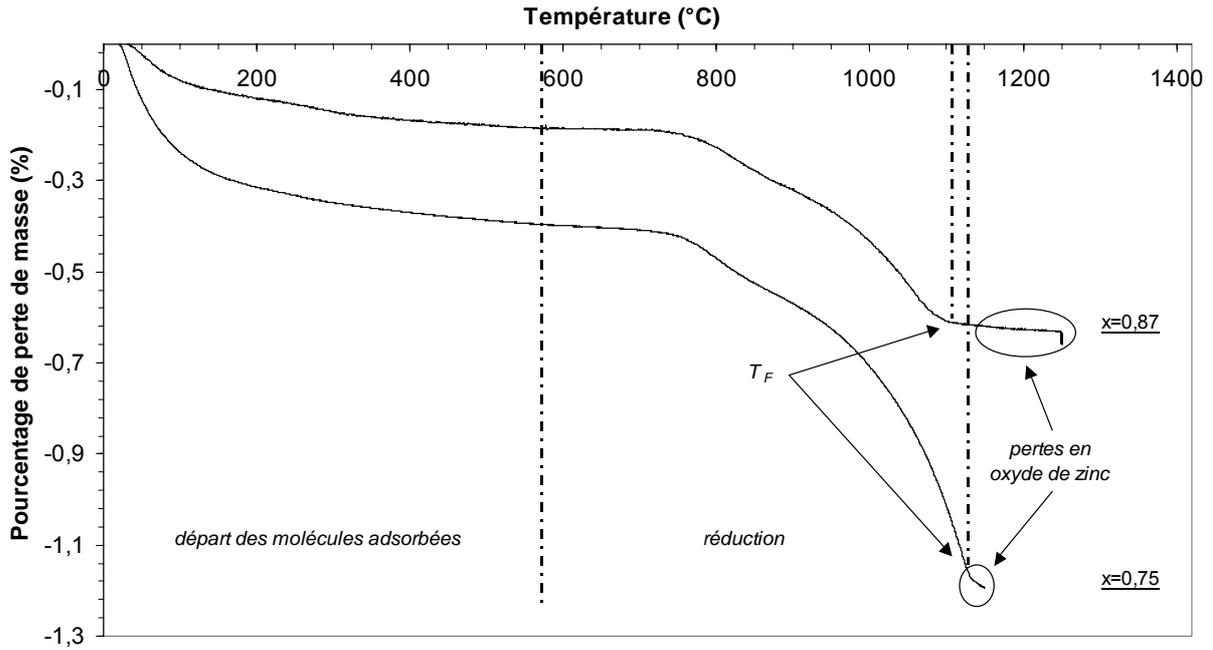


Figure 45 : Analyses thermogravimétriques des mélanges d'oxyde  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sous air pour  $x=0,75$  et  $x=0,87$ .

x	0,75	0,87
Perte de masse mesurée $\frac{\Delta m}{m}$ (exp) (%)	0,78	0,43
$T_F$ (°C)	1130	1100

Tableau 7 : Perte de masse relative au départ de l'oxygène et température de frittage pour  $x=0,75$  et  $x=0,87$  déterminées lors des analyses thermogravimétriques sous air.

### **b. Elaboration de la cible B**

A l'issue de cette étude, nous avons cherché à élaborer une deuxième cible (B), plus densifiée, de composition  $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ . Ainsi, le frittage de cette cible a été effectué suivant le nouveau cycle thermique, schématisé dans la figure 46, qui comporte une décomposition du liant, un frittage sous air et l'obtention de la phase spinelle sous azote. Les températures de

frittage sous air ( $T_F$ ) et de réduction sous azote ( $T_R$ ) utilisées, ont été déterminées grâce à des analyses thermogravimétriques.

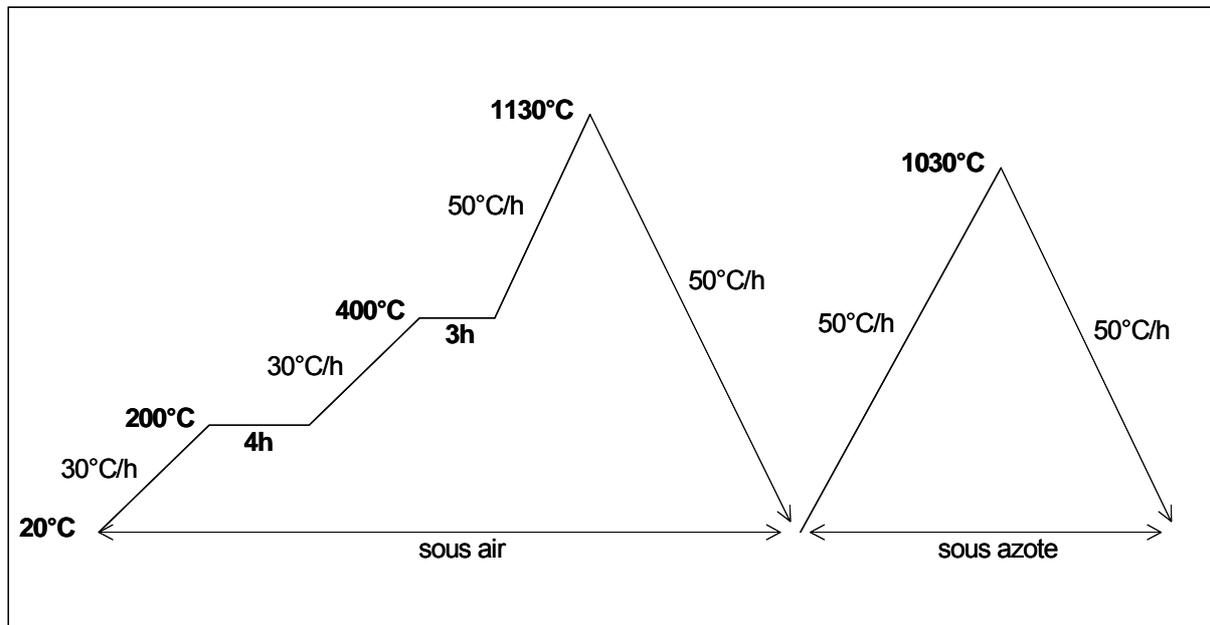


Figure 46 : Cycle de traitement thermique utilisé pour le frittage de la cible B.

### c. Caractérisations de la cible B

La densité de la cible est relativement bonne puisqu'elle avoisine les 83%, ce qui correspond aux densifications généralement obtenues pour les cibles commerciales. Par ailleurs, elle ne présente pas de défaut macroscopique. De même que pour la cible A, la préparation d'un disque témoin fritté dans les mêmes conditions que la cible B nous a permis de mener à bien différentes caractérisations.

Les analyses radiocristallographiques mettent en évidence une phase spinelle pure  $Zn_xFe_{3-x}O_{4\pm\delta}$  (fig. 47). Le dosage chimique conduit à une valeur de la teneur en zinc  $x$  de  $0,75\pm 0,01$  soit un spinelle de formule  $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ .

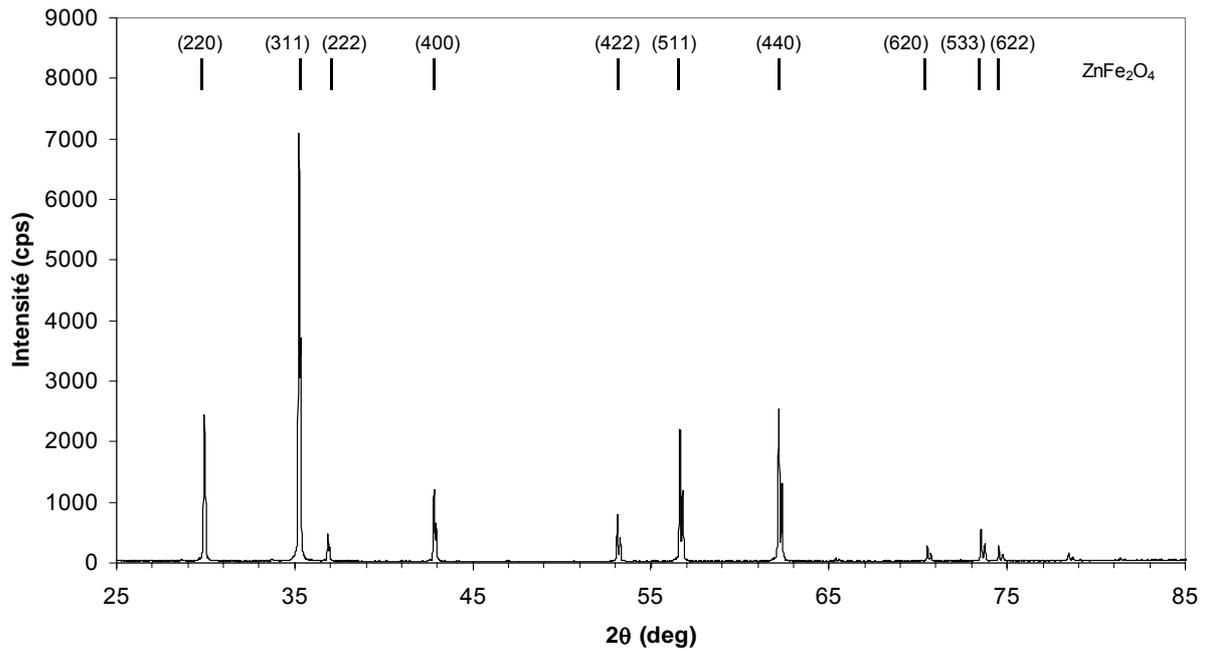


Figure 47 : Diffractogramme de rayons X du disque fritté dans les mêmes conditions que la cible B.

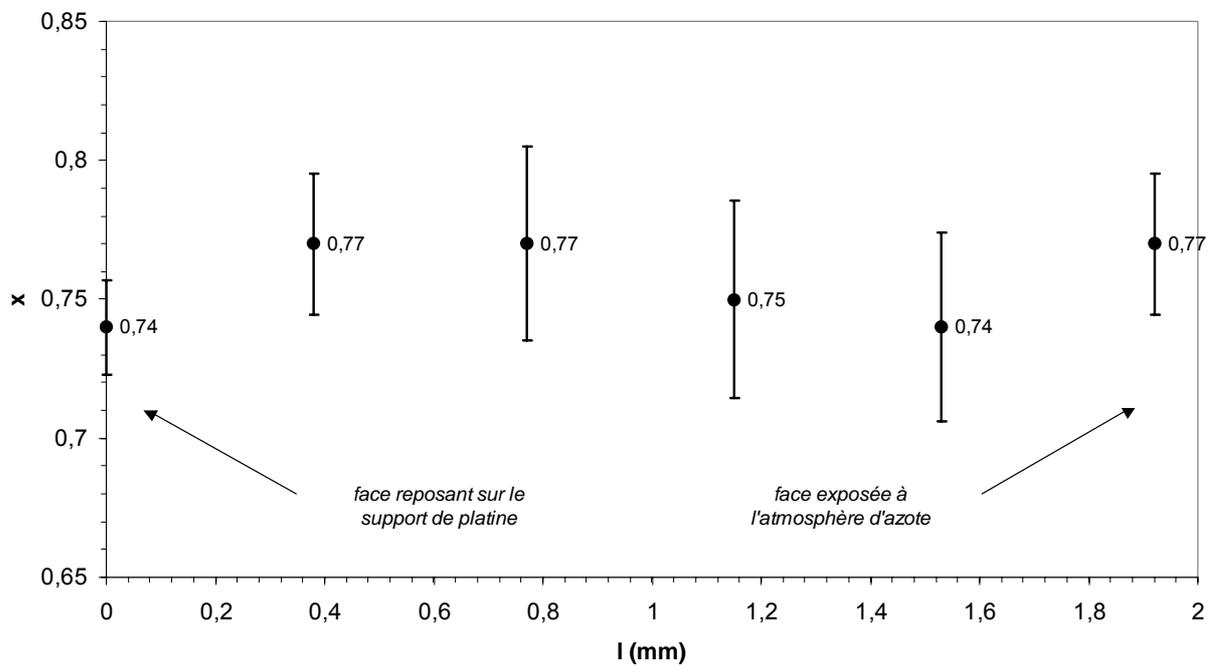


Figure 48 : Résultats du dosage par la technique de la microsonde électronique du disque témoin d'épaisseur 1,9 mm.

Lors du dosage par la technique de la microsonde, l'incertitude de mesure reste toujours élevée malgré un meilleur polissage du disque et la valeur moyenne de  $x$  est de  $0,76 \pm 0,03$  (fig. 48). Cette technique n'est donc pas satisfaisante pour déterminer de façon précise la composition des matériaux fragiles et faiblement densifiés qui sont difficiles à polir. Néanmoins, elle permet d'avoir une idée de la teneur en zinc de la tranche du disque, ainsi le témoin de la cible B est homogène en composition, nous n'observons pas en effet de perte de zinc sur la face exposée à l'atmosphère d'azote. Nous considérons donc pour la suite du mémoire que la cible B est de composition  $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4 \pm \delta}$ .

La cible B obtenue présente donc la phase spinelle pure et la composition désirée, tout en étant homogène et bien densifiée. Nous avons donc amélioré le procédé d'élaboration des cibles de ferrites de zinc destinées à être utilisées en pulvérisation cathodique radiofréquence.

## **Chapitre IV**

# **ELABORATION DES COUCHES MINCES DE FERRITES DE ZINC PAR PULVERISATION CATHODIQUE RADIOFREQUENCE**

## **A. INTRODUCTION**

Dans le cadre de la détection bolométrique, les ferrites de zinc présentent un certain intérêt lié à la possibilité d'exalter la variation de leur résistivité en fonction de la température en se plaçant au-delà de la transition magnétique de Curie  $T_c$ . Or, les couches minces de ferrites de zinc, élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence, ont été jusqu'à présent très peu étudiées et nous disposons donc de peu de connaissances sur leurs caractéristiques physiques. Pour les ferrites en général, des propriétés magnétiques différentes sont constatées lors du passage du matériau massif au matériau sous forme de film mince, notamment au niveau des températures de Curie. Ces changements sont majoritairement liés à la pureté, la stoechiométrie et à la distribution cationique des phases déposées, qui dépendent à leur tour des conditions de dépôt utilisées. Ainsi, des études menées précédemment au Laboratoire<sup>91,120</sup> sur des couches minces de ferrites mixtes (Co, Mn, Cu, Co-Mn) ont déjà mis en évidence l'importance des paramètres de dépôt sur la pureté, l'état de cristallisation et les propriétés magnéto-optiques de ces oxydes spinelles.

Dans ce contexte, le présent chapitre est consacré à l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de ferrites de zinc. Pour cela, des analyses radiocristallographiques ainsi que des mesures de la température de Curie ont été réalisées systématiquement à chaque changement de paramètre de dépôt. Nous avons ainsi cherché à obtenir une phase spinelle pure dont les propriétés magnétiques étaient en accord avec celles présentées par les ferrites de zinc sous forme de matériau massif. Afin de mieux comprendre les propriétés singulières des couches minces que nous avons déposées, la dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude des poudres de ferrites de zinc traitées thermiquement sous une faible pression d'oxygène et tente de faire le parallèle avec l'élaboration des films minces par pulvérisation cathodique radiofréquence.

## **B. INFLUENCE DE LA PRESSION DE DEPOT SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES**

Nous avons choisi de faire varier, dans un premier temps, la pression de dépôt en raison des connaissances dont nous disposons au Laboratoire concernant son influence sur les

propriétés physiques des couches minces de ferrite<sup>91,119</sup>. Afin de mieux comprendre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces ainsi déposées, nous avons ensuite réalisé des pulvérisations avec polarisation du substrat.

## I. CONDITIONS DE DEPOT

Les dépôts ont été réalisés sous argon, sans magnétron, à partir de la cible A de composition  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ . Les densités de puissance couramment appliquées aux cibles de pulvérisation sont comprises entre 1 et 10 W/cm<sup>2</sup>. En raison de la fragilité des cibles céramiques liée à leur faible densification, nous avons fixé la puissance de travail à 200 W soit environ 2,6 W/cm<sup>2</sup>.

Nous avons choisi d'étudier des couches minces de ferrites de zinc élaborées à 2 pressions d'argon ( $P_{Ar}$ ) différentes avec des valeurs suffisamment éloignées (0,5 et 2,0 Pa) pour faire varier de manière non négligeable leurs propriétés physiques. Pour bénéficier des vitesses de dépôt les plus élevées, nous avons réglé la distance cible-substrat (D) à la valeur la plus faible accessible sur le bâti de pulvérisation, soit 50 mm. Les paramètres de dépôt qui ont été utilisés sont résumés dans le tableau 8.

Cible	A: $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$
Densité de puissance $D_W$ (W/cm <sup>2</sup> )	2,6
Distance cible-substrat D (mm)	50
Pression de dépôt $P_{Ar}$ (Pa)	0,5-2,0
Epaisseur des films e (nm)	300
Type de substrat	verre

Tableau 8 : Paramètres de dépôt.

Après chaque introduction des échantillons dans l'enceinte, une prépulvérisation de 5 minutes a été systématiquement réalisée afin de désorber des espèces contaminantes, telles que des molécules d'eau et des carbonates, qui ont tendance à s'adsorber à la surface de la cible. La mesure de l'épaisseur des films ramenée au temps de pulvérisation nous a permis de

déterminer la vitesse de dépôt, qui est de 7,9 nm/min pour une pression de 2,0 Pa contre 5,1 nm/min pour une pression de 0,5 Pa. Nous constatons que la vitesse de dépôt augmente avec la pression  $P_{Ar}$ . Cette évolution est liée à la quantité plus importante d'ions  $Ar^+$  qui bombarde la cible engendrant la condensation d'un plus grand nombre d'atomes sur le substrat. Toutefois, la relation vitesse de dépôt-pression d'argon n'est pas linéaire. Au-delà d'une certaine pression, un phénomène de saturation apparaît en raison du trop grand nombre de collisions subies par les particules incidentes<sup>121</sup>.

Le dosage des couches minces a été déterminé grâce à des analyses à la microsonde électronique. Le rapport Zn/Fe est évalué à 0,40, ce qui correspond pour une phase spinelle pure et stoechiométrique à un composé de formule  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_4$ . La teneur en zinc de la cible est donc conservée au cours de la pulvérisation. La reproductibilité des dépôts a été vérifiée systématiquement à l'aide d'analyses radiocristallographiques, de dosages, mais aussi de mesures de résistivité et de coefficient de température. En effet, les propriétés électriques des ferrites sont très sensibles à la stoechiométrie et à la composition de la phase spinelle. Elles constituent donc un moyen rapide pour observer précisément l'évolution des dépôts au cours du temps.

## II. CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES

### a. Analyses radiocristallographiques

#### a.1. Echantillons bruts de dépôt

Les films minces élaborés à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa ont été étudiés par diffraction des rayons X en incidence rasante (fig. 49). Leur diffractogramme met en évidence les raies caractéristiques de la phase spinelle. Les contraintes développées au sein des films minces élaborés par pulvérisation cathodique radiofréquence affectent différemment les divers plans réticulaires sondés par diffraction en incidence rasante et ne permettent donc pas de calculer le paramètre cristallin moyen.

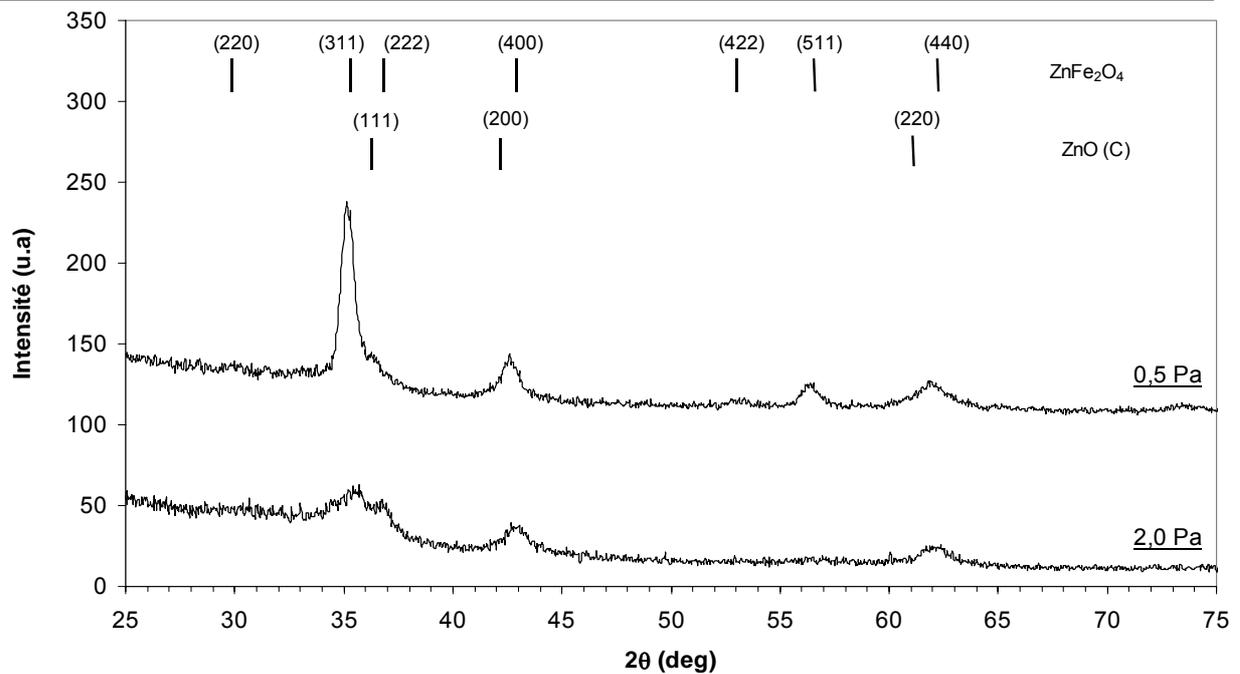
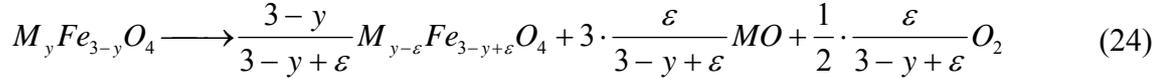


Figure 49 : Diffractogrammes de rayons X des films bruts déposés à 0,5 et 2,0 Pa.

Nous constatons une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la phase spinelle ainsi qu'une diminution de leur intensité lors des pulvérisations à pression élevée. Cet effet de la pression a déjà été observé par Presmanes sur des couches minces de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et pourrait être lié à une diminution de la taille des cristallites, à la présence de microcontraintes ou encore à une amorphisation de la phase spinelle résultant du bombardement énergétique de la couche par différentes espèces présentes dans le plasma.

Par ailleurs, pour les deux types de dépôt, l'élargissement des raies correspondant aux plans réticulaires (222), (400) et (440) de la phase spinelle permet d'envisager la présence de l'oxyde de zinc de structure cubique que nous notons  $\text{ZnO (C)}$ . En effet, il est fréquemment observé la formation de monoxydes MO dans les couches minces de ferrites spinelles  $\text{M}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Ainsi, Presmanes a déjà supposé la présence de  $\text{CoO}$  lors du dépôt de couches minces de ferrite de cobalt. Par la suite, Baubet a mis en évidence, par des traitements de cristallisation, la formation de  $\text{CuO}$  dans des couches minces de ferrite de cuivre.

Généralement, la précipitation d'oxydes simples MO apparaît lors de la réduction à haute température et sous faible pression d'oxygène, de ferrites mixtes  $M_yFe_{3-y}O_4$  selon la réaction suivante:



Or, par pulvérisation cathodique radiofréquence, les dépôts sont réalisés sous de faibles pressions d'oxygène variant de  $1.10^{-11}$  atm à  $2,5.10^{-12}$  atm. De plus, au cours du dépôt, les couches minces subissent un bombardement par différentes espèces énergétiques (cations, électrons secondaires, argon rétrodiffusé...) qui favorise la mobilité des adatoms et la repulvérisation de la couche. Il en résulte donc le départ des éléments les plus volatiles, notamment de l'oxygène. Dans des conditions de fort bombardement, la technique de pulvérisation cathodique engendre en conséquence des effets similaires à ceux obtenus au terme d'un traitement thermique sous faible pression d'oxygène. Cette analogie permet d'expliquer la réduction des ferrites  $M_yFe_{3-y}O_4$  et la formation des oxydes MO au sein des couches minces.

Il est bien connu que l'oxyde de zinc présente généralement une structure cristalline hexagonale. Ce composé est alors appelé zincite et nous le notons ZnO (H). Dans le cas de la pulvérisation cathodique radiofréquence, l'obtention de la structure cubique de l'oxyde de zinc est certainement liée à la pression réduite d'oxygène mise en jeu, ainsi qu'aux contraintes mécaniques développées au sein des couches minces. En effet, Tanigaki<sup>122</sup> a mis au point un procédé d'élaboration du ZnO (C) et du ZnO (H) basé sur la technique d'évaporation flash ("flash evaporation technique"). Aux très faibles pressions d'oxygène, la combustion de zinc métallique sous une atmosphère Ar/O<sub>2</sub> conduit à la formation du ZnO (C), alors qu'aux plus fortes pressions d'oxygène, ce procédé permet l'obtention du ZnO (H). Par ailleurs, Decremps<sup>123</sup> a mis en évidence le passage de la structure hexagonale à la structure cubique à température ambiante pour une pression d'une dizaine de GigaPascals. Cette transition est réversible puisqu'une diminution de l'état de compression conduit à nouveau à la structure hexagonale de l'oxyde de zinc.

### a.2. Recuits

Afin d'améliorer l'état de cristallisation de l'oxyde de zinc de structure cubique ZnO (C) présent au sein des couches minces déposées à 0,5 et 2,0 Pa, nous avons réalisé des recuits de cristallisation sous azote. La température du traitement thermique a été fixée à 450°C, c'est-à-dire en dessous du point de ramollissement des substrats de verre (~500°C). L'étude par diffraction des rayons X en incidence rasante des échantillons recuits sous azote, montre uniquement la cristallisation de la phase spinelle (fig. 50).

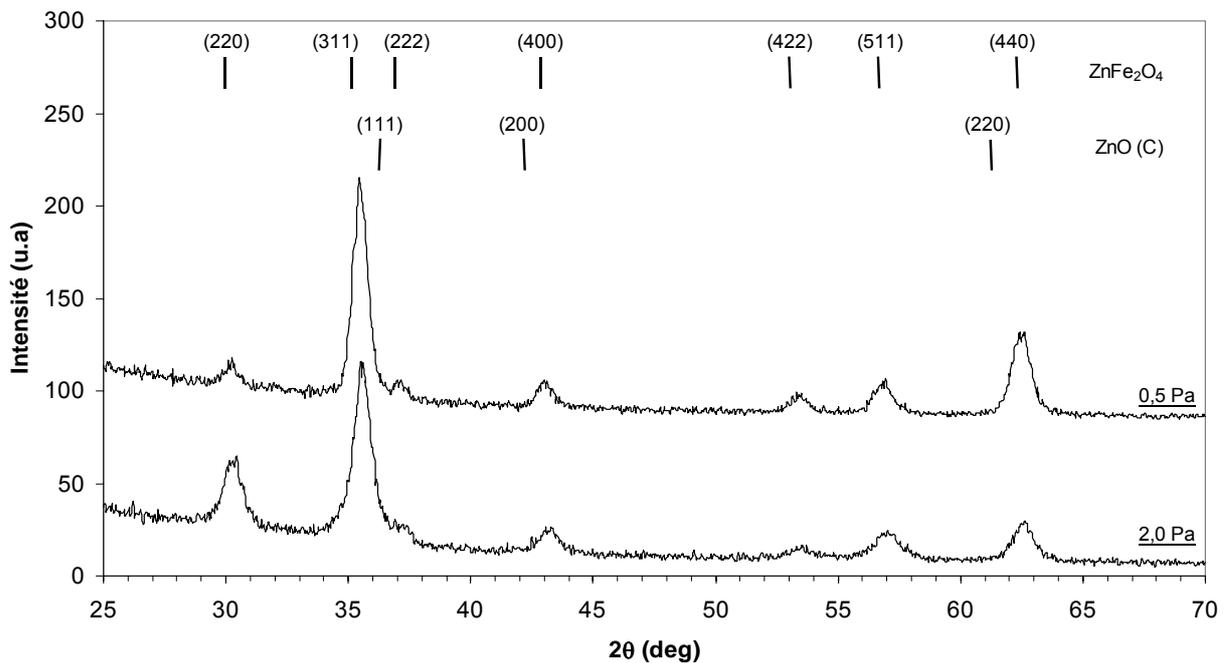


Figure 50 : Diffractogrammes de rayons X des films déposés à 0,5 et 2,0 Pa traités thermiquement sous azote à 450°C.

Il semblerait donc que les cations  $Zn^{2+}$  présents dans le composé ZnO (C) aient diffusé dans la phase spinelle au cours du traitement thermique sous azote. Or, leur intégration dans le ferrite n'est possible qu'à condition que des lacunes soient créées au sein de la structure spinelle, c'est-à-dire que des ions  $Fe^{2+}$  s'oxydent. La tendance des couches minces de ferrite à adsorber différentes espèces chimiques sur leur surface notamment des molécules d'eau, des carbonates pourrait expliquer une telle oxydation lors des traitements thermiques sous azote. Ce type de recuit ne permet donc pas de faire cristalliser l'oxyde ZnO (C) au sein des couches minces de ferrites de zinc.

Pour s'affranchir des problèmes d'oxydation présents lors des traitements thermiques sous azote, il était donc nécessaire au préalable de dégazer les couches minces. Toutefois, pour des raisons pratiques, nous avons choisi de réaliser les recuits directement sous vide secondaire à 400°C. Les diffractogrammes des échantillons ainsi traités mettent en évidence la cristallisation de la phase spinelle et de l'oxyde de zinc de structure hexagonale ZnO (H) (fig. 51). Or, ce dernier peut résulter à la fois de la transformation du ZnO (C) par relaxation des contraintes et retour à la phase stable, mais aussi de la réduction du ferrite substitué au zinc. En effet, le traitement sous vide est réalisé sous une très faible pression d'oxygène ( $P_{O_2} \approx 10^{-11}$  atm), ce qui à 400°C pourrait conduire à un oxyde de zinc de structure hexagonale ZnO (H)<sup>124</sup>. Comme dans le cas des recuits sous azote, les traitements thermiques sous vide ne nous permettent donc pas d'affiner la caractérisation de l'oxyde de zinc initial de type cubique.

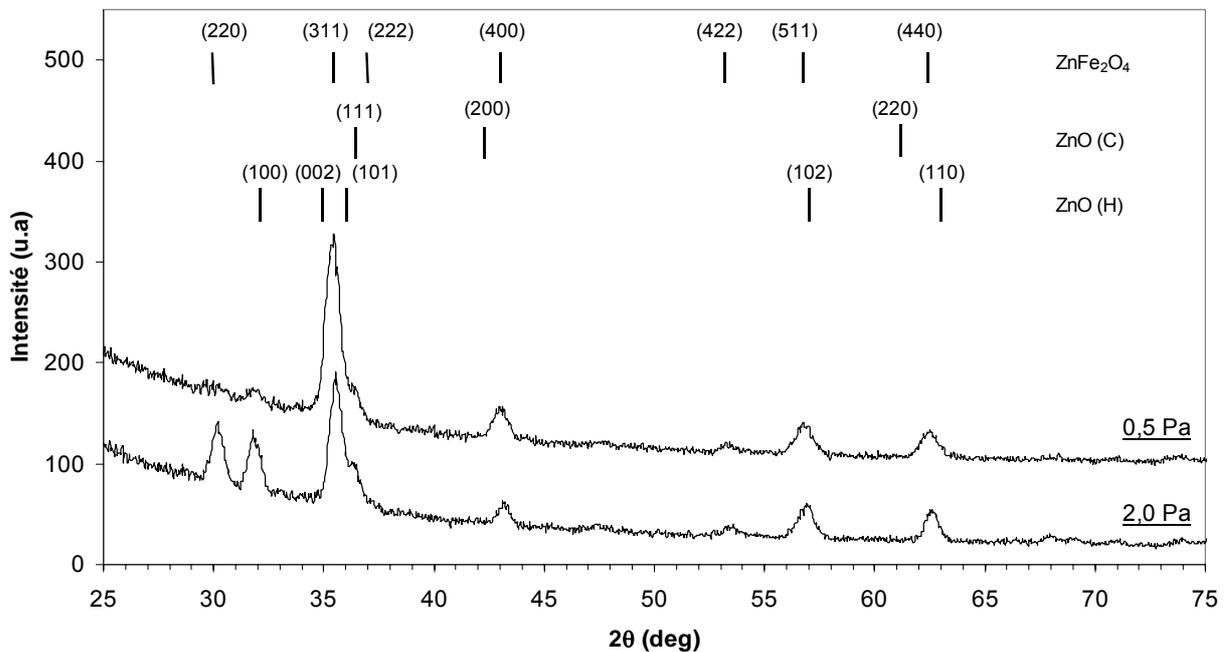
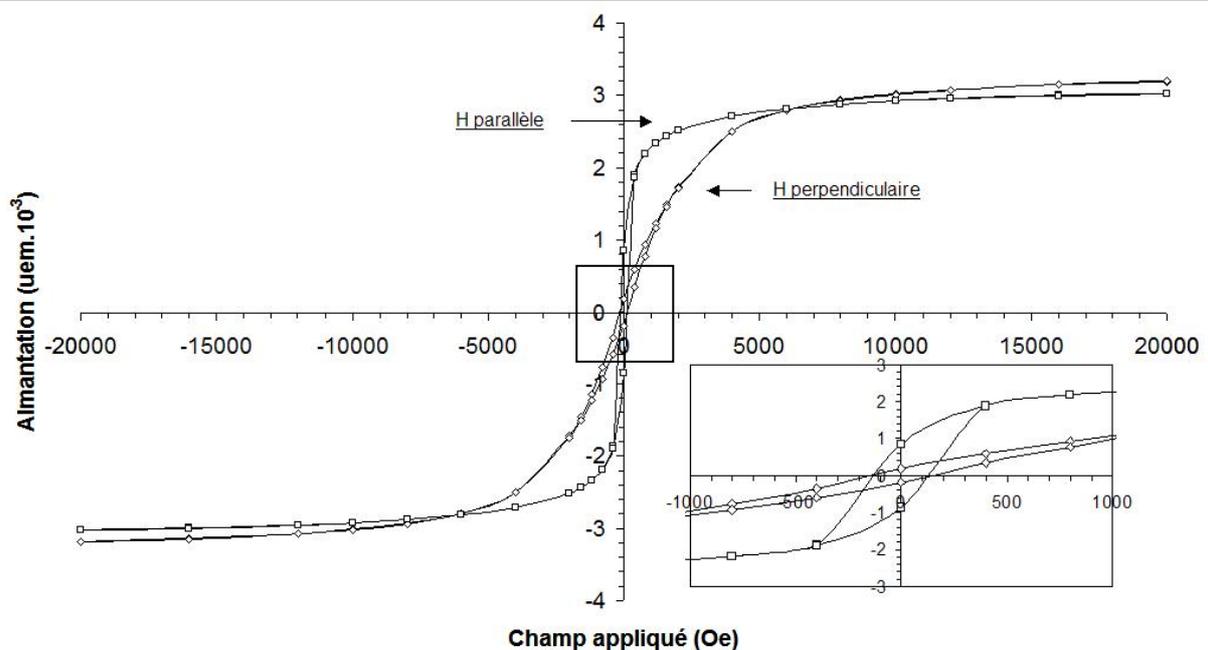


Figure 51 : Diffractogrammes de rayons X des films déposés à 0,5 et 2,0 Pa traités thermiquement sous vide à 400°C.

### **b. Propriétés magnétiques**

Des mesures magnétiques ont alors été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID fonctionnant dans la gamme de température 2 K–400 K. Le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement et parallèlement au plan des couches. Nous rappelons que les masses des films de ferrite mises en jeu sont très faibles; 5 mg pour 100 mg d'un fragment comprenant le film et le substrat. Les erreurs de pesée sont donc relativement grandes, de l'ordre de 25% et il ne serait pas rigoureux de donner des valeurs d'aimantation spécifique (uem/g) des ferrites étudiés. Toutefois, afin de comparer les propriétés magnétiques des différentes couches déposées, les aimantations sont systématiquement données pour un fragment de substrat, de masse normalisée à 20 mg.

Les films minces présentent des cycles d'hystérésis semblables; les aimantations à saturation sont de l'ordre de  $3,0 \cdot 10^{-3}$  uem et le champ coercitif augmente de 150 à 200 Oe lorsqu'on abaisse la pression de dépôt. La figure 52 montre, par exemple, le type de cycle d'hystérésis obtenu pour des couches minces élaborées à 2,0 Pa. En outre, la présence d'un cycle d'hystérésis à 400 K prouve que les ferrites de zinc déposés à 0,5 et 2,0 Pa sont ferrimagnétiques dans la gamme de température 300-400 K.



**Figure 52 :** Cycle d'hystérésis à 300 K en champ parallèle et en champ perpendiculaire pour le film déposé à 2,0 Pa.

Des mesures de l'aimantation en fonction de la température ont alors été réalisées jusqu'à des températures de 720 K. Le champ appliqué, de 5 kOe, est orienté parallèlement au plan de la couche. Lorsque l'aimantation ne varie quasiment plus avec la température de mesure, le composé se situe dans le domaine paramagnétique. Ainsi, les échantillons déposés à 0,5 et 2,0 Pa présentent une température de Curie  $T_c$  respectivement proche de 650 K et 700 K (fig. 53).

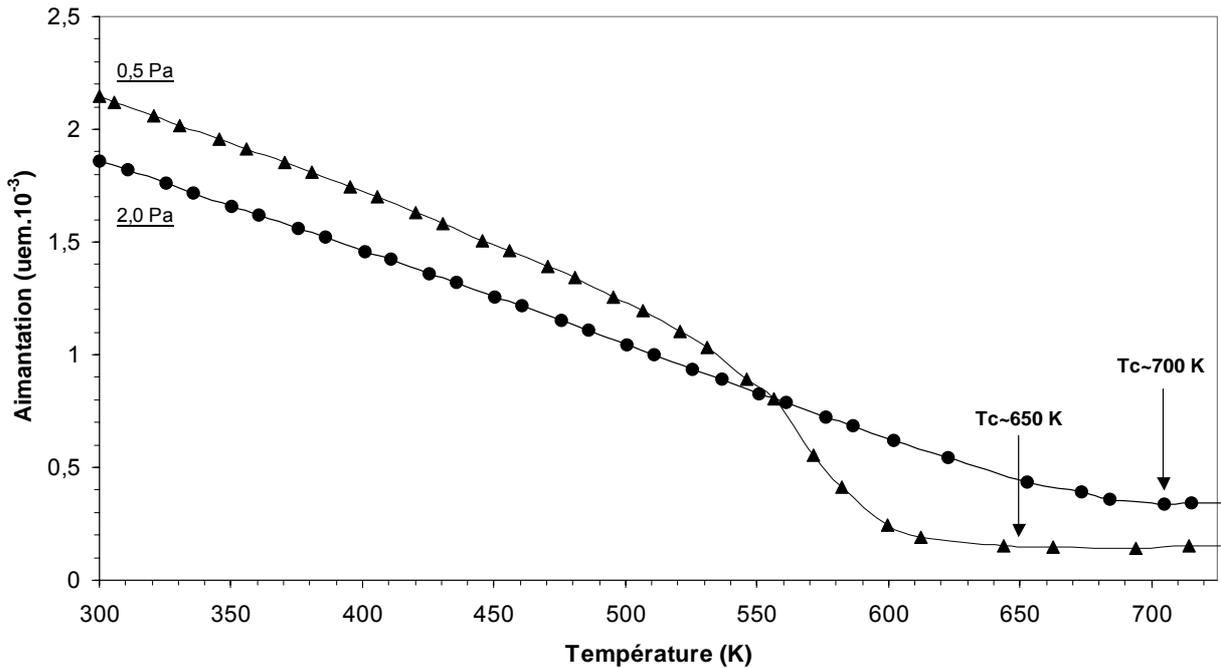
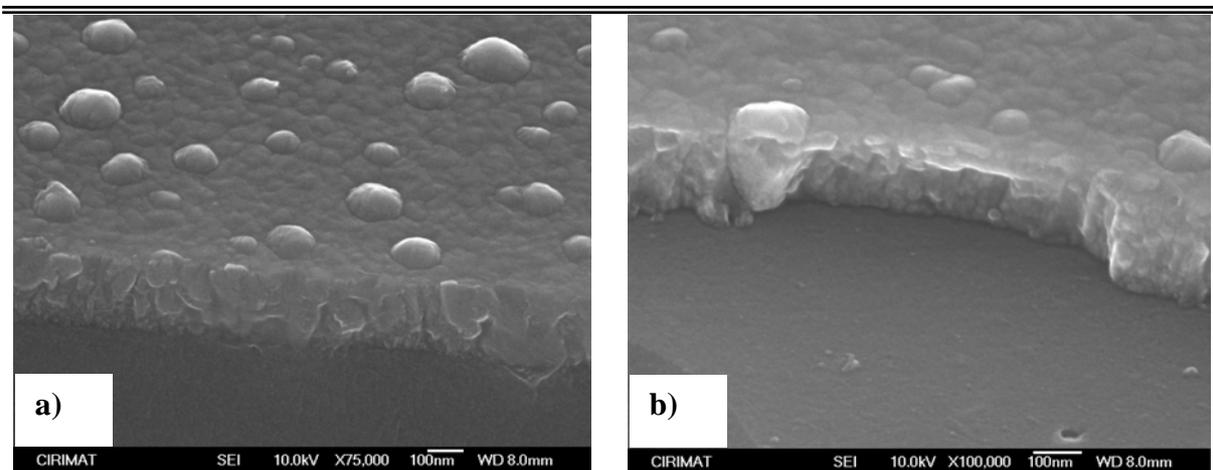


Figure 53 : Aimantation mesurée à 5 kOe en fonction de la température de mesure pour les films déposés à 0,5 Pa et 2,0 Pa.

La transition "ferrimagnétique-paramagnétique" se situe à une température bien plus élevée que celle présentée dans la littérature pour une phase spinelle de composition  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_4$  ( $T_c < 273$  K). Or, la température de Curie varie très sensiblement avec la teneur en zinc des ferrites (Cf. Chap.I. fig. 19). Une telle augmentation de  $T_c$  est donc certainement liée à l'appauvrissement en zinc des ferrites résultant de la formation de l'oxyde de zinc ZnO (C). Ces mesures magnétiques permettent de confirmer la présence d'oxyde de zinc au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc.

### **c. Observations en microscopie**

Nous avons alors cherché à observer l'oxyde de zinc ZnO (C) au sein des couches minces à l'aide de deux techniques de microscopie. L'acquisition récente d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) par le CIRIMAT nous a permis de réaliser des observations relativement fines des sections transverses des films. Nous avons alors constaté que les échantillons déposés à 0,5 Pa présentaient des amas de l'ordre de 100 à 150 nm dispersés dans une matrice de grains de taille homogène (fig. 54a). Ces amas, en nombre relativement important, pourraient correspondre à l'oxyde de zinc ZnO (C). Nous observons par ailleurs que ces amas ne se situent pas en surface mais qu'ils sont intégrés dans la couche mince (fig. 54b).



**Figure 54:** Observations au microscope électronique à balayage à effet de champ des couches minces déposées à 0,5 Pa.

Nous avons alors réalisé des observations des films déposés à 0,5 Pa à l'aide du microscope électronique à transmission (MET) haute résolution. Certains clichés ont mis en évidence la présence d'amas de l'ordre de 150-200 nm dans une matrice de grains de 10 nm (fig. 55). Le système d'analyse EDX nous a permis d'observer une quantité relative de zinc plus importante dans les amas. Ces résultats permettent ainsi de confirmer la présence d'un oxyde de zinc au côté de la phase ferrite.

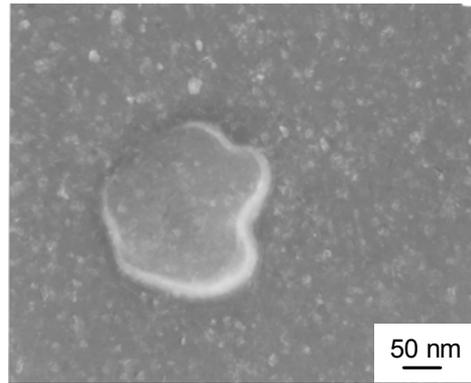


Figure 55: Observations au microscope électronique à transmission des couches minces déposées à 0,5 Pa.

---

---

### **III. PULVERISATION AVEC POLARISATION DU SUBSTRAT**

Dans la partie précédente, nous avons associé la formation de l'oxyde ZnO (C) à l'appauvrissement en oxygène de la couche en croissance. Afin de confirmer cette hypothèse et d'étudier plus précisément cet oxyde de zinc, nous avons choisi d'accentuer la réaction de réduction en réalisant des dépôts par pulvérisation avec polarisation du substrat. Cette technique conduit à l'extraction d'ions positifs du plasma et donc à un bombardement ionique énergétique provoquant l'éjection des atomes dont les liaisons avec la surface de la couche sont relativement faibles comme c'est le cas pour l'oxygène.

#### **a. Formation de l'oxyde de zinc ZnO (C)**

Nous avons choisi de travailler dans des conditions où le bombardement des particules pulvérisées est le plus énergétique c'est-à-dire à basse pression de dépôt (0,5 Pa) et à faible distance cible–substrat (50 mm). Des puissances de polarisation de 2,5; 5 et 10 W ont été appliquées au substrat, les couches minces obtenues ont été étudiées par diffraction des rayons X en incidence rasante (fig. 56).

Le diffractogramme de l'échantillon déposé avec une puissance de 2,5 W met en évidence la cristallisation de la phase spinelle avec un élargissement très prononcé des raies (222), (400) et (440) démontrant la formation en quantité importante de l'oxyde ZnO (C).

