



HAL
open science

**Systèmes oxyde pour l'électronique de spin : étude de
l'oxyde magnétique dilué CeO₂ dopé au cobalt et
d'assemblées de nano-particules de cobalt dans
TiO₂-delta**

Boris Vodungbo

► **To cite this version:**

Boris Vodungbo. Systèmes oxyde pour l'électronique de spin : étude de l'oxyde magnétique dilué CeO₂ dopé au cobalt et d'assemblées de nano-particules de cobalt dans TiO₂-delta. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00248420

HAL Id: tel-00248420

<https://theses.hal.science/tel-00248420>

Submitted on 8 Feb 2008

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

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

Thèse de Doctorat de l'université Pierre & Marie Curie

Spécialité :

Science des matériaux

Présentée par :

Boris Vodungbo

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université Pierre & Marie Curie

Systemes oxyde pour l'électronique de spin : étude de
l'oxyde magnétique dilué CeO_2 dopé au cobalt et
d'assemblées de nano-particules de cobalt dans $\text{TiO}_{2-\delta}$

Jury :

Stéphane Andrieu	Rapporteur
Bernard Mercey	Rapporteur
Agnès Barthélémy	Examineur
Yves Dumont	Examineur
Dante Mosca	Examineur
Abhay Shukla	Examineur
Yunlin Zheng	Directeur de thèse

Thèse préparée et soutenue le 3 décembre 2007, à l'Institut des Nanosciences de Paris

Résumé

Ce travail rend compte de l'étude de l'oxyde magnétique dilué CeO_2 dopé au cobalt et de nano-particules de cobalt dans $\text{TiO}_{2-\delta}$. Ces dernières sont entièrement métalliques et présentent des propriétés de magnéto-transport intéressantes. Les couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sont texturées sur Si et épitaxiées sur SrTiO_3 . Celles élaborées sous vide sont ferromagnétiques avec une anisotropie magnétique et un axe facile perpendiculaire à la surface. Celles élaborées ou recuites sous O_2 sont beaucoup plus faiblement ferromagnétiques et leur aimantation augmente fortement après un recuit sous vide. Les propriétés magnétiques des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ peuvent donc être manipulées réversiblement par des recuits sous atmosphère contrôlée. Le ferromagnétisme n'est pas dû à une phase secondaire comme du cobalt métallique. Des mesures spectroscopiques indiquent que l'état ferromagnétique est corrélé à une forte concentration en lacunes d'oxygène.

Titre et résumé en anglais

Title :

Oxide systems for spintronics : Study of the diluted magnetic oxide Co-doped CeO_2 and of assemblies of cobalt nano-particles embedded in $\text{TiO}_{2-\delta}$

Abstract :

This work deals with the diluted magnetic oxide Co-doped CeO_2 and with cobalt nano-particles embedded in a $\text{TiO}_{2-\delta}$ matrix. These particles are not oxidized and they show very interesting magneto-transport properties. Thin films of $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ are textured on Si and epitaxially grown on SrTiO_3 . For both substrates, films grown under vacuum are ferromagnetic. There is a magnetic anisotropy with an easy axis perpendicular to the film plane. Films grown or annealed under oxygen are weakly ferromagnetic but after an annealing under vacuum, the magnetization of these films increases markedly. Thus, magnetic properties of $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ can be manipulated reversibly by appropriate annealing treatments. These magnetic properties are not due to a ferromagnetic secondary phase such as metallic cobalt. Spectroscopic measurements show that the ferromagnetic state is correlated with a high concentration of oxygen vacancies.

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier Bernad Capelle, directeur de l'IMPMC, et Claudine Noguera, directrice de l'INSP, de m'avoir successivement accueilli au sein de leur laboratoire. Je remercie également Stéphane Andrieu et Bernard Mercey, d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse, ainsi qu'Agnès Barthélémy, Yves Dumont, Dante Mosca et Abhay Shukla, d'avoir accepté d'être examinateur. Merci aussi à Yunlin Zheng, mon directeur de thèse, pour avoir été toujours très présent et à l'écoute pendant ma thèse.

Je voudrais aussi remercier tous les membres de l'équipe de Victor Etgens dans laquelle j'ai été très gentiment accueilli pendant mon stage de DEA puis pendant ma thèse. Alors merci à Benjamin, Dominique, Franck, Karim, Mahmoud, Max, Victor et Vincent. Je remercie particulièrement Franck qui m'a beaucoup conseillé et aidé.