L'appauvrissement en oxygène de la couche favorise donc bien la précipitation de l'oxyde de zinc de structure cubique.

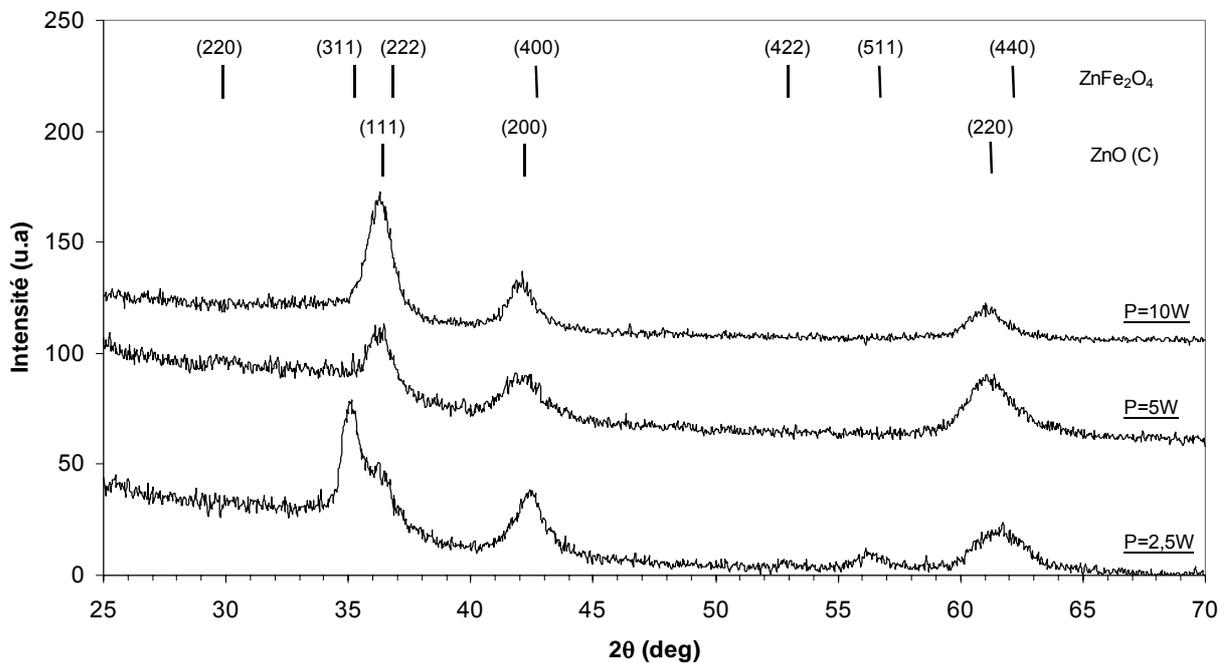


Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des films élaborés à différentes puissances de polarisation appliquées au substrat.

Par ailleurs, la mise en oeuvre de puissances de polarisation du substrat plus élevées (5 et 10 W) mène à la disparition totale des raies caractéristiques de la phase spinelle au bénéfice du ZnO (C). Cette évolution est relativement intéressante et nous avons donc choisi d'étudier plus précisément les échantillons obtenus avec une puissance de polarisation de 5W.

### **b. Caractérisations des films déposés avec une puissance de polarisation de 5 W**

L'observation au microscope à force atomique (AFM) des films, élaborés avec une puissance de polarisation de 5 W, met en évidence la présence de deux populations de grains, dont les tailles moyennes sont proches de 10 nm et 30 nm respectivement (fig. 57). D'après les diffractogrammes de rayons X, les grains de 30 nm correspondent au ZnO (C) alors que ceux de 10 nm sont composés d'une phase ferrite spinelle.

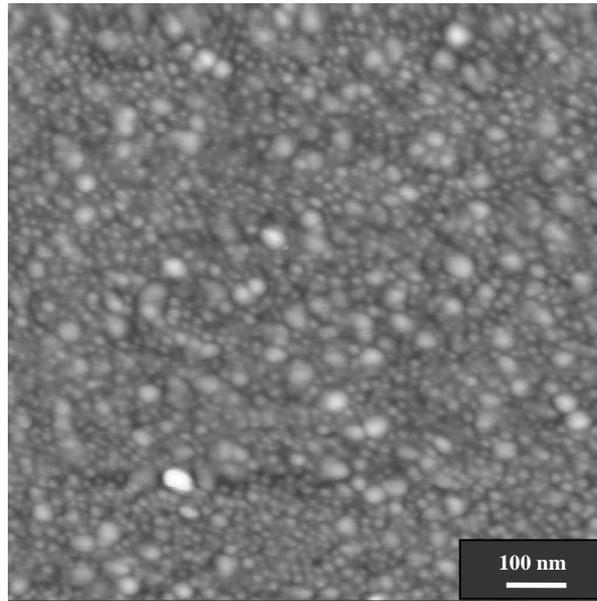


Figure 57 : Observation au microscope à force atomique du film mince obtenu pour une puissance de polarisation appliquée au substrat de 5 W.

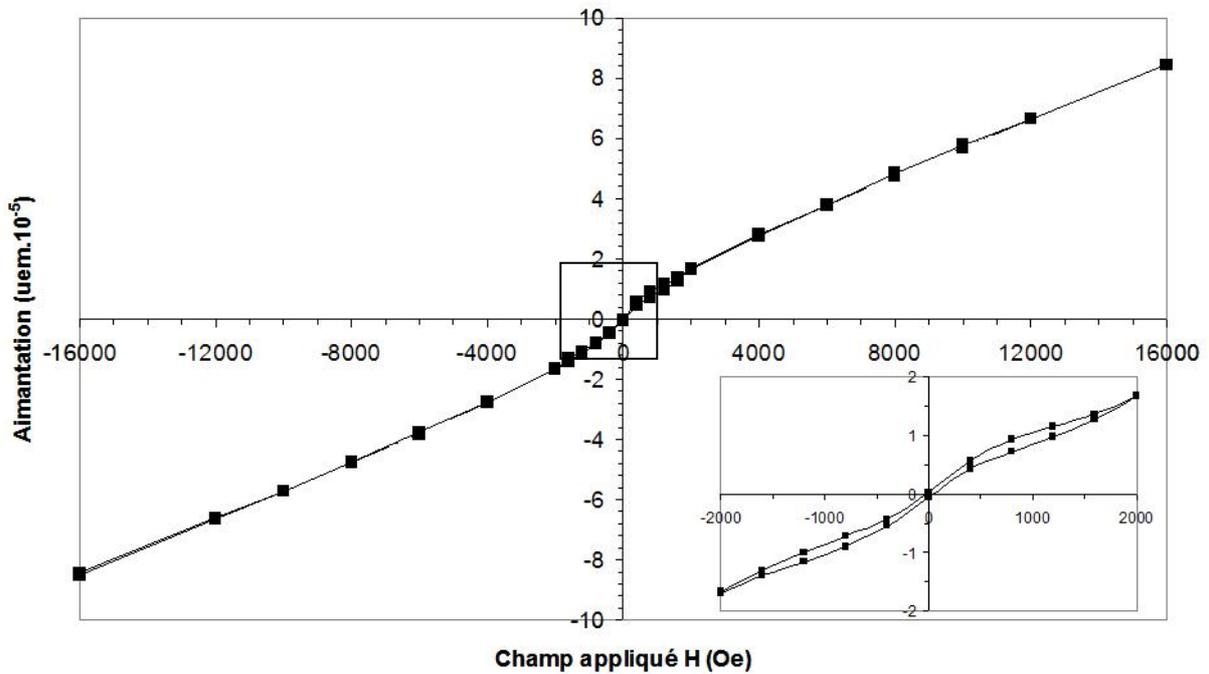


Figure 58 : Cycle d'hystérésis à 300 K du film déposé par pulvérisation avec polarisation du substrat (5 W) en champ parallèle.

Des mesures magnétiques à 300 K ont été réalisées sur ces couches minces. Nous observons un cycle d'hystérésis qui ne sature pas et dont le champ coercitif est de 40 Oe (fig. 58). Le signal magnétique est identique à champ parallèle et perpendiculaire au plan de la couche. L'aimantation à 16 kOe est dix fois plus faible que pour les échantillons déposés sans polarisation du substrat.

Le comportement ferrimagnétique démontre la présence au sein de ces couches minces d'une phase ferrite spinelle. En revanche, la non saturation du cycle d'hystérésis ne peut être associée à l'oxyde de zinc ZnO (C) qui est diamagnétique. En considérant la formation du ZnO (C) par appauvrissement en oxygène de la couche, nous pouvons aussi envisager la présence d'un composé paramagnétique soit:

- ✓ Sous la forme d'un oxyde de fer  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  (wustite) dont les pics de diffraction sont très proches de ceux du ZnO (C). Certains auteurs, qui ont étudié des couches minces de ferrites mixtes comprenant du zinc, mentionnent un élargissement des raies (222), (400) et (440) de la phase spinelle<sup>84,86,125</sup> qu'ils associent à la formation de la wustite  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ ,
- ✓ Sous la forme d'une solution solide  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  (C)<sup>126</sup> formée à partir du ZnO (C).

En effet, les solutions solides  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  présentent une transition antiferro-paramagnétique comme la wustite ( $T_N \sim 200 \text{ K}$ )<sup>127</sup> et leur température de Néel décroît avec la teneur en zinc. Ainsi, à 300 K, les oxydes de type  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  et  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  sont paramagnétiques et pourraient donc être responsables de la non saturation du cycle d'hystérésis.

### **c. Elaboration de l'oxyde de fer $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$**

Nous avons voulu vérifier si la pulvérisation cathodique RF pouvait effectivement mener à l'obtention de la wustite (ou protoxyde de fer)  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , qui a tendance à précipiter lors de traitements thermiques de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous pression réduite d'oxygène<sup>128</sup> (fig. 59).

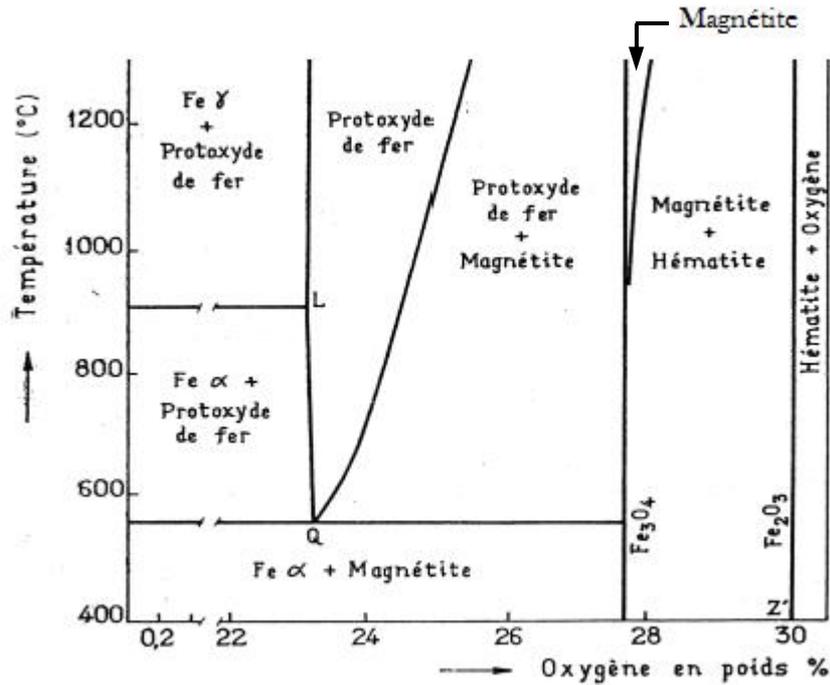


Figure 59: Diagramme de phase Fe-O.

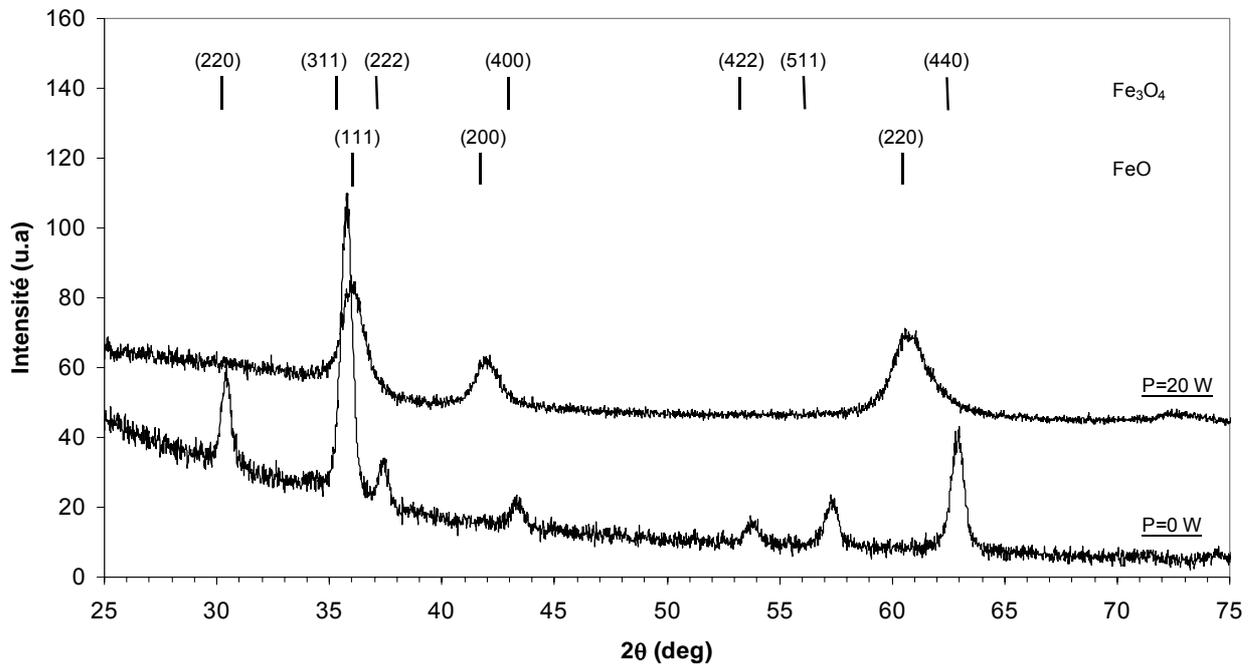


Figure 60 : Diffractogrammes de rayons X des films déposés avec une puissance de polarisation du substrat de 0 et 20 W à partir d'une cible de  $Fe_3O_4$ .

Nous avons alors réalisé des dépôts par pulvérisation avec polarisation du substrat à partir d'une cible de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilisée en configuration magnétron et disponible sur un autre bâti de pulvérisation. Dans ces conditions, la puissance de polarisation du substrat a été fixée à 20 W. L'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante de telles couches montre effectivement la formation de l'oxyde  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  et la disparition de la phase spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (fig. 60). Il est intéressant de noter la possibilité d'obtenir, par pulvérisation cathodique radiofréquence, des phases métastables telles que la wustite  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ .

Ces résultats permettent donc de confirmer que les couches minces de ferrites de zinc déposées avec polarisation du substrat sont susceptibles de présenter des composés de type  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  ou des solutions solides  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$ .

#### **d. Recuits sous vide**

Afin de valider une de ces deux hypothèses, nous avons réalisé des recuits sous vide des films de  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  provenant de la pulvérisation avec polarisation du substrat (20 W) de la cible  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et des films déposés à partir de la cible  $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$  avec une puissance de polarisation de 5 W.

Le diffractogramme de rayons X, des couches minces de  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  traitées sous vide, met en évidence la cristallisation de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et du fer métallique  $\text{Fe}-\alpha$  (fig. 61). La formation de ces deux phases correspond à la dissociation du  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , qui est un composé instable en température<sup>126,127</sup> (fig. 59). Au contraire, le diffractogramme des couches minces, déposées à partir de la cible A  $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$  avec une puissance de polarisation de 5 W et traitées sous vide, met en évidence la présence d'une phase spinelle, de l'oxyde de zinc de structure hexagonale, ainsi que de l'oxyde de zinc de structure cubique. Nous rappelons que la formation de  $\text{ZnO}$  (H) lors des recuits sous vide peut être liée à des phénomènes de relaxation des contraintes et retour à l'équilibre de  $\text{ZnO}$  (C) ainsi qu'à la réduction des ferrites de zinc. Nous observons cette fois-ci la transformation partielle de  $\text{ZnO}$  (C) en  $\text{ZnO}$  (H). En revanche, nous ne constatons pas la formation de fer (fig. 62), et nous pouvons conclure que l'oxyde de fer  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  n'est pas présent au sein des films bruts de dépôt. La composante paramagnétique de la figure 58 est donc certainement liée à la formation de solutions solides  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  (C).

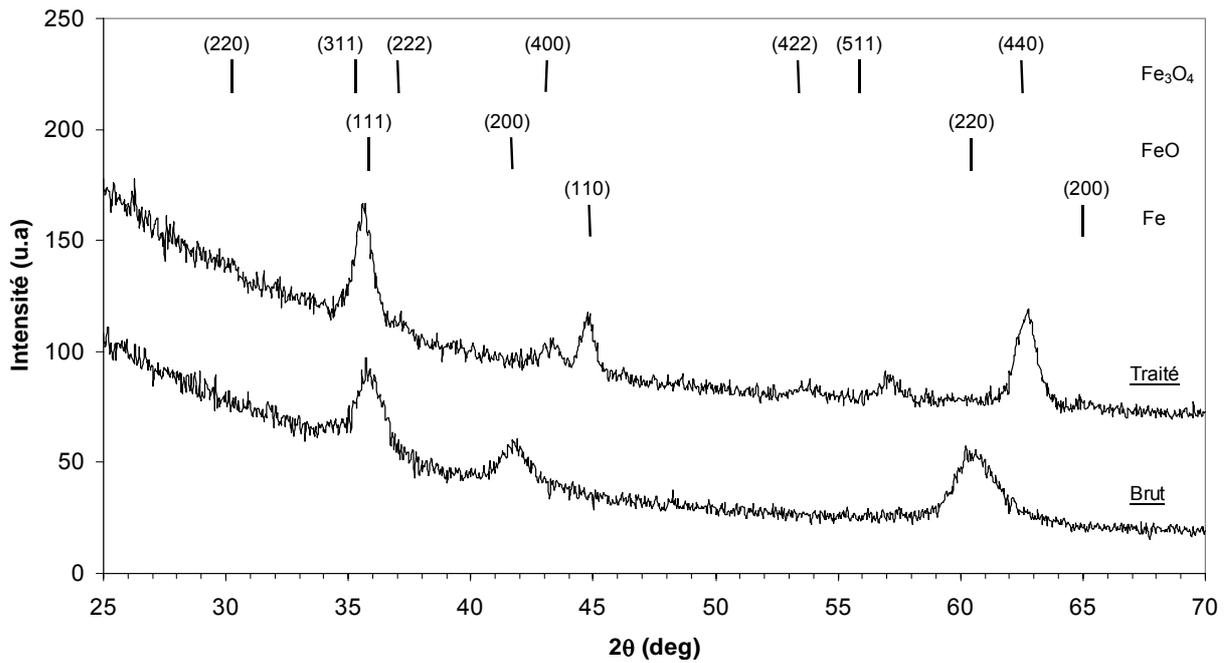


Figure 61 : Diffractogrammes de rayons X du film brut et traité sous vide à  $400^\circ\text{C}$ , élaboré à partir de la cible de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec une puissance de polarisation du substrat de 20 W.

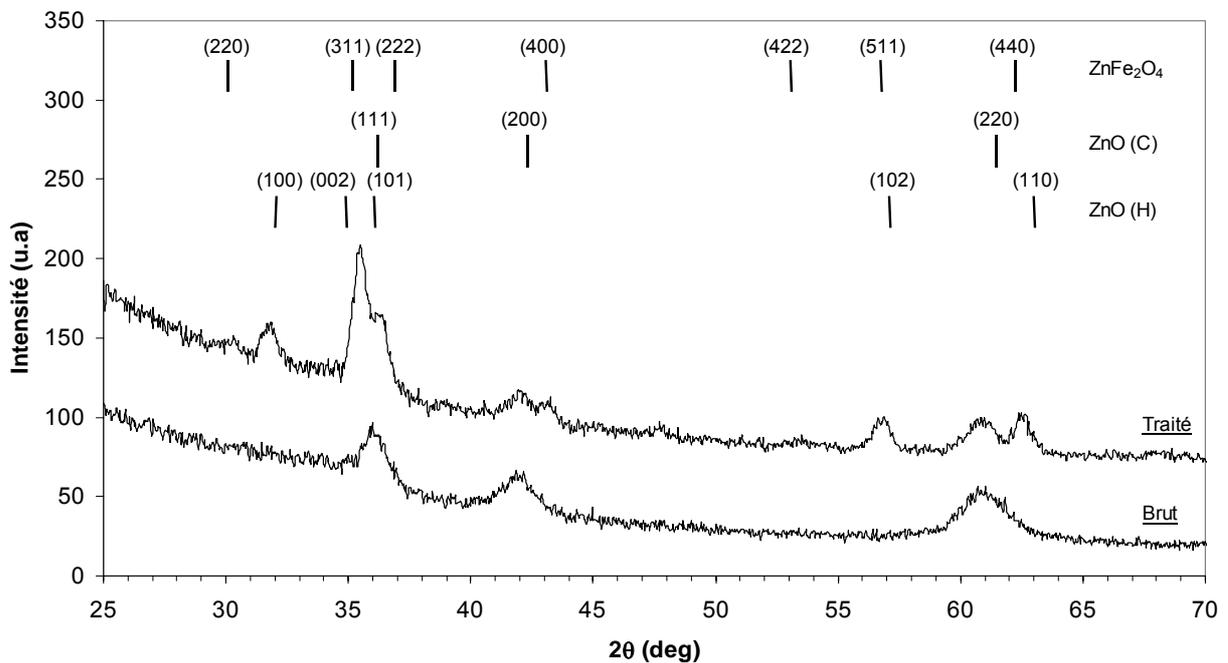


Figure 62 : Diffractogrammes de rayons X du film brut et traité sous vide à  $400^\circ\text{C}$ , élaboré à partir de la cible  $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$  avec une puissance de polarisation du substrat de 5 W.

Ces résultats permettent ainsi d'affirmer que les couches minces déposées avec une puissance de polarisation de 5 W présentent une phase spinelle très faiblement cristallisée et un oxyde de zinc de structure cubique comprenant du fer  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  (C).

En étudiant le diagramme d'équilibre de la figure 63, nous constatons que la zincite provenant de la réduction des ferrites de zinc, contient du fer. Il apparaît donc normal que l'oxyde de zinc de structure cubique, obtenu par appauvrissement en oxygène des couches minces que nous avons élaborées, contienne également du fer. Nous pouvons alors écrire cet oxyde sous la forme  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C). Kim<sup>129</sup> constate effectivement la formation d'un oxyde mixte  $(\text{Zn,Fe})\text{O}$  de structure cubique lors d'un traitement thermique de réduction du ferrite de zinc à 1000°C sous faible pression d'oxygène.

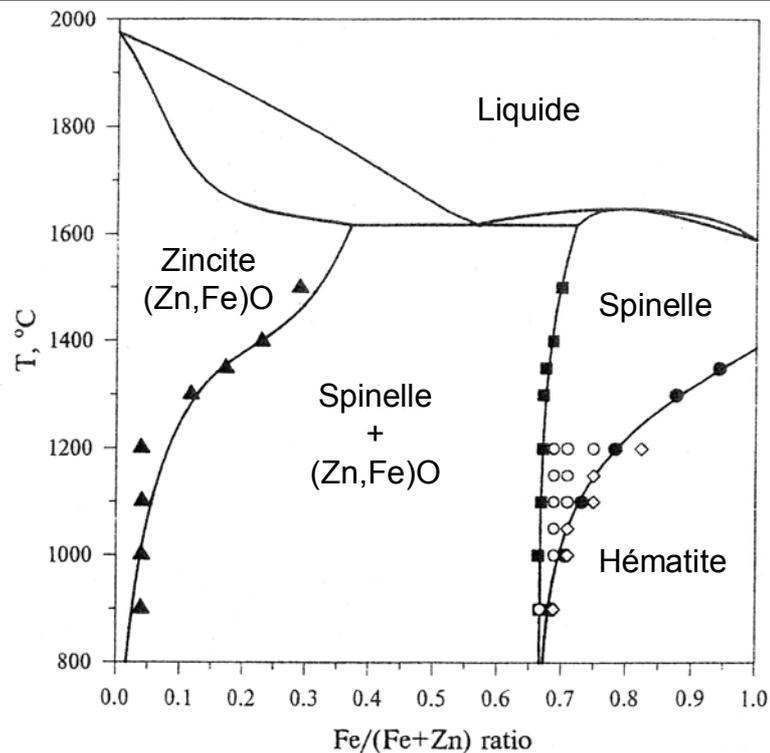


Figure 63: Diagramme de phase Zn-Fe-O sous air.

Au terme de cette partie, il apparaît donc que le bombardement ionique très énergétique des films en croissance conduit à la formation de l'oxyde  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C), par appauvrissement de la couche en oxygène. Ces conditions d'élaboration permettent aussi la formation d'une phase spinelle très mal cristallisée qui ne peut être détectée par diffraction des rayons X en l'absence de recuit.

## IV. CONCLUSION

La pulvérisation de la cible A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ), à une distance cible–substrat de 50 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa, conduit à l'obtention de couches minces qui présentent un ferrite spinelle appauvri en zinc  $Zn_{0,86-z}Fe_{2,14+z}O_{4\pm\delta}$  et un oxyde mixte de structure cubique  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C). La formation de cette deuxième phase peut être associée à une réduction du ferrite, liée au bombardement énergétique de la couche par différentes espèces présentes dans le plasma. Les températures de Curie qui sont très sensibles à la teneur en zinc des ferrites augmentent ainsi fortement.

## C. RECUI TS SOUS AIR POST-DEPOT ET DEPOTS SOUS OXYGENE

Puisque la formation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C) est liée à l'appauvrissement en oxygène de la couche en croissance, nous avons tenté de réintégrer le zinc dans la structure spinelle en mettant en oeuvre deux solutions différentes. La première consiste à apporter de l'oxygène déficitaire à l'aide d'un traitement thermique post-dépôt réalisé sous air. La seconde solution cherche à s'opposer à la perte d'oxygène directement au cours du dépôt, par l'utilisation d'un plasma à base d'un mélange Ar/O<sub>2</sub>.

### I. RECUI TS SOUS AIR POST-DEPOT

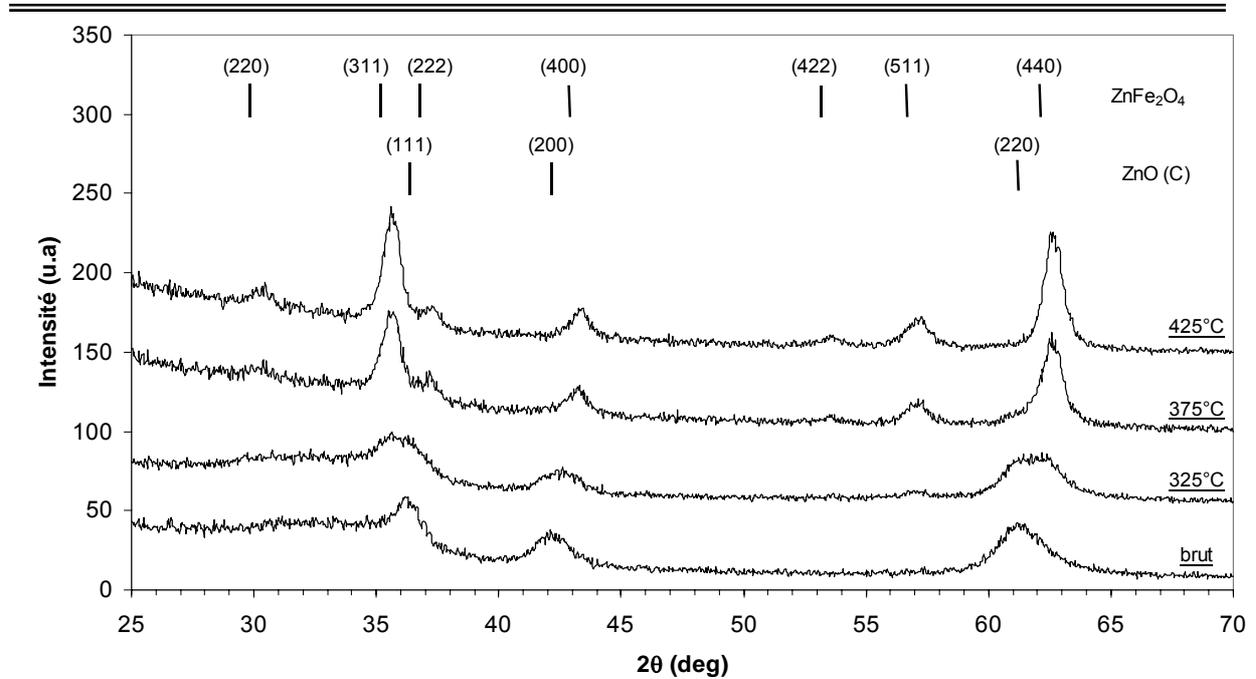
Les recuits sous air permettent l'oxydation de la phase spinelle c'est-à-dire la création de lacunes par oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$ . L'existence de sites cationiques non occupés devrait permettre la migration, au sein de la phase spinelle, des cations  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , initialement présents dans l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C).

Les recuits sous air ont été réalisés à des températures comprises entre 150°C et 425°C. Pour observer nettement l'évolution de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C) en fonction de la température du traitement thermique, et déterminer la température d'obtention de la phase spinelle pure, nous avons dans un premier temps réalisé les recuits sous air sur les échantillons obtenus par pulvérisation avec polarisation du substrat à 5W. Dans un deuxième temps, les traitements ont été appliqués au dépôt élaboré sans polarisation du substrat dont les propriétés ont été étudiées

dans la partie B.II de ce chapitre ( $P_{Ar}=0,5$  Pa et  $D=50$  mm). Ce dépôt correspond au ferrite substitué au zinc le plus cristallisé et dont la température de Curie est la plus faible.

### **a. Analyses radiocristallographiques**

La diffraction des rayons X en incidence rasante des échantillons déposés avec polarisation du substrat (5 W) et traités thermiquement sous air montre la cristallisation progressive de la phase spinelle et la disparition de l'oxyde ( $Zn_{1-x}Fe_x$ )O (C) (fig. 64). Après le traitement thermique à 425°C, le diffractogramme met uniquement en évidence les raies caractéristiques de la phase spinelle, le ferrite substitué au zinc ainsi obtenu semble pur.



**Figure 64 :** Diffractogrammes de rayons X du film obtenu par polarisation du substrat (5 W), brut et traité thermiquement sous air à 325°C, 375°C et 425°C.

Le traitement thermique à 425°C a donc été appliqué à l'échantillon obtenu sans polarisation du substrat et le diffractogramme de rayons X met bien en évidence l'obtention d'une phase ferrite spinelle pure (fig. 65). Il semble donc que les traitements thermiques sous air à 425°C permettent d'obtenir des films exempts de ( $Zn_{1-x}Fe_x$ )O (C).

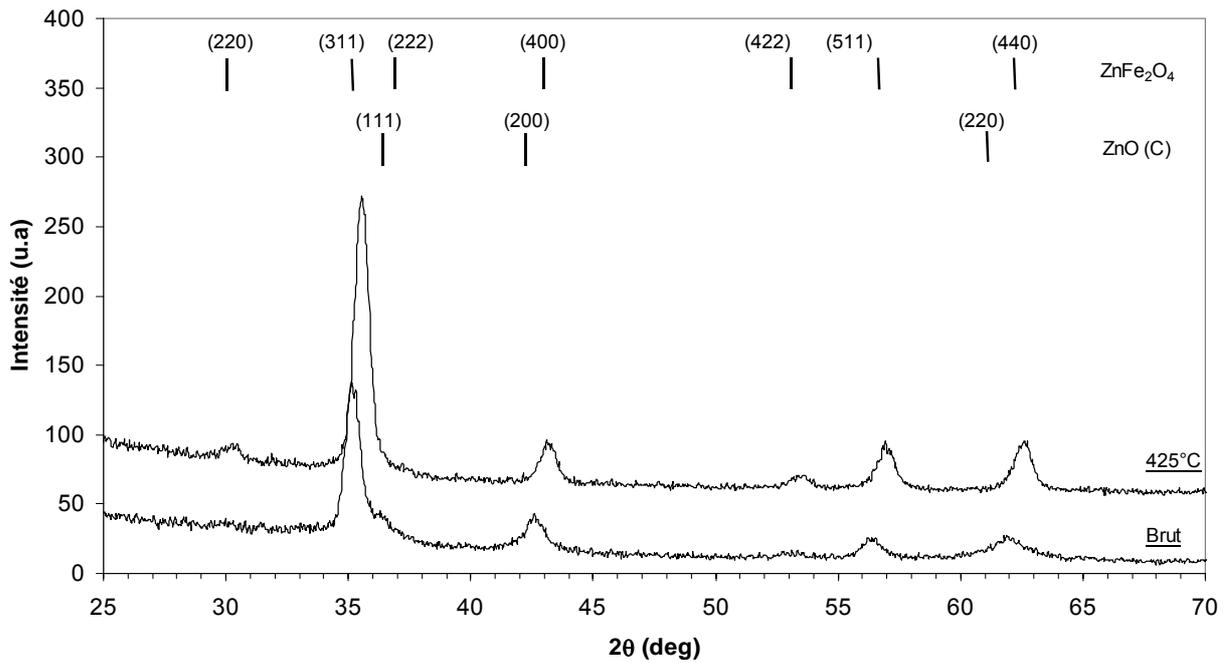


Figure 65 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon déposé sans polarisation du substrat, brut et traité thermiquement sous air à 425°C.

### **b. Propriétés magnétiques**

Nous avons mesuré les propriétés magnétiques des échantillons déposés sans polarisation du substrat et traités sous air à 375°C et 425°C. Les cycles d'hystérésis enregistrés à 300 K saturent au-delà d'un champ appliqué de 15 kOe et présentent des champs coercitifs équivalents aux échantillons bruts (150 Oe).

Nous constatons une légère diminution de la température de Curie, de 650 K à 580 K, uniquement lors du traitement à 425°C (fig. 66), qui engendre d'après les analyses de diffraction des rayons X, une phase spinelle pure. Ces résultats tendent à confirmer l'intégration des cations  $Zn^{2+}$  en plus grande quantité dans le ferrite. Néanmoins, la température de Curie obtenue est encore trop élevée par rapport à celle attendue pour un composé de formule  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_4$  ( $T_c < 273$  K).

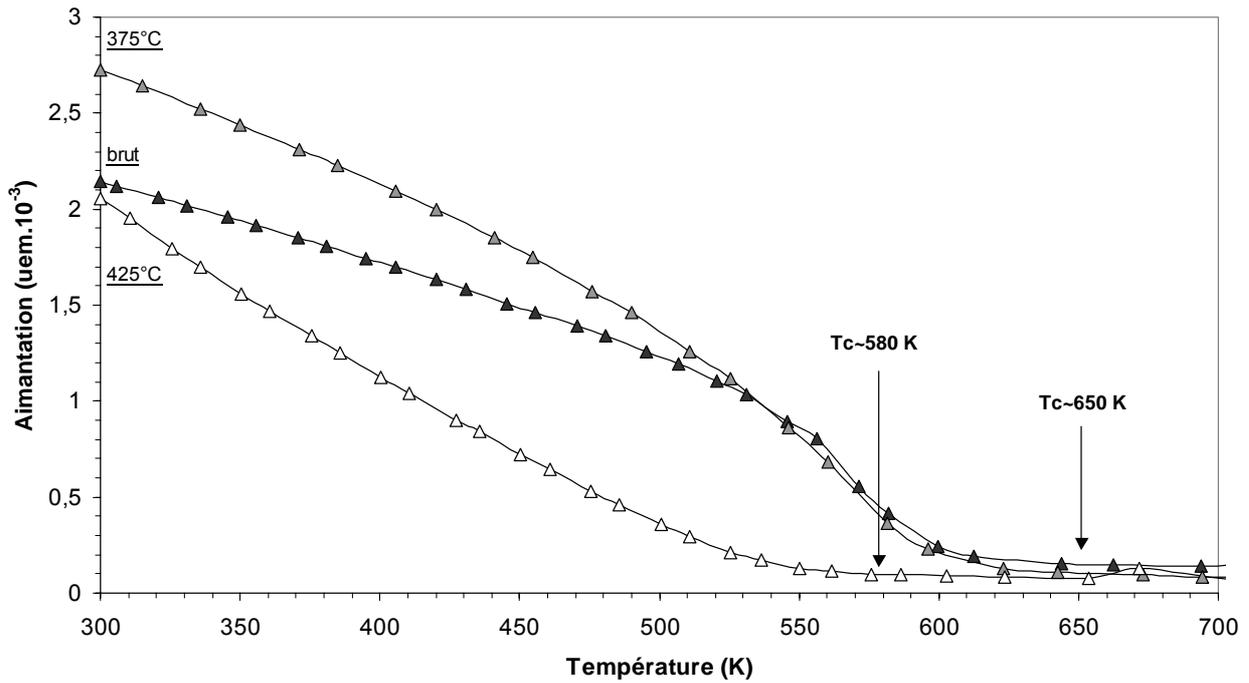


Figure 66 : Aimantation mesurée à 5 kOe en fonction de la température pour les films déposés sans polarisation du substrat brut et traités sous air à  $375^\circ\text{C}$  et  $425^\circ\text{C}$ .

Il semble donc que le traitement à  $425^\circ\text{C}$  n'ait pas assuré la totale réintégration des cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans la phase spinelle. Par ailleurs, un ferrite en sur-stoechiométrie en oxygène possède une température de Curie plus élevée, par exemple, l'oxydation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  provoque l'augmentation de  $T_c$  de 858 K à 1020 K<sup>130</sup>. Il est donc possible que l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ait eu lieu et que la phase obtenue après traitement thermique soit oxydée.

Les traitements thermiques sous air ne permettent donc pas d'obtenir la phase spinelle pure et non oxydée possédant les propriétés magnétiques recherchées.

## II. DEPOTS SOUS OXYGENE

Nous avons alors cherché à contrôler la stoechiométrie de la phase spinelle au cours du dépôt en pulvérisant la cible A ( $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) sous un mélange argon/oxygène avec un pourcentage en oxygène relativement faible. En effet, la pulvérisation avec de fortes teneurs en oxygène, a tendance à générer des ions  $\text{O}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  en grande quantité dans le plasma<sup>131</sup>, provoquant un bombardement énergétique de la couche en croissance, et pouvant favoriser les

phénomènes de repulvérisation. Par ailleurs, l'utilisation de l'oxygène en quantité trop importante peut aussi conduire à la formation de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nous avons donc conservé une pression de travail de 0,5 Pa, une distance cible–substrat de 50 mm et utilisé deux mélanges argon/oxygène à 100 et 500 ppm en  $\text{O}_2$ .

### **a. 100 ppm $\text{O}_2$**

Les échantillons ont tout d'abord été déposés sous un mélange argon/oxygène à 0,01% en oxygène. La vitesse de dépôt est de 5 nm/min, ce qui est très proche de celle observée lors de la pulvérisation sous un plasma d'argon.

L'analyse par diffraction des rayons X de ces échantillons met en évidence la présence d'une phase spinelle, dont l'état de cristallisation est semblable à celui des échantillons déposés dans les mêmes conditions mais avec un plasma d'argon pur (fig. 67). Par ailleurs, les raies (222), (400) et (440) de la phase spinelle présentent toujours un élargissement à leur base démontrant l'existence de l'oxyde  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C).

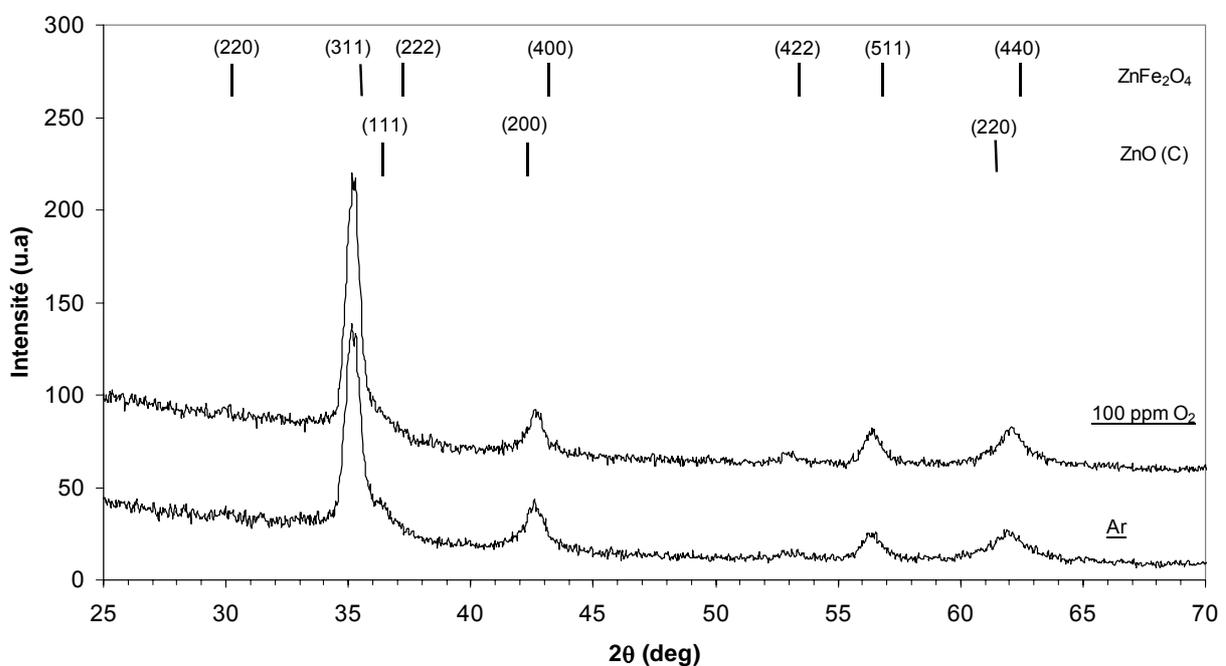


Figure 67 : Diffractogrammes de rayons X des films déposés sous argon pur et sous un mélange argon/oxygène avec 100 ppm  $\text{O}_2$ .

Ces échantillons présentent des cycles d'hystérésis à 300 K qui saturent et dont les champs coercitifs sont de 150 Oe. Les aimantations à saturation en fonction de la température de mesure, réalisées jusqu'à 400 K, étant relativement similaires à celles des échantillons déposés dans les mêmes conditions avec un plasma d'argon pur, nous pouvons considérer que leur température de Curie est certainement très proche ( $T_c \sim 650$  K). L'apport d'oxygène est donc insuffisant pour assurer l'intégration du zinc dans la phase spinelle.

### **b. 500 ppm O<sub>2</sub>**

Un nouveau mélange argon/oxygène à 0,05% en oxygène a alors été utilisé, les autres paramètres de dépôt restant constants par ailleurs.

Lors du contrôle de reproductibilité des couches minces, nous avons constaté que les propriétés électriques, pour des dépôts élaborés dans des conditions identiques, variaient fortement dans une gamme de résistivité de 2 à 7 Ohm.cm. De plus, l'augmentation du temps de prépulvérisation conduisait à une forte augmentation des résistivités électriques des couches minces de 2 à 210 Ohm.cm. Parallèlement, les analyses radiocristallographiques ne montraient pas de différence de cristallisation entre les différents dépôts et l'élargissement à la base des raies (222), (400) et (440) de la phase spinelle était toujours présent. L'augmentation de la résistivité ne pouvait alors être associée à une meilleure intégration du zinc dans la structure spinelle.

Ces variations des propriétés électriques sont donc certainement liées à des teneurs en oxygène des couches minces variables selon les temps de pulvérisation employés et la mise en condition de la cible. Ce phénomène résulte des réactions de surface de la cible avec l'oxygène qui sont d'autant plus importantes et difficilement maîtrisables que la cible est peu densifiée. Ainsi, les dépôts réalisés avec une teneur de 500 ppm en oxygène semblent conduire à la formation d'une phase spinelle partiellement oxydée, et à l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C). La formation de cet oxyde dans une atmosphère riche en oxygène est certainement liée au bombardement trop énergétique des ions  $O^-$  et  $O^{2-}$ . Ainsi, l'utilisation d'un plasma argon/oxygène à 500 ppm en oxygène ne conduit pas à des dépôts reproductibles et à des phases spinelles pures et stœchiométriques.

L'utilisation de teneurs intermédiaires en oxygène, comprises dans la gamme 100-500 ppm, pourrait éventuellement permettre l'augmentation significative de la pression d'oxygène sans favoriser le bombardement de la couche. Néanmoins, cette voie de synthèse des couches minces de ferrites de zinc combinée à l'utilisation d'une cible peu densifiée nous a semblé peu fiable et complexe à mettre en oeuvre, et a donc été abandonnée.

## **D. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DEPOT**

A ce stade, notre travail s'est focalisé sur la recherche de conditions de dépôt pouvant limiter le départ en oxygène de la couche. Il s'agissait donc de diminuer le bombardement ionique responsable des phénomènes de repulvérisation et de réduire la mobilité des adatoms de surface. Nous avons déjà vu qu'une augmentation de la distance cible-substrat conduisait à la diminution de l'énergie moyenne de bombardement de la couche par les particules incidentes et que l'utilisation du magnétron permettait de diminuer l'échauffement du substrat, c'est-à-dire la mobilité des adatoms de surface (Cf. Chap. I. §D). Il nous a donc semblé intéressant, préalablement à la réalisation des films, d'étudier plus précisément l'aspect énergétique des pulvérisations avec chacun de ces paramètres de dépôt.

### **I. ASPECT ENERGETIQUE**

#### **a. Energie de bombardement des particules incidentes**

L'énergie des particules incidentes ( $E_i$ ) varie en fonction du nombre de collisions que subissent les particules pulvérisées avant de se condenser sur le substrat. En effet, plus le nombre de collisions ( $n_c$ ) est grand, plus l'énergie des particules incidentes est faible. Le nombre de collisions  $n_c$  correspond au rapport de la distance cible-substrat ( $D$ ) sur le libre parcours moyen des particules ( $\lambda_m$ ). Or, le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression de dépôt ( $\lambda_m = K_g / P_{Ar}$  avec  $K_g$  constante dépendant du gaz et  $P_{Ar}$  pression de dépôt). La relation qui permet de déterminer le nombre de collisions en fonction de la pression de dépôt et de la distance cible-substrat est donc la suivante:

$$n_c \cdot K_g = P_{Ar} D \quad (25)$$

Le produit  $P_{Ar}D$ , que nous appelons "facteur de collision", rend compte directement du nombre de collisions, ainsi, l'augmentation de la distance cible-substrat conduit bien à un plus grand nombre de collisions entre les particules pulvérisées et donc à des énergies de bombardement du substrat plus faibles. Afin de classer les énergies de bombardement, nous avons calculé les produits  $P_{Ar}D$  (tableau 9), dans le cas de la distance initiale cible-substrat de 50 mm et dans le cas d'une distance de 80 mm, qui est la valeur la plus importante accessible sur le bâti de dépôt. A pression de dépôt identique, l'utilisation d'une distance cible-substrat de 80 mm au lieu de 50 mm conduit à la multiplication par 1,6 du facteur de collision.

Lors des pulvérisations en configuration magnétron, l'évolution des énergies de bombardement dépend aussi du facteur de collision  $P_{Ar}D$ . Néanmoins, la présence d'un champ magnétique près de la cible permet de confiner les électrons secondaires au voisinage de celle-ci et provoque une ionisation de l'argon en plus grande quantité et une pulvérisation de la cible plus importante. Les collisions multiples entre les atomes extraits de la cible sont donc accentuées par rapport à une pulvérisation de la cible sans magnétron et l'énergie de bombardement ( $E_i$ ) devrait donc être globalement plus faible.

### **b. Température atteinte par le substrat**

Pour déterminer l'échauffement du substrat au cours des pulvérisations, nous avons réalisé des dépôts sur un disque de cuivre fixé à l'extrémité d'un thermocouple. Nous avons considéré la variation de température  $\Delta T_s$  atteinte pour une épaisseur de dépôt de 300 nm, ce qui correspond systématiquement à la température de palier. Les valeurs de  $\Delta T_s$  sont reportées dans le tableau 9 pour chaque condition de dépôt.

Il est à noter que, dans le cas de la pulvérisation en configuration magnétron, l'échauffement de la cible au niveau de la zone soumise au bombardement des ions  $Ar^+$  est considérablement accru. C'est pourquoi en raison de la fragilité de la cible A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ), nous avons opté pour des conditions de pulvérisation relativement moins sévères en abaissant la puissance R.F. de 200 W (2,6 W/cm<sup>2</sup>) à 50 W (0,65 W/cm<sup>2</sup>).

Nous observons bien que l'utilisation d'une distance cible–substrat élevée et/ou du magnétron conduit à de plus faibles variations de température du substrat. Selon Richardt, l'échauffement du substrat a tendance à augmenter avec la vitesse de dépôt ( $v$ ) et donc avec la densité du plasma. Pour vérifier cette observation, nous avons calculé la vitesse  $v$  pour les différentes conditions d'élaboration des films (tableau 9) et reporté l'évolution de  $\Delta T_s$  en fonction de  $v$  (fig. 68).

		50		80	
D (mm)		50	80	50	80
$P_{Ar}$ (Pa)		0,5	2,0	0,5	2,0
$P_{Ar}D$ (Pa.mm)		25	100	40	160
Sans magnétron	$\Delta T_s$ (°C)	147	185	93	134
	$v$ (nm/min)	5,1	7,9	2,3	3,6
Avec magnétron	$\Delta T_s$ (°C)	91	84	55	48
	$v$ (nm/min)	6,8	6,3	3,8	3,3

Tableau 9 : Vitesse de dépôt ( $v$ ), facteur de collision ( $P_{Ar}D$ ) et variation de température du substrat ( $\Delta T_s$ ) en fonction des conditions de dépôt utilisées.

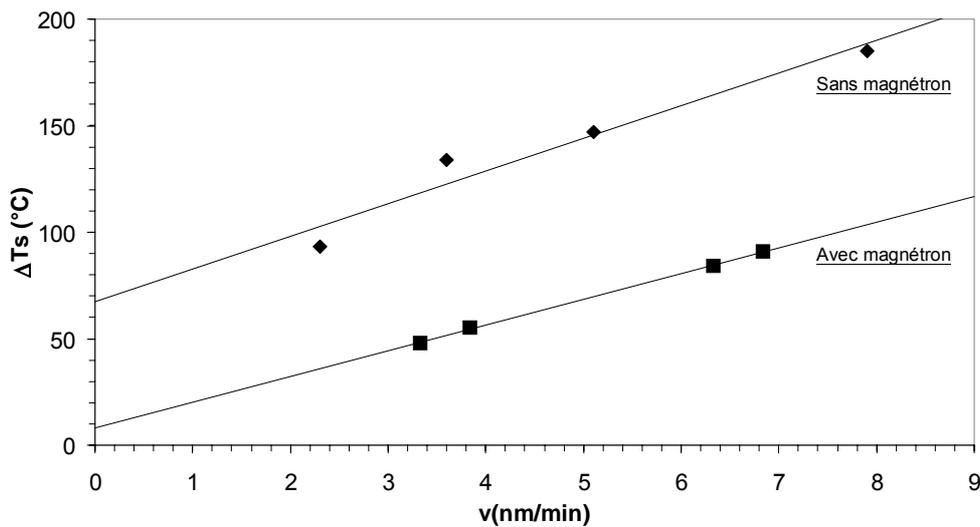


Figure 68 : Variation de la température atteinte par le substrat ( $\Delta T_s$ ) en fonction de la vitesse de dépôt ( $v$ ) avec et sans magnétron.

Nous constatons effectivement qu'avec ou sans configuration magnétron,  $\Delta T_s$  augmente avec la vitesse de dépôt et que cette évolution est linéaire. Dans le cas des pulvérisations en configuration magnétron, nous constatons que cette droite est décalée vers les basses températures.

L'évolution linéaire de la température atteinte par le substrat en fonction de la vitesse de dépôt est relativement surprenante. Ce comportement a été mentionné par Pargellis<sup>132</sup>, qui a décomposé l'échauffement du substrat en plusieurs contributions énergétiques:

- La chaleur rayonnée par la surface de la cible ( $P_r$ ) qu'il est possible de négliger en refroidissant fortement la cible,
- Le bombardement de la couche par un flux de particules très énergétiques tels que les atomes provenant de la cible ( $P_a$ ), les atomes d'argon rétro-diffusés ( $P_{ar}$ ), et les électrons secondaires ( $P_e$ ),
- La chaleur de condensation ( $P_c$ ) développées par les atomes adsorbés.

Ainsi, l'échauffement du substrat ( $\Delta T_s$ ) constitue un indicateur de l'énergie globale reçue par la couche et peut globalement s'écrire:

$$\Delta T_s = P_a + P_{ar} + P_e + P_c \quad (26)$$

Pargellis a alors considéré qu'en configuration magnétron, la contribution  $P_e$  des électrons secondaires pouvait être négligée. En effet, la présence d'un champ magnétique près de la cible permet de confiner les électrons au voisinage de celle-ci, permettant d'abaisser fortement le bombardement dû aux électrons secondaires énergétiques. Il a alors montré que les contributions énergétiques apportées par l'argon rétro-diffusé, les particules incidentes et la chaleur de condensation étaient toutes proportionnelles à la vitesse de dépôt  $v$ , conduisant globalement à une relation de proportionnalité entre l'échauffement du substrat et la vitesse de dépôt  $v$ .

D'après les résultats obtenus lors des dépôts sans magnétron où le terme  $P_e$  n'est pas négligé, nous pouvons associer l'ordonnée à l'origine de  $\Delta T_s=f(v)$  à la contribution des

électrons secondaires. Nous constatons ainsi le rôle prépondérant des électrons secondaires sur l'échauffement du substrat au cours du dépôt.

Nous pouvons donc établir que de façon générale, lors des dépôts par pulvérisation cathodique radiofréquence, l'échauffement du substrat  $\Delta T_s$  est une fonction linéaire de la vitesse de dépôt des particules pulvérisées, dont l'ordonnée à l'origine correspond à l'énergie résultant du bombardement de la couche par les électrons secondaires :

$$\Delta T_s \sim a.v + P_e \quad (27)$$

Cette étude présente un intérêt certain puisqu'elle nous permet pour un matériau et une configuration donné d'estimer l'échauffement du substrat à partir de la vitesse de dépôt, qui est un paramètre facile à calculer.

Concernant l'évolution des vitesses de dépôt avec la pression, dans le cas des pulvérisations sans magnétron, nous constatons qu'elle est identique pour  $D=50$  mm et  $D=80$  mm, et que les vitesses de dépôt sont plus faibles pour une distance cible-substrat plus grande. En effet, dans ce cas, le nombre de collisions que subissent les particules pulvérisées est plus élevé, provoquant leur dispersion dans l'enceinte et un taux de condensation par unité de surface du substrat moins important. De plus, nous pouvons assimiler la zone de dépôt à un cône dont le sommet est constitué par la cible, le dépôt ne se fait donc pas de manière unidirectionnelle. Ainsi, plus la distance cible-substrat augmente, plus la base du cône est grande et plus le nombre d'espèces déposées par unité de surface est petit.

En revanche, nous constatons que, dans la configuration magnétron, les vitesses de dépôt sont plus importantes lors des pulvérisations à basse pression, ce qui est certainement lié à l'accroissement de l'effet de pulvérisation. Ainsi, les collisions multiples entre les atomes extraits de la cible sont accentuées et tendent à faire diminuer la vitesse de dépôt pour des pressions d'argon élevées.

### **c. Conclusion**

La mise en oeuvre d'une distance cible–substrat élevée entraîne une diminution de l'énergie de bombardement de la couche par les particules pulvérisées, et un plus faible échauffement du substrat. L'utilisation d'un magnétron permet d'abaisser de façon encore plus significative le bombardement de la couche par les différentes espèces énergétiques présentes dans le plasma.

Nous avons alors choisi d'étudier les propriétés structurales et magnétiques des couches minces de ferrites de zinc en diminuant le bombardement ionique de la couche et en réduisant la mobilité des adatoms de surface, de façon progressive.

## **II. INFLUENCE DE LA DISTANCE CIBLE-SUBSTRAT SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES**

Dans un premier temps, la distance cible–substrat a donc été fixée à 80 mm, les autres paramètres de dépôt restant identiques à ceux utilisés précédemment (tableau 10).

Cible	A: $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$
Densité de puissance $D_W$ (W/cm <sup>2</sup> )	2,6
Pression de dépôt $P_{Ar}$ (Pa)	0,5-2,0
Epaisseur des films $e$ (nm)	300
Type de substrat	verre

Tableau 10 : Paramètres de dépôt.

### **a. Analyses radiocristallographiques**

Les films minces élaborés à une distance cible–substrat de 80 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa ont été étudiés par diffraction des rayons X en incidence rasante (fig. 69). Leur diffractogramme met en évidence les raies caractéristiques de la phase spinelle.

Pour le dépôt élaboré à basse pression, nous constatons une moins bonne cristallisation de la phase spinelle ainsi qu'un léger élargissement de ses raies (222), (400) et (440). Ces caractéristiques sont révélatrices de la présence de l'oxyde ( $Zn_{1-x}Fe_x$ )O (C) en faible quantité. Au contraire, l'échantillon déposé à haute pression semble présenter la phase spinelle pure.

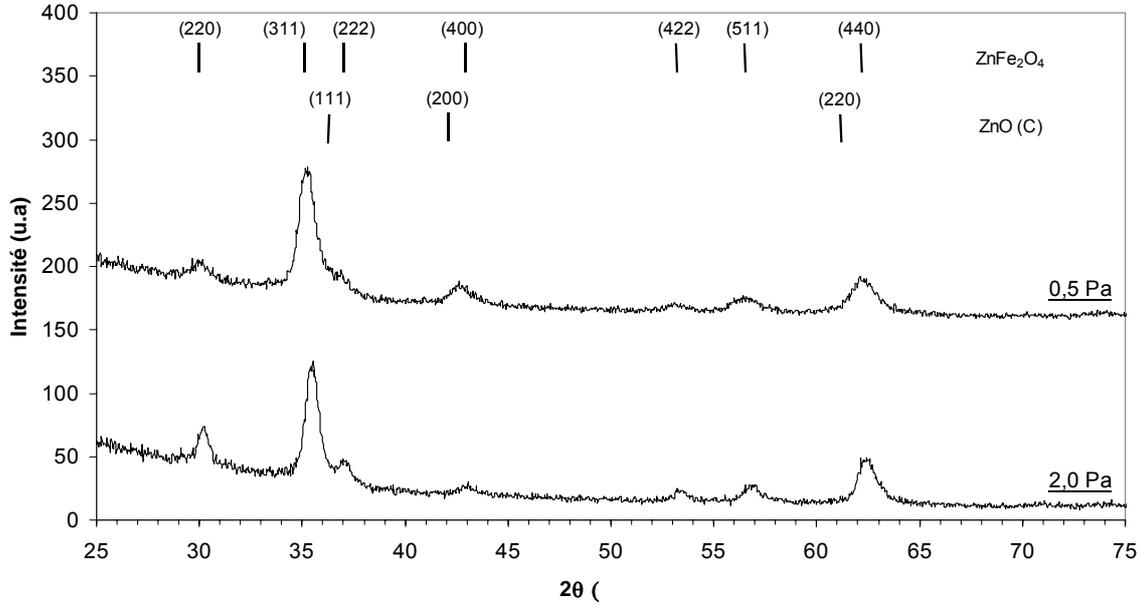


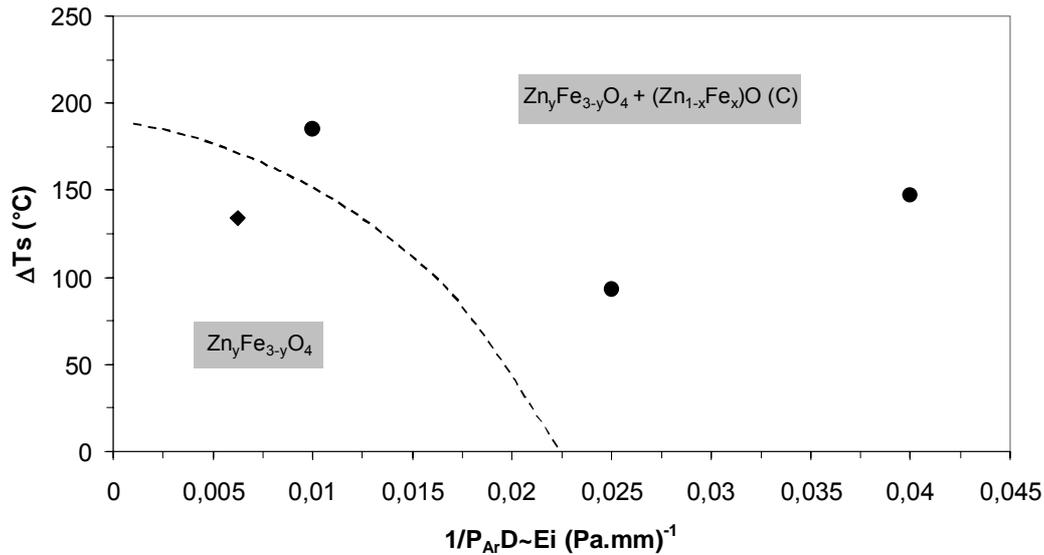
Figure 69 : Diffractogrammes de rayons X pour les films déposés à une distance cible–substrat de 80 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa.

D'après les diffractogrammes de rayons X, nous avons indiqué dans le tableau 11, la présence de l'oxyde ( $Zn_{1-x}Fe_x$ )O (C) par la marque \* et sa proportion estimée en multipliant le nombre de \*.

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$1/P_{Ar}D$ (Pa.mm) <sup>-1</sup>	0,04	0,01	0,025	0,00625
$\Delta Ts$ (°C)	147	185	93	134
$(Zn_{1-x}Fe_x)O$	*	**	*	/

Tableau 11: Inverse du "facteur de collisions" ( $1/P_{Ar}D$ ), échauffement du substrat ( $\Delta Ts$ ) et proportion de ( $Zn_{1-x}Fe_x$ )O (C) estimée à partir de la diffraction des rayons X.

Nous avons vu précédemment que la formation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C) était liée à un appauvrissement en oxygène de la couche en raison à la fois de l'augmentation de la mobilité de surface dont  $(\Delta Ts)$  est un indicateur et de l'énergie de bombardement de la couche par les particules incidentes ( $\sim 1/P_{Ar}D$ ). Nous avons reporté les résultats concernant la présence de l'oxyde de zinc indiqués dans le tableau 11 en fonction de l'échauffement du substrat et de l'énergie de bombardement des particules incidentes estimée (fig. 70).



**Figure 70:** Evolution des phases présentes au sein des couches minces de ferrites de zinc en fonction de l'échauffement du substrat ( $\Delta Ts$ ) et de l'énergie apportée par les particules incidentes ( $E_i$ ).

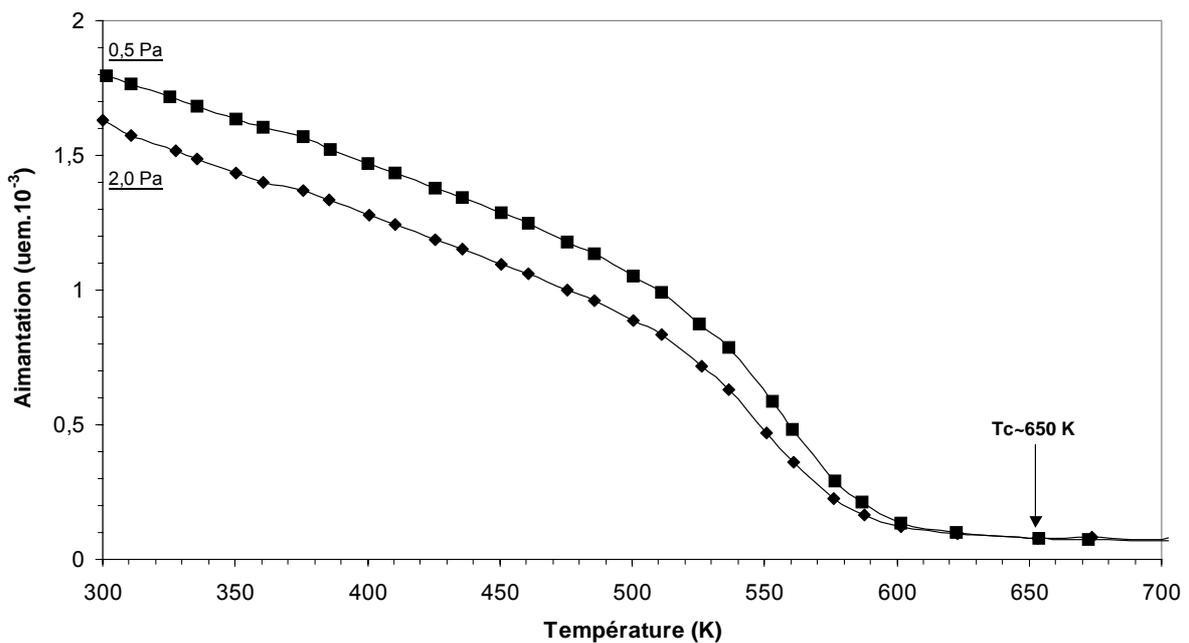
Nous constatons que l'obtention d'un ferrite substitué au zinc pur correspond à un abaissement simultané de l'énergie de bombardement  $E_i$  et de l'échauffement du substrat  $\Delta Ts$ . Ainsi, nous pouvons envisager l'existence de deux zones: les hautes températures et énergies de bombardement qui conduisent à un spinelle et à l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C), et les basses température et énergies  $E_i$  qui conduisent à des ferrites de zinc purs.

En choisissant des conditions qui limitent le bombardement énergétique de la couche, il est possible, comme nous l'avions supposé dans la partie précédente, d'éviter les phénomènes de réduction des ferrites de zinc et la formation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C).

### **b. Propriétés magnétiques**

Les films élaborés dans ces conditions de dépôt présentent des cycles d'hystérésis similaires ; les aimantations à saturation sont de l'ordre de  $1,9 \cdot 10^{-3}$  uem et le champ coercitif augmente de 50 à 100 Oe lorsqu'on abaisse la pression de dépôt. Les ferrites de zinc déposés à une distance cible-substrat de 80 mm, à 0,5 ou 2,0 Pa sont donc toujours ferrimagnétiques à 300K.

Des mesures de l'aimantation en fonction de la température ont alors été réalisées sur les échantillons déposés à 0,5 et 2,0 Pa jusqu'à des températures de 720 K (fig. 71). Bien que le film déposé à haute pression ne semble pas présenter de phase de type  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C), sa température de Curie est équivalente à celle de la couche élaborée à faible pression. En effet, les deux types de dépôt possèdent une  $T_c$  proche de 650 K.



**Figure 71 :** Aimantation mesurée à 5000 Oe en fonction de la température pour les échantillons déposés à une distance cible-substrat de 80 mm, à 0,5 Pa et 2,0 Pa.

L'existence d'une température de Curie aussi élevée, pour les deux types de dépôt, pourrait alors être associée à une redistribution cationique au sein de la structure spinelle liée au bombardement énergétique de la couche en croissance. En effet, ce phénomène a déjà été observé par Tanaka lors de dépôts de ferrite de manganèse par pulvérisation cathodique

radiofréquence. Les couches minces élaborées à une distance cible–substrat de 80 mm sont donc soumises à un bombardement encore trop important pour permettre l'obtention de la phase ferrite spinelle possédant les propriétés magnétiques recherchées.

### III. INFLUENCE DE LA CONFIGURATION MAGNETRON SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES

Nous avons alors cherché dans ce qui suit à diminuer significativement le bombardement de la couche en réalisant des dépôts en configuration magnétron.

#### **a. Conditions de dépôt**

Les dépôts en configuration magnétron ont été réalisés à partir de la cible B de composition  $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ . En effet, afin d'obtenir des dépôts de qualité, nous avons choisi d'utiliser cette cible qui est mieux densifiée que la cible A et qui aura tendance à libérer moins de gaz occlus dans le système. Les échantillons ont été déposés sous argon et la puissance de travail a été fixée à 50W soit environ  $0,9 \text{ W/cm}^2$ . La volonté d'obtenir des résistivités électriques faibles nous a conduit à réaliser les dépôts à une distance cible-substrat de 50 mm et à une pression de dépôt de 0,5 Pa.

Les paramètres de dépôt utilisés sont résumés dans le tableau 12. Dans ces conditions de pulvérisation, la vitesse de dépôt est relativement élevée, elle est en effet de 7,6 nm/min. La variation de température du substrat est de  $73^\circ\text{C}$ , ce qui est tout à fait satisfaisant.

Cible	B: $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$
Densité de puissance $D_w(\text{W/cm}^2)$	0,9
Distance cible-substrat D (mm)	50
Pression de dépôt $P_{Ar}$ (Pa)	0,5
Epaisseur des films (e) (nm)	300
Type de substrat	verre

Tableau 12 : Paramètres de dépôt utilisés lors des pulvérisations en configuration magnétron.

La composition des couches minces a été déterminée par des dosages à la microsonde électronique. Le rapport Zn/Fe ainsi mesuré est de 0,47 ce qui correspond pour un composé pur et stoechiométrique à un spinelle de formule:  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_4$ . Les couches minces se sont donc fortement enrichies en zinc au cours du dépôt. En pulvérisation cathodique radiofréquence, la composition des films tend à être la même que celle de la cible, à condition que cette dernière soit suffisamment bien refroidie pour éviter la diffusion des composants possédant le rendement de pulvérisation le plus élevé. Ce dernier varie d'une manière périodique avec le nombre atomique de l'élément et dépend de l'énergie de liaison de l'élément dans le matériau considéré. Ainsi, le zinc compte tenu de son numéro atomique a tendance à avoir un rendement élevé qui est d'autant plus important que son énergie de liaison dans les ferrites spinelles est faible. Lors de l'utilisation d'un magnétron qui favorise l'échauffement de la cible, le zinc est par conséquent pulvérisé préférentiellement. Cet enrichissement en zinc ne constitue pas un problème à ce stade de l'étude. Il serait par la suite possible de moduler la composition des dépôts en améliorant le refroidissement de la cible et en utilisant des puissances R.F. plus faibles.

### **b. Analyses radiocristallographiques**

Les films minces élaborés en configuration magnétron ont été étudiés par diffraction des rayons X en incidence rasante (fig. 72). Leur diffractogramme fait uniquement apparaître les raies caractéristiques de la phase spinelle. Ces conditions de dépôt semblent donc conduire à l'élaboration d'une phase spinelle pure  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_{4\pm\delta}$  sans présence perceptible de l'oxyde  $(Zn_xFe_{1-x})O$  (C).

### **c. Propriétés magnétiques**

Les mesures magnétiques effectuées sur ces échantillons à 300 K mettent en évidence des cycles d'hystérésis qui saturent à 12 kOe et dont le champ coercitif est de 100 Oe (fig. 73). Le ferrite spinelle de composition  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_{4\pm\delta}$  est donc ferrimagnétique à 300 K et sa température de Curie est proche de 650 K (fig. 74). C'est un résultat très surprenant compte tenu qu'un tel composé est censé être paramagnétique à 300 K.

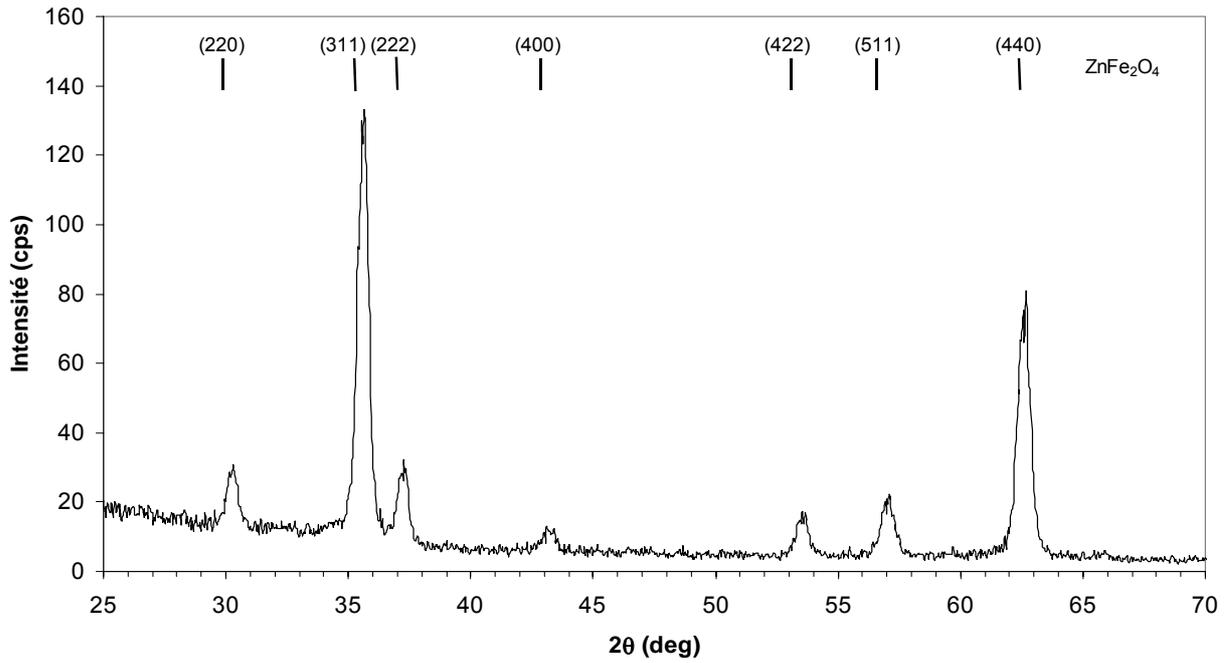


Figure 72 : Diffractogramme de rayons X du film élaboré en configuration magnétron.

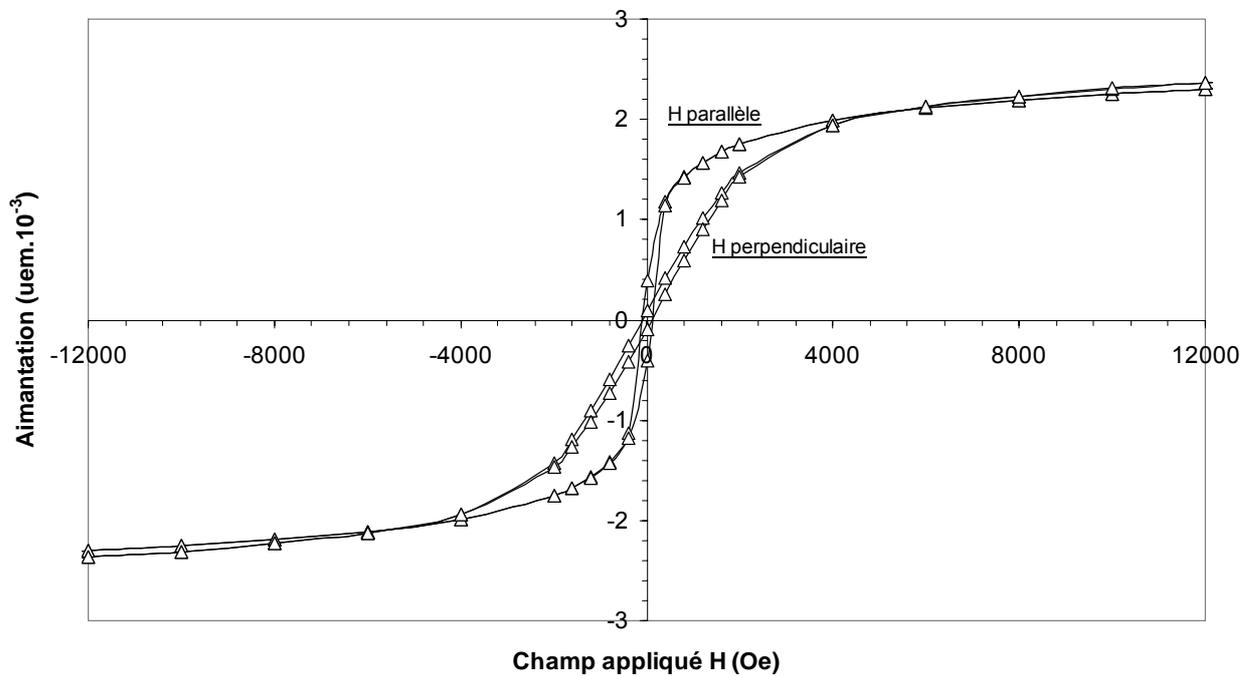


Figure 73 : Cycle d'hystérésis à 300 K du film déposé en configuration magnétron.

Afin d'essayer de comprendre les raisons pour lesquelles on observe un comportement ferrimagnétique, nous avons réalisé des recuits sous air à différentes températures. Nous constatons une diminution de la température de Curie lors du traitement à 400°C ( $T_c \sim 520$  K – fig. 74), puis de nouveau une augmentation de  $T_c$  au-delà de 400°C, correspondant à l'oxydation de la phase spinelle. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de zinc en dehors de la structure spinelle. Mais, la température de Curie obtenue lors du traitement thermique à 400°C est encore trop élevée pour un composé de formule  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_4$ . L'énergie apportée à la couche ayant été fortement diminuée, il n'est pas possible qu'une grande quantité de cations  $Zn^{2+}$  soit présente en dehors de la phase spinelle et que les traitements thermiques ne permettent pas de l'intégrer totalement dans le ferrite. La présence d'oxyde de zinc en faible quantité ne permet pas d'expliquer l'obtention d'une température de Curie élevée.

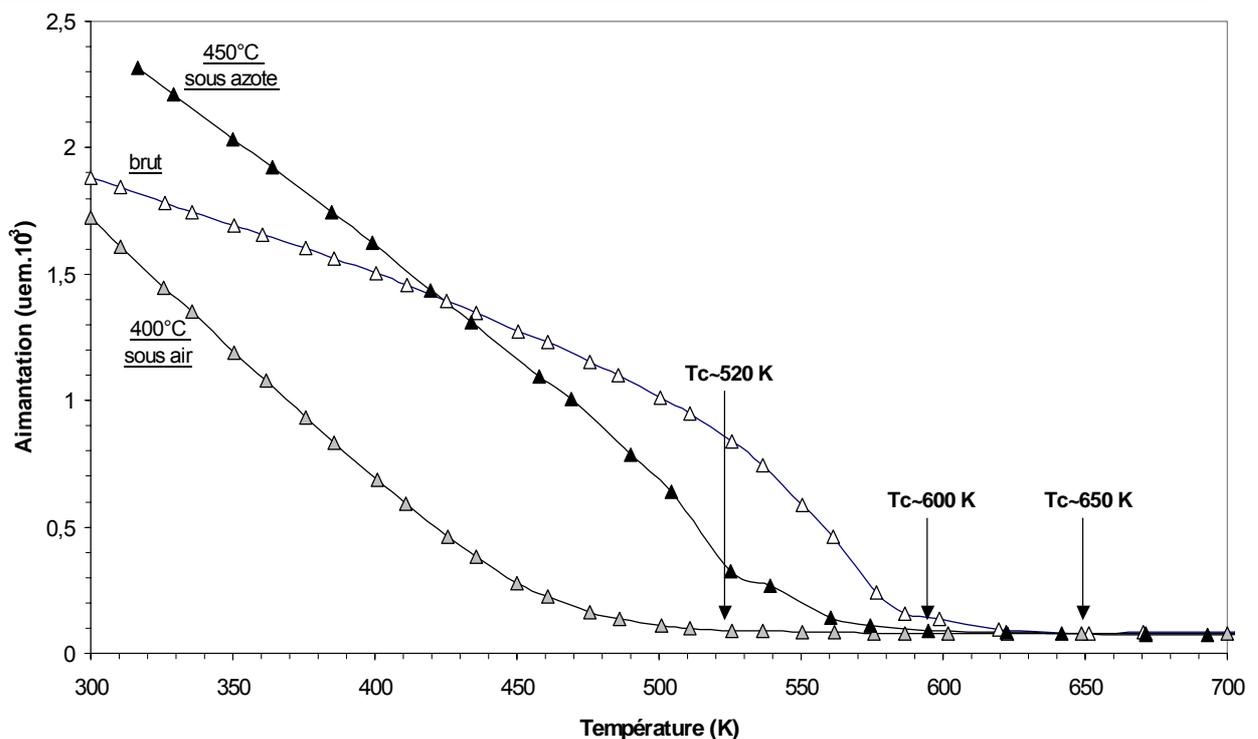


Figure 74 : Aimantation mesurée à 5 kOe en fonction de la température pour le film déposé en configuration magnétron, brut, traité à 400°C sous air et à 450°C sous azote.

La forte valeur de  $T_c$  pourrait résulter d'une distribution cationique partiellement inverse (cations  $Zn^{2+}$  placés en faible proportion dans les sites Oh) résultant du bombardement énergétique de la couche en croissance. Un tel phénomène a déjà été observé pour le ferrite de

zinc sous forme de poudre nanométrique, qui pour un fort taux d'inversion peut présenter une température de Curie voisine de 460 K<sup>133</sup>. Nous avons donc réalisé des traitements thermiques sous azote à 450°C (fig. 74) pour tenter de ramener la couche à l'équilibre thermodynamique ( $Zn^{2+}$  en sites tétraédriques uniquement). La température de Curie n'a pas toutefois diminué de façon significative, la redistribution cationique ne permet donc pas d'expliquer les propriétés magnétiques observées.

Par ailleurs, il est étonnant de constater que quasiment tous les échantillons à l'état brut de dépôt présentent une température de Curie de 650 K alors que les conditions de dépôt utilisées mettent en jeu des énergies de bombardement  $E_i$ , des échauffements du substrat et des compositions sur couche mince très différentes. A ce stade, il est alors possible d'envisager l'existence d'un phénomène inhérent à la méthode de dépôt, responsable de telles propriétés.

En effet, l'élaboration des ferrites par pulvérisation cathodique radiofréquence correspond à des réductions sous faible pression en oxygène et à haute température, et les propriétés magnétiques de ferrites obtenus dans de telles conditions n'ont a priori jamais été étudiées et nous ne connaissons pas leur comportement lors de traitements thermiques sous air. Par ailleurs, les données thermodynamiques concernant ces produits sont relativement rares dans la littérature et, de ce fait, nous n'avons pas pu obtenir les diagrammes d'équilibre correspondant au système Fe-Zn-O sous pression réduite d'oxygène, pour guider nos interprétations.

## **E. ETUDE SUR POUDRE**

Afin de mieux comprendre l'origine des températures de Curie anormales mesurées pour les couches minces de ferrites de zinc, nous avons réalisé une étude complémentaire sur les poudres de composition équivalente, ayant subi des traitements thermiques à haute température sous faible pression partielle d'oxygène. En outre, ces poudres peuvent être plus aisément caractérisées que les couches minces correspondantes.

## I. ETUDE DES CIBLES A ET B

Les cibles A ( $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) et B ( $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) ont été élaborées à l'aide d'un traitement thermique sous azote, à une température voisine de  $1000^\circ\text{C}$ , à l'issue duquel elles présentaient la phase spinelle pure (Cf. Chap. III). Nous avons donc étudié plus précisément les propriétés structurales et magnétiques des poudres A et B issues respectivement du broyage des disques témoins des cibles A et B.

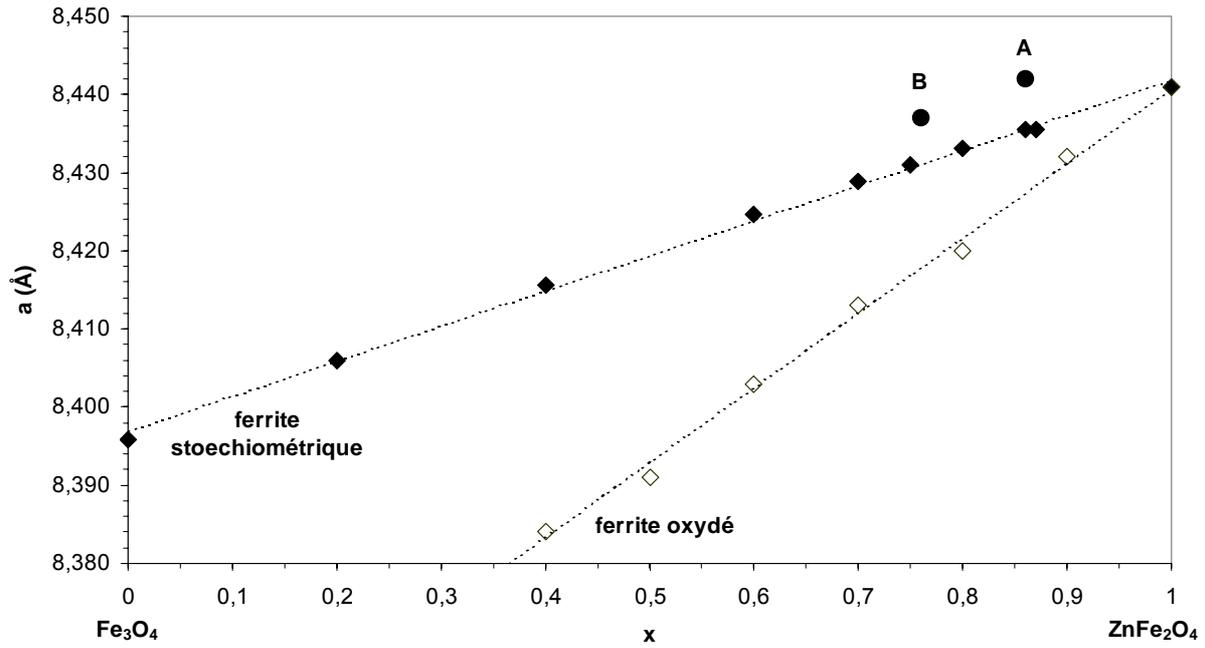
### a. Analyses radiocristallographiques

L'exploitation des diffractogrammes de rayons X de ces poudres à l'aide de la méthode de Rietveld nous a permis de déterminer le paramètre de maille de la phase spinelle (a) (tableau 13).

	Poudre A	Poudre B
Composition	$\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$	$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_{4\pm\delta}$
a (Å)	$8,4420 \pm 0,0002$	$8,4370 \pm 0,0002$

Tableau 13 : Paramètre de maille (a) des poudres A et B.

Pour les deux cibles, le paramètre de maille est plus élevé que le paramètre théorique calculé par la méthode de Poix<sup>134</sup> (fig. 75). La phase spinelle  $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$  de la poudre A possède notamment un paramètre de maille équivalent à celui de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 8,441 \text{ \AA}$ ).



**Figure 75:** Paramètres de maille expérimentaux des poudres A ( $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) et B ( $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) et paramètres de maille théoriques calculés par la méthode de Poix pour des ferrites de zinc stoechiométriques et oxydés.

Une telle augmentation du paramètre de maille a déjà été observée lors de traitements thermiques de réduction sous hydrogène entre 300 et 350°C du ferrite de zinc<sup>135</sup>. En effet, pour des temps de traitement courts, les auteurs obtiennent un ferrite de zinc pur, dont le paramètre de maille est de 8,447 Å contre 8,440 Å normalement.

Pour des temps de traitement plus longs, ils observent que le paramètre de maille de la phase spinelle continue à augmenter alors qu'un composé de type wustite dont les grains sont de l'ordre de 2 à 10 nm commence à précipiter. Compte tenu que la structure spinelle et la structure NaCl (type wustite) possèdent le même type d'arrangement cubique à face centrée des atomes d'oxygène (tableau 14), ils en déduisent que la formation de la phase de type wustite ne peut résulter que de la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et du déplacement de ces derniers dans des sites octaédriques de la phase spinelle normalement vacants, sites que nous nommerons dorénavant "interstitiels". Ils considèrent ainsi que l'expansion du volume du réseau de la phase spinelle résulte de l'excès de cations dans des sites octaédriques "interstitiels".

<u>Magnétite</u>	<u>Wustite</u>	<u>Ferrites de zinc</u>
(structure spinelle)	(structure NaCl)	(structure spinelle)
$Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$	$Fe_i^{3+} [Fe_{1-3z}^{2+} Fe_{2z-i}^{3+} \square_{z+i}] O^{2-}$	$Zn_y^{2+} Fe_{1-y}^{3+} [Fe_{1-y}^{2+} Fe_{1+y}^{3+}] O_4^{2-}$

Tableau 14: Formules structurales de la magnétite, de la wustite et des ferrites de zinc (les sites Oh sont figurés entre crochets).

Le rayon des ions  $Fe^{2+}$  en coordinence 6 ( $r=0,92 \text{ \AA}$ ) est plus grand que celui des ions  $Fe^{3+}$  ( $r=0,78 \text{ \AA}$ ), ce qui peut effectivement expliquer l'augmentation du paramètre de maille. Par ailleurs, Schaeffer et col<sup>136</sup>. ont réalisé des traitements thermiques sous argon pour des températures proches de  $1000^\circ\text{C}$  de mélanges de  $Fe_3O_4$  et  $ZnFe_2O_4$  en proportion variable. Ils obtiennent bien la phase spinelle pure, sur tout le domaine de composition, et ils constatent un paramètre de maille anormalement élevé. Il est donc possible d'envisager que, lors de l'élaboration des cibles A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ) sous azote à une température proche de  $1000^\circ\text{C}$ , les ferrites de zinc obtenus présentent un excès de cations  $Fe^{2+}$  "interstitiels" situés en sites octaédriques.

De plus, la réduction à haute température du ferrite de zinc conduit, sous air, à la formation de  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (H) où le zinc est tétracoordonné et, sous faible pression d'oxygène, à la précipitation d'un oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C)<sup>129</sup> au sein duquel le zinc est hexacoordonné. En suivant le raisonnement de Togawa, le zinc normalement situé en site tétraédrique dans la structure spinelle pourrait donc migrer dans les sites octaédriques lors des traitements de réduction à basse pression partielle d'oxygène et à haute température.

Ainsi, les poudres A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ) seraient sous-stoechiométriques en oxygène avec un excès d'ions  $Fe^{2+}$  situés dans des sites octaédriques "interstitiels" et des ions  $Zn^{2+}$  hexacoordonnés. En revanche, les diffractogrammes de rayons X ne nous permettent pas de conclure quant à la précipitation sous forme de grains nanométriques du composé  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C).

### **b. Propriétés magnétiques**

Les propriétés magnétiques des poudres ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre fonctionnant par extraction de l'échantillon. Elles mettent en évidence la présence de cycles d'hystérésis à 300 K qui ne saturent pas et dont les champs coercitifs sont respectivement de 40 et 20 Oe (fig. 76) pour les poudres A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ).

En reportant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température de mesure, nous avons pu déterminer la température de Curie des poudres A et B, reportée dans le tableau 15. La figure 77 illustre la méthode de détermination de la température de Curie pour la poudre A.

	Poudre A	Poudre B
Composition	$Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$	$Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$
Tc (litt) <sup>64,65,51</sup>	< 273 K	~335-423 K
Tc (exp)	432 K	500 K

**Tableau 15:** Valeurs des températures de Curie issues de la littérature, Tc (litt), et déterminées expérimentalement, Tc (exp), pour les poudres A et B.