Je tiens également à remercier tous les gens avec qui j'ai pu collaborer pendant ma thèse, qui m'ont permis d'obtenir beaucoup de résultats. En particulier, je remercie José Varalda, Laurent Vila, Jean-Marie George, Madjid Anane, Jean-Baptiste Moussy, Julius Siejka et Niels Keller.

Je remercie bien sûr tous les gens du site de Boucicaut, en particulier ceux du bâtiment 7, pour l'ambiance très agréable qui y règne. Je remercie en particulier : Niels, Christos, Dik, Amélie B., Amélie J., Olivier, Marie, Simon, Marion, Merlin, Mounir, Marc et Coralie.

Je remercie spécialement ma famille (Sylvie, Mondolf, Gaël et Lucas), Julie, Rudy et Chloé.

Je dédie cette thèse à Carlos Mozer, Luc Sonor, et Francis Llacer.

Table des matières

Résumé	3
Titre et résumé en anglais	5
Remerciements	7
Introduction	19
I Couches minces de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopé au cobalt	21
1 Les oxydes magnétiques dilués (DMO)	23
1.1 Des premiers résultats aux dernières découvertes	23
1.1.1 Contexte	23
1.1.2 Résultats expérimentaux	24
1.2 Les couplages ferromagnétiques : oxydes, DMS et DMO	26
1.2.1 Le cas des oxydes	26
1.2.2 Le cas des DMS et des DMO	29
1.3 Questions ouvertes sur les DMO et motivations de cette étude	30
1.3.1 Questions ouvertes	30
1.3.2 Motivations de cette étude	31
1.4 Le choix de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$	32
2 Structure et ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ en couches minces	35
2.1 Élaboration	35
2.1.1 Montage d’ablation laser	35
2.1.2 Procédure et conditions de croissance	35
2.2 Structure cristalline	39
2.2.1 Couches minces sur substrat de silicium	39
2.2.2 Couches minces sur substrat de SrTiO_3	42
2.3 Étude spectroscopique	49
2.3.1 Valence du cobalt et du cérium	49
2.3.2 Influence des recuits sur la valence du cobalt et du cérium	50
2.4 Ferromagnétisme	52
2.4.1 Cycles d’aimantation à différentes températures	53
2.4.2 Susceptibilité en fonction de la température	56
2.4.3 Influence de la concentration en cobalt sur les cycles d’aimantation	57

2.4.4	Influence de l'épaisseur des couches sur les cycles d'aimantation . . .	58
3	Aspects originaux du magnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ en couches minces	61
3.1	Anisotropie magnétique	61
3.1.1	Comparaison de l'aimantation en champ perpendiculaire et en champ parallèle	61
3.1.2	Influence de la concentration en cobalt et des conditions de croissance	63
3.1.3	Influence de l'épaisseur des couches	66
3.1.4	Origine de l'anisotropie	67
3.2	Influence de l'oxygène sur les propriétés magnétiques	68
3.2.1	Croissance et recuit sous O_2	68
3.2.2	Recuit sous vide	70
3.3	Comparaison avec des couches minces de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopé manganèse et dopé nickel	73
3.3.1	Structure cristalline	73
3.3.2	Propriétés magnétiques	76
4	Origine du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$	81
4.1	Ferromagnétisme intrinsèque ou extrinsèque?	81
4.1.1	Contraintes imposées par les observations structurales et spectro- scopiques	81
4.1.2	Hypothèse des particules de cobalt	82
4.1.3	Autres phases ferromagnétiques possibles	87
4.1.4	Épilogue	87
4.2	Quels mécanismes de couplage ferromagnétique pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$?	90
4.2.1	Rôle des défauts structuraux étendus	90
4.2.2	Rôle des défauts ponctuels	90
5	Perspectives	95
5.1	Magnéto-optique	95
5.2	Absorption des rayons X	95
5.3	Filtre à spin	97
5.4	Autres perspectives	99
II	Nano-particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	101
6	Systèmes granulaires ferromagnétiques	103
6.1	Historique	103
6.2	Magnétorésistance	103
6.3	Élaboration	104
6.4	L'étude du système granulaire $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$	105
7	Caractérisation structurale et spectroscopique de films granulaires de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$	107
7.1	Élaboration des nano-particules	107
7.2	Propriétés structurales	107