Nous constatons que les températures de Curie des poudres A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ) sont bien plus élevées que celles mentionnées dans la littérature (tableau 15). L'augmentation de Tc dans les ferrites de zinc est souvent associée à une redistribution du zinc dans les sites octaédriques permettant de créer des interactions magnétiques plus fortes entre les sites octaédriques et tétraédriques<sup>69,133</sup>. Les propriétés magnétiques des poudres A et B tendent ainsi à confirmer la présence de zinc en site Oh. Par ailleurs, la non saturation du cycle peut indiquer la contribution d'une composante paramagnétique du type  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C), présente sous forme de nanoparticules.

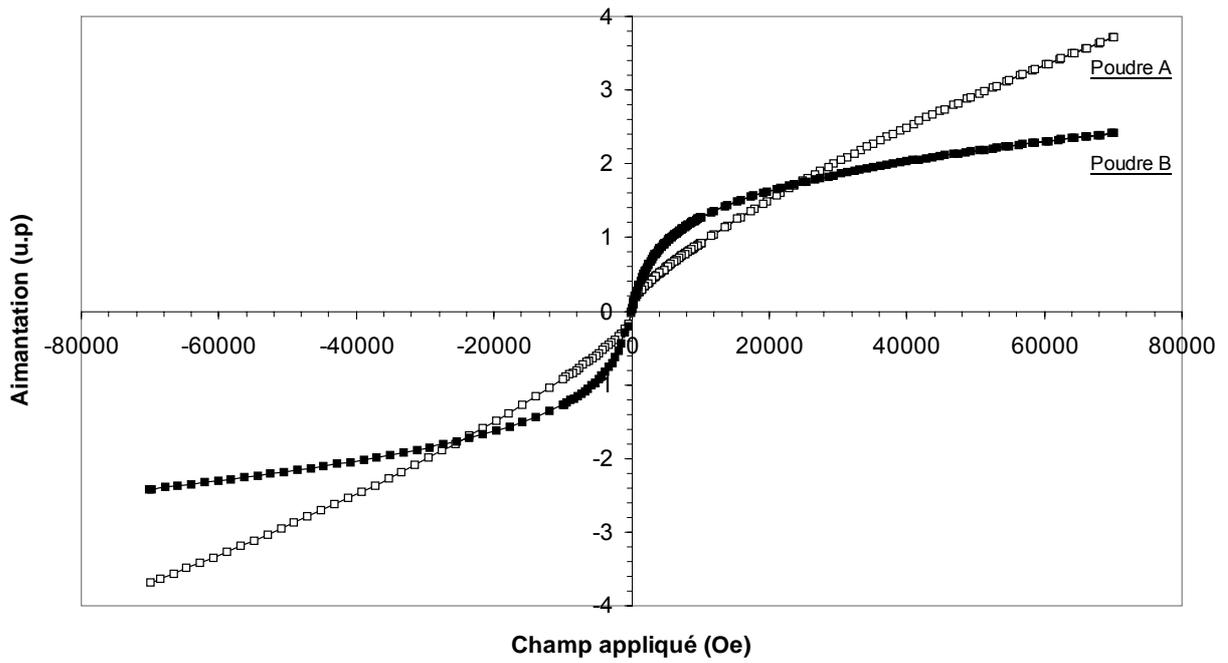


Figure 76 : Cycles d'hystérésis à 300 K des poudres A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ).

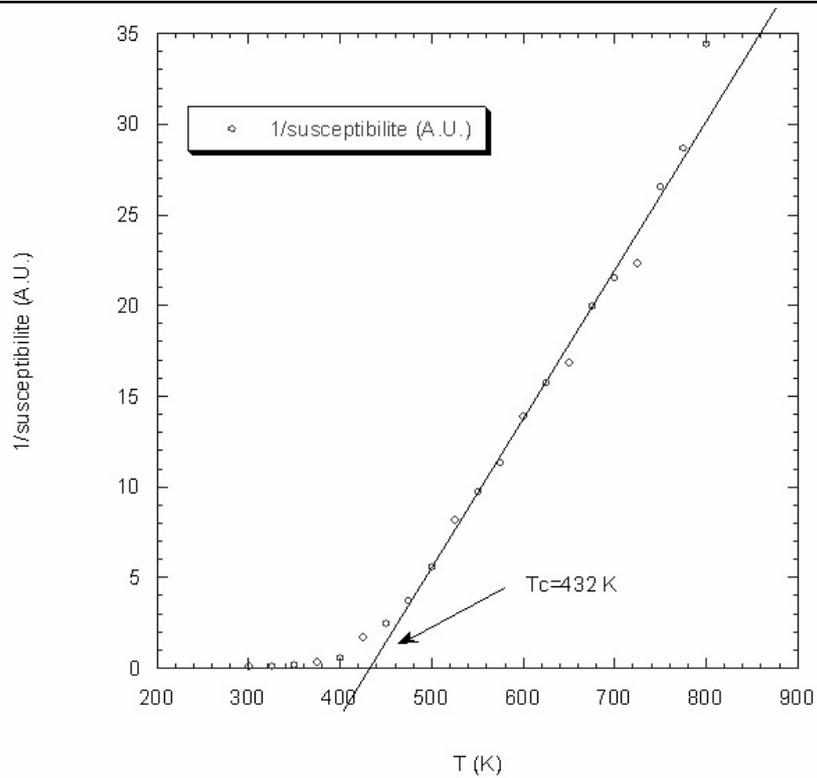
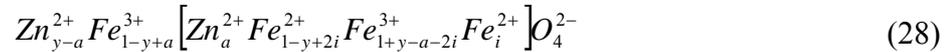


Figure 77 : Mesure de la température de Curie de la poudre A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ).

### **c. Conclusion**

Les poudres A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4\pm\delta}$ ) et B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4\pm\delta}$ ) issues d'un traitement thermique sous azote à des températures proches de  $1000^{\circ}C$ , présentent donc d'après la diffraction des rayons X une phase spinelle pure, dont la température de Curie est plus élevée que celle déterminée dans la littérature pour des ferrites de zinc de compositions identiques. Les anomalies constatées sur ces poudres semblent bien équivalentes à celles rencontrées sur couche mince notamment lors des dépôts en configuration magnétron.

De telles anomalies sont certainement liées à l'existence d'une phase spinelle en sous-stoechiométrie en oxygène de la forme:



et éventuellement à la présence de nanoparticules de  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C) non révélées par diffraction des rayons X. Les cibles de pulvérisation A et B sont donc en déficit d'oxygène, nous pouvons les noter respectivement  $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4-\delta}$  et  $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4-\delta}$ . Compte tenu que la méthode de dépôt utilisée a tendance à être réductrice, il n'est pas étonnant d'obtenir sur couche mince des ferrites de zinc en sous-stoechiométrie.

## **II. ETUDE DE LA POUDRE C DE COMPOSITION $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$**

Nous avons alors voulu compenser la sous-stoechiométrie en oxygène en réalisant des traitements thermiques sous air et vérifier s'il était possible d'obtenir la phase spinelle présentant les propriétés magnétiques recherchées. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi de synthétiser une nouvelle phase spinelle de composition  $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ , dont la température de Curie théorique est proche de 300 K.

### **a. Synthèse et caractérisations**

La poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4\pm\delta}$ ) a donc été préparée suivant le protocole mis en place dans le chapitre III. Le mélange d'oxydes issu de la décomposition des oxalates est traité sous air à

1100°C puis sous azote à 980°C pendant 1h. Le diffractogramme des rayons X (fig. 78) met en évidence une phase spinelle pure dont le paramètre de maille ( $a=8,439 \text{ \AA}$ ) est plus élevé que celui calculé par la méthode de Poix ( $a=8,433 \text{ \AA}$ ) (fig. 75).

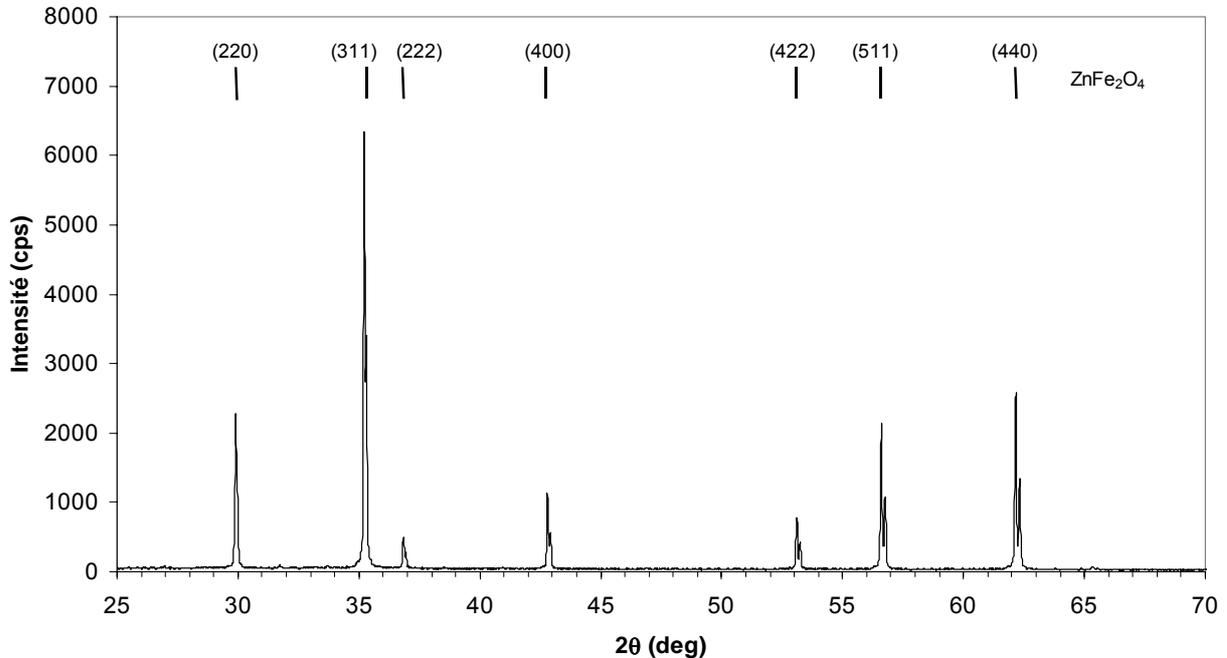


Figure 78 : Diffractogramme de rayons X de la poudre C ( $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ ).

Les propriétés magnétiques de la poudre C ( $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_{4\pm\delta}$ ) ont été étudiées à l'aide d'un hystérésismètre que possède le Laboratoire et qui est limité à des températures de mesure de 373 K. A 300 K, la poudre présente un cycle d'hystérésis dont le champ coercitif est proche de 38 Oe ( $\pm 1$  Oe) (fig. 79). L'évolution du champ coercitif en fonction de la température de mesure est reportée sur la figure 79 et permet d'envisager que la température de Curie se situe au-delà de 400 K. Elle est donc supérieure à celle reportée dans la littérature pour un ferrite substitué au zinc de composition  $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  ( $T_c < 300 \text{ K}$ ).

Les caractéristiques structurales et magnétiques de la poudre C sont bien similaires à celles déjà observées sur les poudres A ( $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4-\delta}$ ) et B ( $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_{4-\delta}$ ). La poudre C peut donc s'écrire sous la forme  $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_{4-\delta}$ .

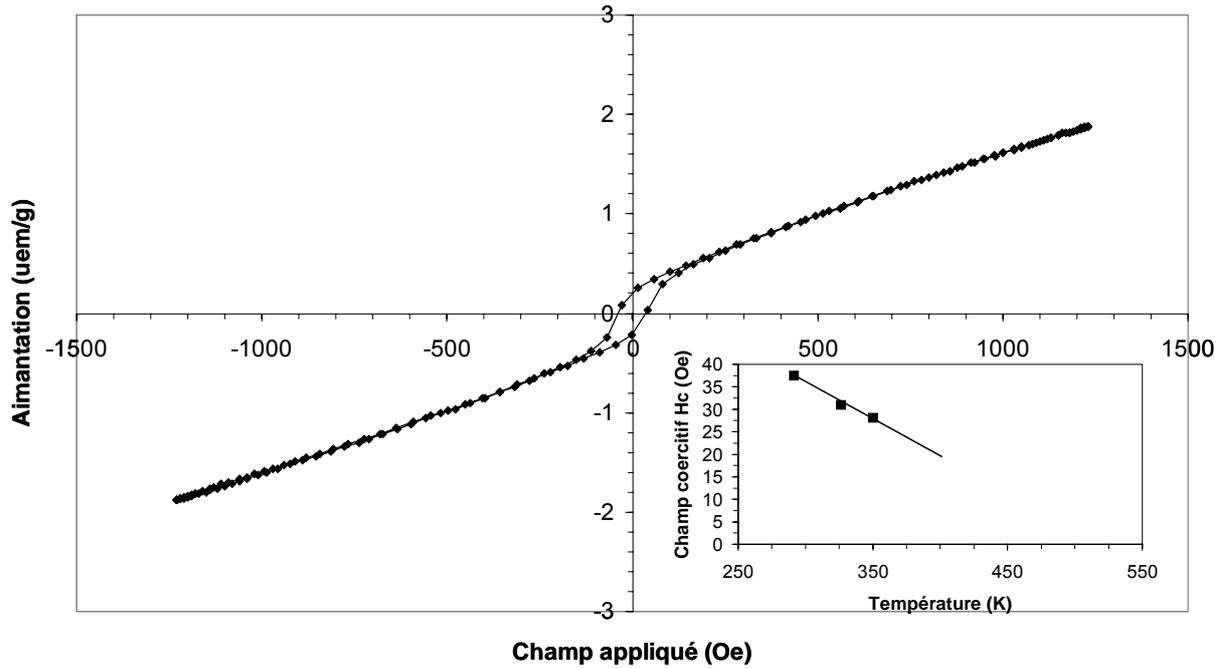


Figure 79 : Cycle d'hystérésis et variation du champ coercitif en fonction de la température de mesure pour la poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4\pm\delta}$ ).

### **b. Traitements thermiques sous air**

La poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$ ) a été traitée thermiquement sous air dans la gamme de température 250-600°C. Nous avons par la suite étudié l'évolution du paramètre de maille et des champs coercitifs ( $\pm 1$  Oe) des phases spinelles en fonction de la température du recuit.

Pour les traitements thermiques menés jusqu'à 325°C, les analyses par diffraction des rayons X mettent en évidence la présence d'une seule phase spinelle dont le paramètre de maille diminue de 8,439 Å à 8,433 Å lorsque la poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$ ) est recuite à 325°C (fig. 80). Cette valeur du paramètre de maille correspond à la valeur théorique du composé stoechiométrique  $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ . Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques mettent bien en évidence un gain de masse à partir d'une température de l'ordre de 200°C, ce qui est révélateur d'un phénomène d'oxydation.

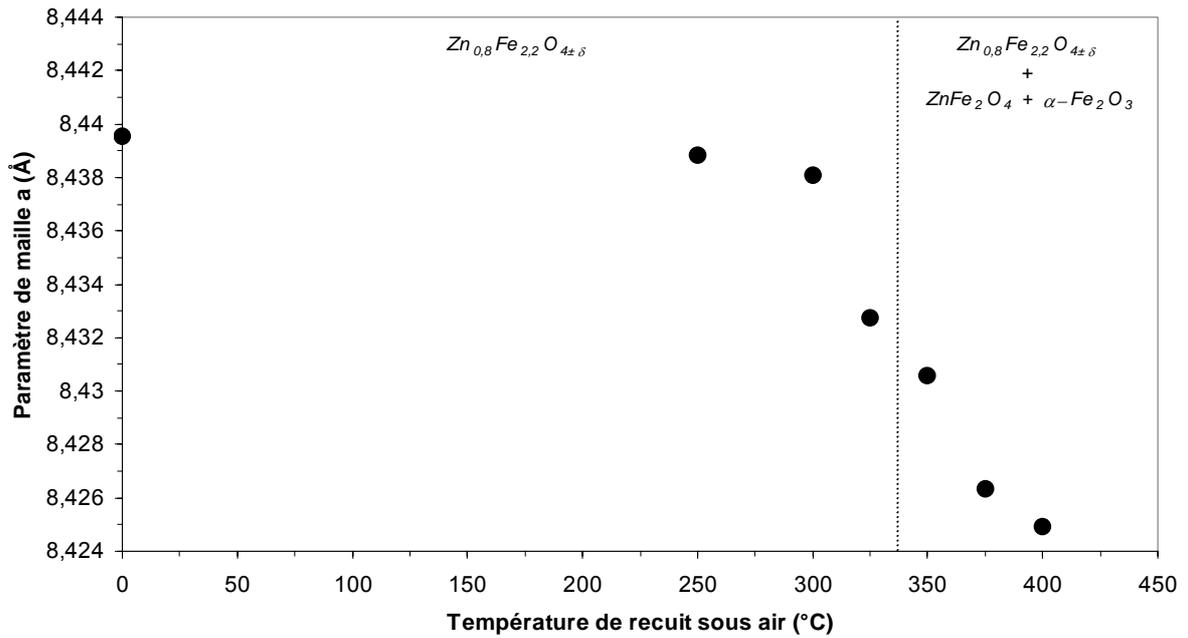


Figure 80 : Evolution du paramètre de maille de la poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$ ) en fonction de la température de recuit sous air.

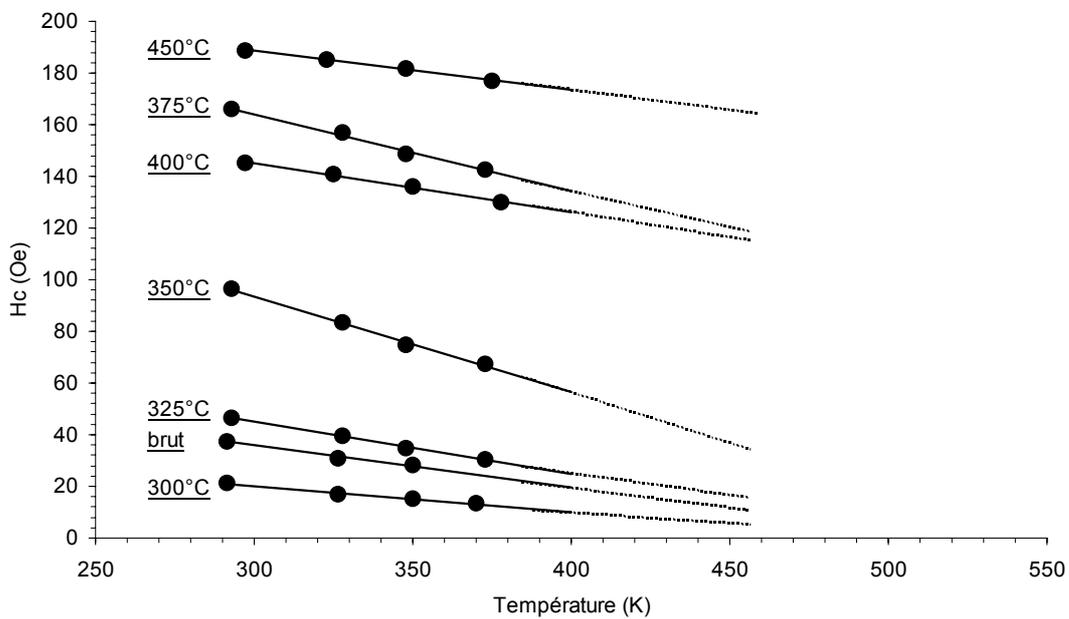
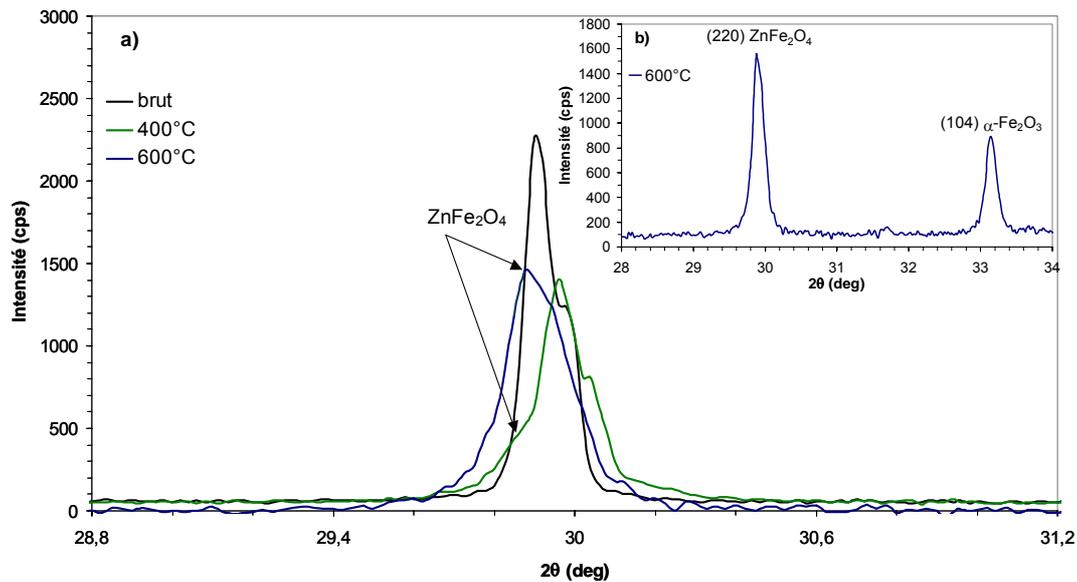


Figure 81 : Variation du champ coercitif en fonction de la température de mesure pour la poudre C ( $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$ ) brute et traitée thermiquement sous air à 300°C, 325°C, 350°C, 375°C, 400°C et 450°C.

Cependant, des mesures magnétiques réalisées sur l'échantillon recuit à 325°C mettent en évidence un comportement ferrimagnétique à 300 K et une température de Curie supérieure à 400 K, qui ne semble pas différer sensiblement de celle des échantillons traités à des températures inférieures à 325°C (fig. 81). Les interactions de type ferrimagnétique sont donc conservées au terme des recuits sous air et la phase spinelle obtenue à l'issue du recuit à 325°C ne doit pas correspondre à un composé stoechiométrique présentant une distribution cationique normale (cations  $Zn^{2+}$  en sites tétraédriques exclusivement).

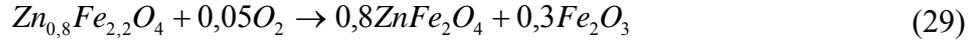
Les traitements thermiques sous air ont alors été poursuivis avec des températures plus élevées pour essayer d'obtenir la phase spinelle pure présentant les propriétés magnétiques recherchées. Malheureusement, à partir du recuit à 350°C, nous observons l'apparition d'un élargissement de tous les pics de la phase spinelle vers les petits angles de diffraction (fig. 82a). Une telle évolution est caractéristique de la formation d'une deuxième phase spinelle possédant un paramètre de maille proche de celui de  $ZnFe_2O_4$ .



**Figure 82 :** a) Evolution de la raie (220) de la phase spinelle pour les échantillons brut et recuits sous air à 400°C et 600°C. b) Raies (220) de la phase spinelle et (104) de l'hématite pour l'échantillon recuit sous air à 600°C.

Pour des températures de recuit plus élevées, alors que le paramètre de maille de  $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$  continue à diminuer (fig. 80), son intensité décroît au profit de celle de  $ZnFe_2O_4$

(fig. 83). Ainsi, entre 350°C et 400°C, nous assistons à l'oxydation de la phase  $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$  et à sa disparition progressive au profit de  $ZnFe_2O_4$  et  $\alpha-Fe_2O_3$  suivant la réaction:



Nous constatons parallèlement que la température de Curie des poudres recuites sous air est toujours supérieure à 400 K (fig. 81).

A partir de 450°C, la phase  $\alpha-Fe_2O_3$  est détectée par diffraction des rayons X (fig. 82) et à 600°C, il ne demeure qu'un mélange d'oxydes  $ZnFe_2O_4 / \alpha-Fe_2O_3$  (fig. 82b) dont les mesures magnétiques à température ambiante révèlent qu'il est paramagnétique, en accord cette fois-ci avec les données de la bibliographie.

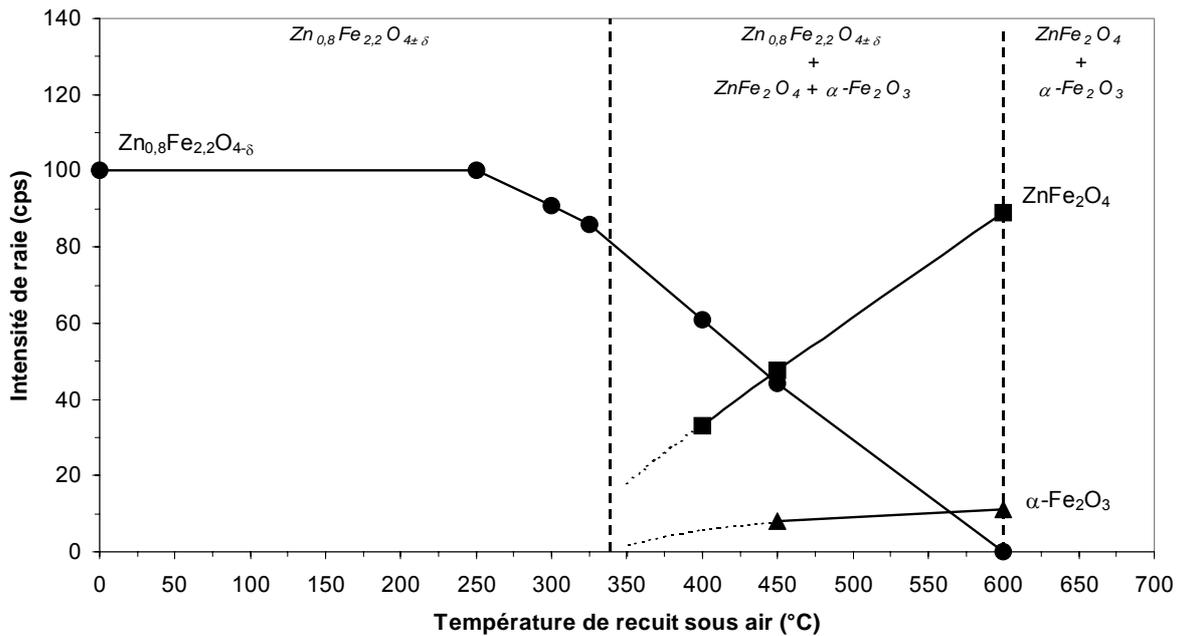


Figure 83: Evolution des intensités des pics de diffraction des phases  $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_{4-\delta}$  (●),  $ZnFe_2O_4$  (■) et  $\alpha-Fe_2O_3$  (▲) en fonction de la température de recuit sous air.

Ainsi, il n'est pas possible d'obtenir par des recuits sous air la phase spinelle pure et stœchiométrique possédant la température de Curie attendue. Il est difficile d'interpréter l'évolution des paramètres de maille et des propriétés magnétiques compte tenu du peu d'information que l'on dispose sur la répartition des cations dans la structure spinelle en

sous-stoechiométrie en oxygène ainsi que des interactions magnétiques mises en jeu. Cette étude nécessiterait donc d'être complétée par des observations microscopiques en haute résolution ainsi que par des techniques d'analyses plus lourdes telles que la diffraction des neutrons et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X.

Néanmoins, l'évolution des propriétés des ferrites de zinc en fonction de la température de recuit peut en partie trouver une explication dans le retard à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  situés dans les sites octaédriques "interstitiels". En effet, un tel phénomène a déjà été observé notamment pour certains ferrites de cuivre et de zinc. Ainsi, Villette a identifié la présence de cations cuivreux  $\text{Cu}^+$  "interstitiels" dans des ferrites de cuivre  $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (avec  $x > 0,35$ ) en sous-stoechiométrie en oxygène dont l'oxydation se déroulait entre 350 et 550°C, alors que ces ions situés dans des sites tétraédriques et octaédriques habituels de la structure spinelle s'oxydaient respectivement à des températures proches de 280°C et 160°C. Ainsi, les recuits sous air en oxydant préférentiellement les ions  $\text{Fe}^{2+}$  non "interstitiels" ne permettraient pas de retrouver la structure spinelle stoechiométrique. Nous pouvons même envisager que le zinc reste en site octaédrique tant que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  "interstitiels" ne sont pas oxydés.

La présence éventuelle de grains nanométriques de  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C) ne change en rien notre interprétation, puisque la phase spinelle est de toute façon partiellement inverse et sous-stoechiométrique. Par ailleurs, la présence de  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C) est certainement très faible et ne peut conduire qu'à une faible augmentation de la température de Curie par appauvrissement en zinc de la phase spinelle.

## **F. SYNTHÈSE**

Le dépôt de couches minces de ferrites par pulvérisation cathodique radiofréquence s'effectue sous un vide poussé et génère une forte mobilité des atomes des films en croissance. Les ferrites déposés s'apparentent donc à ceux obtenus au terme de traitements thermiques à haute température sous faible pression d'oxygène. Ainsi, dans le cas des ferrites de zinc, la mise en oeuvre de conditions de pulvérisation générant un bombardement trop énergétique, conduit à la formation d'un ferrite appauvri en zinc et d'un oxyde mixte de structure cubique  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C). Dans ces mêmes conditions, la pulvérisation d'une cible de magnétite conduit

à des dépôts présentant le protoxyde de fer  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , qui se forme normalement, pour des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de  $10^{-12}$  atm, entre 1000 et 1100°C (fig. 84).

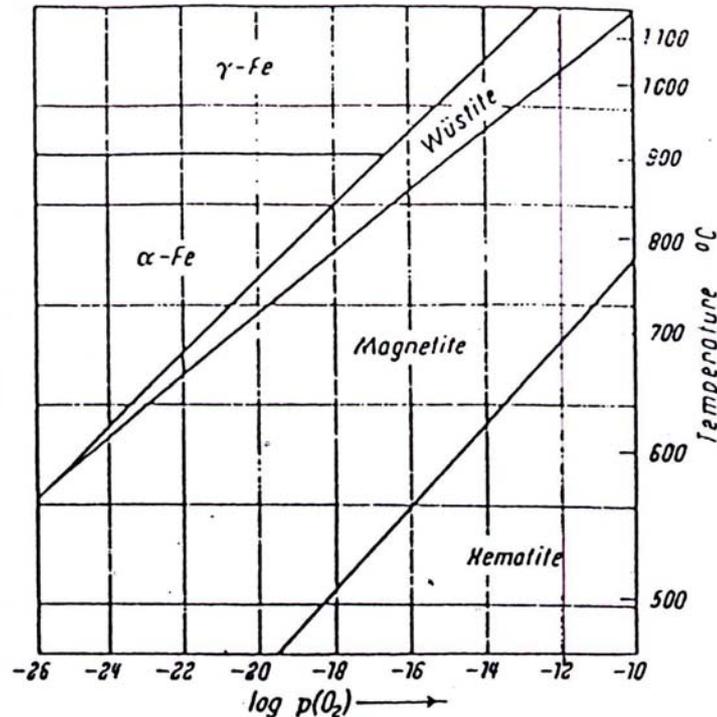


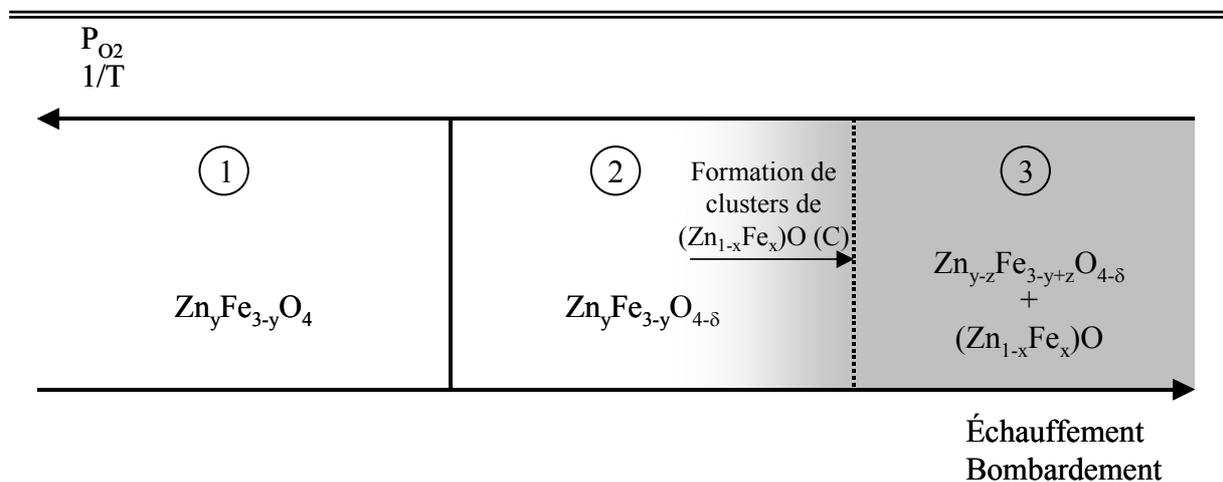
Figure 84: Evolution de la magnétite en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température.

En réglant les paramètres de dépôt, il est possible de se placer dans des conditions moins réductrices, c'est le cas lors de l'utilisation d'une distance cible-substrat élevée ou de la pulvérisation en configuration magnétron. Nous observons alors la présence d'une phase ferrite substitué au zinc pure mais dont la température de Curie reste élevée. Dans ces conditions, il est alors possible d'envisager l'existence d'un phénomène inhérent à la méthode de dépôt, responsable de telles propriétés.

Afin de mieux comprendre l'origine des hautes températures de Curie mesurées pour les couches minces de ferrites de zinc, des traitements thermiques sous faible pression d'oxygène à haute température ont été menés sur poudre. Ces travaux permettent de constater la formation d'une phase spinelle possédant un paramètre de maille élevé signe d'une sous-stoechiométrie en oxygène. Cet état est lié vraisemblablement à la présence d'un excès de cations  $\text{Fe}^{2+}$  en sites octaédriques "interstitiels" et de cations  $\text{Zn}^{2+}$  en sites octaédriques. Les

températures de Curie élevées permettent de confirmer cette redistribution cationique favorisant la création d'interactions magnétiques fortes entre les sous-réseaux Oh et Td. Toutefois, les recuits sous air ne permettent pas de retrouver une distribution cationique normale, vraisemblablement à cause d'un retard à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  "interstitiels". Ces observations permettent bien de confirmer l'existence de phases  $Zn_yFe_{3-y}O_{4-\delta}$  possédant des ions  $Zn^{2+}$  en site Oh. Il semble ainsi raisonnable de considérer que ces phases existent aussi sous forme de couches minces en particulier lors de l'utilisation de conditions de dépôt énergétiques.

Cette étude sur poudre nous a aussi permis d'établir que les cibles de pulvérisation que nous avons élaborées se trouvaient en léger déficit d'oxygène. Ce déficit contribue aussi à l'obtention de couches minces de ferrites en sous-stoechiométrie. Ainsi, même pour des conditions douces de pulvérisation limitant le départ en oxygène de la couche, la phase obtenue ne peut se situer que dans la zone 2 de la figure 85. L'apport d'oxygène par l'intermédiaire des recuits sous air et des pulvérisations sous un mélange argon/oxygène ne nous a pas permis d'obtenir les ferrites de zinc stoechiométriques. La transition vers la zone 1, avec de telles cibles, paraît donc impossible ou en tout cas très difficile à régler.



**Figure 85:** Evolution des phases en présence dans les couches minces de ferrites de zinc en fonction de l'énergie de bombardement des particules incidentes et de l'échauffement du substrat.

En revanche, pour des conditions énergétiques, les phases obtenues peuvent passer de la zone 2 à la zone 3 (fig. 85). Cette transition d'un composé de type ferrite spinelle vers le

protoxyde est encore mal connue. Néanmoins, nous avons envisagé que les ferrites de la zone 2 présentaient des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en sites octaédriques "interstitiels" et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  hexacoordonnés. Nous pouvons alors penser que le passage de la zone 2 à la zone 3 se fait progressivement par regroupement des cations "interstitiels" pour former au sein de la structure spinelle, des inclusions de très petites tailles (clusters) de  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C). Lorsque les conditions deviennent plus réductrices, la taille des clusters tend à croître au détriment de la phase spinelle.

Ce type de réarrangement a déjà été envisagé dans le cas de la transformation des protoxydes de fer riches en lacunes  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Un modèle proposé par Roth<sup>137</sup> fait intervenir, pour le composé  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$ , un ordre entre les lacunes, les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  demeurant dans les sites octaédriques et les cations  $\text{Fe}^{3+}$  en sites tétraédriques, rappelant l'arrangement cationique de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ainsi, les protoxydes de fer riches en lacunes seraient constitués de très petits domaines de structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui lors d'une oxydation plus poussée précipiteraient en dehors de la structure wustite (fig. 59). Par analogie, il semble donc que les poudres A, B et C ainsi que les couches minces déposées en configuration magnétron se situent au niveau de la transition entre la zone 2 et 3 et soient constituées d'une phase spinelle sous-stoechiométrique comprenant des clusters de  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C). Ce genre d'hypothèse nécessiterait d'être confirmée notamment par des analyses fines au microscope électronique à transmission haute résolution. Les observations faites dans le cadre de la thèse n'ont pas permis de révéler les clusters de  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  (C).

D'un point de vue plus général, ce chapitre montre clairement qu'un bâti de pulvérisation cathodique, bien que traditionnellement considéré comme un outil de "dépôt physique", est en réalité un réacteur chimique dans lequel on peut favoriser la formation de certains oxydes en jouant sur les paramètres de pulvérisation (distance cible-substrat, pression d'argon, utilisation du magnétron...). Il est ainsi possible de parvenir à l'élaboration, sur des substrats stables au-dessous de 500°C uniquement, de ferrites de zinc originaux ( $T_c$  élevées) ou de monoxydes mixtes, normalement rencontrés à haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ). Cet outil de synthèse est donc particulièrement intéressant pour le chimiste du solide qui peut jouer, non seulement sur les paramètres rappelés ci-dessus, mais aussi sur la chimie de la cible, en particulier sur sa teneur en oxygène.

Le "pilotage" d'un tel outil demeure toutefois quelque peu empirique actuellement. On a vu, en effet, qu'il n'est pas aisé de traduire le bombardement par les différentes espèces du plasma en une valeur précise de température à la surface de la couche. De même, lors de l'élaboration, la pression partielle d'oxygène à proximité du film, n'est pas facile, ni à mesurer, ni à atteindre par le calcul. Il n'est donc pas toujours possible de prévoir l'incidence de la modification d'un paramètre sur la nature des phases condensées. Bien que les oxydes obtenus ne soient pas nécessairement des oxydes stables, le travail engagé dans ce chapitre incite à confronter les résultats expérimentaux avec des diagrammes de phases tracés à différentes températures et à pression partielle d'oxygène variable. Les équivalences "condition de dépôt-couple ( $P_{O_2}$  - Température)" permettraient peut-être de généraliser les observations faites dans le cadre de cette thèse avec les éléments Fe-Zn-O, à d'autres systèmes et parvenir à réduire significativement la part d'empirisme qui subsiste lors de l'élaboration des oxydes par pulvérisation cathodique. Les données thermodynamiques concernant les oxydes de fer et de zinc semblent toutefois incomplètes actuellement et ne peuvent permettre de faire correctement ce travail. Le développement en cours des banques de données thermodynamiques devrait rapidement pallier cette difficulté et donner au travail présenté dans ce chapitre une portée plus générale.

## **Chapitre V**

# **MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE FERRITES DE ZINC**

## **A. INTRODUCTION**

Les couches minces de ferrites de zinc destinées à être intégrées en tant que thermomètre dans les microbolomètres doivent présenter une faible résistivité  $\rho$ , un fort coefficient de température  $\alpha$  ainsi qu'un faible bruit en  $1/f$ . Selon la littérature<sup>101,108,138</sup>, la conduction au sein des couches minces est fortement gouvernée par la microstructure notamment la porosité, qui dépend à son tour des conditions de dépôt utilisées. Afin de contrôler les caractéristiques électriques des couches minces de ferrites de zinc, nous avons donc cherché à établir une relation entre les conditions de dépôt, la microstructure et les propriétés électriques de ces couches.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des changements microstructuraux des films minces de ferrites de zinc en fonction des paramètres de dépôts utilisés. Nous avons pour cela réalisé des observations des couches minces à l'aide de différentes techniques de microscopie, et complété ces résultats par des mesures de surface B.E.T.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques des couches minces de ferrites de zinc, par l'intermédiaire de mesures de résistivité, de coefficient de température et d'impédance complexe. Nous nous sommes ensuite intéressés à la possibilité de contrôler les propriétés électriques des films grâce à des recuits sous air. Enfin, nous avons cherché à mettre en évidence l'augmentation du coefficient de température des couches minces de ferrites de zinc lors du passage de la transition magnétique de Curie  $T_c$ .

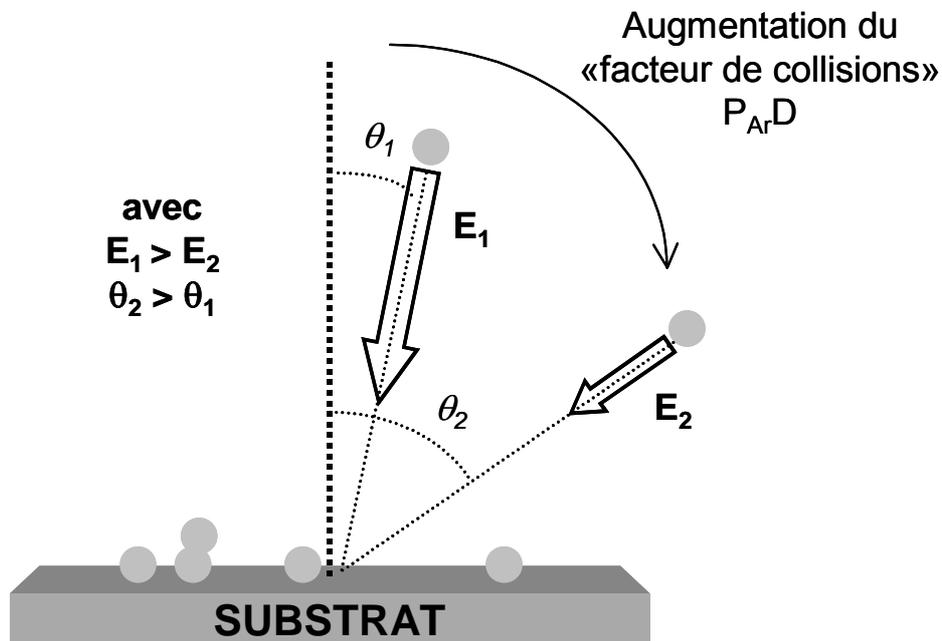
## **B. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE**

### **I. CONDITIONS DE DEPOT**

La pression d'argon ( $P_{Ar}$ ) permet de régler de façon relativement aisée la microstructure des couches minces, par l'intermédiaire du nombre de collisions subies par les particules pulvérisées. Ainsi, au Laboratoire, des études menées sur la rugosité et l'état de contraintes

des couches minces de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont déjà suggéré l'évolution microstructurale d'un état poreux (type "zone 1") vers un état dense (type "zone T") lors de la diminution de la pression de dépôt de 2,0 à 0,5 Pa. Par ailleurs, la variation de la distance cible-substrat ( $D$ ), qui joue aussi sur le nombre de collisions, est susceptible de provoquer des phénomènes identiques. Nous avons donc choisi de mener une étude plus générale concernant l'influence de  $P_{\text{Ar}}$  et de  $D$  sur la microstructure des films minces. Ainsi, nous avons étudié les couches élaborées à partir de la cible A ( $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4-8}$ ) sans magnétron pour des distances cible-substrat de 50 et 80 mm et des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa. Nous rappelons que les propriétés structurales de ces couches ont déjà été étudiées dans le chapitre IV et que le rapport Zn/Fe déposé est identique à celui de la cible A ( $\text{Zn/Fe}=0,40$ ).

Au cours de cette partie, l'évolution des propriétés microstructurales sera systématiquement comparée à la variation du "facteur de collisions"  $P_{\text{Ar}}D$ . En effet, la microstructure des couches minces varie selon l'angle moyen ( $\theta_i$ ) et l'énergie moyenne ( $E_i$ ) des particules incidentes qui dépendent à leur tour du nombre de collisions ( $n_c \propto P_{\text{Ar}}D$ ) que subissent les particules pulvérisées avant de se condenser sur le substrat.



**Figure 86 :** Angle moyen ( $\theta_i$ ) et énergie moyenne ( $E_i$ ) des particules incidentes liés au "facteur de collisions"  $P_{\text{Ar}}D$ .

Ainsi, plus le nombre de collisions est grand, plus l'angle d'incidence moyen par rapport à la normale au substrat  $\theta_i$  est grand et plus l'énergie des particules incidentes  $E_i$  est faible (fig. 86). Dans ces conditions, les couches minces ont tendance à présenter une structure colonnaire poreuse, en effet l'augmentation des angles d'incidence provoque l'obtention d'effets d'ombrage entre les îlots en croissance alors que conjointement la diminution de l'énergie est responsable d'une baisse de mobilité des adatoms de surface. Le produit  $P_{Ar}D$  doit donc avoir la même influence que la pression d'argon  $P_{Ar}$  sur la microstructure des couches minces de ferrite.

D'après Thornton, un autre paramètre intervenant sur les changements microstructuraux des couches minces correspond au rapport  $T/T_f$  ( $T$  étant la température imposée au substrat et  $T_f$  la température de fusion du matériau déposé). Son augmentation conduit à une mobilité accrue des adatoms de surface facilitant la coalescence et conduisant à la formation d'une couche plutôt dense. Dans notre cas, compte tenu du dispositif de refroidissement du plateau porte substrat, la température  $T$  reste proche de la température ambiante et nous considérons donc le rapport  $T/T_f$  comme constant pour toutes les conditions de dépôt utilisées.

## **II. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR DES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE**

Nous avons étudié la microstructure des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) à l'aide de trois techniques de microscopie: la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Ces techniques complémentaires nous ont permis d'accéder à une caractérisation de la rugosité, de la porosité mais aussi de l'agencement des grains au sein des films minces.

### **a. Observation au microscope à force atomique**

Les analyses par microscopie à force atomique conduisent à une représentation tridimensionnelle de la topographie de surface des couches minces. Il s'agit d'une technique très fine, pour laquelle la moindre dégradation de la pointe d'analyse ou de la surface de

l'échantillon, peut entraîner une modification de l'image de la surface observée. Or, les couches minces de ferrite ont tendance à adsorber différentes espèces chimiques sur leur surface notamment des molécules d'eau et des carbonates. Nous avons donc limité le temps écoulé entre l'élaboration des échantillons et leur observation afin d'éviter une pollution de surface trop importante (fig. 87).

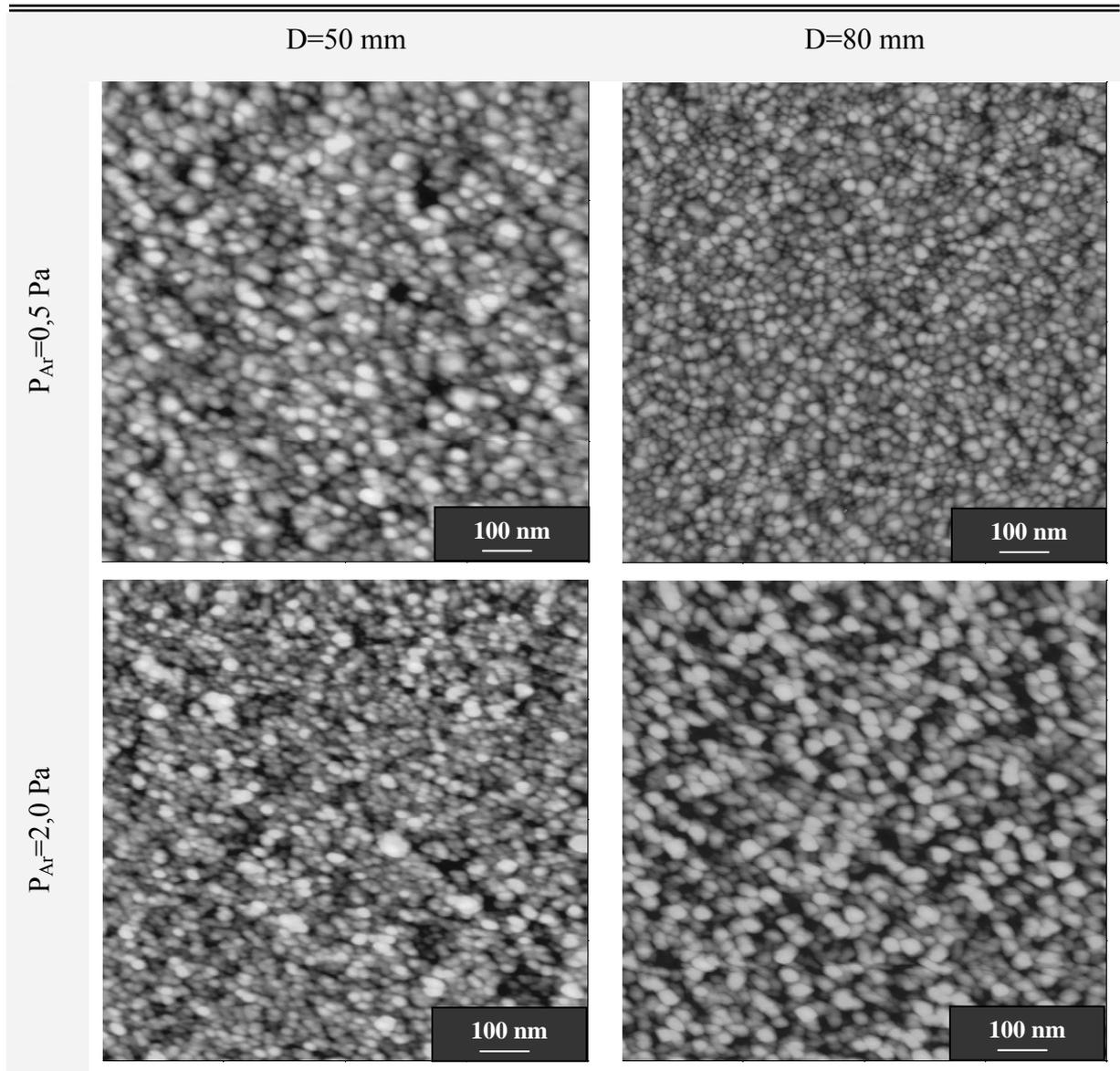


Figure 87 : Observations par microscopie à force atomique de la surface des films de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction des conditions de dépôt -  $e=100 \text{ nm}$ .

### a.1. Taille des grains

Nous constatons que les grains sont de section globalement circulaire et qu'aucune évolution de leur forme n'est mise en évidence avec le changement des conditions de dépôt. Le logiciel Imagetools nous a permis de déterminer la taille moyenne des grains ( $\phi_{moy}^{AFM}$ ) grâce à une analyse statistique effectuée sur les micrographies. Chacune des tailles moyennes, présentées dans le tableau 16, résulte de la mesure du diamètre de plus de 100 grains. Globalement, la taille des grains est comprise entre 17 et 28 nm pour des dépôts d'épaisseur 100 nm.

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$\phi_{moy}^{AFM}$ (nm) $\pm$ 2 nm	26*	20*	17	28

\*forte dispersion de la taille des grains.

**Tableau 16 :** Taille moyenne des grains ( $\phi_{moy}^{AFM}$ ) en fonction des conditions de dépôt.

Néanmoins, nous pouvons distinguer pour les échantillons déposés à une distance cible-substrat de 50 mm, la présence de deux populations de grains avec des tailles différentes (fig. 87). Cette caractéristique a déjà été observée pour l'échantillon déposé avec polarisation du substrat (5 W), où les grains plus gros ont été attribués au  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  (C) et ceux de plus petite taille au ferrite appauvri en zinc (Cf. Chap. IV. B.). Ainsi, la taille réelle des grains de ferrite pour ces échantillons n'est pas celle indiquée dans le tableau 16 mais correspond à des valeurs plus faibles respectivement de l'ordre de 20 et 15 nm pour les échantillons déposés à 0,5 et 2,0 Pa.

Généralement, lorsque le rapport T/Tf varie peu, la taille des grains des films minces dépend majoritairement de l'énergie amenée par les particules incidentes qui est variable selon les conditions de dépôt utilisées. L'augmentation de l'énergie aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, pour des énergies suffisamment élevées, la mobilité sera plus faible à cause de la pénétration

des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, résultant de l'effet d'ancrage, mènera alors à des grains de plus faible diamètre.

Dans le cas présent, les phénomènes de croissance des grains sont certainement plus complexes que pour des couches minces de ferrites purs. Par ailleurs, la précipitation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  au sein des échantillons déposés à une distance cible-substrat de 50 mm rend difficile la détermination précise de la taille des grains de ferrite. Nous n'avons donc pas cherché à étudier l'évolution de la taille des grains de ferrite en fonction des conditions de dépôt.

Il est à noter que les tailles de grain déterminées à partir des images AFM n'ont pu être confortées à l'aide de caractérisations par diffraction de rayons X. En effet, dans le cas des couches minces, cette technique ne permet pas d'évaluer précisément la taille des grains puisque la variation de la largeur à mi-hauteur des raies est affectée par la présence de microcontraintes liées aux conditions de dépôt.

#### a.2. Mesure de la rugosité de surface Ra

Le microscope à force atomique possède un logiciel de traitement d'image qui nous a permis de déterminer la rugosité de surface (Ra) des couches minces de ferrite substitué au zinc. La rugosité Ra est définie comme la déviation moyenne arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure  $l_c$  (fig. 88).

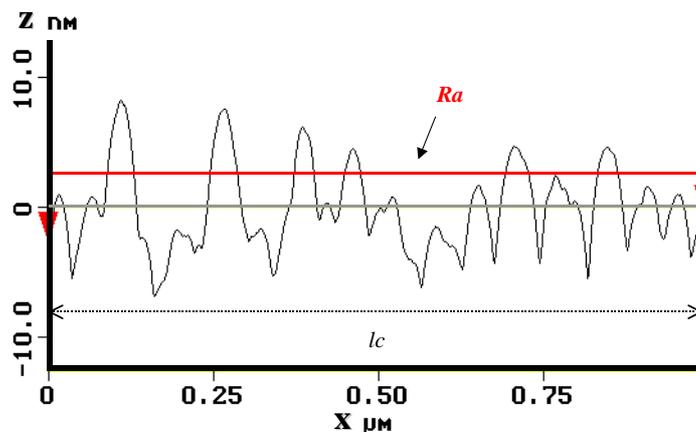


Figure 88 : Mesure de rugosité de surface Ra réalisée sur une coupe de l'échantillon déposé à une distance cible-substrat de 80 mm et à une pression de dépôt de 2,0 Pa.

La rugosité Ra s'exprime selon l'équation (30), où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et à la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

$$Ra = \frac{1}{lc} \int_0^{lc} |z| dx \quad (30)$$

La valeur de la rugosité Ra mesurée sur  $1 \mu\text{m}^2$  de la surface de l'échantillon est reportée dans le tableau 17 pour toutes les conditions de dépôt. Nous pouvons constater que les échantillons déposés à forte pression sont plus rugueux et ce d'autant plus que la distance cible-substrat est grande.

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$P_{Ar}D$ (Pa.mm)	25	100	40	160
Ra (nm) $\pm$ 0,05 nm	1,35	1,6	1,39	2,15

Tableau 17 : Rugosité de surface Ra en fonction des conditions de dépôt (e=100 nm).

Nous observons ainsi que la rugosité de surface Ra augmente avec le "facteur de collisions"  $P_{Ar}D$  (fig. 89). C'est une évolution qui est généralement constatée avec la pression de dépôt  $P_{Ar}^{91,100}$ . En effet, l'augmentation de  $P_{Ar}$  ou de  $P_{Ar}D$ , qui correspond à un nombre de collisions plus important, se traduit par une augmentation de l'angle moyen des particules incidentes ( $\theta_i$ ) et donc par la génération de zones d'ombrages responsables de la rugosité de surface. Par ailleurs, dans de telles conditions, l'énergie des particules incidentes ( $E_i$ ) devient plus faible et les phénomènes d'érosion de pic et de remplissage du vide entre les îlots n'ont alors plus lieu.

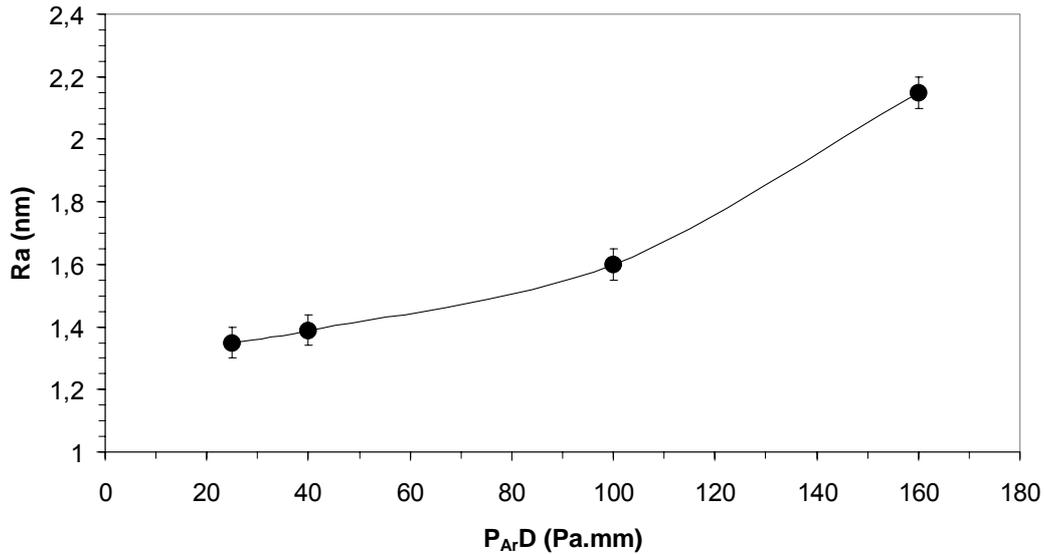


Figure 89 : Rugosité de surface Ra en fonction du produit  $P_{Ar}D$  –  $e=100$  nm.

D'après Thornton, la présence de rugosité de surface peut être associée aux espaces vides qui séparent les colonnes. Ainsi, la rugosité permet d'appréhender la présence de porosité au sein des couches minces.

### **b. Observation au microscope électronique à transmission**

Afin de mettre en évidence les porosités intergranulaires, nous avons observé par microscopie électronique à transmission (MET), les couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) d'épaisseur 50 nm, déposées sur des grilles de microscopie préalablement carbonées (fig. 90).

Les clichés des échantillons élaborés à forte pression font apparaître de la porosité intergranulaire, qui est encore plus marquée pour une distance cible-substrat élevée. En revanche, pour les films déposés à basse pression, nous observons des zones plus ou moins contrastées qui semblent être jointives. Nous pouvons donc en déduire que ces échantillons sont plutôt denses, mais cette technique ne nous permet pas de qualifier plus précisément leur densité respective.

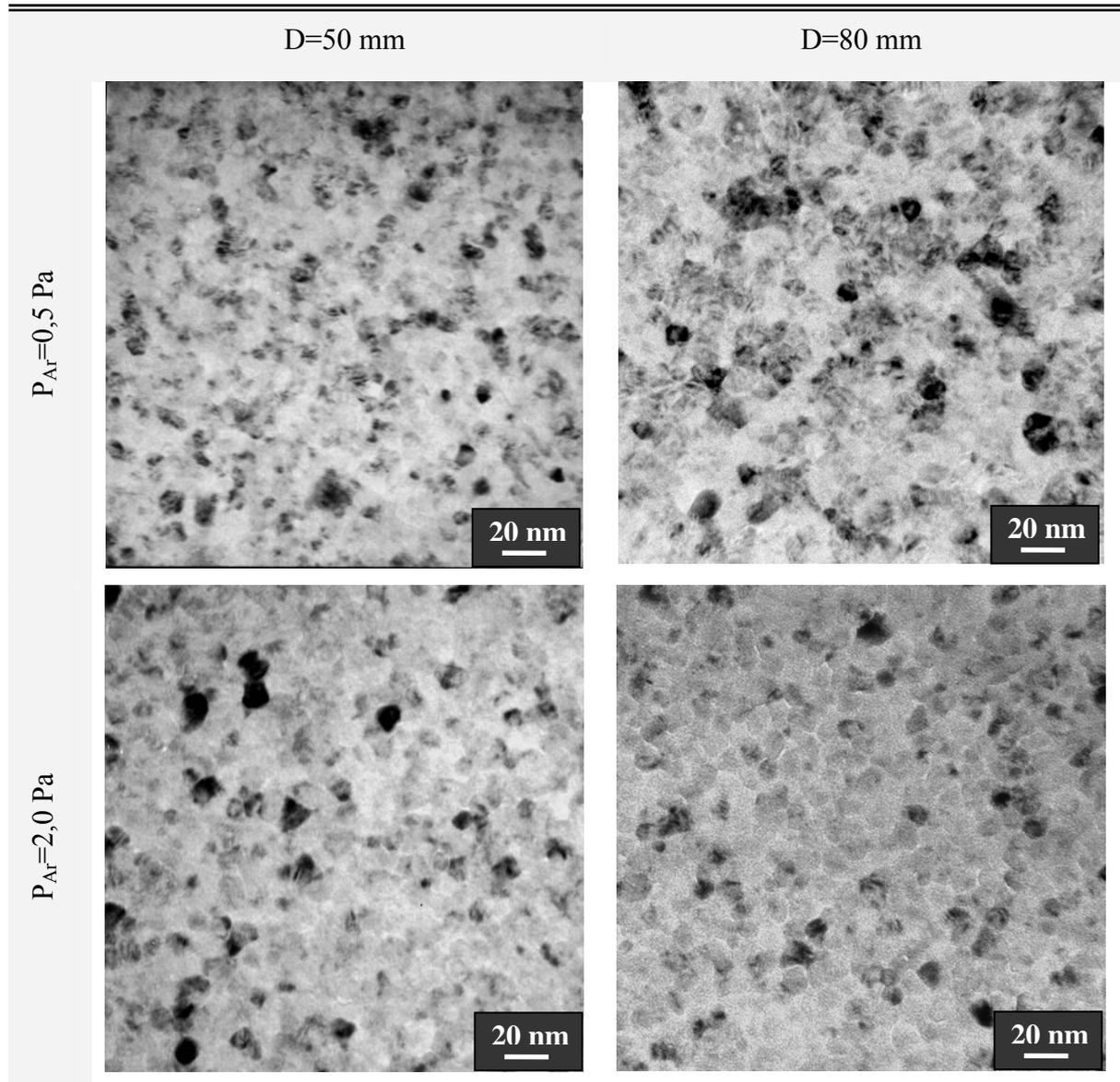
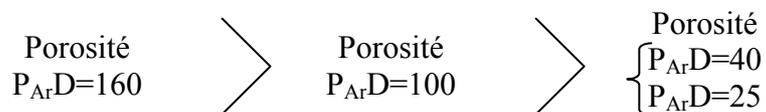


Figure 90 : Observations au microscope électronique à transmission de la surface de films de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction des conditions de dépôt –  $e=50$  nm.

La porosité, que nous avons estimée de manière qualitative, semble donc avoir tendance à augmenter avec le produit  $P_{Ar}D$ . Ces observations sont en accord avec les mesures de rugosité déterminées à partir des images réalisées par microscopie à force atomique.



Par ailleurs, nous constatons que les grains observés à l'aide du MET (fig. 90) sont plus petits ( $10 \text{ nm} < \varnothing < 20 \text{ nm}$ ) que ceux observés à l'aide de l'AFM ( $15 \text{ nm} < \varnothing < 30 \text{ nm}$ ). Ce phénomène peut être la conséquence de deux modes de croissance différents liés à l'utilisation d'une grille de microscopie carbonée dans le cas du MET et d'un substrat de verre dans le cas de l'AFM. Par ailleurs, l'épaisseur du film observé au MET est plus faible, et les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique ont tendance à présenter des grains plus petits au niveau du substrat qu'au voisinage de la surface libre. Cette différence de taille de grain observée au MET et à l'AFM a déjà été remarqué par Desai et col<sup>139</sup>.

### **c. Observation au microscope électronique à balayage à effet de champ**

Afin de compléter l'étude sur la microstructure des couches minces de ferrite substitué au zinc, nous avons réalisé des observations de surface et de section transverse à l'aide du microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Cette technique présente un intérêt certain puisqu'elle permet d'étudier le même type d'échantillons (épaisseur et substrat) que ceux utilisés pour les caractérisations électriques.

Les couches minces de ferrite ont tendance à adsorber différentes espèces chimiques qui sous le faisceau d'électrons conduit à un phénomène de charge rendant les couches inobservables. Nous avons donc mis en place des traitements de dégazage et conservé les échantillons sous vide avant leur observation au MEB-FEG.

#### **c.1. Observations de surface**

Les observations de surface des couches minces sont reportées dans la figure 91. Les micrographies nous permettent de constater la présence d'amas de taille et de forme variable selon les conditions de dépôt utilisées. Ainsi, les amas sont plutôt de forme aciculaire pour les échantillons élaborés à une distance cible-substrat élevée et sphériques pour une distance plus faible. Leur taille varie globalement entre 60 et 80 nm sauf pour le film déposé à une distance de 80 mm et à une pression d'argon de 0,5 Pa, où la taille des amas est de l'ordre de 30 nm.

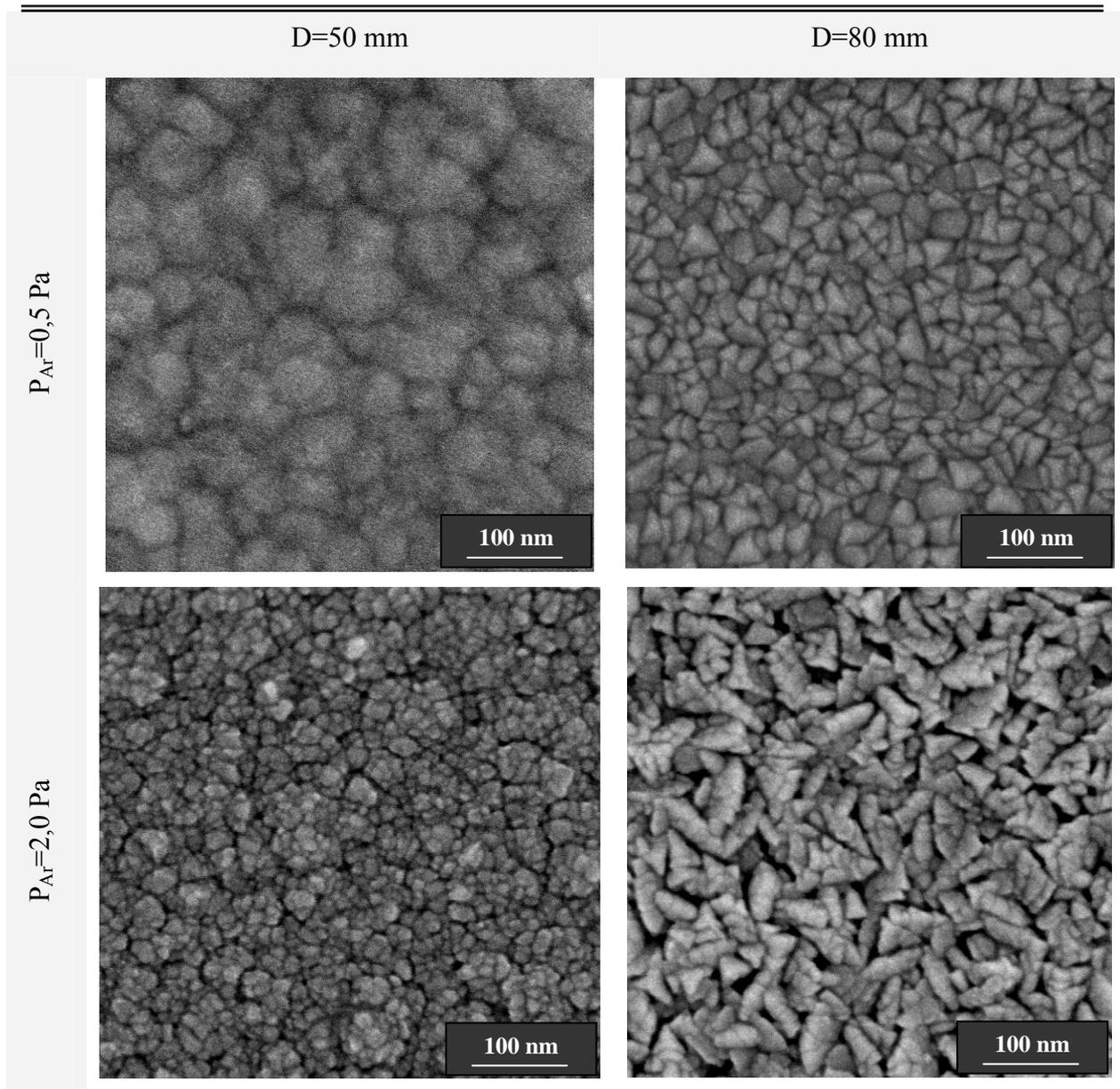


Figure 91 : Observations au MEB-FEG de la surface de films de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction des conditions de dépôt –  $e=300 \text{ nm}$ .

Nous constatons par ailleurs que pour les échantillons déposés à forte pression, les amas sont constitués d'un assemblage de petits grains dont la taille varie de 15 à 20 nm. Ces grains correspondent à ceux observés par microscopie à force atomique, qui pour ces conditions de dépôt sont de l'ordre de 20 à 28 nm. La différence de taille est liée à la géométrie pyramidale de la pointe AFM dont le rayon de courbure conduit à surestimer la dimension des éléments de forme sphérique. En revanche, nous n'arrivons pas à distinguer la présence de grains au sein des amas dans le cas des échantillons déposés à basse pression en raison de la pollution

des films inévitables lors du transfert dans le MEB-FEG et qui ne permet pas d'observer des détails trop fins.

Le MEB-FEG conduit donc à l'observation d'entités de taille différente : les amas et les grains qui les constituent. Compte tenu de la difficulté à discriminer ces derniers, il s'agit d'une technique complémentaire de la microscopie à force atomique. Elle permet par ailleurs d'observer l'existence d'une porosité à une échelle plus grande; celle développée entre les amas de grains, qui est surtout présente pour les échantillons déposés à forte pression et à une distance cible-substrat élevée. Ces constatations complètent et confortent celles déjà faites à l'aide du microscope électronique à transmission.

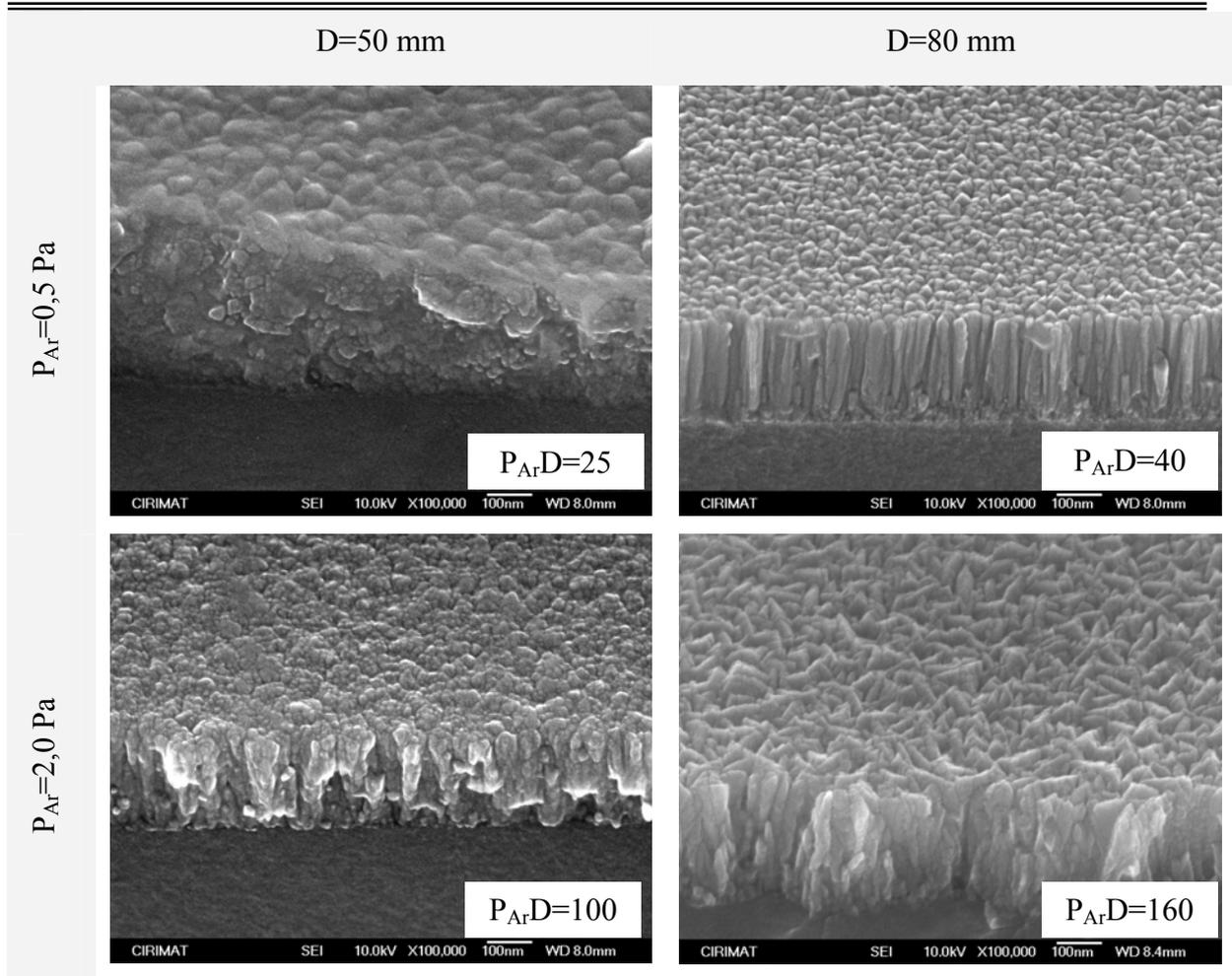
### c.2. Observation de la section transverse des couches

Afin d'étudier l'organisation des grains et des porosités le long de l'épaisseur des films, nous avons réalisé des observations de leur section transverse (fig. 92).

Malgré les traitements de dégazage et la conservation des échantillons sous vide, le film déposé à une distance cible-substrat de 50 mm et à une pression d'argon de 0,5 Pa est recouvert d'une fine pellicule de pollution rendant l'interprétation de sa micrographie difficile. Nous pouvons tout de même observer que cet échantillon ne présente pas un agencement de ses grains suivant une structure particulière. En revanche, pour les autres couches, les micrographies mettent clairement en évidence la présence d'une structure colonnaire. Le mode de croissance colonnaire est une caractéristique des films déposés par pulvérisation cathodique en configuration diode (substrat et cible en vis-à-vis). En effet, avec cette technique de dépôt, les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement le long de la normale au plan du substrat.

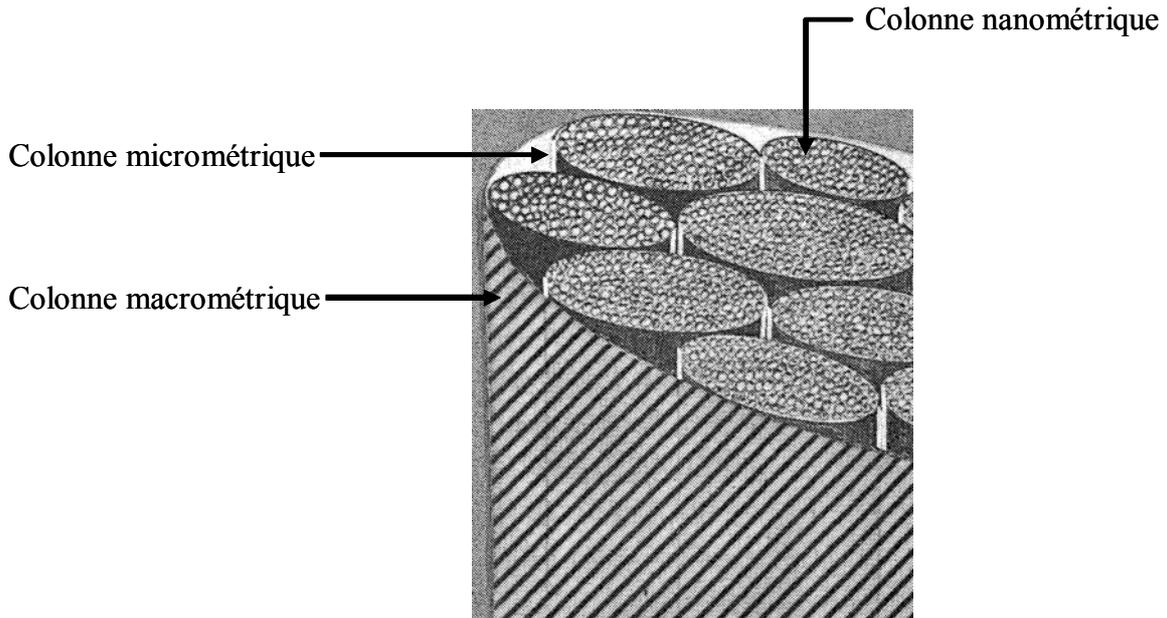
Nous constatons que l'allure des colonnes est sensiblement différente selon les conditions de dépôt utilisées. Pour les films élaborés à haute pression, la croissance des colonnes est très désordonnée. Au contraire, pour l'échantillon déposé à une distance cible-substrat de 80 mm et à une pression de dépôt de 0,5 Pa, nous distinguons des "grains colonnaires" parfaitement séparés et qui s'étendent sur toute l'épaisseur du film. Néanmoins, à l'interface avec le substrat, nous pouvons observer des grains relativement petits de l'ordre de 10 à 15 nm qui se rassemblent sous forme de colonne à partir d'une épaisseur de film de 60 nm. Ce type

d'évolution de la microstructure le long de l'épaisseur des couches a déjà été constaté par Chassaing sur des couches minces de ferrites mixtes de cobalt et de manganèse grâce à des observations réalisées au microscope à force atomique. Les amas de 30 nm sont donc bien constitués d'entités plus petites, que nous n'avons pu observer qu'à l'aide de l'AFM.



**Figure 92 :** Observations au MEB-FEG de la section transverse de films minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction des conditions de dépôt –  $e= 300$  nm.

En accord avec les observations de surface, nous constatons différents niveaux d'organisation dans la structure des couches minces. Ainsi, pour les dépôts réalisés à haute pression, les colonnes de l'ordre de 80-60 nm sont constituées d'un assemblage de plus petites entités résultant de l'empilement de grains de 10 à 20 nm. Ce type d'assemblage a déjà été observé par Messier<sup>140</sup> à l'aide de plusieurs techniques de microscopie dans le cas de films amorphes de germanium obtenus par pulvérisation cathodique (fig. 93).



**Figure 93 :** Représentation schématique de la structure d'un film mince de germanium préparé dans des conditions de faible mobilité.

Par ailleurs, nous constatons que pour les dépôts élaborés à haute pression, les colonnes sont séparées par des espaces vides qui sont d'autant plus importants que la distance cible-substrat est grande. Au contraire, à basse pression, les espaces entre les colonnes sont remplis et le film semble plus dense. La porosité entre les colonnes paraît ainsi augmenter avec le "facteur de collisions"  $P_{ArD}$ . Ce résultat est cohérent avec ce qui a déjà été constaté sur des vues planes de couches minces observées par MET et MEB-FEG, mais ne nous permet pas de définir de manière quantitative la porosité des dépôts.

### III. MESURES DE SURFACE B.E.T.

Les mesures de surface B.E.T. rarement utilisées pour la caractérisation des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence, permettent d'accéder à des notions plus précises de porosité. Pour augmenter au maximum la surface d'échange avec le gaz, des films de 300 nm ont été déposés sur chaque face de substrats de 1,3 cm de côté (contrainte de dimension liée à la taille de la cellule de mesure) et 24 échantillons de ce type ont été simultanément utilisés lors de chaque mesure.

Le volume de gaz krypton adsorbé est mesuré pour des pressions relatives comprises entre 0,069 et 0,3. La représentation graphique de l'équation caractéristique de l'isotherme d'adsorption (Cf. Chap II. B.IV. Eq. 16) est représentée figure 94, pour chaque condition de dépôt.

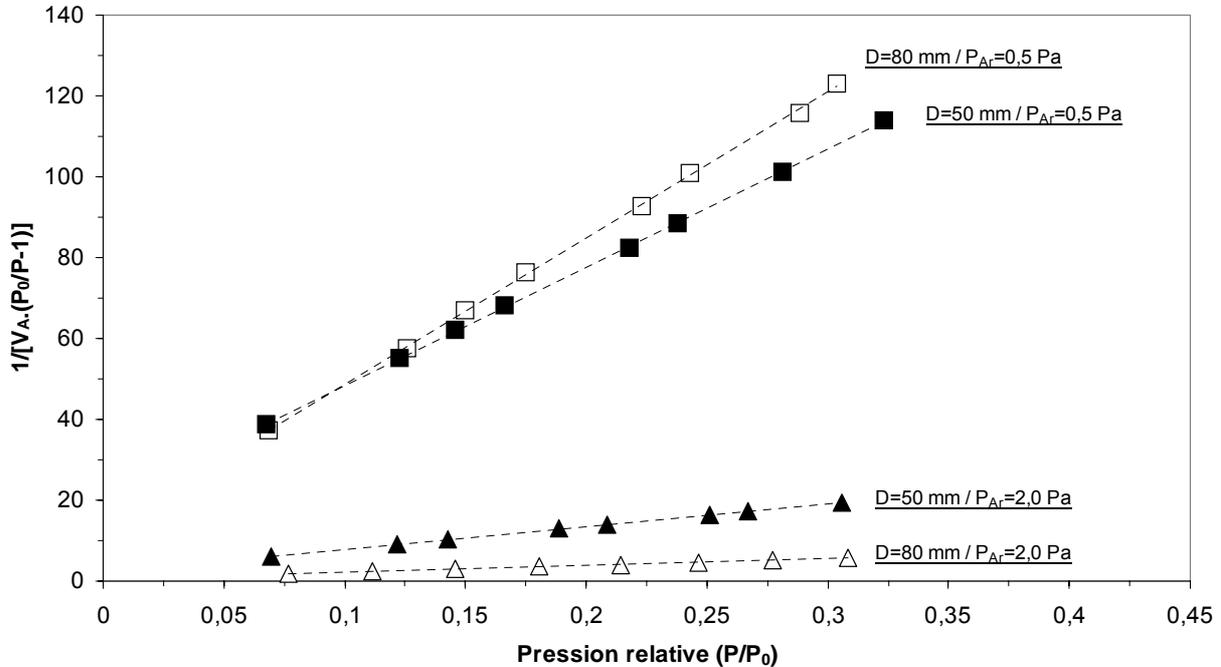


Figure 94 : Evolution du rapport  $1/[V_A.(P_0/P-1)]$  en fonction de la pression relative  $P/P_0$  pour les échantillons déposés à des distances cible-substrat de 50 et 80 mm et à des pressions d'argon de 0,5 et 2,0 Pa -  $e=300$  nm.

Les régressions linéaires conduisent à des coefficients de détermination  $R^2$  de 1 et permettent d'accéder aux valeurs du volume de la monocouche ( $V_m$ ) et de la constante B.E.T. (C) (tableau 18). La valeur de la constante C est cohérente et du même ordre de grandeur pour tous les échantillons, les résultats obtenus sont donc bien interprétables par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller. La surface B.E.T. ( $S_{BET}$ ) est déterminée à partir du volume de la monocouche suivant la formule :  $S_{BET} = V_m \cdot 5,64 \cdot 10^4$ . Nous avons alors calculé le rapport  $S_{BET}/S_0$  où  $S_0$  correspond à la surface géométrique de l'échantillon en supposant sa surface parfaitement lisse (tableau 18).

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$P_{Ar}D$ (Pa.mm)	25	100	40	160
$V_m$ (cm <sup>3</sup> )	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$17,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$58,1 \cdot 10^{-3}$
C	16	25	30	36
$S_{BET}$ (cm <sup>2</sup> )	$1,8 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$32,7 \cdot 10^2$
$S_0$ (cm <sup>2</sup> )	86	78	85	93
$S_{BET}/S_0$	2	12	2	35

**Tableau 18 :** Facteur de collisions ( $P_{Ar}D$ ), volume de la monocouche ( $V_m$ ), constante B.E.T. (C), surface B.E.T. ( $S_{BET}$ ), surface géométrique ( $S_0$ ) et rapport  $S_{BET}/S_0$  en fonction des conditions de dépôt.

Nous constatons que le rapport  $S_{BET}/S_0$  est plus élevé pour les couches minces déposées à 2,0 Pa et ce d'autant plus que la distance cible-substrat augmente. Ce rapport qui rend compte de la porosité des couches minces a donc tendance à augmenter avec le produit  $P_{Ar}D$ , variation que nous avons reportée figure 95. Une telle évolution s'explique de la même façon que dans le cas d'une augmentation de la pression de dépôt  $P_{Ar}$ . En effet, la pression  $P_{Ar}$  et le produit  $P_{Ar}D$  sont proportionnels au nombre de collisions subies par les particules pulvérisées.

Ainsi, pour un produit  $P_{Ar}D$  faible, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat, ce qui minimise les effets d'ombrage. De plus, l'énergie de bombardement élevée provoque des phénomènes de repulvérisation et de diffusion de surface. La microstructure obtenue est alors dense et peu rugueuse, on parle d'une microstructure de type "zone T". Au contraire, pour un produit  $P_{Ar}D$  élevé, les angles d'incidence s'éloignent de la normale conduisant à la formation de colonnes séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrages. Malgré l'énergie amenée par le bombardement des particules incidentes, la mobilité des atomes de surface n'est plus suffisamment élevée pour combler ces zones d'ombre. La microstructure obtenue est poreuse et rugueuse, elle est de type "zone 1". Ainsi, lorsque le produit  $P_{Ar}D$  augmente, la microstructure passe d'une

structure dense de type "zone T" (dépôts réalisés à basse pression) à une structure colonnaire poreuse de type "zone 1" (dépôts réalisés à haute pression) (fig. 95).

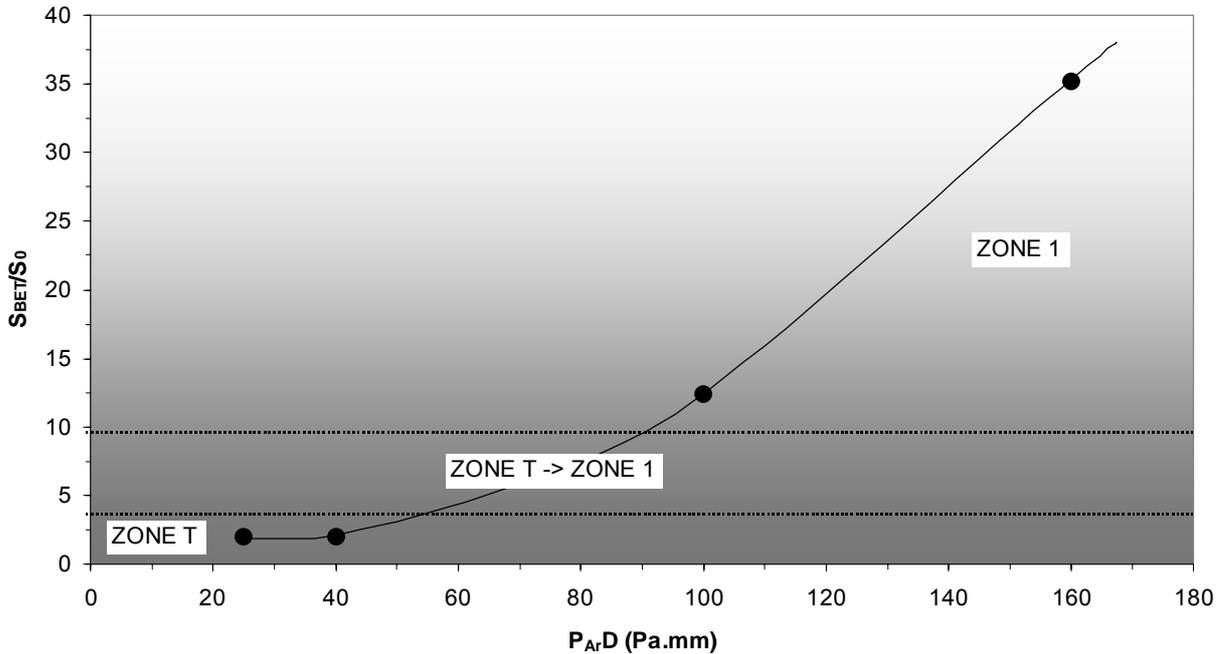


Figure 95 : Rapport  $S_{BET}/S_0$  en fonction du "facteur de collisions"  $P_{Ar}D$  -  $e=300$  nm.

Nous constatons que l'évolution du rapport  $S_{BET}/S_0$  en fonction du produit  $P_{Ar}D$  (fig. 95) est similaire à celle de la rugosité (fig. 89). Nous avons reporté le rapport  $S_{BET}/S_0$  ( $e=300$  nm) en fonction de la rugosité de surface déterminée par le traitement des images AFM ( $e=100$  nm) (fig. 96). La hiérarchie de porosité restant la même selon l'épaisseur de dépôt, nous pouvons considérer que les couches les plus rugueuses correspondent aux couches les plus poreuses. La microscopie à force atomique est donc une technique relativement simple à mettre en oeuvre, permettant un classement rapide de la porosité des films minces. Ces constatations permettent d'éviter la mesure systématique des mesures de surface B.E.T. qui sont assez contraignantes à mettre en oeuvre compte tenu de la nécessité d'utiliser des couches d'épaisseur 300 nm et un nombre important d'échantillon afin d'augmenter au maximum la surface d'échange avec le gaz.

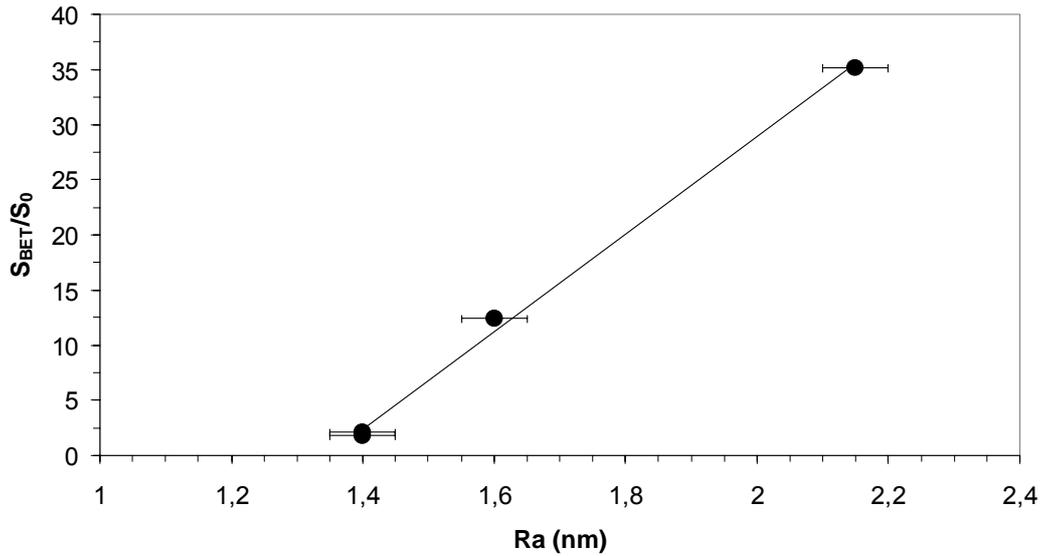
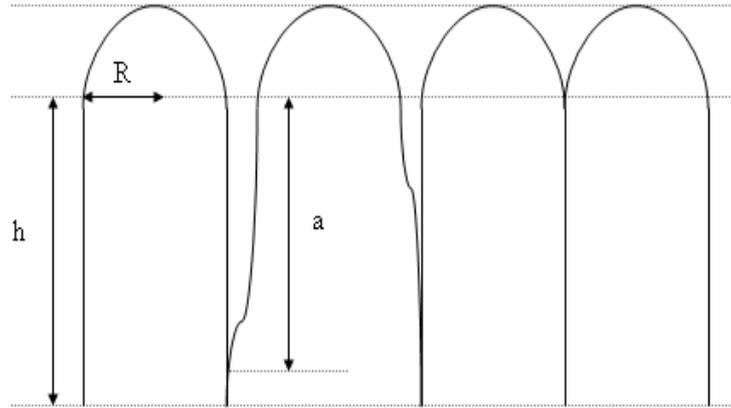


Figure 96: Evolution du rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  ( $e=300$  nm) en fonction de la rugosité de surface  $Ra$  ( $e=100$  nm).