7.3	Valence du cobalt	108
7.4	Caractéristiques de la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	112
7.4.1	Stœchiométrie	112
7.4.2	Propriétés électroniques et électriques	112
8	Propriétés magnétiques et de magnéto-transport de films granulaires de	
	Co-TiO_{2-δ}	115
8.1	Propriétés magnétiques	115
8.2	Propriétés de magnéto-transport	117
8.3	État de l’art et perspectives	118
	Conclusion	121
A	Ablation laser	125
B	Diffraction des rayons X	129
C	Microscopie électronique en transmission	131
D	Mesures magnétiques	133
D.1	Magnétomètre à SQUID	133
D.2	Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	134
D.3	Magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM)	134

Table des figures

1.1	Couplages magnétiques : superéchange ; double échange ; Zener $p-d$	28
1.2	Couplages magnétiques proposés pour expliquer le ferromagnétisme des DMO.	30
1.3	Structure cristalline de la cérine.	33
2.1	Schéma du montage d'ablation laser	36
2.2	Les différentes pressions d'oxygène utilisées pendant la croissance.	37
2.3	Photos d'échantillons de CeO_2 et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiés sur SrTiO_3 et relation entre concentration en cobalt nominale et mesurée	38
2.4	Diffraction des rayons X ($\theta-2\theta$) pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Ox}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ déposées sur Si.	40
2.5	Image TEM haute résolution d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ (5 % ^{nom}) déposée sur Si.	41
2.6	Cliché de diffraction, obtenu par microscopie électronique, d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ déposée sur Si.	42
2.7	Correspondance entre les réseaux cristallins de CeO_2 et de SrTiO_3	43
2.8	Diffraction des rayons X ($\theta - 2\theta$) pour des couches minces $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Ox}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ épitaxiées sur SrTiO_3	44
2.9	Diffraction des rayons X (φ -scan) pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Ox}$ et de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ épitaxiées sur SrTiO_3	45
2.10	Pic de diffraction (004) et paramètre de maille de couches minces de CeO_2 épitaxiées sur SrTiO_3 faites sous vide et sous O_2	46
2.11	Cliché de diffraction, obtenu par microscopie électronique, d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ épitaxiée sur SrTiO_3	47
2.12	Images TEM haute résolution d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ (5 % ^{nom}) épitaxiée sur SrTiO_3	47
2.13	Évolution du paramètre de maille et de la qualité cristalline de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ en fonction de la concentration en cobalt.	48
2.14	Spectres d'absorption des rayons X au seuil $L_{2,3}$ du cobalt et $M_{4,5}$ du cérium d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$	50
2.15	Spectres de photo-émission (Ce 3d) d'une couche mince de CeO_2 non dopé épitaxiée sur SrTiO_3 avant et après un recuit sous vide.	51
2.16	Spectres de photo-émission (Ce 3d) d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Ox}$ (10 % ^{nom}) épitaxiée sur SrTiO_3 avant et après un recuit sous vide.	52
2.17	Spectres de photo-émission (Co 2p) de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Vi}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{Ox}$ épitaxiées sur SrTiO_3 (avant et après un recuit sous vide).	53