Par ailleurs, nous observons que pour les échantillons déposés à basse pression, quelle que soit la distance cible-substrat utilisée, le rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  tend vers une valeur commune égale à 2. Il est ainsi possible que les mesures de surface B.E.T. ne permettent pas de différencier les légères variations de porosité développées au sein des films les plus denses. En effet, l'appareillage utilisé est limité dans la détection des plus petites microporosités ( $<0,5$  nm). Compte tenu de l'évolution du "facteur de collisions"  $P_{\text{ArD}}$ , nous pouvons considérer que l'échantillon déposé, à basse pression, avec une distance cible-substrat élevée est légèrement plus poreux que celui déposé avec une distance  $D$  faible.

Ainsi, dans le cas des échantillons denses, la surface B.E.T semble uniquement rendre compte de la rugosité de la surface supérieure des couches minces. Pour le vérifier, nous avons considéré le modèle simplifié de couche colonnaire de la figure 97, et nous avons calculé la surface accessible au gaz ( $S_m$ ) qui correspond à la somme des surfaces des dômes et des colonnes. Nous avons alors introduit  $\gamma_p$ , coefficient de porosité, égal au rapport de la hauteur moyenne de colonne accessible au gaz ( $a_{\text{moyen}}$ ) sur la hauteur de colonne  $h$ , et  $S_p$  la surface projetée. La surface accessible au gaz  $S_m$  est reportée dans le tableau 19.



**Figure 97 :** Schéma de la section transverse des couches obtenues en pulvérisation cathodique radiofréquence avec h la hauteur de colonne, R le rayon du dôme et a la hauteur de colonne accessible au gaz.

Grandeur géométrique	Formule
Surface d'un dôme (nm <sup>2</sup> )	$2\pi R^2$
Coefficient de porosité $\gamma_p$	$a_{\text{moyen}}/h$
Surface d'une colonne (nm <sup>2</sup> )	$2\pi Rh$
Surface accessible au gaz $S_m$ (nm <sup>2</sup> )	$2\pi R^2 + \gamma_p (2\pi Rh)$
Surface projetée d'une colonne $S_p$ (nm <sup>2</sup> )	$\pi R^2$
$S_m/S_p$	$\frac{S_m}{S_p} = 2 + \gamma_p (2h/R)$
<b>R :</b> rayon d'un dôme (nm). <b>h :</b> hauteur de la colonne (nm).	<b>a<sub>moyen</sub> :</b> hauteur de colonne moyenne accessible au gaz (nm).

**Tableau 19 :** Calculs de grandeurs géométriques associées au modèle de la figure 97.

Ainsi, pour une structure dense ( $\gamma_p=0$ ) et quel que soit le diamètre des grains, le rapport  $S_m/S_p$  est égal à 2 et la surface accessible correspond à la surface des dômes. Cette valeur correspond alors au rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  mesuré par analyse B.E.T. sur les échantillons les plus denses et rend bien compte d'une mesure de la rugosité de surface. Au contraire, pour une

microstructure où l'ensemble de la hauteur des colonnes est accessible au gaz ( $\gamma_p=1$ ), le rapport  $S_m/S_p$  est égal à  $2 + 2h/R$ . Dans ce cas, pour une épaisseur de film constante, la porosité est d'autant plus grande que la taille des dômes est petite.

L'évolution de  $S_m/S_p$  pour différentes valeurs de  $\gamma_p$  et de  $R$  est représentée dans la figure 98. Les images issues de la microscopie à force atomique et les mesures de surface B.E.T. nous permettent d'avoir accès respectivement à la taille des dômes et au rapport  $S_{BET}/S_0$ . Nous pouvons alors déduire de façon approximative le coefficient de porosité de la couche.

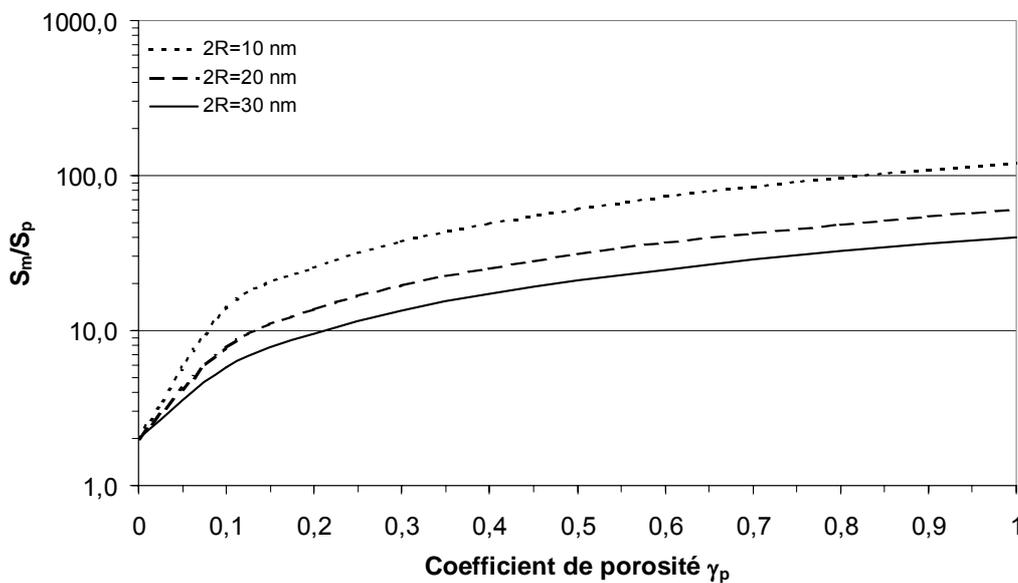


Figure 98 : Variation du rapport  $S_m/S_p$  en fonction du coefficient de porosité  $\gamma_p$  pour différentes valeurs de taille de dômes.

Ainsi, nous avons déterminé le coefficient de porosité des échantillons élaborés à des distances cible-substrat de 50 et 80 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa (tableau 20). Grâce à ces résultats, nous pouvons constater que le dépôt réalisé à haute pression et à une distance cible-substrat élevée a pratiquement atteint son maximum de porosité. Toutefois, ces calculs, intéressants pour la compréhension des propriétés électriques, restent approximatifs compte tenu que le modèle utilisé est très simplifié. En effet, nous avons observé que la taille des grains pouvait être relativement dispersée et que les grains pouvaient se regrouper sous forme d'amas de taille et de forme différente selon les conditions de dépôt utilisées.

D (mm)	50		80	
P (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
2R (nm)	26	20	17	28
$S_{BET}/S_0$	2	12	2	35
$\gamma_p$	0	~0,2	0	~0,9

Tableau 20 : Calculs des coefficients de porosité en fonction des résultats B.E.T.

#### IV. SYNTHÈSE

Cette étude nous a permis de déterminer l'agencement des grains au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence. Les films sont composés d'amas colonnaires formés par le rassemblement de plus petites entités dont les grains constitutifs sont de l'ordre de 10 à 20 nm.

Grâce à différentes techniques de microscopie et des mesures de surface B.E.T, nous avons pu aussi déterminer l'appartenance des couches minces aux zones 1 et T du modèle de Thornton et mettre en évidence l'évolution des propriétés microstructurales en fonction du "facteur de collisions"  $P_{Ar}D$ . Comme avec la pression de dépôt dans le modèle de Thornton, lorsque le produit  $P_{Ar}D$  augmente, la microstructure passe d'un état dense et peu rugueux de type "zone T" à un état colonnaire poreux et rugueux de type "zone 1". Cette évolution de la microstructure, représentée dans la figure 99, est liée à la modulation des effets d'ombrage et du bombardement énergétique suivant le "facteur de collisions"  $P_{Ar}D$  mis en jeu.

Bien que la précipitation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  au sein de certains dépôts semble entraîner des modifications au niveau de la croissance des grains (Cf. images AFM), elle n'intervient pas de façon significative sur l'évolution de l'état de porosité qui dépend majoritairement du produit  $P_{Ar}D$ . Ainsi, au terme de cette étude, il est possible d'estimer le type de microstructure des couches minces de ferrites de zinc en fonction de la pression de dépôt  $P_{Ar}$  et de la distance cible-substrat  $D$ .

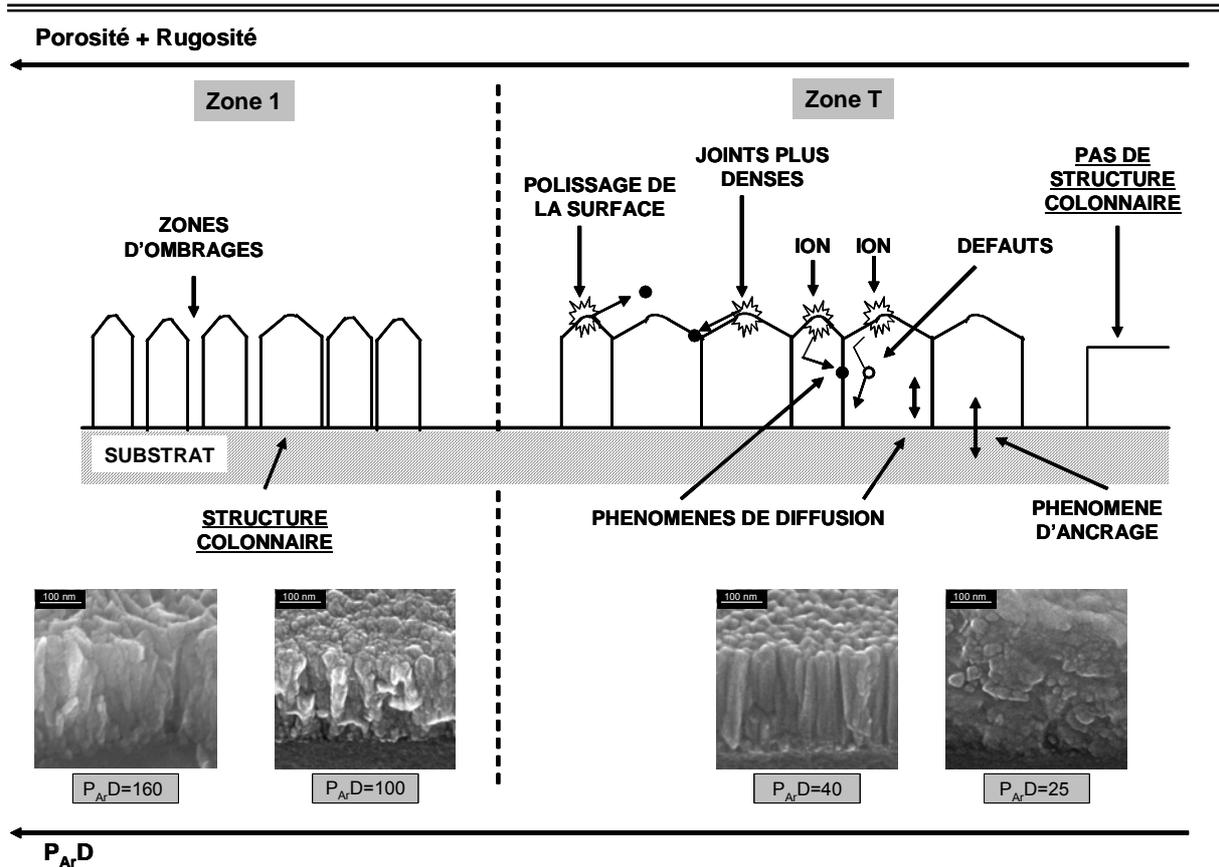


Figure 99 : Illustration de l'influence du produit  $P_{Ar}D$  sur la microstructure des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence<sup>141</sup>.

En associant ces résultats à ce qui a été établi dans la littérature (Cf. Chap I. D) concernant l'évolution des contraintes en fonction de la microstructure des couches minces, nous pouvons envisager la transition d'un état de tension à compression lorsque la microstructure passe du type "zone 1" au type "zone T" c'est-à-dire lorsque  $P_{Ar}D$  diminue. Ces connaissances constituent aussi des données essentielles pour l'interprétation des propriétés électriques des couches minces.

### C. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

Nous avons étudié l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc déposées à partir de la cible A ( $Zn_{0,86}Fe_{2,14}O_{4-\delta}$ ) sans magnétron. Les caractérisations ont été réalisées à l'aide de mesures électriques 4 pointes

et de mesures d'impédance complexe. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux valeurs de la résistivité et du coefficient de température de ces couches minces, qui dans le cadre de l'application bolométrique, sont les deux grandeurs électriques caractéristiques. Dans un dernier temps, nous avons cherché à modifier les propriétés électriques des couches minces de ferrites de zinc à l'aide de recuits sous air et en se plaçant dans le domaine paramagnétique.

## I. CARACTERISATION PAR DES MESURES ELECTRIQUES 4 POINTES

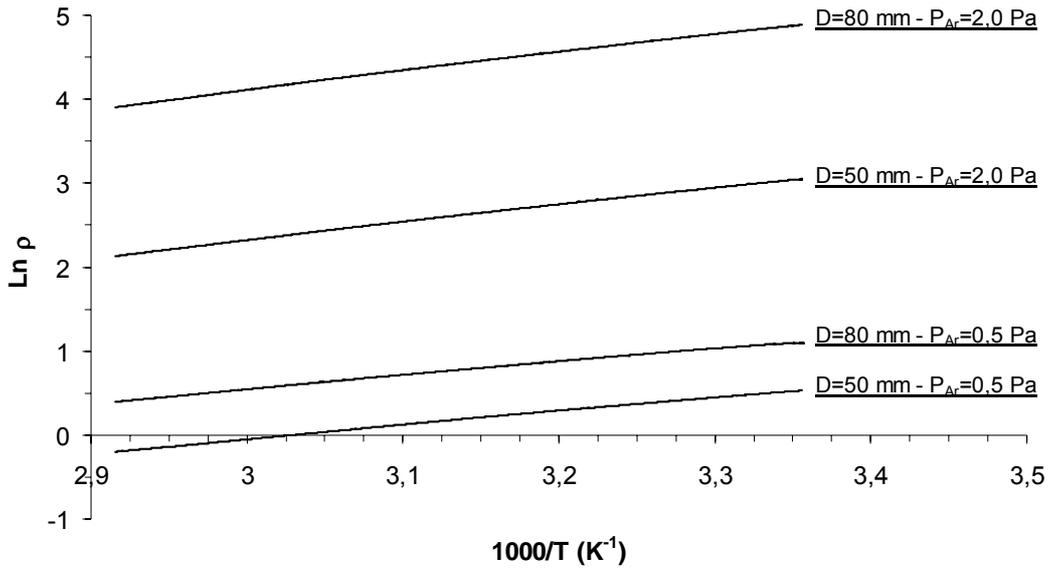
Les ferrites spinelles, renfermant des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans un même sous-réseau, sont des semiconducteurs, dont le mécanisme de conduction est basé sur le saut de polarons. Les propriétés électriques des films minces de ferrite déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence n'ont quasiment jamais été mentionnées dans la littérature. Nous avons donc voulu, dans un premier temps, évaluer le mécanisme régissant la conduction électronique au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc, puis étudier l'influence de l'épaisseur et de la microstructure des films sur leurs propriétés électriques.

### a. Etude du mécanisme de conduction électronique

Dans le domaine réduit de température que nous avons considéré ( $\sim 300 \text{ K} - 720 \text{ K}$ ), la résistivité ( $\rho$ ) des ferrites suit une loi thermiquement activée, qui peut généralement être simplifiée<sup>37,45,142</sup> selon la formule (11) présentée dans le chapitre I.

$$\rho = \rho_0 \exp(Ea/kT) \quad (11)$$

Des mesures de résistivité ont donc été réalisées en fonction de la température dans une gamme comprise entre  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) et  $343 \text{ K}$  ( $70^\circ\text{C}$ ) sur des couches minces d'épaisseur  $100$  et  $300 \text{ nm}$ . L'évolution de  $\ln(\rho)$  en fonction de  $1000/T$ , pour des films d'épaisseur  $100 \text{ nm}$ , est reportée dans la figure 100. Il est à noter que des mesures de tension ( $V$ ) en fonction de l'intensité appliquée ( $I$ ) sont réalisées systématiquement à  $298 \text{ K}$ , afin de vérifier que la variation observée  $V=f(I)$  est linéaire dans la gamme de mesure considérée.



**Figure 100 :** Variation expérimentale de  $\ln(\rho)$  en fonction de  $1000/T$  pour les films déposés à une distance cible-substrat de 50 et 80 mm et à une pression d'argon de 0,5 et 2,0 Pa –  $e=100$  nm.

Quelles que soient les conditions de dépôt utilisées et les épaisseurs de films étudiées, les représentations graphiques de  $\ln(\rho) = 1000/T$  correspondent à des droites et permettent d'accéder à la résistivité ( $\rho$ ) à 298K et à l'énergie d'activation ( $E_a$ ) (tableau 21). Nous avons aussi calculé le terme préexponentiel ( $\rho_0$ ), qui est un indicateur du nombre de couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  mis en jeu dans la conduction. Le coefficient de température ( $\alpha$ ) a été déterminé à 298 K, à partir de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), suivant la relation (9).

$$\alpha = \left( \frac{d\rho}{dT} \right) \frac{1}{\rho} = - \frac{E_a}{kT^2} \quad (9)$$

Ces résultats permettent d'affirmer que les couches minces de ferrite substitué au zinc, d'épaisseur 100 et 300 nm, sont bien semiconductrices et que leur résistivité peut être décrite par l'équation (11). Par ailleurs, les énergies d'activation calculées, qui sont de l'ordre du dixième d'électron volt tendent à confirmer que le mécanisme de conduction mis en jeu est basé sur le saut des petits polarons.

D (mm)		50		80	
P <sub>Ar</sub> (Pa)		0,5	2,0	0,5	2,0
100 nm	ρ (ohm.cm)	1,3	15,8	3,0	132,4
	ρ <sub>0</sub> (ohm.cm)	1,1.10 <sup>-2</sup>	2,9.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-2</sup>	1,6.10 <sup>-1</sup>
	Ea (eV)	0,12	0,16	0,14	0,17
	α (%.K <sup>-1</sup> )	-1,6	-2,1	-1,8	-2,2
300 nm	ρ (ohm.cm)	1,2	25,9	7,1	272,1
	ρ <sub>0</sub> (ohm.cm)	1,1.10 <sup>-2</sup>	4,7.10 <sup>-2</sup>	2,8.10 <sup>-2</sup>	2,2.10 <sup>-1</sup>
	Ea (eV)	0,12	0,16	0,14	0,18
	α (%.K <sup>-1</sup> )	-1,6	-2,1	-1,8	-2,3

**Tableau 21 :** Résistivité (ρ), terme préexponentiel (ρ<sub>0</sub>), énergie d'activation (Ea) et coefficient de température (α) des couches minces de ferrite substitué au zinc (Zn/Fe=0,40) en fonction des conditions de dépôt pour des épaisseurs de film de 100 et 300 nm.

D'après la littérature, nous pouvons estimer que le matériau massif de formule Zn<sub>0,86</sub>Fe<sub>2,14</sub>O<sub>4</sub>, paramagnétique à température ambiante, possède une énergie d'activation de l'ordre de 0,4-0,5 eV. En revanche, au sein des couches minces que nous avons élaborées, les ferrites de zinc présentent un rapport Zn/Fe équivalent au composé Zn<sub>0,86</sub>Fe<sub>2,14</sub>O<sub>4</sub> mais possèdent des énergies d'activation de l'ordre de 0,1-0,2 eV (tableau 21).

Nous avons constaté que les ferrites de zinc déposés par pulvérisation cathodique RF étaient sous-stoechiométriques en oxygène et que cela se traduisait par un excès d'ions Fe<sup>2+</sup> situés en sites Oh "interstitiels" et une redistribution des cations Zn<sup>2+</sup> en sites Oh selon la formule suivante  $Zn_{y-a}^{2+}Fe_{1-y+a}^{3+} [Zn_a^{2+}Fe_{1-y+2i}^{2+}Fe_{1+y-a-2i}^{3+}Fe_i^{2+}]O_4^{2-}$ . Ce type de distribution favorise les interactions magnétiques et conduit à des composés ferrimagnétiques à température ambiante. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, dans le domaine ferrimagnétique, les énergies d'activation des ferrites sont plus faibles que dans le domaine paramagnétique. La diminution des valeurs d'énergie d'activation observée pour les couches minces peut donc être attribuée à la présence de ferrites de zinc ferrimagnétiques.

Par ailleurs, l'obtention de températures de Curie voisines (Cf. Chap. IV), quelles que soient les conditions de dépôt utilisées, nous permet d'envisager que la sous-stoechiométrie et donc la distribution cationique au sein des phases spinelles reste quasiment identique. La conduction des couches minces de ferrite doit donc être relativement proche, quels que soient les paramètres de dépôt utilisés.

De plus, nous avons observé dans le chapitre précédent que les films déposés dans les conditions  $D=50$  mm- $P_{Ar}=0,5$  Pa avec polarisation du substrat (5 W) présentaient une matrice de petits grains de ferrite dans laquelle étaient dispersés de nombreux grains plus gros d'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$ . Or, ces couches minces, d'épaisseur 100 nm, possèdent des résistivités de l'ordre de 0,7 Ohm.cm et des coefficients de température de  $-1,6 \text{ \%} \cdot K^{-1}$ . Ainsi, leurs propriétés électriques sont très peu différentes de celles du film déposé dans les conditions  $D=50$  mm- $P_{Ar}=0,5$  Pa (tableau 21), qui présente majoritairement la phase spinelle. Nous avons donc été amené à admettre que la précipitation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  pour certaines conditions de dépôt ne faisait pas varier significativement les propriétés électriques. Par conséquent, en première approche, nous avons prioritairement étudié l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc en faisant abstraction des éventuelles impuretés présentes dans les dépôts.

L'étude des propriétés électriques d'un matériau polycristallin nécessite la prise en considération de la contribution des zones intergranulaires. Ainsi, les couches minces de ferrite sont fréquemment modélisées par un réseau de grains et de zones intergranulaires comme l'indique la figure 101a. Ces dernières peuvent être considérées comme des zones de constriction des lignes de courant dans lesquelles la résistance est modifiée par des effets géométriques auxquels peuvent s'ajouter des défauts chimiques ou physiques (phase précipitée aux joints de grains, oxydation de surface, accumulation de dislocations, décalage entre les directions cristallographiques, etc...).

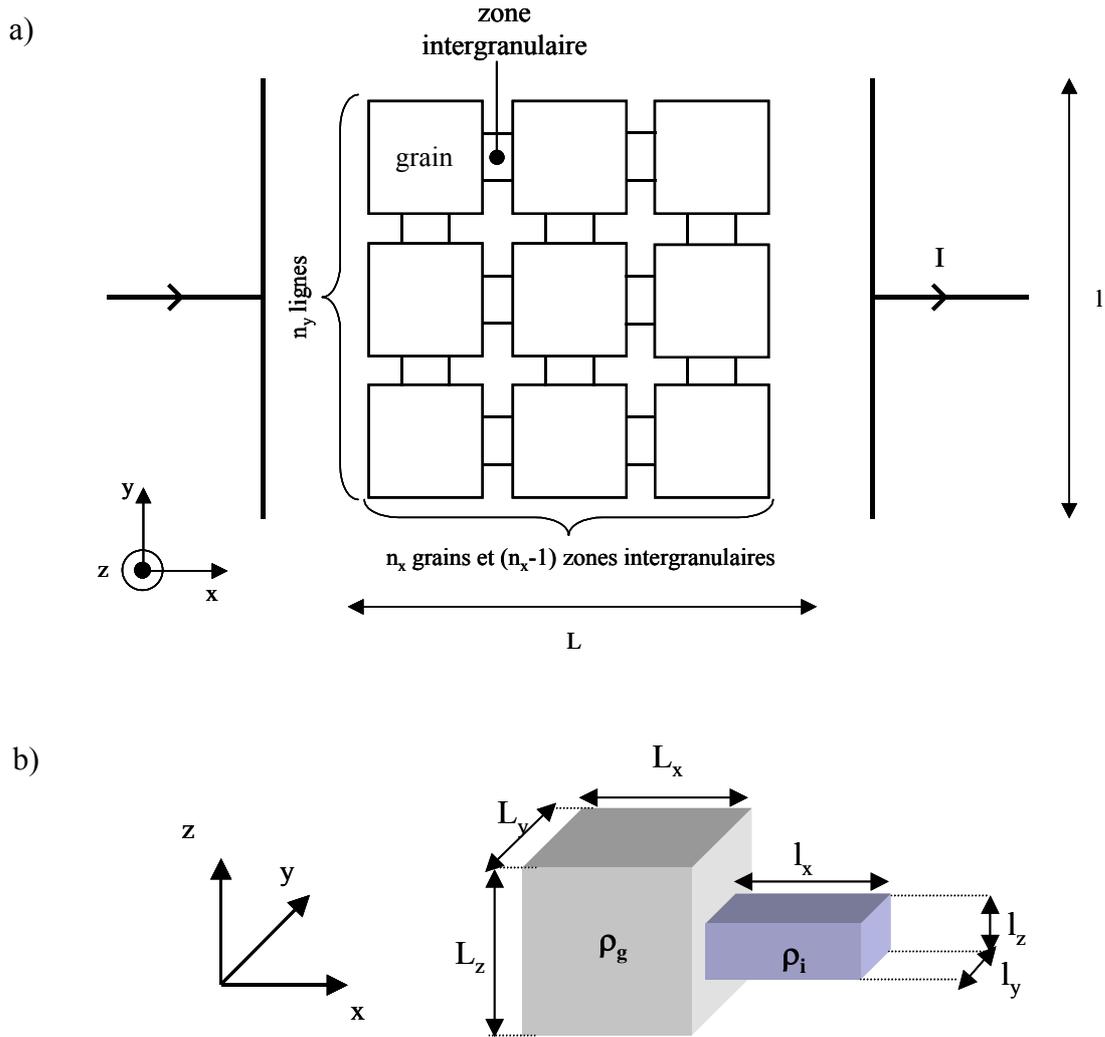


Figure 101: Modélisation (a) et dimensions (b) des grains et des zones intergranulaires dans des couches minces polycristallines.

Nous rappelons que la résistance  $R$  d'un matériau de longueur  $L$ , dont la section  $S$  est traversée par un courant, est reliée à sa résistivité  $\rho$  selon la formule suivante:

$$R = \rho \cdot L / S \text{ où } \rho = \rho_0 \exp(Ea / kT) \quad (31)$$

Pour décrire la conduction au sein des couches minces, nous avons considéré un ensemble de  $\{n_y, n_z\}$  lignes de courant suivant  $\{Oy, Oz\}$ , comportant chacune  $n_x$  grains et  $(n_x-1)$  zones intergranulaires, dont la résistivité est respectivement  $\rho_g$  et  $\rho_i$  (fig. 101b).

La résistance d'un tel ensemble est de la forme:

$$R = \frac{1}{n_y \cdot n_z} \left( \frac{n_x \cdot L_x}{L_y \cdot L_z} \cdot \rho_{0g} \cdot \exp\left(\frac{Ea_g}{kT}\right) + \frac{(n_x - 1)l_x}{l_y \cdot l_z} \cdot \rho_{0i} \cdot \exp\left(\frac{Ea_i}{kT}\right) \right) \quad (32)$$

Dans la pratique, la résistivité est déduite de la résistance totale mesurée grâce au rapport S/L où L correspond à la longueur de l'échantillon étudié et S la section traversée par le courant. Il s'agit donc d'une mesure de résistivité apparente qui ne tient pas compte de la microstructure des couches minces, notamment des zones de constriction, et qui majore la résistivité intrinsèque du matériau. Cette majoration est d'autant plus prononcée que la section de contact entre les grains est petite. L'expression de la résistivité du modèle de couche mince de ferrite, représenté figure 101 et de section (l.e) où e correspond à l'épaisseur de la couche, est la suivante:

$$\rho = \rho_0 \exp(Ea/kT) = \frac{e \cdot l}{L} \cdot \frac{1}{n_y \cdot n_z} \left( \frac{n_x \cdot L_x}{L_y \cdot L_z} \cdot \rho_{0g} \cdot \exp\left(\frac{Ea_g}{kT}\right) + \frac{(n_x - 1)l_x}{l_y \cdot l_z} \cdot \rho_{0i} \cdot \exp\left(\frac{Ea_i}{kT}\right) \right) \quad (33)$$

$$\text{soit } \rho = \frac{C_x}{C_y \cdot C_z} \cdot \rho_{0g} \cdot \exp\left(\frac{Ea_g}{kT}\right) + \frac{e \cdot l}{L} \cdot \frac{1}{n_y \cdot n_z} \cdot \frac{(n_x - 1)l_x}{l_y \cdot l_z} \cdot \rho_{0i} \cdot \exp\left(\frac{Ea_i}{kT}\right) \quad (34)$$

avec  $C_k$  la compacité selon l'axe Ok, par exemple  $C_x = (n_x \cdot L_x)/L$ .

Nous avons considéré que  $(n_x - 1) \sim n_x$  en raison du nombre important de grains mis en jeu et que la compacité selon l'axe Ox était équivalente à la compacité suivant l'axe Oy ( $C_x = C_y$ ). L'expression (34) peut donc s'écrire:

$$\rho = \rho_0 \exp(Ea/kT) = \underbrace{\frac{1}{C_z} \cdot \rho_{0g}}_{\rho_{0g}} \cdot \exp\left(\frac{Ea_g}{kT}\right) + \underbrace{\frac{1}{C_z} \cdot \frac{L_y \cdot L_z}{l_y \cdot l_z} \cdot \frac{l_x}{L_x} \cdot \rho_{0i}}_{\rho_{0i}} \cdot \exp\left(\frac{Ea_i}{kT}\right) \quad (35)$$

Ainsi, le terme préexponentiel de la résistivité des grains  $\overline{\rho_{0g}}$  ne dépend que de la compacité selon Oz qui comme nous l'avons observé à l'aide du MEB-FEG, sur les sections

transverses des couches minces de ferrite substitué au zinc, varie très peu avec les changements de microstructure. En revanche, le terme  $\overline{\rho_{0i}}$  augmente lorsque:

- le rapport de la section des grains sur la section des zones intergranulaires ( $L_y L_z / l_y l_z$ ) est élevé; c'est l'effet de constriction,
- la taille des grains selon l'axe Ox diminue ( $L_x$ ).

Concernant l'énergie d'activation, elle varie selon la nature du matériau et les défauts de structure, tels que les lacunes et les dislocations dont la présence est fréquente au niveau des zones intergranulaires.

La résistivité des couches minces de ferrite dépend donc des dimensions, du terme préexponentiel et de l'énergie d'activation des grains et des zones intergranulaires c'est-à-dire des résistivités  $\rho_g$  et  $\rho_i$ . Nous concevons donc que, suivant la microstructure des couches minces, la résistivité mesurée peut être très variable pour un matériau de même nature chimique et cristallographique.

### **b. Influence de l'épaisseur de dépôt sur les propriétés électriques**

Pour toutes les conditions de dépôt excepté,  $D=50$  mm- $P_{Ar}=0,5$  Pa, nous constatons que l'accroissement de l'épaisseur de dépôt ( $e$ ) de 100 à 300 nm s'accompagne d'une augmentation de la résistivité des couches minces (tableau 21). Cette évolution correspond à une augmentation du terme préexponentiel  $\rho_0$  alors que l'énergie d'activation  $E_a$  reste constante.

Compte tenu que l'énergie d'activation ne varie pas avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt, nous pouvons considérer que la nature chimique et les défauts de structure des grains et des zones intergranulaires restent identiques. La variation du terme préexponentiel  $\rho_0$  ne peut donc être liée qu'à des modifications de leur géométrie respective.

Les observations que nous avons réalisées, à l'aide du MEB-FEG, sur les sections transverses des couches minces de ferrite substitué au zinc, nous permettent de considérer que

$C_z$  ne varie que très légèrement avec l'épaisseur de la couche et que le terme  $\overline{\rho_{0g}}$  reste par conséquent constant. La variation des propriétés électriques avec l'épaisseur ( $e$ ) est donc uniquement attribuable aux zones intergranulaires. Nous pouvons conclure que ce sont ces dernières qui gouvernent la conduction des couches minces de ferrite substitué au zinc, ce qui est généralement le cas dans les matériaux poreux où les grains sont de bons conducteurs. La présence de grains de taille nanométrique tend d'autant plus à augmenter ce phénomène en raison du nombre plus important de zones intergranulaires par unité de surface.

D'après les travaux de Messier et col. la taille des grains augmente avec l'épaisseur de la couche, ce qui correspond à une diminution du terme  $(1/L_x)$  et par conséquent de  $\overline{\rho_{0i}}$  (Eq. 35). Compte tenu, dans notre cas, de l'augmentation de  $\rho_0$  c'est-à-dire de  $\overline{\rho_{0i}}$ , nous pouvons donc considérer que l'évolution de la résistivité avec l'épaisseur de dépôt n'est pas liée au changement de la taille des grains. En revanche, ils mettent aussi en évidence que les espaces vides entre les colonnes augmentent avec l'épaisseur ( $e$ ). Cela signifie que la section des zones intergranulaires ( $l_y l_z$ ) est alors plus faible conduisant à un rapport  $L_y L_z / l_y l_z$  élevé et donc à un  $\overline{\rho_{0i}}$  plus important. Nous pouvons par conséquent en déduire que l'augmentation de la résistivité avec l'épaisseur de dépôt est uniquement liée à l'augmentation du rapport  $L_y L_z / l_y l_z$  et que l'effet majoritaire influençant les propriétés électriques est l'effet de constriction.

En revanche, d'après les observations réalisées à l'aide du MEB-FEG, l'échantillon déposé dans les conditions  $D=50$  mm- $P_{Ar}=0,5$  Pa présente une structure non colonnaire, c'est pourquoi la section des zones intergranulaires n'évolue pas de façon significative avec l'épaisseur de la couche. Il est donc normal d'observer des résistivités similaires pour des épaisseurs de 100 et 300 nm.

### **c. Influence de la microstructure sur les propriétés électriques**

Pour étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc, nous avons choisi d'utiliser les mesures de résistivité des échantillons d'épaisseur 300 nm dont les caractéristiques microstructurales notamment les porosités intergranulaires ont été étudiées précédemment. Les échantillons d'épaisseur 100 nm

dont l'évolution des propriétés électriques en fonction des conditions de dépôt est identique servent de référence par rapport à ce qui est recherché dans le cadre de l'application bolométrique (tableau 21).

Nous constatons que la résistivité des couches minces d'épaisseur 300 nm varie fortement selon les conditions de dépôt utilisées ( $1,2 < \rho < 272 \text{ Ohm.cm}$ ). Cette variation correspond à des changements à la fois du terme préexponentiel  $\rho_0$  et de l'énergie d'activation  $E_a$ . Nous avons donc reporté les valeurs de  $\rho_0$  et de  $E_a$  en fonction du rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  (fig. 102).

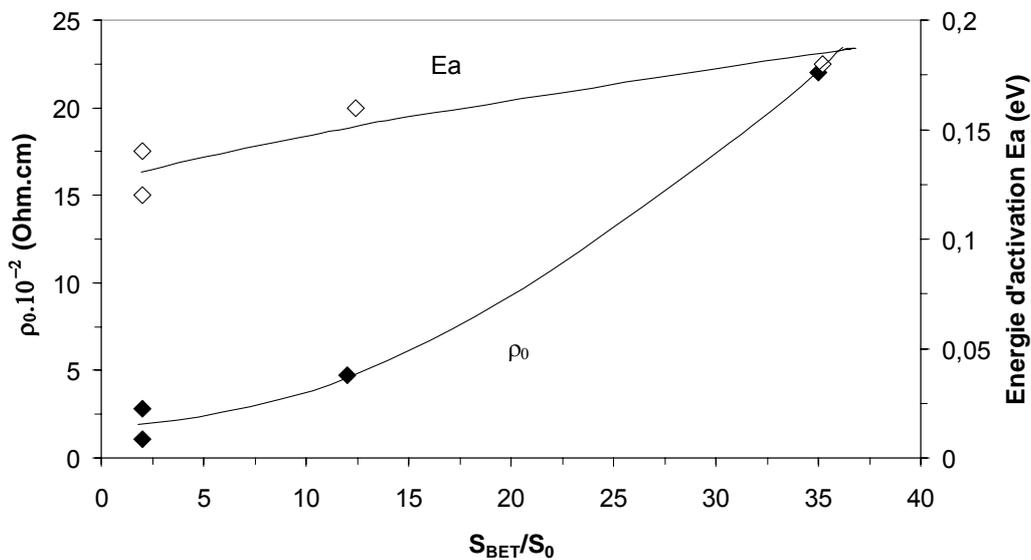


Figure 102 : Evolution du terme préexponentiel ( $\rho_0$ ) et de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en fonction du rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  –  $e=300 \text{ nm}$ .

Nous constatons que l'augmentation de  $\rho_0$  et de  $E_a$  peut être associée à la présence d'une plus forte porosité au sein des couches minces. Compte tenu de la faible variation de taille des grains entre les différents échantillons, nous pouvons en déduire que, dans notre cas, l'évolution de  $\rho_0$  lors de l'augmentation de la porosité peut s'expliquer majoritairement par la diminution de la section de contact entre les grains (Cf. Eq. 35).

Il est à noter qu'à rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  équivalent, l'échantillon déposé dans les conditions  $D=80 \text{ mm}-P_{\text{Ar}}=0,5 \text{ Pa}$  présente un terme préexponentiel  $\rho_0$  plus élevé que le film élaboré dans les conditions  $D=50 \text{ mm}-P_{\text{Ar}}=0,5 \text{ Pa}$ . La résistivité des zones intergranulaires est donc plus importante pour la couche déposée à une distance cible-substrat plus élevée. Compte tenu de

la sensibilité des mesures électriques, nous pouvons affirmer que cet échantillon présente une légère porosité intergranulaire et ainsi souligner les limites des mesures de surface B.E.T. pour les échantillons denses.

Nous avons précédemment estimé le coefficient de porosité  $\gamma_p$  des couches minces selon les conditions de dépôt utilisées, à partir du modèle de la figure 97 et des mesures de surface B.E.T. Nous avons donc cherché à évaluer les valeurs de  $\rho_0$  des films poreux et colonnaires en prenant pour référence une couche plutôt dense mais qui possède une microstructure colonnaire, ce qui correspond à l'échantillon déposé dans les conditions  $D=80$  mm- $P_{Ar}=0,5$  Pa. En considérant l'expression (35), nous avons divisé le terme  $\rho_0$  de l'échantillon référence par les coefficients de contact ( $1-\gamma_p$ ) de chaque échantillon poreux et reporté les valeurs correspondantes dans le tableau 22. Nous constatons que les  $\rho_0$  calculés sont proches des  $\rho_0$  mesurés, ce qui nous permet de confirmer que les matrices de grains de ferrite restent globalement identiques et que c'est la porosité intergranulaire qui gouverne la conduction au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc que nous avons élaborées.

D (mm)	50		80	
P (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$\rho_0$ mesuré (ohm.cm)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
$1-\gamma_p$	1	$\sim 0,8$	1	$\sim 0,1$
$\rho_0$ calculé (ohm.cm)	/	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$

Tableau 22: Coefficient de contact ( $1-\gamma_p$ ), terme préexponentiel ( $\rho_0$ ) mesuré et calculé pour les couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction des conditions de dépôt pour des épaisseurs de film de 300 nm.

Concernant l'énergie d'activation, son augmentation avec la porosité des couches révèle la participation d'autres phénomènes que l'effet de constriction. Dans le cas de variations importantes de la porosité, nous pouvons ainsi envisager que la modification de l'énergie d'activation soit liée à des changements de l'état des contraintes des zones intergranulaires.

En effet, selon Haghiri-Gosnet, l'évolution de la microstructure d'un état dense ("zone T") à poreux ("zone 1") s'accompagne d'un changement de l'état de contraintes des couches minces (Cf. Chapitre I, fig. 29). Ainsi, les échantillons denses sont en compression dans le plan de la couche au contraire des échantillons poreux qui sont en tension. Généralement, la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la présence de contraintes au sein de couches minces de ferrite en étudiant la variation du paramètre cristallin. Dans le cas présent, la précipitation de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  ainsi que l'obtention de phases spinelles sous-stoechiométriques dont le paramètre de maille est plus élevé que celui calculé par la méthode de Poix ne nous permet pas d'apporter des conclusions catégoriques. Néanmoins, des résultats obtenus précédemment au Laboratoire sur des couches minces de magnétite et de ferrite de cobalt mettent en évidence le changement systématique de l'état des contraintes lors du passage de la "zone T" à la "zone 1". Presmanes avait ainsi étudié l'évolution de la courbure des lames brutes de dépôt en fonction de la pression de dépôt c'est-à-dire de la porosité des couches. Comme le montre la figure 103, à 2,0 Pa, les couches minces sont en tension. En abaissant la pression (la porosité), l'état de tension décroît jusqu'à s'annuler puis laisse place à un état de forte compression dû au bombardement de la couche en croissance.

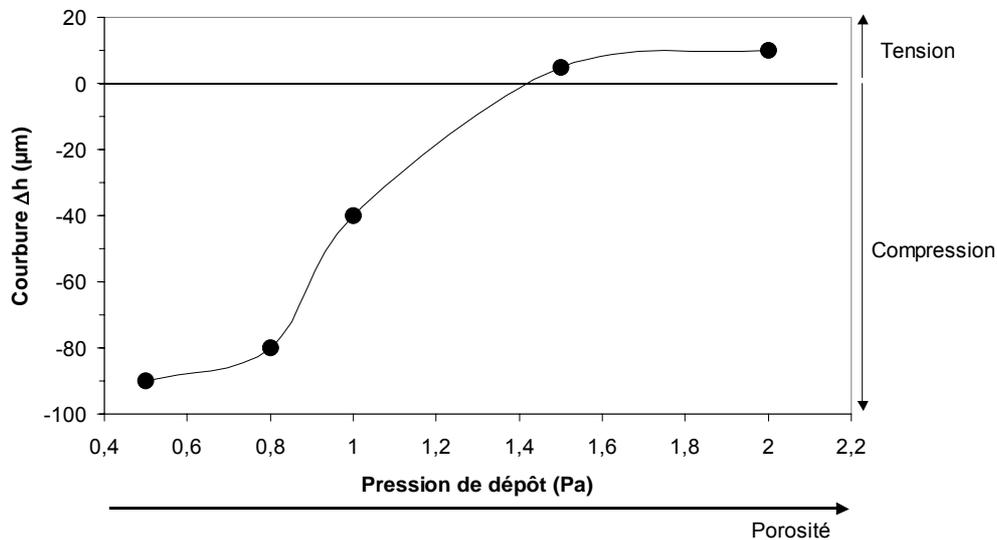


Figure 103: Evolution de la courbure des lames en fonction de la pression d'enceinte pour des films minces de ferrite de cobalt.

Or, Goddat a mis en évidence l'influence de la pression sur l'énergie d'activation des ferrites par l'intermédiaire d'un volume d'activation négatif ( $\Delta V$ ) (Eq. 12).

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{Ea + P\Delta V}{kT}\right) \quad (12)$$

Ainsi, l'énergie d'activation mesurée tend à diminuer avec l'augmentation des contraintes de compression ce qui correspond aux couches les plus denses. La variation de l'état de contrainte des couches minces permet donc d'expliquer l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la porosité (fig. 102).

La présence de porosité dans une couche conduit donc à des valeurs plus élevées du terme préexponentiel  $\rho_0$  et de l'énergie d'activation  $Ea$  et par conséquent, de la résistivité  $\rho$  et du coefficient de température  $\alpha$ . La diminution de la section de contact entre les grains et l'accroissement des contraintes de tension des zones intergranulaires avec la porosité de la couche, c'est-à-dire l'augmentation de la résistivité  $\rho_i$  des zones intergranulaires, permettent d'expliquer une telle évolution des propriétés électriques.

Nous avons ainsi montré que la microstructure était le facteur prépondérant modifiant les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc. Pour les conditions d'élaboration étudiées, la nature chimique des zones intergranulaires, la présence de défauts de structure ou de l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  variables selon les conditions de dépôt utilisées influencent peu les caractéristiques électriques des couches minces par comparaison avec la microstructure.

## II. CARACTERISATION PAR DES MESURES D'IMPEDANCE COMPLEXE

Afin de confirmer l'évolution de la résistivité  $\rho_i$  avec la porosité des couches minces, nous avons cherché à étudier séparément les propriétés électriques des grains et des zones intergranulaires. Le comportement électrique de ces dernières peut être assimilé à différents circuits RC successifs et peut être étudié en utilisant un courant alternatif. Nous avons donc cherché à mettre en place des caractérisations par spectroscopie d'impédance complexe. Pour

que le signal capacitif soit suffisant, nous avons choisi d'étudier des couches de 300 nm d'épaisseur et de longueur 26 mm.