2.18	Moment magnétique en fonction du champ magnétique pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3 à 300 K.	54
2.19	Moment magnétique en fonction du champ magnétique pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3 à différentes températures.	55
2.20	Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3	56
2.21	Évolution de l'aimantation en fonction de la concentration en cobalt des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3	57
2.22	Évolution de l'aimantation en fonction de l'épaisseur de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3	59
3.1	Comparaison entre les cycles d'aimantation obtenus en champ perpendiculaire et en champ parallèle de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3 , à différentes températures	62
3.2	Évolution des cycles d'aimantation à 300 K en champ parallèle et en champ perpendiculaire de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$ en fonction du dopage en Co.	63
3.3	Évolution des cycles d'aimantation à 300 K en champ parallèle et en champ perpendiculaire de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$ en fonction du dopage en Co.	64
3.4	Comparaison des cycles d'aimantation à 300 K en champ parallèle et en champ perpendiculaire de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i/\text{scf}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i/\text{scé}$ sur substrat de SrTiO_3 et de Si	65
3.5	Cycles d'aimantation à 300 K en champ parallèle et en champ perpendiculaire de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ de 100 et 200 nm épitaxiées sur SrTiO_3	67
3.6	Cycles d'aimantation en champ parallèle de films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, 5 % ^{nom} , élaborés sous vide , élaborés sous O_2 et élaborés sous vide puis recuits sous O_2	69
3.7	Cycles d'aimantation en champ parallèle et perpendiculaire, à 300 K, d'un film de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{O}_x$, 10 % ^{nom} , épitaxié sur SrTiO_3 , avant et après un recuit sous vide	70
3.8	Comparaison des cycles d'aimantation obtenus à 300 K sur un film de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxié sur SrTiO_3 après la croissance, après un recuit sous O_2 , et après un second recuit sous vide	72
3.9	Comparaison des diffractogrammes de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$, épitaxiées sur SrTiO_3	74
3.10	Images TEM haute résolution d'une couche mince de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiée sur SrTiO_3	75
3.11	Image TEM haute résolution d'une couche mince de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiée sur SrTiO_3	75
3.12	Clichés de diffraction, obtenus par microscopie électronique, de couches minces de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiées sur SrTiO_3	76
3.13	Comparaison des propriétés magnétiques de couches minces de CeO_2 dopées au Co (5 % ^{nom}), au Ni (5 % ^{nom}) et au Mn (5 % ^{nom}), épitaxiées sur SrTiO_3	77
3.14	Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ d'après Kuroda et coll.	80

4.1	Évolution de la température de blocage d'une particule de cobalt sphérique en fonction de son diamètre.	83
4.2	Structures éventuelles de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et cycles d'aimantation associés, dans l'hypothèse d'un ferromagnétisme induit par du cobalt métallique, pour des conditions de croissance ou de recuit pauvre en oxygène ou riche en oxygène.	85
4.3	Schéma de l'influence de l'organisation d'un ensemble de nano-particules ferromagnétiques sur ses propriétés magnétiques.	86
4.4	Lien entre axe de facile aimantation et direction cristallographique pour des particules de cobalt métallique.	86
4.5	Images TEM montrant des nano-particules de cobalt dans une matrice de CeO_2	88
4.6	Propriétés magnétiques d'un ensemble de nano-particules de cobalt dans une matrice de CeO_2	89
4.7	Schéma de la création d'une lacune d'oxygène dans CeO_2	91
4.8	Complexes formés par les ions Co^{2+} et les lacunes d'oxygène dans CeO_2	92
4.9	Représentation schématique d'une distribution possible du cobalt dans des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$	94
5.1	Cycle d'aimantation et aimantation à saturation en fonction de la température d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxiée sur SrTiO_3 , obtenus par des mesures magnéto-optiques.	96
5.2	Schéma de principe d'une jonction tunnel magnétique composée d'une électrode ferromagnétique, d'une barrière tunnel ferromagnétique (filtre à spin) et d'une électrode non magnétique.	97
5.3	Images de microscopie électronique d'une couche minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ de 4, 6 nm épitaxiée sur SrTiO_3 recouverte d'une électrode de Co et d'une couche de CoO.	98
6.1	Représentation schématique de la conductivité d'un système granulaire avec une matrice isolante selon l'orientation relative de l'aimantation des particules.	104
7.1	Schéma de la structure d'un ensemble plan de particules de cobalt ou d'une fine couche de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	108
7.2	Images TEM d'un ensemble plan de nano-particules de cobalt insérées dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	109
7.3	Image TEM haute résolution d'une fine couche de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	110
7.4	Comparaison des spectres de perte d'énergie des électrons au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, d'un ensemble plan de nano-particules de cobalt élaboré à température ambiante, dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$ et de références de cobalt métallique, de CoO et Co_3O_4	110
7.5	Comparaison des spectres de perte d'énergie des électrons aux seuils $L_{2,3}$ du titane et K de l'oxygène d'échantillons de Co- $\text{TiO}_{2-\delta}$ élaborés à température ambiante et à 350 °C et d'une référence de rutile.	111

7.6	Absorption optique et résistivité en fonction de la température de films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ élaborés à température ambiante et à 350 °C.	113
8.1	Propriétés magnétiques d'un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	116
8.2	Propriétés de magnéto-transport d'un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	117
8.3	Propriétés de magnéto-transport remarquables d'un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$	118
A.1	Différentes étapes du processus d'ablation laser.	126
B.1	Schéma d'un diffractomètre quatre cercles.	129
C.1	Schéma d'un microscope électronique.	131
D.1	Schéma d'un magnétomètre à SQUID.	133
D.2	Schéma d'un magnétomètre à échantillon vibrant.	134
D.3	Schéma d'un magnétomètre à gradient de force alternatif.	135