### **a. Mesure de la résistivité de grain et des zones intergranulaires**

Le montage, que nous avons mis en place au sein du Laboratoire pour réaliser les mesures d'impédance complexe, comprend une cellule à 2 bornes dont les électrodes sont constituées de deux bandes d'indium pressées mécaniquement aux extrémités de l'échantillon à mesurer. Dans un premier temps, nous avons mesuré la résistivité en courant continu ( $\rho_c$ ) des échantillons à l'aide de ce dispositif (tableau 23).

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$\rho$ (ohm.cm)	1,2	25,9	7,1	272,1
$\rho_c$ (ohm.cm)	1,1	25,7	10,9	266

Tableau 23: Résistivité mesurée à l'aide de la méthode des 4 pointes ( $\rho$ ) et du dispositif d'impédance complexe en courant continu ( $\rho_c$ ) en fonction des conditions de dépôt utilisées -  $e=300$  nm.

Nous constatons que les résistivités ainsi mesurées sont proches de celles déterminées par la méthode des 4 pointes ( $\rho$ ). Les différences constatées sur certains échantillons sont liées aux incertitudes de mesure provoquées par l'utilisation de bandes d'indium comme électrodes. En effet, il est difficile de déterminer précisément l'écart entre les deux bandes, ce qui conduit à des erreurs lors du calcul des résistivités. Ainsi, une erreur de mesure de 2 mm conduira à une variation de 20% sur les résistivités. Ce dispositif de mesure ne permet donc pas d'accéder à la résistivité réelle du matériau, cependant il reste intéressant dans la réalisation d'études comparatives.

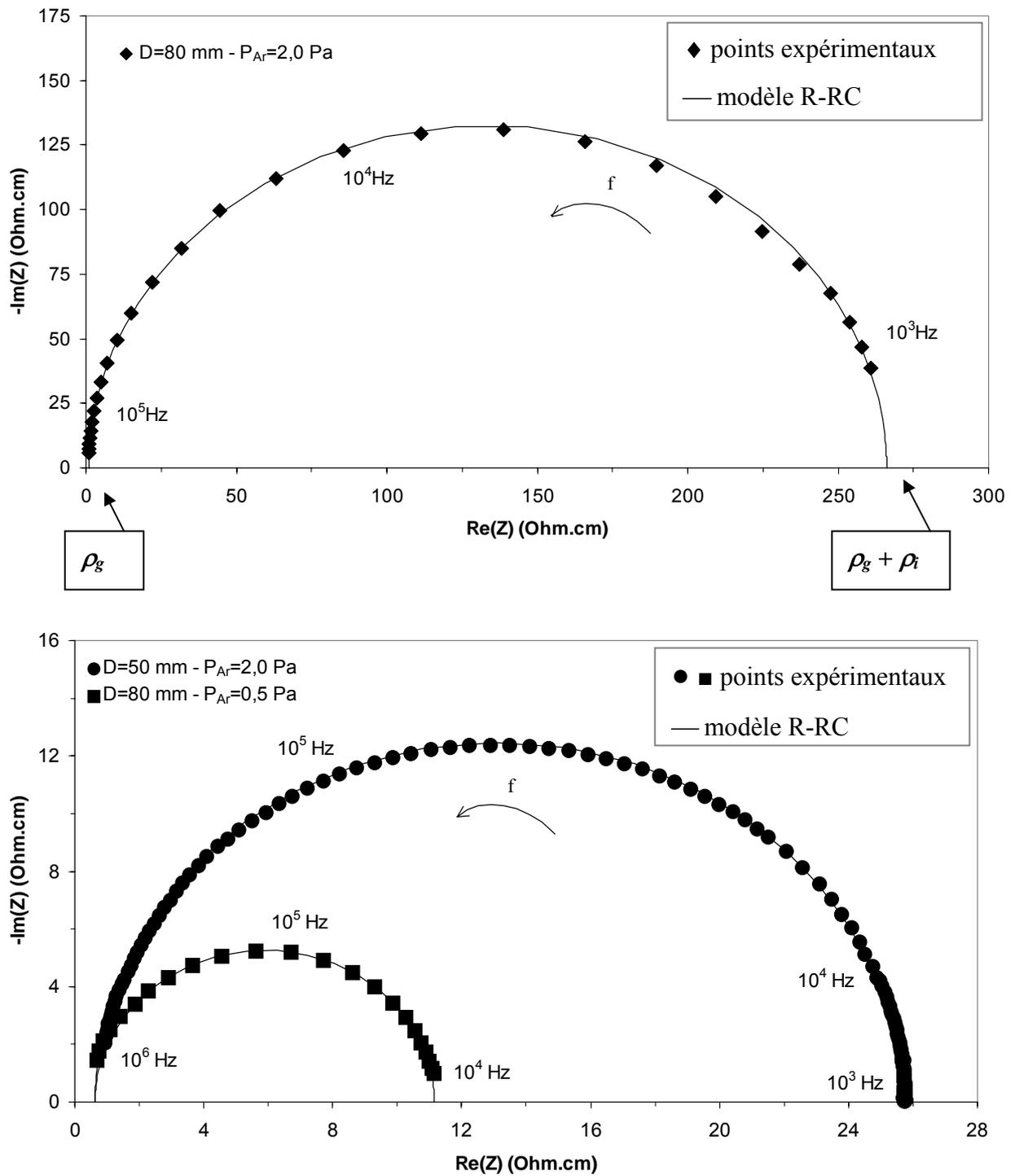
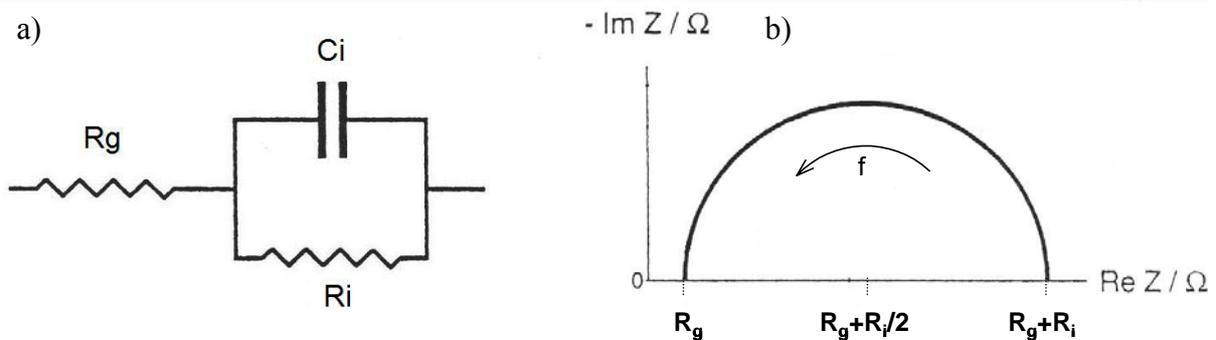


Figure 104 : Diagramme d'impédance des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $\text{Zn/Fe}=0,40$ ) pour les différentes conditions de dépôt -  $e=300 \text{ nm}$ .

Nous avons alors réalisé des mesures d'impédance complexe pour des fréquences comprises entre  $10^3$  et  $10^6$  Hz. La représentation cartésienne des mesures d'impédance complexe (représentation de Nyquist) met en évidence l'obtention d'un seul demi-cercle pour toutes les conditions de dépôt (fig. 104). Seul le diagramme de l'échantillon déposé avec une distance cible-substrat de 50 mm et à une pression de dépôt de 0,5 Pa n'a pas pu être tracé en raison d'un trop faible effet capacitif lié à sa forte compacité.

Le circuit équivalent de matériaux polycristallins est généralement constitué de deux circuits RC en série;  $R_g C_g$  pour les grains et  $R_i C_i$  pour les zones intergranulaires. En représentation cartésienne dans le plan complexe, cette expression correspond à deux demi-cercles. Dans les ferrites les zones intergranulaires sont moins conductrices que les grains, et les demi-cercles obtenus à basse et haute fréquence correspondent respectivement aux phénomènes inter- et intragranulaires. Dans le cas présent, nous ne distinguons pas de deuxième demi-cercle aux hautes fréquences, l'effet capacitif des grains est donc négligeable et le demi-cercle obtenu correspond à la contribution des zones intergranulaires. Dans ces conditions, le matériau peut être modélisé comme un circuit R-RC représenté dans la figure 105a.



**Figure 105 :** Circuit électrique équivalent du modèle simplifié des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $R_g$  : résistance de grain,  $R_i$  et  $C_i$  : résistance et capacité des zones intergranulaires) (a) et sa représentation de Nyquist (b).

Le logiciel Zview permet de simuler la réponse de ce type de circuit et par comparaison avec les points expérimentaux de déterminer les résistivités  $\rho_g$  et  $\rho_i$  (tableau 24). Nous rappelons que ces demi-cercles ont un diamètre de valeur  $\rho_i$  et sont centrés sur l'axe des réels

à  $(\rho_g + \rho_i/2)$  (fig. 105b). L'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permet donc d'accéder à la somme  $\rho_g + \rho_i$  aux basses fréquences et à  $\rho_g$  aux hautes fréquences.

Nous constatons que les résistivités de grain sont très faibles alors que celles des zones intergranulaires sont très proches des résistivités mesurées en courant continu ( $\rho_c$ ). Cette technique de mesure nous permet donc de confirmer que les zones intergranulaires gouvernent majoritairement la conduction au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc.

D (mm)	50		80	
$P_{Ar}$ (Pa)	0,5	2,0	0,5	2,0
$\rho_c$ (Ohm.cm)	1,1	25,7	10,9	266
$\rho_g$ (Ohm.cm)	/	0,7	0,4	0,8
$\rho_i$ (Ohm.cm)	/	25	10,5	265,2
$C_i$ (pF)	/	8	10	8

Tableau 24 : Résistivité  $\rho_c$ , résistivité de grain  $\rho_g$ , résistivité et capacité des zones intergranulaires  $\rho_i$  et  $C_i$  à 293K, déterminées par spectroscopie d'impédance, en fonction des conditions de dépôt utilisées.

**b. Influence de la microstructure sur la résistivité de grain et des zones intergranulaires**

L'appareillage utilisé en spectroscopie d'impédance étant limité dans le domaine des faibles capacités, les valeurs de  $\rho_g$  déduites par extrapolation ne peuvent pas être déterminées de manière très précise. Nous pouvons néanmoins constater que les résistivités  $\rho_g$  sont toutes de l'ordre de l'Ohm.cm, ce qui confirme que la composition des grains reste relativement proche selon les conditions de dépôt utilisées.

Nous avons ensuite reporté l'évolution de la résistivité des zones intergranulaires  $\rho_i$  en fonction du rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  (fig. 106). Nous confirmons effectivement que  $\rho_i$  augmente avec la porosité intergranulaire des couches minces de ferrite substitué au zinc. Compte tenu de la faible variation de taille des grains entre les différents échantillons, nous pouvons en déduire que dans notre cas, la résistivité est essentiellement gouvernée par la section de contact entre les grains.

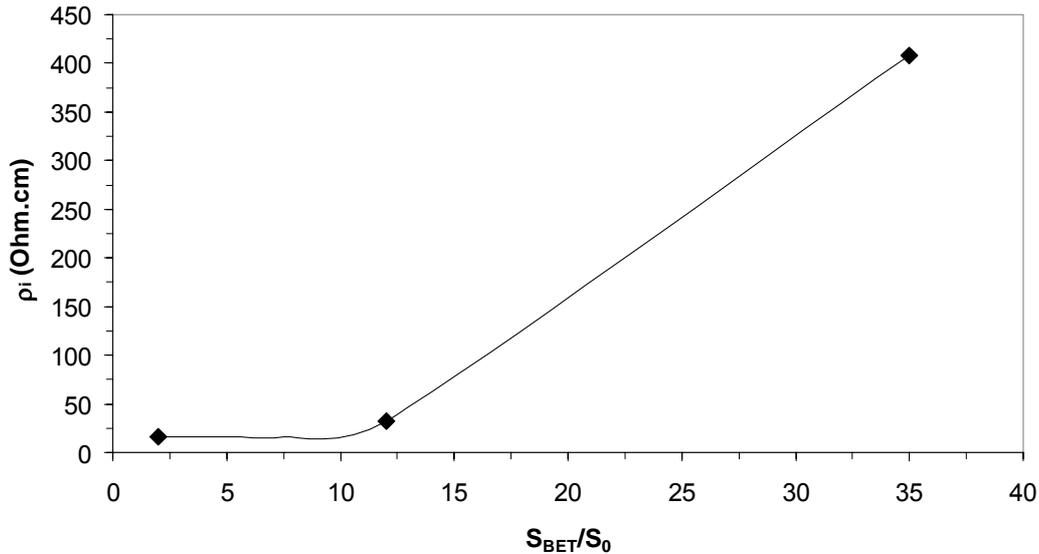


Figure 106: Evolution de la résistivité de joint  $\rho_i$  en fonction du rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$ .

L'échantillon déposé à une distance cible-substrat de 80 mm et à une pression de dépôt de 0,5 Pa possède un rapport  $S_{\text{BET}}/S_0$  proche de 2 et présente néanmoins un effet capacitif. Ces résultats confirment donc la plus grande sensibilité des mesures électriques par rapport aux mesures de surface par adsorption du gaz krypton.

### **c. Mesure du coefficient de température des zones intergranulaires**

Afin de confirmer que le coefficient de température des couches minces est gouverné majoritairement par les zones intergranulaires, il nous a semblé intéressant de mesurer l'énergie d'activation  $E_{a_i}$ . Pour cela, nous avons réalisé des mesures d'impédance complexe de l'échantillon dont la résistivité des zones intergranulaires était la plus grande, dans la gamme de température 293-343K (fig. 107).

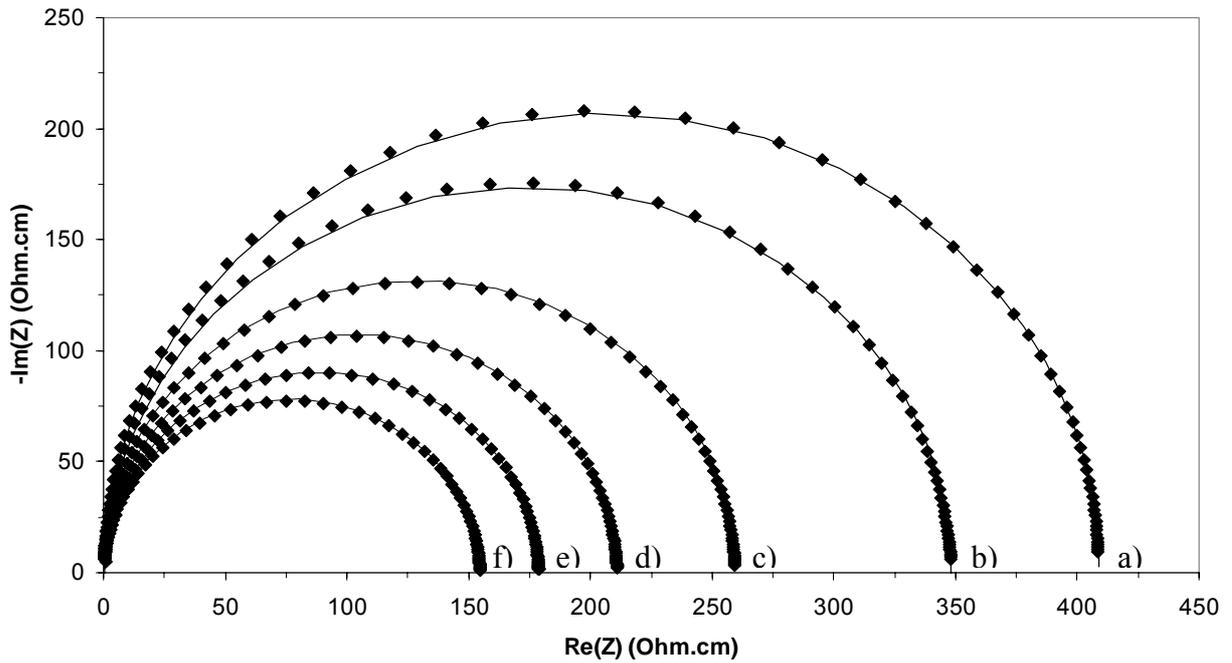


Figure 107 : Diagrammes d'impédances d'une couche mince de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) déposée dans les conditions  $D=80$  mm- $P_{Ar}=2,0$  Pa réalisés pour différentes température de mesure a) 293 K, b) 303 K, c) 315 K, d) 326 K, e) 334 K, f) 342 K.

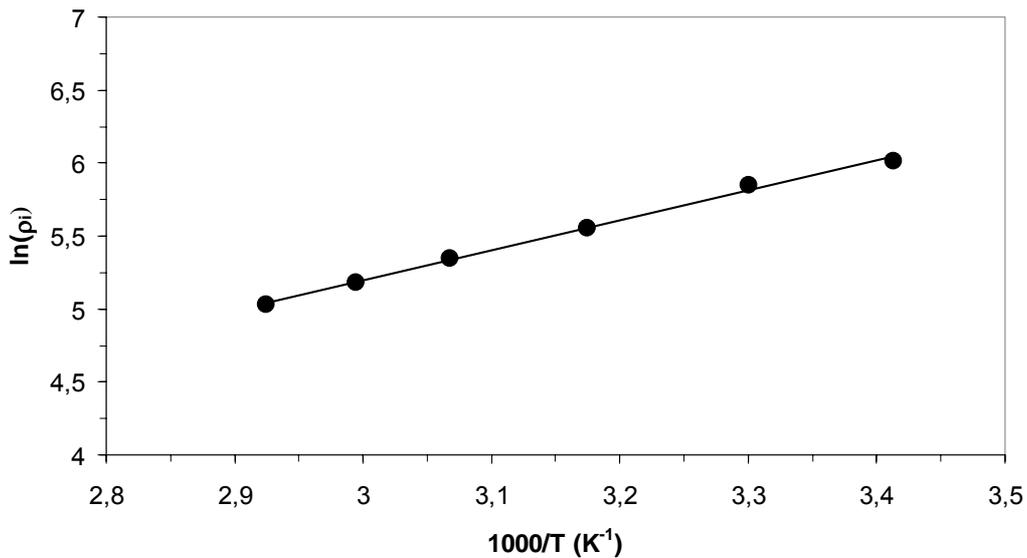


Figure 108 : Variation de  $\ln(\rho_i)$  en fonction de  $1000/T$  pour l'échantillon déposé à une distance cible-substrat de 80 mm et une pression de dépôt de 2,0 Pa.

Compte tenu des fortes incertitudes obtenues sur les valeurs des résistivités de grain, nous n'avons pas pu accéder à la variation de  $\rho_g$  en fonction de la température de mesure. Nous avons donc uniquement mesuré les résistivités des zones intergranulaires et reporté l'évolution de  $\ln(\rho_i)$  en fonction de  $1000/T$  (fig. 108).

L'énergie d'activation  $E_{a_i}$ , calculée à partir de la régression linéaire, est de 0,18 eV ce qui correspond à un coefficient de température de  $2,3\% \cdot K^{-1}$ . Il est semblable à celui mesuré à l'aide de la méthode des 4 pointes (tableau 21), ce qui confirme que les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc correspondent aux caractéristiques des zones intergranulaires.

#### **d. Synthèse**

La spectroscopie d'impédance complexe permet de confirmer que les zones intergranulaires gouvernent majoritairement la conduction au sein des couches minces de ferrite substitué au zinc. Plus un dépôt est poreux, plus la section entre les grains est petite, ce qui conduit à des résistivités  $\rho_i$  plus grandes. La résistivité des films augmente donc, comme la résistivité des zones intergranulaires, en fonction de la porosité de la couche.

La connaissance des propriétés des zones intergranulaires est aussi importante pour appréhender les phénomènes de bruit en  $1/f$  dans un matériau, qui sont dus aux fluctuations de la résistivité. En effet, le nombre ou la nature de ces zones peuvent provoquer des variations importantes des phénomènes de conduction et générer un fort bruit électronique.

### **III. INFLUENCE DE RECUI TS SOUS AIR SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES**

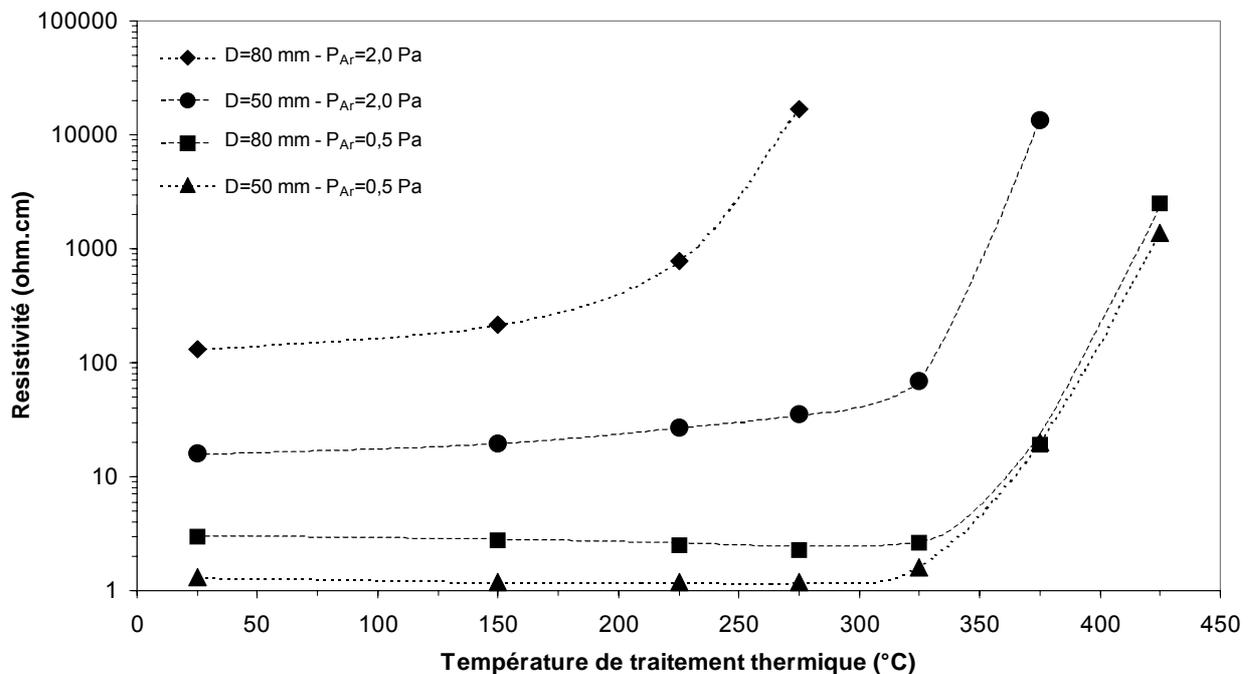
Dans le cas des couches minces semiconductrices à base de ferrites spinelles, il est possible de contrôler les propriétés électriques des films grâce à des traitements thermiques post-dépôt sous air. En effet, ce type de recuit permet d'oxyder les ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$ , provoquant l'augmentation du terme préexponentiel  $\rho_0$  et de l'énergie d'activation  $E_a$  jusqu'à conduire à un matériau parfaitement isolant lorsque les ions  $Fe^{2+}$  sont totalement oxydés. Ces

traitements permettent ainsi d'augmenter la résistivité et le coefficient de température des ferrites.

Nous avons étudié les propriétés électriques à 298 K des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) et de magnétite ayant subies des traitements thermiques successifs sous air entre 150 et 425°C.

### **a. Couches minces de ferrite substitué au zinc**

L'évolution de la résistivité en fonction de la température de recuit est reportée figure 109. Les échantillons considérés ont une épaisseur de 100 nm pour se ramener aux exigences de l'application bolométrique.



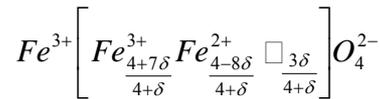
**Figure 109 :** Résistivité ( $\rho$ ) des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction de la température du traitement thermique -  $e=100$  nm.

Nous constatons effectivement que quelles que soient les conditions de dépôt utilisées, la mise en oeuvre d'un traitement thermique provoque l'augmentation de la résistivité des couches. Dans le cadre de l'application bolométrique, ces traitements thermiques conduisent à des résistivités trop élevées. Néanmoins, ces résultats permettent d'anticiper le comportement

des films lors de l'empilement technologique réalisés par le LETI et de comprendre l'influence conjointe de la microstructure et des traitements thermiques sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite.

En effet, nous observons que l'augmentation de la résistivité ne se produit pas à la même température suivant les conditions dans lesquelles l'échantillon a été déposé. Cette différence dépend de la quantité d'ions  $Fe^{2+}$  qui s'oxyde à une température donnée. Pour suivre l'oxydation des couches minces de ferrite, il est préférable d'observer l'évolution de  $\rho_0$  qui dépend directement du nombre de couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Nous pouvons simuler l'évolution du terme préexponentiel  $\rho_0$  en fonction de l'augmentation de la température de recuit sous air, en considérant une quantité croissante d'ions  $Fe^{2+}$  oxydée. Nous avons choisi d'illustrer cette évolution dans le cas plus simple de la magnétite qui a pour formule:  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ . Une quantité "2 $\delta$ " d'ions  $Fe^{2+}$  qui s'oxydent s'accompagne d'un gain en oxygène " $\delta$ " de la structure spinelle. La magnétite peut alors s'écrire sous la forme suivante:  $Fe^{3+}\left[Fe_{1+2\delta}^{3+}Fe_{1-2\delta}^{2+}\square\right]O_{4+\delta}^{2-}$ . En ramenant le nombre d'oxygène  $4+\delta$  à 4, le nombre de cations en sites Td à 1 et en sites Oh à 2, nous obtenons la formule suivante pour la magnétite oxydée:



Ainsi, le terme  $\rho_0$  qui est inversement proportionnel au produit  $[Fe^{2+}].[Fe^{3+}]$ , est de la forme :  $\rho_0 \propto \frac{(4+\delta)^2}{(4+7\delta)\cdot(4-8\delta)}$ . Lorsque la température de traitement thermique croît, la quantité (2 $\delta$ ) d'ions  $Fe^{2+}$  qui s'oxydent augmente, provoquant une élévation de  $\rho_0$  suivant la tendance présentée dans la figure 110.

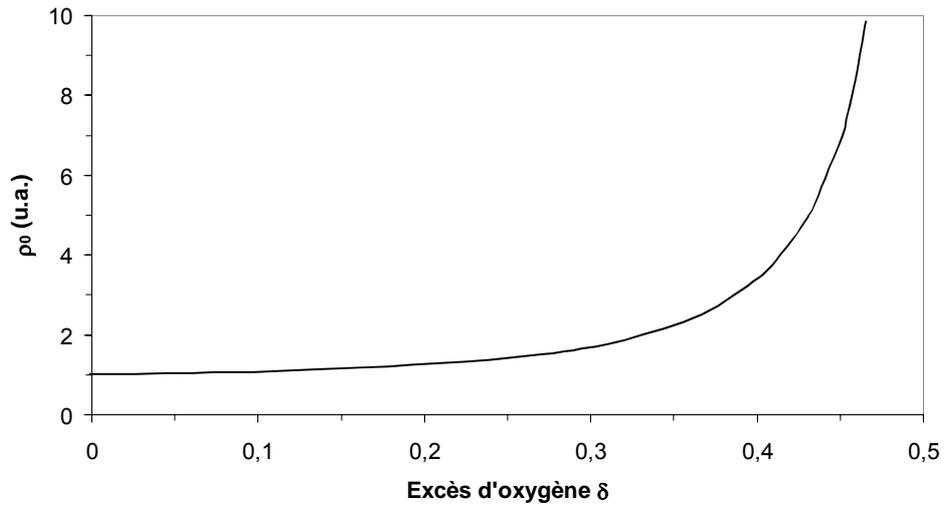


Figure 110 : Evolution théorique de  $\rho_0$  en fonction de l'excès d'oxygène  $\delta$  dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

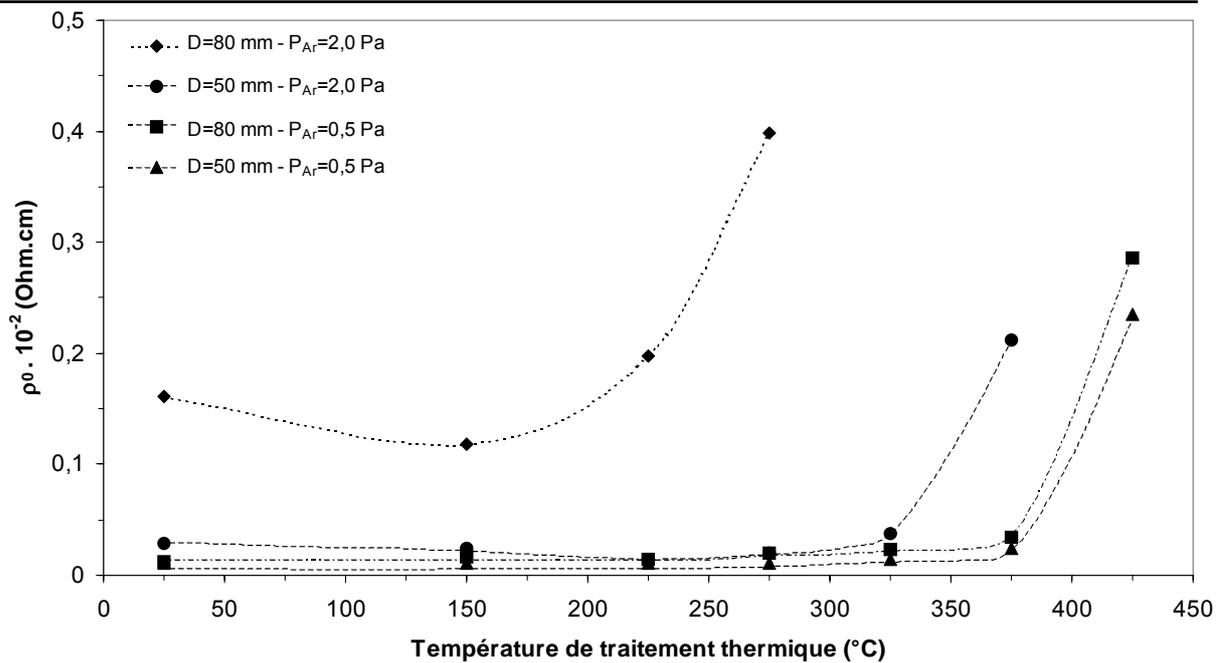


Figure 111 : Evolution de  $\rho_0$  en fonction de la température de traitement thermique pour les couches minces de ferrite substitué au zinc ( $\text{Zn/Fe}=0,40$ ) -  $e=100$  nm.

En reportant l'évolution du terme  $\rho_0$  expérimental déterminé pour toutes les conditions de dépôt en fonction de la température de traitement thermique (fig. 111). Nous constatons qu'elle est du même type que la courbe théorique de la figure 110. Ainsi, l'évolution des propriétés électriques en fonction de la température de recuit correspond bien à une diminution du nombre de couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

La figure 111 met en évidence préalablement à l'oxydation, une diminution de  $\rho_0$  à 150°C pour le film déposé dans les conditions  $D=80$  mm- $P_{Ar}=2,0$  Pa et à 225°C pour celui déposé dans les conditions  $D=50$  mm- $P_{Ar}=2,0$  Pa. Ces deux échantillons déposés à haute pression présentent les plus fortes porosités intergranulaires. L'évolution initiale de  $\rho_0$  pourrait donc être liée à des réarrangements au niveau des micropores les plus petits. Ce type de phénomène a déjà été constaté au Laboratoire pour des couches minces de magnétite pure.

Par ailleurs, nous constatons que les températures de début d'oxydation ( $T_{ox}$ ) des films ne sont pas toutes équivalentes selon les conditions de dépôts utilisées. Nous avons donc reporté les valeurs de  $T_{ox}$  en fonction du rapport  $S_{BET}/S_0$  des couches minces (fig. 112). Nous observons que les échantillons poreux s'oxydent à des températures plus basses que les échantillons denses. Ce comportement est lié à la plus grande accessibilité de la surface des grains, et donc des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par l'oxygène de l'air, dans les matériaux poreux.

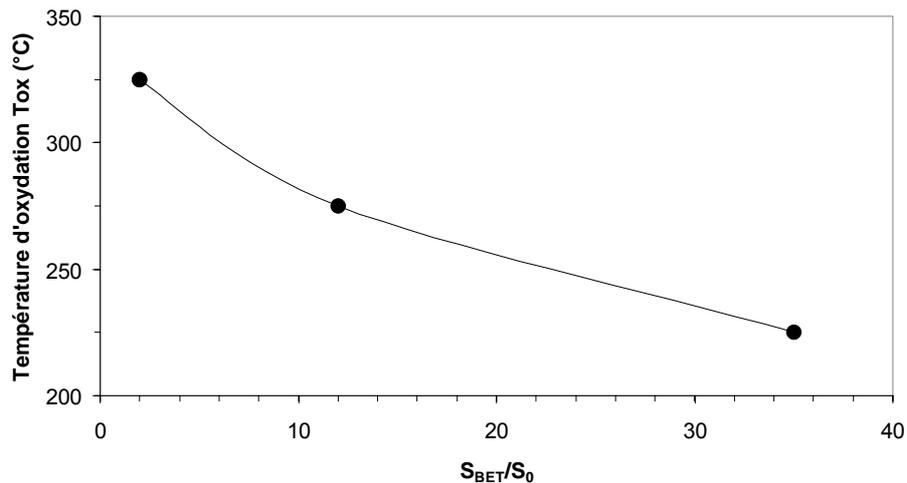


Figure 112: Evolution de la température d'oxydation en fonction du rapport  $S_{BET}/S_0$ .

Concernant le coefficient de température (c'est-à-dire l'énergie d'activation), nous constatons que son évolution est globalement similaire au terme préexponentiel  $\rho_0$  (fig. 113), ce qui correspond vraisemblablement au changement de nature des joints lié à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . De plus, lors des traitements thermiques, des contraintes de tension sont créées au sein des couches minces, ce qui doit aussi participer à l'augmentation des énergies d'activation.

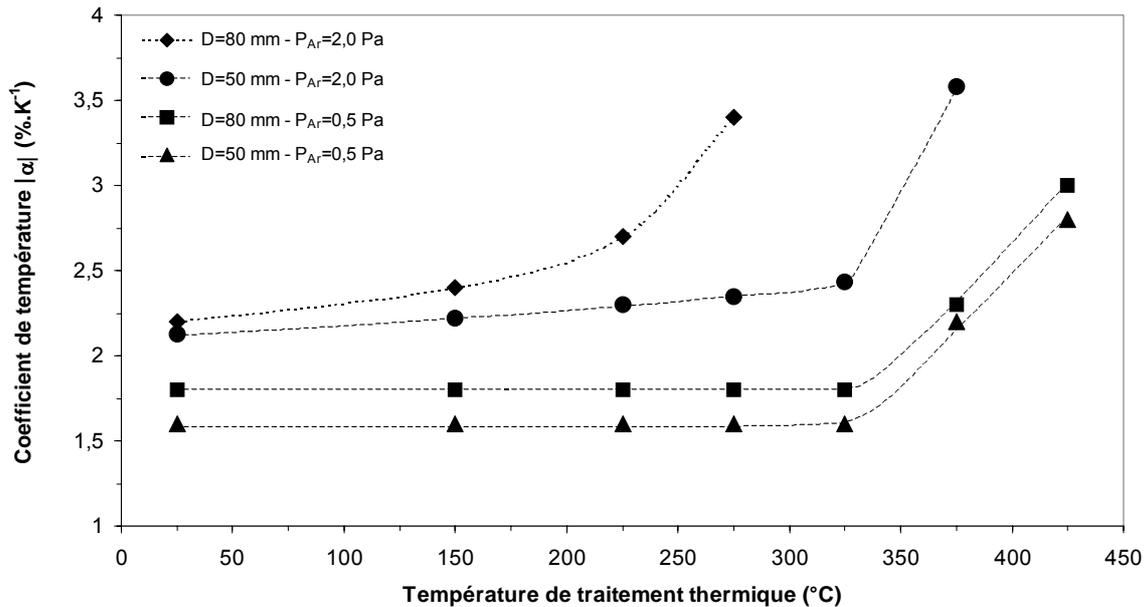


Figure 113: Coefficient de température ( $\alpha$ ) des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $\text{Zn/Fe}=0,40$ ) en fonction de la température du traitement thermique -  $e=100$  nm.

Les traitements thermiques sous air permettent d'augmenter  $\rho_0$  et  $\alpha$  grâce à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et ce à des températures d'autant plus basses que la couche est poreuse. En jouant à la fois sur la microstructure et les recuits sous air, il est ainsi possible d'obtenir une gamme assez étendue de valeurs de résistivité et de coefficient de température pour les couches étudiées. Ces résultats mettent aussi en évidence l'importance de la nature des zones intergranulaires sur les propriétés électriques des films minces. Nous pouvons ainsi envisager de régler la résistivité en modifiant la nature de ces zones par précipitation ou par imprégnation de phases isolantes ou conductrices. Par exemple, la présence de matériaux isolants aux joints de grain pourrait conduire à des phénomènes de magnétorésistance comme le montre la littérature<sup>143</sup> pour des grains de  $\text{Zn}_{0,41}\text{Fe}_{2,59}\text{O}_4$  séparés par des zones intergranulaires, très fines, de composition  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### **b. Comparaison avec des couches minces de magnétite**

Nous avons alors voulu comparer l'évolution du terme préexponentiel  $\rho_0$  pour les couches minces de magnétite et de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) élaborées à une distance cible-substrat de 80 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa (fig. 114).

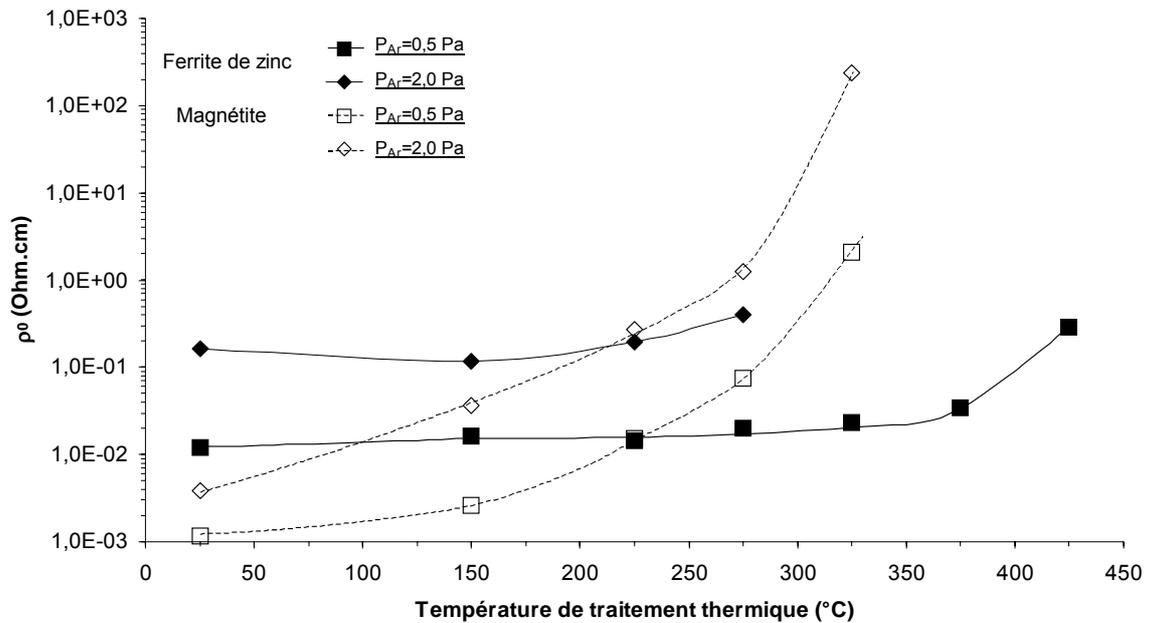


Figure 114: Terme préexponentiel  $\rho_0$  des couches minces de ferrites substitué au zinc et de magnétite déposées à une distance cible-substrat de 80 mm et à des pressions de dépôt de 0,5 et 2,0 Pa en fonction de la température du traitement thermique -  $e=100$  nm.

Nous constatons qu'à conditions de dépôt équivalentes le terme préexponentiel  $\rho_0$  des couches minces de ferrite substitué au zinc est plus grand que celui des films de magnétite. C'est une évolution qui a déjà été mentionnée à plusieurs reprises dans la littérature<sup>51,64</sup> pour les ferrites de zinc  $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Fe_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$ . En effet, le terme  $\rho_0$  est inversement proportionnel au produit de la concentration des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  présents dans les sites octaédriques soit  $\rho_0 \propto 1/(1-x)(1+x)$ . Ainsi, lorsque  $x$  augmente, le nombre de couples  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  responsables de la conduction diminue et le terme  $\rho_0$  augmente.

Par ailleurs, nous constatons qu'à conditions de dépôt identiques, les films de ferrite substitué au zinc s'oxydent d'une part, moins fortement, et d'autre part, à des températures plus

élevées que les films de magnétite. L'oxydation débute à 150°C pour les deux types de film de magnétite contre respectivement 375 et 225°C pour les couches de ferrite substitué au zinc déposées à 0,5 et 2,0 Pa. Ce comportement peut être lié à la quantité plus importante d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  accessibles dans les films de magnétite. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre IV que quelles que soient les conditions de dépôt utilisées, les ferrites obtenus étaient en sous-stoechiométrie en oxygène. Kim a étudié l'évolution de la résistivité d'un ferrite de zinc sous-stoechiométrique à 1000°C pour des pressions en oxygène de plus en plus importantes. Il a constaté que la résistivité restait relativement constante et faible jusqu'à la précipitation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , où elle augmentait alors très fortement. Comme nous l'avons vu précédemment, ce phénomène est certainement lié au retard à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  situés en sites octaédriques "interstitiels" et pourrait expliquer la cinétique d'oxydation plus lente des couches minces de ferrite substitué au zinc. Il est à noter que dans le cas présent nous n'observons pas la précipitation de la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par diffraction des rayons X au sein des couches minces oxydées.

Le retard à l'oxydation des couches minces de ferrite substitué au zinc par rapport à la magnétite, observé par la variation de résistivité en fonction de la température de recuit, est en accord avec les conclusions du chapitre IV concernant la présence de ferrites de zinc en sous-stoechiométrie en oxygène.

#### **IV. INFLUENCE DE L'ORDRE MAGNETIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES**

Dans le cas des ferrites de zinc, il est possible d'exalter la variation de la résistivité électrique en fonction de la température en se plaçant dans le domaine paramagnétique<sup>51,64</sup>. Nous avons alors cherché à mettre en évidence ce phénomène avec les couches minces de ferrites de zinc à l'aide d'un dispositif de mesure électrique 4 pointes fonctionnant sous air.

Nous avons vu dans le chapitre IV, que quelles que soient les conditions de dépôt et les cibles utilisées, les échantillons bruts de dépôt possédaient des températures de Curie ( $T_c$ ) de l'ordre de 650 K (~377°C). Ainsi, en mesurant la résistivité de ces couches sous air, les échantillons s'oxydent avant d'atteindre la température de Curie, provoquant un décalage de celle-ci vers les hautes températures et rendant le phénomène recherché inobservable.

Nous avons donc choisi d'étudier des échantillons déjà traités sous air et présentant une température de Curie plus basse. C'est le cas des films déposés à partir de la cible B ( $Zn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4-\delta}$ ) en configuration magnétron avec les paramètres  $D= 50$  mm- $P_{Ar}= 0,5$  Pa et traités sous air à  $400^{\circ}C$ . En effet, dans ces conditions, nous avons pu déterminer pour le film de  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_{4-\delta}$  une température de Curie ( $T_{c_{magn}}$ ) proche de  $520$  K ( $\sim 247^{\circ}C$ ).

Préalablement à toute mesure sur le film  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_{4-\delta}$  recuit sous air, nous avons vérifié que les échantillons bruts de dépôt, déposés à partir de la cible B, étaient bien semiconducteurs et que leur résistivité pouvait être décrite par la loi simplifiée :  $\rho = \rho_0 \exp(Ea/kT)$ . Les mesures de résistivité et de coefficient de température pour des échantillons d'épaisseur  $100$  nm, sont reportées dans le tableau 25. Les températures de Curie de référence déterminées par des mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons d'épaisseur  $300$  nm en raison des contraintes de sensibilité imposées par les appareillages de mesure.

	$T_{c_{magn}}$ (K)	$T_{c_{elec}}$ (K)	$\rho$ (Ohm.cm)	$\alpha_f$ (%. $K^{-1}$ )	$\alpha_p$ (%. $K^{-1}$ )
Brut de dépôt	650	/	12,8	-2,2	/
Recuit à $400^{\circ}C$ sous air	520	588	1480	-3,2	-7,1

Tableau 25: Températures de Curie ( $T_{c_{magn}}$  et  $T_{c_{elec}}$ ), résistivité ( $\rho$ ) et coefficient de température dans le domaine ferrimagnétique ( $\alpha_f$ ) et paramagnétique ( $\alpha_p$ ) pour le film  $Zn_{0,96}Fe_{2,04}O_{4-\delta}$  brut de dépôt et recuit à  $400^{\circ}C$  sous air.