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques du laser	35
2.2	Conditions de croissance	36
2.3	Séquences de tirs utilisées pour obtenir les différentes concentrations en cobalt.	37
2.4	Caractéristiques des cycles d'aimantation à 300 K de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3	54
3.1	Caractéristiques des cycles d'aimantation à 400 K en champ parallèle et perpendiculaire d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxiée sur SrTiO_3	61
3.2	Évolution du champ coercitif à 300 K en champ perpendiculaire de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3 , avec une sous-couche fine ou épaisse, en fonction de la concentration en cobalt.	63
3.3	Évolution du champ coercitif de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta} \text{V}_i$ déposées sur Si, à 300 K, en champ perpendiculaire et parallèle, en fonction de la concentration en cobalt.	66

Introduction

L'électronique de spin est une discipline récente née de la rencontre de l'électronique et du magnétisme [1]. Elle promet d'améliorer les performances des dispositifs électroniques actuels mais surtout d'ouvrir de nouvelles possibilités. Pour l'instant, les recherches dans ce domaine ont surtout permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [2]. Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Cette combinaison demande la plupart du temps d'associer plusieurs matériaux dans une seule structure ayant les propriétés désirées. C'est ainsi que la plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel, reposent sur des hétérostructures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [3].

D'autres voies sont possibles pour créer des matériaux aux propriétés utiles en électronique de spin. Par exemple, on pourrait développer des dispositifs fondés sur des systèmes granulaires magnétiques [4] ou sur des semi-conducteurs magnétiques dilués [5]. Les systèmes granulaires magnétiques sont constitués de particules d'un métal ferromagnétique noyées dans une matrice métallique ou isolante. Les semi-conducteurs magnétiques dilués sont constitués d'un matériaux semi-conducteur dopé par des impuretés magnétiques. Ces dernières années, d'intenses recherches ont été conduites pour développer ces matériaux. Les résultats, souvent inattendus, de ces travaux sont un défi à notre compréhension du magnétisme et de son association au transport électronique. Des avancées théoriques importantes seront nécessaires pour rendre compte de tous les phénomènes observés.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit complètement dans le cadre des recherches sur les matériaux magnétiques composites décrits plus haut, aussi bien au niveau de l'élaboration des matériaux qu'au niveau de l'étude de leurs propriétés physiques. En effet, au cours de mon doctorat, je me suis intéressé à deux systèmes : l'oxyde magnétique dilué $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et le système granulaire $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$. Plus précisément, j'ai optimisé les conditions de croissance en couches minces des ces systèmes avant de les caractériser, aussi bien au niveau structural que magnétique.

La partie II rend compte de l'étude du système granulaire $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ [6, 7]. Les principales caractéristiques des systèmes granulaires magnétiques sont rappelées dans le chapitre 6, en particulier leurs propriétés structurales et de transport. Le chapitre 7 contient les résultats concernant la structure de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ et les propriétés de la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$. Les mesures magnétiques et de magnéto-transport sur $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ sont présentées dans le chapitre 8.

La partie I rend compte de l'étude de l'oxyde magnétique dilué $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ [8, 9]. Dans le chapitre 1, les résultats principaux obtenus sur les oxydes magnétiques dilués sont présentés. Pour cette étude nous avons produit des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sur des substrats de silicium et de SrTiO_3 par ablation laser. L'élaboration et la structure

de ces couches sont décrites au chapitre 2. La qualité structurale des films a été étudiée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. À la fin du chapitre 2, les premiers résultats concernant les propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sont présentés. Dans le chapitre 3 l'étude des propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est approfondie. Les résultats obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sont ensuite comparés à ceux obtenus sur $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$. Enfin, dans le chapitre 4, nous nous intéressons à l'origine du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans la conclusion. Ces derniers montrent que ces deux systèmes possèdent des propriétés intéressantes pour l'électronique de spin.

Première partie

Couches minces de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopé au cobalt

Chapitre 1

Les oxydes magnétiques dilués (DMO)

1.1 Des premiers résultats aux dernières découvertes

1.1.1 Contexte

La découverte, à la fin des années 1980, de la magnétorésistance géante (GMR, « giant magnetoresistance ») dans des super-réseaux métal ferromagnétique (FM)/métal non ferromagnétique (M), Fe/Cr [3], a encouragé le développement d'un nouveau domaine de recherche : l'électronique de spin. Cette extension de l'électronique vise à utiliser, en plus de la charge de l'électron, son spin pour transmettre, manipuler et stocker l'information [1, 10, 11, 12]. Dans ce domaine, la réalisation de dispositifs fonctionnels nécessite la mise au point de matériaux ou de systèmes hybrides qui combinent des propriétés de transport électronique et de ferromagnétisme.

Au cours des années 1990, de nombreux systèmes ont été étudiés pour des applications en électronique de spin. Les recherches sur les multicouches FM/M se sont poursuivies et on a découvert de la GMR dans beaucoup de types de super-réseaux FM/M à commencer par Co/Cr et Co/Ru [13]. On a rapidement atteint des GMR de plusieurs dizaines de pour cents à température ambiante [14]. Ceci a permis l'incorporation de structures hybrides à GMR dans des dispositifs commerciaux (enregistrement magnétique) [2]. On a également découvert de la GMR dans des systèmes constitués de particules métalliques et ferromagnétiques dispersées dans une matrice d'un autre métal, par exemple dans le système granulaire Co/Cu [4].

À la suite de ces travaux, le phénomène de magnétorésistance tunnel (TMR, « tunnel magnetoresistance »), découvert en 1975 par Jullière [15] dans des jonctions tunnel (MTJ, « magnetic tunnel junction ») FM/isolant (I)/FM a connu un fort regain d'intérêt avec la découverte de TMR supérieures à 10 % à température ambiante dans Fe/Al₂O₃/Fe [16] et [17]. L'utilisation d'électrodes demi-métalliques telles que La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LSMO) a permis d'obtenir des TMR supérieures à 100 % à des températures tout juste inférieures à 0 °C [18]. Récemment, des TMR de plusieurs centaines de pour cents ont été mesurées à température ambiante dans des systèmes comprenant une barrière de MgO épitaxiée comme Fe/MgO/Fe [19, 20], CoFe/MgO/CoFe [21] et Co/MgO/Co [22]. Les recherches se sont également portées sur les milieux granulaires métal isolant. Des TMR de plusieurs

dizaines de pour cents à basse température ont déjà été observées dans ces matériaux, en particulier dans le système Co-Al-O [23].

Parallèlement à ces recherches sur les systèmes hybrides FM/M et FM/I/FM, le domaine des semi-conducteurs ferromagnétiques s'est beaucoup développé. En effet, l'utilisation de semi-conducteurs ferromagnétiques (SC-FM) pourrait faciliter le rapprochement entre électronique classique (en grande partie fondée sur les SC) et électronique de spin. Par exemple l'injection d'un courant polarisé en spin dans un SC à partir d'un SC-FM présente des avantages par rapport à l'injection à partir d'un FM, notamment en ce qui concerne le problème de dépolarisation à l'interface. L'injection d'un courant polarisé en spin dans InSb à partir des SC-FM HgCr_2Se_4 puis EuO a été observée dès le début des années 1990 [24, 25]. Peu d'études sur ces composés ont suivi ces premières observations.

Une autre voie explorée est de rendre ferromagnétique des SC couramment utilisés par l'industrie électronique comme GaAs ou Si [26]. Pour ce faire, on dope un SC non ferromagnétique avec des ions magnétiques (métaux de transitions $3d$ comme Mn), on espère ainsi obtenir un semi-conducteur magnétique dilué (DMS, « diluted magnetic semiconductor »). Les premières études ont porté sur les SC II-VI comme CdTe ou HgTe dopé par du Mn [27]. L'effort de recherche s'est ensuite orienté sur les III-V suite à l'observation de ferromagnétisme dans $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \approx 0,18$) [28] et dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,015 \leq x \leq 0,07$) [5]. Depuis 1996 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ est le SC-FM le plus étudié, son ferromagnétisme ainsi que celui des autres DMS III-V et II-VI est en grande partie compris [29, 30, 31]. Beaucoup d'expériences d'injection d'un courant polarisé en spin à partir de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ dans GaAs (ou d'autres SC) ont été réalisées avec succès, démontrant l'intérêt des DMS pour l'électronique de spin [32, 33]. Mais, malgré les efforts de nombreuses équipes, la température de Curie de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ reste relativement basse (< 200 K), comme tous les SC-FM étudiés auparavant, ce qui limite ses éventuelles applications pratiques.