Nous avons ensuite réalisé des mesures de la résistivité de l'échantillon traité sous air à  $400^{\circ}C$ , d'épaisseur  $100$  nm, dans la gamme de température  $298-673$  K ( $25-400^{\circ}C$ ). L'évolution de  $\ln(\rho)$  en fonction de  $1000/T$  est reportée dans la figure 115. Nous constatons la cassure de la droite vers  $588$  K ( $\sim 315^{\circ}C$ ) avec une augmentation de l'énergie d'activation à haute température. Ce comportement réversible semble bien correspondre au passage de la transition d'ordre magnétique "ferrimagnétique – paramagnétique" ( $T_{c_{elec}}$ ). Cette température légèrement plus élevée que  $T_{c_{magn}}$  qui est de l'ordre de  $520$  K ( $\sim 247^{\circ}C$ ) peut être expliquée

par une oxydation plus rapide dans le cas de la couche de faible épaisseur menant de ce fait à un décalage de la température de Curie.

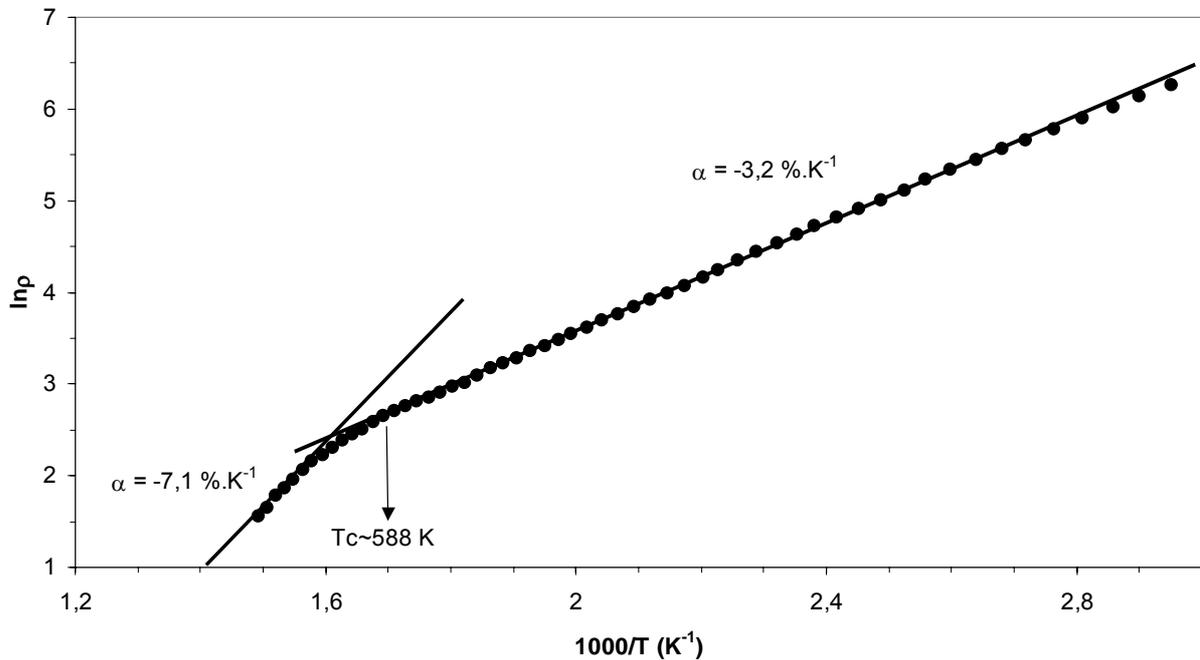


Figure 115: Variation de  $\ln\rho$  en fonction de  $1000/T$  pour l'échantillon déposé à partir de la cible B en configuration magnétron –  $e=100$  nm.

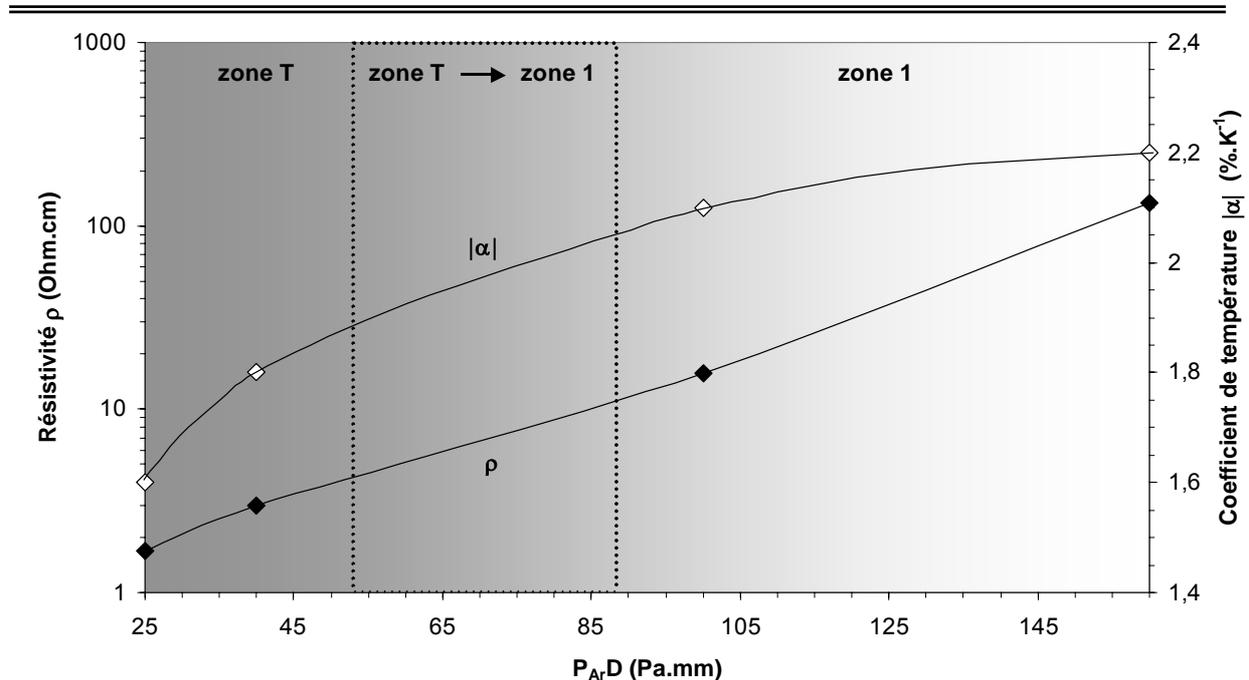
Lors du passage de la température de Curie, le coefficient de température augmente, en valeur absolue, de 3,2 à 7,1  $\% \cdot K^{-1}$ , ce qui constitue un gain très intéressant en vue d'une application à la détection bolométrique. Les phénomènes observés sur des ferrites massifs sont bien retrouvés sur couche mince, malheureusement ils sont décalés vers les hautes températures en raison de l'obtention de ferrites de zinc sous-stoechiométriques.

## D. CONCLUSIONS

L'étude de la microstructure des couches minces de ferrite substitué au zinc nous a permis de mettre en évidence le passage d'un état dense de type "zone T" à un état poreux de type "zone 1" lors de l'augmentation du "facteur de collisions"  $P_{At}D$ . Nous avons ensuite constaté que la présence de porosité au sein des couches minces conduisait à l'obtention de résistivités et de coefficients de température plus élevés. Nous avons associé ce comportement à la

diminution de la section de contact entre les grains et à l'accroissement des contraintes de tension avec la porosité du film, c'est-à-dire à l'augmentation de la résistivité des zones intergranulaires. Les mesures d'impédance complexe nous ont permis de confirmer que la conduction au sein des couches minces était effectivement gouvernée par les zones intergranulaires dont la résistivité augmentait avec la porosité des films. Ces résultats confirment l'influence prépondérante de la microstructure sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc.

Ces travaux nous permettent d'établir une relation du type "conditions de dépôt / microstructure / propriétés électriques" représentée dans la figure 116. Ainsi, nous pouvons relier les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc directement aux conditions de dépôt. Les résistivités et les coefficients de température auront donc tendance à augmenter avec l'utilisation d'un "facteur de collisions"  $P_{ArD}$  élevé. Dans le cadre des détecteurs bolométriques où les résistivités recherchées sont de l'ordre de l'Ohm.cm, nous avons intérêt de travailler avec des couches minces denses, c'est-à-dire des produits  $P_{ArD}$  faibles.



**Figure 116:** Evolution de la résistivité ( $\rho$ ) et du coefficient de température ( $\alpha$ ) des couches minces de ferrite substitué au zinc ( $Zn/Fe=0,40$ ) en fonction du "facteur de collisions"  $P_{ArD}$ .

Nous avons aussi montré qu'il était possible de contrôler les propriétés électriques des couches minces de ferrite substitué au zinc grâce à des traitements thermiques sous air. En effet, ce type de recuit permet grâce à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  d'augmenter les résistivités et les coefficients de température. Ce moyen de contrôle des propriétés électriques dépend aussi de la microstructure par l'intermédiaire de l'accessibilité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'oxygène de l'air et de la présence de composé en sous-stoechiométrie qui semble induire un retard à l'oxydation des ferrites de zinc. La nature des zones intergranulaires joue donc un rôle primordial sur les propriétés électriques des couches minces de ferrite.

Outre le contrôle des propriétés électriques des couches minces de ferrite par l'intermédiaire des conditions de dépôt, l'objectif de ces travaux consistait à rechercher un moyen d'exalter la dépendance de la résistivité électrique en température. Nous avons alors choisi d'utiliser certaines compositions de ferrite de zinc dont l'augmentation de l'énergie d'activation dans le domaine paramagnétique à des températures proches de 300 K était connu sur matériau massif. Nous avons alors montré l'existence de ce phénomène sur couche mince mais à des températures plus élevées, en raison de l'obtention par pulvérisation cathodique radiofréquence de ferrites de zinc sous-stoechiométriques.

## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail avait pour objectif la compréhension des phénomènes mis en jeu en pulvérisation cathodique radiofréquence, afin de régler les propriétés structurales et magnétiques, mais aussi microstructurales et électriques des couches minces de ferrites de zinc en vue d'une application dans le domaine des microbolomètres. Ce travail a été scindé en trois parties dont on peut résumer les principaux résultats comme suit.

La première partie a porté sur l'élaboration des cibles de ferrites de zinc à partir de précurseurs oxaliques. Nous avons tout d'abord mis au point un procédé de synthèse des oxalates mixtes fer-zinc, auxquels nous avons ensuite appliqué un traitement thermique de décomposition conduisant à un mélange d'oxyde  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Compte tenu des contraintes liées à l'élaboration des cibles, pour obtenir la phase spinelle pure  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , nous avons choisi de réaliser des traitements thermiques de réduction sous azote, dont les températures ont été déterminées à l'aide d'analyses thermogravimétriques associées à de la diffraction par rayons X. Cette étude nous a alors permis d'élaborer une première cible homogène de ferrite pur  $\text{Zn}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_{4\pm\delta}$  mais peu densifiée. Afin d'assurer à la fois un meilleur frittage et la réduction totale de la phase spinelle, nous avons choisi de combiner deux traitements thermiques consécutifs sous air et sous azote. Ce procédé nous a alors permis d'élaborer une nouvelle cible densifiée à 83% et présentant le ferrite de zinc pur de composition  $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_{4\pm\delta}$ .

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à obtenir une phase spinelle pure sous forme de couche mince dont les propriétés magnétiques étaient en accord avec celles présentées par les matériaux massifs. L'étude des premiers dépôts a mis en évidence la présence d'un ferrite spinelle appauvri en zinc  $\text{Zn}_{0,86-z}\text{Fe}_{2,14+z}\text{O}_{4\pm\delta}$  et d'un oxyde  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$  de structure cubique. Nous avons associé la formation de cette deuxième phase à un appauvrissement en oxygène de la couche liée au bombardement énergétique par différentes espèces présentes dans le plasma. Nous en avons conclu que la pulvérisation cathodique radiofréquence pouvait s'apparenter à un traitement d'élaboration à température élevée et sous faible pression d'oxygène. Nous avons alors associé l'obtention de températures de Curie élevées à l'appauvrissement en zinc de la phase spinelle.

Les recuits sous air des films ainsi que les dépôts sous  $\text{Ar}/\text{O}_2$  n'ayant pas permis de conduire à la phase spinelle pure possédant une température de Curie faible, nous avons

cherché à optimiser les conditions de dépôt de façon à minimiser le départ en oxygène de la couche. Pour cela, nous avons choisi de diminuer progressivement l'énergie apportée au film par le bombardement en augmentant la distance cible-substrat puis en utilisant la pulvérisation en configuration magnétron. La modification de ces paramètres a conduit globalement à des phases spinelles mieux cristallisées, pures, mais dont la température de Curie était toujours trop élevée. Nous avons alors envisagé l'existence d'un phénomène inhérent à la méthode de dépôt, responsable de telles propriétés magnétiques.

Le manque de données sur les ferrites de zinc élaborés à haute température sous faible pression d'oxygène nous a conduit à réaliser des échantillons de référence sous forme de poudres traitées sous azote à des températures proches de 1000°C. Ces travaux ont mis en évidence l'existence d'une phase spinelle en sous-stoechiométrie en oxygène possédant une température de Curie anormalement élevée. L'excès de cations  $\text{Fe}^{2+}$  situés en sites octaédriques "interstitiels" serait ainsi responsable de l'obtention d'anomalies magnétiques sur poudre et sur couche mince. Les cibles que nous avons réduites sous azote étaient par conséquent en léger déficit d'oxygène, contribuant ainsi à l'obtention de couches minces de ferrites de zinc déficitaires en oxygène.

En dernier lieu, afin de contrôler les caractéristiques électriques des couches minces de ferrites de zinc, nous avons cherché à établir une relation entre les conditions de dépôt, la microstructure et les propriétés électriques de ces couches. Compte tenu du nombre important de paramètres de pulvérisation, nous avons choisi de reprendre notre travail à l'étude de l'influence de la pression d'argon  $P_{\text{Ar}}$  et de la distance cible-substrat  $D$ . Nous avons caractérisé la rugosité, la porosité mais aussi l'agencement des grains au sein des films minces grâce à différentes techniques de microscopie et des mesures de surface B.E.T. Nous avons constaté que l'augmentation du produit  $P_{\text{Ar}}D$  conduisait au passage d'une microstructure dense et lisse de type "zone T" à une microstructure poreuse et rugueuse de type "zone 1". Cette évolution peut être expliquée de la même façon que pour le modèle de Thornton par l'intermédiaire du changement de l'énergie et de l'angle des particules incidentes suivant le "facteur de collisions"  $P_{\text{Ar}}D$  mis en jeu.

Les mesures électriques, dans un deuxième temps, ont mis en évidence l'augmentation de la résistivité et du coefficient de température avec la porosité c'est-à-dire avec le produit  $P_{\text{Ar}}D$ . Nous avons associé ce comportement à la diminution de la section de contact entre les grains

et à l'accroissement des contraintes de tension avec la porosité du film. Conforté par les mesures d'impédance complexe, nous avons pu conclure que pour les fortes valeurs du facteur  $P_{ArD}$ , ce sont les zones intergranulaires qui gouvernent majoritairement la conduction au sein des couches minces de ferrites. Ces résultats permettent aussi d'anticiper l'influence certainement très grande des zones intergranulaires sur le bruit en  $1/f$ . Les propriétés électriques des couches minces de ferrites de zinc peuvent ainsi être directement reliées aux conditions de dépôt notamment par l'intermédiaire du produit  $P_{ArD}$ . De plus, nous avons montré qu'il était possible de modifier les propriétés électriques de ces films au cours de recuits sous air et lors du passage de la transition magnétique de Curie.

Ces travaux de thèse ont permis globalement de comprendre comment évoluaient les propriétés magnétiques et électriques des couches minces de ferrites de zinc en fonction des conditions de dépôt utilisées. Toutefois, dans le cadre d'une intégration dans les structures bolométriques, les films obtenus ne présentent pas à l'heure actuelle un gain significatif des propriétés électriques par rapport aux couches minces de magnétite.

Pour éviter la réduction excessive des ions  $Fe^{3+}$  sur couche mince, outre l'utilisation de cibles légèrement oxydées, nous pouvons envisager d'utiliser, à l'avenir, des ferrites contenant un autre métal de transition tels que le manganèse dont l'état de valence peut varier selon le système considéré. De plus, les composés du type  $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$  sont très intéressants dans le cadre de l'application bolométrique, car il est possible de régler leur température de Curie au voisinage de 300 K.

D'un point de vue plus général, ces travaux ont permis de mettre en évidence l'obtention sur couche mince de phases métastables telles que l'oxyde  $(Zn_{1-x}Fe_x)O$  de structure cubique, la wustite  $Fe_{1-z}O$  mais aussi des ferrites sous-stoechiométriques très rarement mentionnées dans la littérature. Ces résultats permettent d'ouvrir deux grands champs d'investigation. Le premier porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés physico-chimiques des ferrites de zinc sous-stoechiométriques. Le deuxième concerne l'établissement de diagrammes de phases relatifs aux oxydes de métaux de transition, en fonction des conditions de pulvérisation, pour aller progressivement vers une approche thermodynamique des phénomènes de dépôt plasma. Cette démarche pourrait à terme, permettre une meilleure maîtrise des conditions d'élaboration des films minces d'oxydes.

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

- <sup>1</sup> A.Rogalski, "Infrared detectors: status and trends", *Progress in Quantum Electronics*, 27, (2003), 59.
- <sup>2</sup> P.L.Richards, "Bolometers for infrared and millimetre waves", *J.Appl.Phys.*, 76, (1994), 1.
- <sup>3</sup> J-L.Tissot, "Détecteurs non refroidis pour l'imagerie infrarouge bas coût", MINATEC, (2001).
- <sup>4</sup> V.K.Jain, C.R.Jalwania, "Uncooled IR-sensor array based on MEMS technology", *SPIE*, 3903, (1999).
- <sup>5</sup> [www.ulis-ir.com](http://www.ulis-ir.com)
- <sup>6</sup> [www.telecom.gouv.fr](http://www.telecom.gouv.fr)
- <sup>7</sup> J-L.Tissot, "Uncooled thermal detectors for IR applications", 5th Annual Review, ULIS-LETI, (2003).
- <sup>8</sup> E.Mottin, A.Bain, J.L.Martin, J.L.Ouvrier-Buffer, S.Bisotto, J.J.Yon, J.L.Tissot, "Uncooled amorphous silicon technology enhancement for 25 $\mu$ m pixel pitch achievement", *SPIE*, 4820, (2002).
- <sup>9</sup> P.C.Shan, Z.Celik-Butler, D.P.Butler and A.Jahanzeb, "Semiconducting YBaCuO thin films for uncooled infrared bolometers", *J.Appl.Phys.*, 78 (12), (1995), 7334.
- <sup>10</sup> K-I.Hayashi, E.Ohta, H.Wada, H.Higuma, S.Miyashita, "Fabrication of Bi-La-Sr-Mn-O uncooled microbolometer", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 40, (2001), 5281.
- <sup>11</sup> M.Almasri, D.Butler, Z. Celik-Butler, "Self-supporting uncooled infrared microbolometers with low-thermal mass", *J. Microelectromech. Syst*, 10 (3), (2001), 469.
- <sup>12</sup> F.N.Hooge, "1/f Noise", *Physica B*, (83), (1976), 14.
- <sup>13</sup> X.Yi, C.Chen, L.Liu, Y.Wang, B.Xiong, H.Wang, S.Chen, "A new fabrication method for vanadium dioxide thin films deposited by ion beam sputtering", *Infrared Phys. Technol.*, 44 (2), (2003), 137.
- <sup>14</sup> M.H.Unewisse, S.J.Passmore, K.C.Liddiard, R.J.Watson, "Performance of uncooled semiconductor film bolometer infrared detectors", *SPIE*, 2269, (1994).
- <sup>15</sup> J.L.Tissot, J.P.Chatard, E.Mottin, "Technical trends in amorphous silicon based uncooled IR focal plane arrays", *SPIE*, 4820, (2002).
- <sup>16</sup> L.Dobrzanski, E.Nossarzewska-Orlowska, Z.Nowak, J.Piotrowski, "Micromachined silicon bolometers as detectors of soft X-ray, ultraviolet visible and infrared radiation", *Sens. Actuators, A*, 60, (1997), 154.

- <sup>17</sup> H.Wada, T. Sone, H.Hata, Y.Nakaki, O.Kaneda, Y.Ohta, M.Ueno, M.Kimata, "YBaCuO uncooled microbolometer IRFPA", Proceedings of SPIE, 4369, (2001), 297.
- <sup>18</sup> Y.J.Yong, "Bolometer with a zinc oxide bolometer element", PCT, WO 00/33040, (1998).
- <sup>19</sup> M.Clement, E.Iborra, J.Sangrador, I.Barberan, "Amorphous  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$  sputtered thin films for integrated sensor applications", J.Vac.Sci.Technol., B 19 (1), (2001), 294.
- <sup>20</sup> Horwitz et col., " $\text{RE}_x\text{M}_{1-x}\text{Mn}_y\text{O}_\delta$  films for microbolometer-based IR focal plane arrays", United States Patent, 5,854,587, (1998).
- <sup>21</sup> A.Lisauskas, S.I.Khartsev, A.M.Grishin, "Epitaxial  $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$  thin CMR film room temperature bolometer", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 602, (2000), 349.
- <sup>22</sup> A.Goyal, M.Rajeswari, R.Shreekaia, S.E.Lofland, S.M.Bhagat, T.Boettcher, C.Kwon, R.Ramesh, T.Venkatesan, "Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications", Appl.Phys.Lett., 71 (17), (1997), 2535.
- <sup>23</sup> P.Umadevi, C.L.Nagendra, "Preparation and characterisation of transition metal oxide micro-thermistors and their application to immersed thermistor bolometer infrared detectors", Sens. Actuators, A, 96, (2002), 114.
- <sup>24</sup> N.Nagatomo, K.Endo, T.Yonezawa, "Infrared sensor using thin film ceramic semiconductor", Key Eng. Mater., 159-160, (1999), 305.
- <sup>25</sup> S.Baliga, A.L.Jain, "Deposition and properties of RF magnetron sputtered  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ ", Mater.Lett., 8 (5), (1989), 175.
- <sup>26</sup> A.Doctor, S.Baliga, M.Rost, "Sputtered films thermistor IR detector", Proc.IEEE Mohawk Valley Dual-Use Technology and Applied Conference, (1993), 153.
- <sup>27</sup> K.E.Sickafus, J.M.Wills, N.W.Grimes, "Spinel compounds: structure and property relations", J.Am.Ceram.Soc., 82 (12), (1999), 3279.
- <sup>28</sup> Jr.G.A.Ferguson, M.Hass, "Magnetic structure and vacancy distribution in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  by neutron diffraction", Phys.Rev., 112 (4), (1958), 1130.
- <sup>29</sup> G.W. Van Oosterhout, C.J.M.Rooijmans, "A new superstructure in gamma-ferric oxide", Nature, 181, (1958), 44.
- <sup>30</sup> P.Mollard, A.Rousset, G.Dupré, "Saturation moment of cubic iron sesquioxide", Mat.Res.Bull., 12, (1977), 797.
- <sup>31</sup> H.Takei, S.Chiba, "Vacancy ordering in epitaxially-grown single crystals of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", J.Phys.Soc.Jpn, 21, (1966), 1255.

- <sup>32</sup> L.Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann.Phys.*, 3, (1948), 137.
- <sup>33</sup> Y.Yaffet, C.Kittel, "Antiferromagnetic arrangements in ferrites", *Phys.Rev.*, 87, (1952), 290.
- <sup>34</sup> H.H.Hamdeh, J.C.Ho, S.A.Oliver, R.J.Willey, G.Oliveri, G.Busca, "Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders", *J.Appl.Phys.*, 81 (4), (1997), 1851.
- <sup>35</sup> J.B.Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars, (1971).
- <sup>36</sup> Huheey, Keiter, Keiter, *Chimie Inorganique*, (1996).
- <sup>37</sup> C.Deportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, J.L.Souquet, *Electrochimie des Solides*, (1994).
- <sup>38</sup> A.Moliton, B.Lucas, "Propriétés électroniques dans les solides désordonnés", *Ann.Phys.Fr.*, 19, (1994), 299-352.
- <sup>39</sup> D.Emin, "Transport properties of small polarons", *J.Solid.State.Chem.*, 12, (1975), 246.
- <sup>40</sup> E.J.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, "Semi-conductors with large negative temperature coefficient of resistance", *Philips technical review*, 9 (8), (1947/1948), 239.
- <sup>41</sup> E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, G.W.Van Oosterhout, "Controlled-valency semiconductors", *Philips Res.Rep.*, 5, (1950), 173-187.
- <sup>42</sup> E.D.Macklen, "Thermistors", Electrochemical Publications limited, (1979).
- <sup>43</sup> S.E.Dorris, T.O.Mason, "Electrical properties and cation valencies in  $Mn_3O_4$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, 71 (5), (1988), 379-85.
- <sup>44</sup> S.Krupicka, P.Novak, "Oxide spinels. Ferromagnetic Materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances", 3, (1982).
- <sup>45</sup> J.Smit, H.P.J.Wijn, "Ferrites: Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications", *Philips Technical Library*, (1959), 260.
- <sup>46</sup> K.J.Stanley, *Oxide magnetic material*, "Electrical properties of ferrites and garnets", (1972), 133.
- <sup>47</sup> A.M.Sankpal, S.R.Sawant, A.S.Vaingankar, "Electrical resistivity and lattice parameters variation in copper-nickel ferrite", *Indian J.Pure Appl.Phys.*, 26, (1988), 459.
- <sup>48</sup> M.El Shabasy, "DC electrical properties of Zn-Ni ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 172, (1997), 188.

- <sup>49</sup> A.I.El Shora, M.A.El Hiti, M.K.El Nimr, M.A.Ahmed, A.M.El Hasab, "Semiconductivity in  $\text{Ni}_{1+x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 204, (1999), 20.
- <sup>50</sup> R.Satyanarayana, S.Ramana Murthy, T.Seshagiri Rao, S.M.D.Rao, "Electrical conductivity of Co-Zn ferrites", *Journal of the Less-Common Metals*, 86, (1982), 115.
- <sup>51</sup> M.A.Mousa, M.A.Ahmed, "Electrical conduction in  $\gamma$ -irradiated and unirradiated zinc-iron ferrites", *J.Mater.Sci.*, 23, (1988), 3083.
- <sup>52</sup> D.Emin, N.L.Huang Liu, "Small polaron hopping in magnetic semiconductors", *Phys.rev.B.*, 27 (8), (1983), 4788.
- <sup>53</sup> K.P.Belov, "Electronic processes in magnetite (or "Enigmas of magnetite")", *Physics-Uspekhi*, 36 (5), (1993), 380.
- <sup>54</sup> E.L.Nagaev, "Bound ferromagnetic and paramagnetic polarons as an origin of the resistivity peak in ferromagnetic semiconductors and manganites", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 90 (1), (2000), 183.
- <sup>55</sup> A.Goddard, J.Peyronneau, J.P.Poirier, "Dependance on pressure of conduction by hopping of small polarons in minerals of the Earth's lower mantle", *Phys.Chem.Minerals*, 27, (1999), 81.
- <sup>56</sup> J.E.Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J.Phys.Chem.Solids*, 30, (1969), 2657.
- <sup>57</sup> H-F.Cheng, "Modeling of electrical response for semiconducting ferrite", *J.Appl.Phys.*, 56 (6), (1984), 1831.
- <sup>58</sup> N.Ponpandian, A.Narayanasamy, "Influence of grain size and structural changes on the electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite", *J.Appl.Phys.*, 92 (5), (2002), 2770.
- <sup>59</sup> J.Fleig, J.Maier, "The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model", *J.Eur.Ceram.Soc.*, 19, (1999), 693.
- <sup>60</sup> N.Ponpandian, P.Balaya, A.Narayanasamy, "Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel", *J.Phys.:Condens.Matter.*, 14, (2002), 3221.
- <sup>61</sup> M.H.Abdullah, A.N.Yusoff, "Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite", *J.Alloys Compd.*, 223, (1996), 129.
- <sup>62</sup> J.G.Na, M.C.Kim, T.D.Lee, S.J.Park, "Influence of heat treatment conditions on the electrical conduction mechanism of grain boundary in cobalt ferrites", *IEEE Transactions on Magnetism*, 29 (6), (1993), 3520.
- <sup>63</sup> A.Navrotsky, O.J.Kleppa, "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels", *J.Inorg.Nucl.*, 29, (1967), 2701.

- <sup>64</sup> B.Gillot, R.M.Benloucif, A.Rousset, "Electrical conductivity of zinc-iron ferrites in vacuum and in the presence of oxygen", *Phys.Stat.Sol.(a)*, 65, (1981), 205.
- <sup>65</sup> C.M.Srivastava, S.N.Shringi, R.G.Srivastava, N.G.Nanadikar, "Magnetic ordering and domain-wall relaxation in zinc-ferrous ferrites", *Phys.Rev. B*, 14 (5), (1976), 2032.
- <sup>66</sup> T.Kanzaki, "Mössbauer Spectroscopy studies on Zn-bearing ferrite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 76 (6), (1993), 1491.
- <sup>67</sup> J.Z.Jiang, P.Wynn, S.Morup, Y.Okada, F.J.Berry, "Magnetic structure evolution in mechanically milled nanostructured  $ZnFe_2O_4$  particles", *Nanostruct.Mater.*, 12, (1999), 737.
- <sup>68</sup> V.Sepelak, S.Wissmann, K.D.Becker, "Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 203, (1999), 135.
- <sup>69</sup> M.R.Anantharaman, S.Jagatheesan, K.A.Malini, S.Sindhu, "On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites", *J.Magn.Magn.Mater.*, 189, (1998), 83.
- <sup>70</sup> K.Tanaka, M.Makita, Y.Shimizugawa, K.Hirao, N.Soga, "Structure and high magnetization of rapidly quenched zinc ferrite", *J.Phys.Chem.Solids*, 59 (9), (1998), 1611.
- <sup>71</sup> B.Gillot, F.Jemmali, "Dependence of electrical properties in iron-cobalt, iron-zinc ferrites near stoichiometry on firing temperature and atmosphere", *Phys.Stat.Sol. (a)*, 76, (1983), 601.
- <sup>72</sup> P.A.Dickof, P.J.Schurer, A.H.Morrish, "Magnetic structure on zinc-substituted magnetite at  $T=4.2K$ ", *Phys.Rev.B*, 22, (1980), 115.
- <sup>73</sup> C.N.Chinnasamy, A.Narayanasamy, N.Ponpandian, K.Chattopadhyay, "The influence of  $Fe^{3+}$  ions at tetrahedral sites on the magnetic properties of nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$ ", *Mater.Sci.Eng. A*, 304-306, (2001), 983.
- <sup>74</sup> D.C.Dobson, J.W.Linnett, M.M.Rahman, "Mössbauer studies of the charge transfer process in the system  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ", *J.Phys.Chem.Solids.*, 31, (1970), 2727.
- <sup>75</sup> P.Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Tome V, (1962).
- <sup>76</sup> Ph.Tailhades, "Elaboration, caractérisation et optimisation des propriétés morphologiques et magnétiques de ferrites lacunaires destinés à l'enregistrement haute densité", Thèse, Toulouse, (1988).
- <sup>77</sup> S-H.Yu, T.Fujino, M.Yoshimura, "Hydrothermal synthesis of  $ZnFe_2O_4$  ultrafine particles with high magnetization", *J.Magn.Magn.Mater.*, 256 (1-3), (2003), 420.
- <sup>78</sup> C-K.Kim, J-H.lee, S.Katoh, R.Murakami, M.Yoshimura, "Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method", *Mater.Res.Bull.*, 36, (2001), 2241.

- <sup>79</sup> I.Mohai, J.Szepevölgyi, I.Bertoti, M.Mohai, J.Gubicza, T.Ungar, "Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders", *Solid State Ionics*, 141-142, (2001), 163.
- <sup>80</sup> A. Kosak, D. Makovec, A. Znidarsic and M. Drogenik, "Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique", *J.Eur.Ceram.Soc.*, 24 (6), (2004), 959.
- <sup>81</sup> A.Tomozawa, E.Fujii, H.Torii, M.Hattori, "Rapid preparation of ferrite films by plasma enhanced MOCVD", *IEEE Translation journal on magnetics in Japan*, 9 (1), (1994), 146.
- <sup>82</sup> M.Taheri, E.E.Carpenter, V.Cestone, M.M.Miller, M.P.Raphael, M.E.McHenry, V.G.Harris, "Magnetism and structure of  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  films processed via spin-spray deposition", *J.Appl.Phys.*, 91 (10), (2002), 7595.
- <sup>83</sup> Z.Wu, M.Okuya, S.Kaneko, "Spray pyrolysis deposition of zinc ferrite films from metals nitrates solutions", *Thin solid films*, 385, (2001), 109.
- <sup>84</sup> S.B.Ogale, R.Nawathey, "Deposition of zinc ferrite ( $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ) films by pulsed laser evaporation process", *J.Appl.phys.*, 65 (3), (1989), 1367.
- <sup>85</sup> H.Yahiro, H.Tanaka, Y.Yamamoto, T.Kawai, "Growth mode of (111) oriented spinel type  $ZnFe_2O_4$  thin film by laser-molecular beam epitaxy technique", *Solid State Commun.*, 123, (2002), 535.
- <sup>86</sup> J.Chen, G.Srinivasan, S.Hunter, V.Suresh Babu, M.S.Seehra, "Observation of superparamagnetism in rf-sputtered films of zinc ferrite", *J.Magn.Magn.Mater.*, 146, (1995), 291.
- <sup>87</sup> A.Richardt, A-M.Durand, "Les interactions ions énergétiques-solides", Editions IN FINE, (1997).
- <sup>88</sup> C.Sella, Premier Symposium Européen sur la Pulvérisation, Toulouse, (1969).
- <sup>89</sup> J.J.Bessot, *Techniques de l'ingénieur*, M1657, (1985).
- <sup>90</sup> L.Bouet, "Poudres fines et couches minces de ferrites spinelles substitués (Molybdène/Cobalt/Manganèse) : élaboration, propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques", Thèse, Toulouse, (1993).
- <sup>91</sup> L.Presmanes, "Couches minces de ferrites mixtes de cobalt-manganèse et de cobaltites mixtes de fer-manganèse pour l'enregistrement magnéto-optique", Thèse, Toulouse, (1993).
- <sup>92</sup> T.Tanaka, "Relaxation of nonequilibrium in sputter deposited ferrite thin films by heat treatment", *Proc. ICF 8*, (2000), 687.
- <sup>93</sup> N.Martin, C.Rousselot, C.Savall, F.Palmino, "Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Thin solid films*, 287, (1996), 154.

- <sup>94</sup> H-L.Ma, X-T.Hao, J.Ma, Y-G.Yang, S-L.Huang, F.Chen, Q-P.Wang, D-H.Zhang; "Bias voltage dependence of properties for ZnO:Al films deposited on flexible substrate", *Surf.Coat.Technol.*, 161, (2002), 58.
- <sup>95</sup> A.M.Myers, J.R.Doyle, G.J.Feng, N.Maley, D.L.Ruzic, J.R.Abelson, "Energetic particle fluxes in magnetron sputter deposition of A-Si:H", *J.Non-Cryst.Solids*, 137&138, (1991), 783.
- <sup>96</sup> Y.Hoshi, E.Suzuki, H.Shimizu, "Control of crystal orientation of Ti thin films by sputtering", *Electrochim.Acta*, 44, (1999), 3945.
- <sup>97</sup> S-P.Ju, C-I.Weng; J-G.Chang, "Topographic study of sputter-deposited film with different process parameters", *J.Appl.phys.*, 89 (12), (2001), 7825.
- <sup>98</sup> L.Dong, R.W.Smith, D.J.Srolovitz, "A two molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition", *J.Appl.Phys.*, 80 (10), (1996), 5682.
- <sup>99</sup> R.W.Smith, D.J.Srolovitz, "Void formation during film growth: a molecular dynamics simulation study", *J.Appl.Phys.*, 79 (3), (1996), 1448.
- <sup>100</sup> J.A.Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *J.Vac.Sci.Technol.*, 11 (4), (1974), 666.
- <sup>101</sup> O.Kluth, G.Schöpe, J.Hüpkes, C.Agashe, J.Müller, B.Rech, "Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour", *Thin Solid Films*, 442, (2003), 80.
- <sup>102</sup> K.Meyer, I.K.Schuller, C.M.Falco, "Thermalization of sputtered atoms", *J.Appl.Phys.*, 52 (9), (1981), 5803.
- <sup>103</sup> G.M.Turner, I.S.Falconer, B.W.James, D.R.McKenzie, "Monte Carlo simulation of the thermalization of atoms sputtered from the cathode of a sputtering discharge", *J.Appl.Phys.*, 65 (9), (1989), 3671.
- <sup>104</sup> A.M.Haghiri-Gosnet, F.R.Ladan, C.Mayeux, H.Launois, "Stresses in sputtered tungsten thin films", *Appl.Surf.Sci.*, 38, (1989), 295.
- <sup>105</sup> P.M.Fabis, R.A.Cooke, S.McDonough, "Stress state of chromium nitride films deposited by reactive direct current planar magnetron sputtering", *J.Vac.Sci.Technol.A*, 8 (5), (1990), 3809.
- <sup>106</sup> O.Knotek, R.Elsing, G.Kramer, F.Jungblut, "On the origin of compressive stress in PVD coatings - an explicative model", *Surf.Coat.Technol.*, 46, (1991), 265.

- <sup>107</sup> T.Tanaka, "Nonequilibrium strain and curie temperature in as-deposited Mn ferrite thin films by RF sputtering", IEEE Transactions on magnetics, 35 (5), (1999), 3010.
- <sup>108</sup> T.C.Gorjanc, D.Leong, C.Py, D.Roth, "Room temperature deposition of ITO using rf magnetron sputtering", Thin Solid Films, 413, (2002), 181.
- <sup>109</sup> <http://www.omp.obs-ip.fr/omp/umr5563/lmtgnouveau/recherche/servcom/microsonde.htm>
- <sup>110</sup> H.M.Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", J.Appl.Crystallogr., 2, (1969), 65.
- <sup>111</sup> J.Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF : A program for Rietveld refinement and pattern matching", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, (1990), 127.
- <sup>112</sup> T.Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal, "WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis", EPDIC 7: European Powder Diffraction, Part 1 et 2 Materials Science Forum, 378 (3), (2001), 118-123.
- <sup>113</sup> P.A.Webb, C.Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, (1997).
- <sup>114</sup> B.Gillot, R.M.Benloucif, A.Rousset, "Etude par conductivité électrique de la cinétique d'oxydation des magnétites finement divisées substituées par le zinc", J.Phys.Chem.Solids., 42, (1981), 209.
- <sup>115</sup> M-P.Buron, "Elaboration, caractérisations structurale et morphologique, propriétés magnétiques de pigments composites : ferrite de cuivre-magnétite, ferrite de cobalt-magnetite", Thèse, Toulouse, (1996).
- <sup>116</sup> J.P.Lagier, "Des différences structurales observées sur divers oxalates de métaux de transition et de leur influence sur la pyrolyse de ces composés", Thèse, Paris, (1970).
- <sup>117</sup> R.Deyrieux, "Etude cristallographique et thermochimique des oxalates dihydratés de Mn, Fe, Co, Ni, Zn", Thèse, Aix-Marseille, (1970).
- <sup>118</sup> C.Villette, "Elaboration et caractérisation de fines particules de ferrites spinelles substitués (Cuivre/Cobalt/Manganèse) : relations structure–propriétés magnétiques", Thèse, Toulouse, (1995).
- <sup>119</sup> I.Chassaing, "Elaboration, caractérisation de fines particules et de couches minces de ferrites spinelles lacunaires cobalt-manganèse en vue de leur application à l'enregistrement magnéto-optique", Thèse, Toulouse, (1993)

- <sup>120</sup> C.Baubet, "Elaboration et caractérisation de films minces de ferrites spinelles de cuivre, cobalt et manganèse. Evaluation de leur intérêt potentiel pour l'enregistrement magnéto-optique", Thèse, Toulouse, (1998).
- <sup>121</sup> Y.Braïk, "Films minces de grenat ferrimagnétiques pour enregistrement thermomagnétooptique : élaboration par pulvérisation cathodique et étude des propriétés physiques", Thèse, Paris VII, (1988).
- <sup>122</sup> T.Tanigaki, S.Kimura, N.Tamura, N.Tamura, C.Kaito, "A new preparation method of ZnO cubic phase particle and its IR spectrum", *Jpn.J.Appl.Phys.*, (41), (2002), 5529.
- <sup>123</sup> F.Decremps, J.Zhang, R.C.Liebermann, "New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO", *Europhys.Lett.*, 51(3), (2000), 268.
- <sup>124</sup> S.A.Degterov, E.C.Hayes, A.D.Pelton, "Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system", *Metallurgical and materials transactions B*, 32B, (2001), 643.
- <sup>125</sup> Q.Yan, R.J.Gambino, S.Sampath, L.H.Lewis, L.Li, E.Baumberger, A.Vaidya, H.Xiong, "Effets of zinc loss on the magnetic properties of plasma-sprayed MnZn ferrites", *Acta Mater.*, 52 (11), (2004), 3347.
- <sup>126</sup> J.M.Claude, M.Zanne, C.Gleitzer, J.Aubry, "Etude du système  $Fe_{1-x}O-ZnO$  à 900°C et mise en évidence de quelques particularités", *Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie*, (1977), 229.
- <sup>127</sup> G.Srinivasan, M.S.Seehra, "Variation of magnetic properties of  $Fe_zO$  with nonstoichiometry", *J.Appl.Phys.*, 55(6), (1984), 2327.
- <sup>128</sup> P.Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Tome XVII, (1962).
- <sup>129</sup> J-H.Kim, H-I.Yoo, H.L.Tuller, "Electrical properties and phase stability of a zinc ferrite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(2), (1990), 258.
- <sup>130</sup> P.L.Slick, "Ferrites for non-microwave applications", *Handbook of Magnetic Materials*, 2, (1993), 189.
- <sup>131</sup> K.Tominaga, Y.Sueyoshi, C.Munfei, Y.Shintani, "Energetic  $O^-$  ions and O atoms in planar magnetron sputtering of ZnO target", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 32, (1993), 4131.
- <sup>132</sup> A.N.Pargellis, "Evaporating and sputtering: Substrate heating dependance on deposition rate", *J.Vac.Sci.Technol.*, A 7(1), (1989), 27.
- <sup>133</sup> S.Brice-Profeta, "Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X", Thèse, Paris VI, (2004).

- <sup>134</sup> P.Poix, "Sur une méthode de détermination des distances cation-oxygène dans les oxydes mixtes à structure spinelle, Application des valeurs à quelques cas particuliers", *Bull.Sci.Chim.Fr.*, 2, (1965), 1085.
- <sup>135</sup> T.Togawa, T.Sano, Y.Wada, T.Yamamoto, M.Tsuji, Y.Tamura, "The effect of the crystal orientation on the rate formation of cation-excess magnetite", *Solid State Ionics*, 89, (1996), 279.
- <sup>136</sup> S.C.Schaeffer, R.A.McCune, "Electrochemical determination of thermodynamic properties and X-ray diffraction investigation of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$  system", *Metall.Trans.B.*, 17B, (1986), 515.
- <sup>137</sup> R.Collongues, "La non-stoechiométrie", Collection de monographies de Chimie, Masson & Cie éditeurs Paris, (1971).
- <sup>138</sup> K-L.Chopra, "Thin film phenomena", McGraw-Hill Book Company, (1969).
- <sup>139</sup> M.Desai, J.Dash, I.Samajdar, N.Venkataramani, S.Prasad, P.Kishnan, N.Kumar, "A TEM study on lithium zinc ferrite thin films and the microstructure correlation with the magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 231, (2001), 109.
- <sup>140</sup> R.Messier, A.P.Giri, R.A.Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", *J.Vac.Sci.Technol.*, A 2, (2), (1984), 500.
- <sup>141</sup> H.Windischmann, "Intrinsic stress in sputter-deposited thin films", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6), (1992), 547.
- <sup>142</sup> K.J.Standley, Oxide magnetic material, "Electrical properties of ferrites and garnets", (1972), 133.
- <sup>143</sup> Y-W.Du, P.Chen, "Giant tunneling magnetoresistance in polycrystalline nanostructured  $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", *IEEE Transactions on magnetics*, 38 (5), (2002), 2889.

## **Résumé**

Les conditions d'élaboration de couches minces de ferrites riches en zinc ont été étudiées en vue de leur intégration comme matériau thermomètre dans des microbolomètres.

La pulvérisation cathodique radiofréquence s'est avérée assimilable à un traitement à haute température sous faible pression d'oxygène. La modification judicieuse des conditions de dépôt a permis de limiter les phénomènes de réduction, évitant ainsi la formation de l'oxyde mixte fer-zinc de type wüstite. Toutefois, les ferrites obtenus sont déficitaires en oxygène et présentent une température de Curie anormalement élevée.

L'évolution de la porosité des films a été établie en fonction des paramètres de dépôt utilisés. Des mesures d'impédance complexe ont révélé que les zones intergranulaires gouvernaient la conduction; leur résistivité augmentant avec la porosité des couches minces. Des recuits sous air et des changements de l'ordre magnétique ont également permis de modifier les propriétés électriques des films.

**Mots clés** : Ferrites spinelles, wüstite, microbolomètres, couches minces, température de Curie, surface B.E.T, propriétés électriques, mesures d'impédance complexe.

## **Summary**

The elaboration conditions of highly substituted zinc ferrites thin films were studied in order to evaluate their possible integration as thermometer in microbolometer devices.

RF sputtering appeared to be equivalent to both a high temperature and a low oxygen pressure treatment. Some reduction phenomena such as the formation of a wüstite-like iron-zinc oxide, were limited by carefully selecting the elaboration conditions. However, the deposited ferrites were oxygen deficient and had an unexpected high Curie temperature.

The evolution of the film porosity according to the deposition parameters was established. The spectroscopic impedance measurements revealed that the electrical conduction was controlled by the intergranular areas; their resistivity increasing with the films porosity. The air annealings and the magnetic order changes, also permitted to modify the thin films electrical properties.