Pour pallier à la faible température de Curie des SC-FM connus, de nouveaux types de SC sont aujourd'hui étudiés comme les nitrures ou les oxydes. Ces recherches font suite à un article théorique de Dietl et coll. paru en 2000 [34]. Dans cet article Dietl et coll. prévoyaient que GaN et ZnO dopé au manganèse seraient ferromagnétiques au-delà de la température ambiante si on parvenait à en faire des semi-conducteurs de type p . Cette prédiction théorique a donné lieu à d'intenses recherches expérimentales sur ZnO dopé par des éléments de transition mais aussi par extension sur de nombreux autres oxydes dopés « magnétiquement ». Les oxydes magnétiques dilués (DMO, « Dilute Magnetic Oxides ») constituent maintenant un champ de recherche à part entière, qui s'est même étendu jusqu'aux oxydes isolants. Beaucoup de résultats expérimentaux surprenants et intéressants ont été obtenus sur ces systèmes mais pour l'instant les explications théoriques ne parviennent que très partiellement à les expliquer. L'étude de CeO_2 dopé au cobalt décrite ici s'inscrit pleinement dans ce contexte.

1.1.2 Résultats expérimentaux

À la suite des travaux de Dietl et coll., beaucoup d'équipes ont étudié les DMO expérimentalement. La première découverte importante dans ce domaine date de 2001 avec la fabrication de couches minces de TiO_2 dopé au Co ferromagnétiques à température ambiante [35]. En 2001 toujours, des couches minces de ZnO dopé au Co ferromagnétiques à température ambiante ont également été produites [36]. Depuis on a observé du ferroma-

gnétisme dans de nombreux DMO (en couches minces dans la grande majorité des cas) dont :

- TiO_2 dopé au V, Cr, Fe, Co ou Ni [35, 37, 38] ;
- SnO_2 dopé au V, Cr, Mn, Fe ou Co [39, 40, 41] ;
- ZnO dopé au Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu [36, 42, 43, 44, 45] ;
- HfO_2 dopé au Fe [46] ;
- In_2O_3 dopé au V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni [47, 48, 49, 50, 51, 52] ;
- CeO_2 dopé au Co ou Ni [8, 9, 53] ;
- dopé au Co [54, 55].

La concentration en dopants magnétiques est trop faible pour expliquer le ferromagnétisme observé par les mécanismes connus de superéchange et de double échange. Plus surprenant, on a observé que des films d'oxydes non magnétiques comme TiO_2 [56, 57], HfO_2 [56, 58, 59], ZnO [43, 60] ou In_2O_3 [56], étaient ferromagnétiques sans dopage ou avec un dopage par des ions non magnétiques. Il est souvent fait référence à ces composés par le terme « d^0 » [61]. Dans un article récent, il est même proposé que tous les oxydes métalliques sous forme de nano-particules soient des « d^0 » [62] !

Les résultats obtenus sur les DMO sont dispersés et parfois faiblement reproductibles voire contradictoires : par exemple dans des couches minces de ZnO dopé au Co élaboré par ablation laser (conditions de croissance similaire) Ueda et coll. observent du ferromagnétisme [36] mais pas Jedrecy et coll. [63]. Il existe de nombreux autres exemples dans la littérature. Dans les cas où le matériau massif est aussi étudié, il n'est en général pas ferromagnétique comme dans ZnO dopé Co ou Mn [64] et In_2O_3 dopé au Fe [65]. Les conditions de croissance semblent être un facteur déterminant dans l'obtention de films ferromagnétiques en particulier dans le cas des « d^0 ». Pour comprendre l'origine du ferromagnétisme dans ces systèmes il convient d'examiner plus en détails les résultats obtenus. En effet, comme récemment rappelé par Coey [66], il y a plusieurs écueils à éviter pour montrer qu'un matériau est un « vrai DMO » en particulier les contaminations et les séparations de phase.

Les moments magnétiques mesurés dans les DMO sont très faibles (de l'ordre de 10^{-5} emu) : l'aimantation du matériau lui-même est faible et la plupart des études portent sur des couches minces qui par définition contiennent très peu de matière. Ces moments sont presque au-delà de la limite de sensibilité des magnétomètre (cf. annexe D). Outre les artefacts de mesures possibles pour des moments magnétiques si faibles, il faut faire attention aux contaminations. Le moment typique d'une poussière ferromagnétique de 20 μm de rayon est également de l'ordre de 10^{-5} emu [66]. Les sources de contamination sont nombreuses. Par exemple manipuler les échantillons avec une pince en acier peut induire un signal ferromagnétique [67]. L'utilisation d'un porte-substrat en acier pendant la croissance peut aussi contaminer les échantillons. En effet, aux températures de croissance habituelles des DMO (plusieurs centaines de $^\circ\text{C}$) le fer contenu dans le porte-substrat peut diffuser dans l'échantillon et y former des inclusions magnétiques [66]. Les substrats bruts peuvent également être contaminés par des impuretés magnétiques [68].

La première explication qui vient à l'esprit pour expliquer le ferromagnétisme des DMO est la précipitation des dopants magnétiques dans une phase ferri ou ferromagnétique comme Fe_3O_4 ou Co métallique. Dans ce cas le ferromagnétisme des DMO ne serait pas intrinsèque, c'est à dire lié à un mécanisme de couplage entre les dopants magnétiques dispersés dans la matrice. Dans plusieurs systèmes cette explication au ferromagnétisme

semble pertinente. La formation de clusters métalliques de Co a par exemple été observée dans ZnO et TiO₂ dopé au Co [69, 70, 71, 72]. Dans ZnO dopé au Mn des phases correspondant à Mn₂O₃ [73] et Mn₃O₄ [74] ont été identifiées. Dans ZnO dopé au Cu ce sont des particules nanométriques allongées de CuO qui ont été observées [75]. Toutes ces inclusions sont responsables, au moins en partie, du ferromagnétisme observé dans le système où elles apparaissent. Ces inclusions sont souvent difficiles à mettre en évidence, c'est pourquoi la caractérisation structurale des DMO requiert une attention particulière. La microscopie électronique et la diffraction des rayons X (XRD), couramment utilisées pour les études structurales, permettent parfois à elles seules de détecter des inclusions [71, 72]. Pour déterminer la composition des inclusions et pour détecter les inclusions les plus petites et les plus dispersées, l'utilisation de méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie Raman, l'absorption des rayons X (XAS) ou la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est souvent nécessaire [71, 69, 75, 76].

Il existe des DMO pour lesquels l'apparition d'une phase secondaire à l'origine du ferromagnétisme semble pouvoir être écartée [55, 76, 77]. Dans ces systèmes le ferromagnétisme semble intrinsèque. À la différence des DMS III-V comme Ga_{1-x}Mn_xAs, le lien entre ferromagnétisme et porteurs de charge n'est pas clairement établi dans les DMO même si dans certains DMO un ferromagnétisme induit par les porteurs de charge a été démontré [78]. En effet, il existe des DMO isolants [79, 80, 76]. Par contre, il semble que la qualité cristalline du matériau soit un paramètre important pour le ferromagnétisme dans les DMO : les films les mieux ordonnés présentent en général un ferromagnétisme plus faible (voir pas de ferromagnétisme du tout) que des films moins bien organisés [81]. Cette observation indique que le ferromagnétisme des DMO pourrait être lié à des défauts structuraux. Certaines études incriminent plutôt des défauts étendus, comme des joints de grains [82, 83], alors que d'autres pointent les défauts ponctuels, en particulier les lacunes d'oxygène [80, 84, 9, 76]. Parfois ces deux formes de défauts semblent associées [83, 84].

Aujourd'hui, même s'il est généralement admis que dans certains DMO le ferromagnétisme est intrinsèque, il reste beaucoup de points à éclaircir [66, 85, 86]. En premier lieu, les mécanismes de couplage pouvant expliquer le ferromagnétisme des DMO doivent être explicités.

1.2 Les couplages ferromagnétiques : oxydes, DMS et DMO

Avant de voir les mécanismes de couplage proposés pour expliquer le ferromagnétisme des DMO, il est intéressant de voir quels sont les mécanismes de couplage à l'œuvre dans les oxydes magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique) classiques et les DMS [87, 88]. Nous verrons dans quelle mesure ils peuvent ou ne peuvent pas s'appliquer au cas des DMO.

1.2.1 Le cas des oxydes

Superéchange

Un premier type de couplage magnétique se rencontre dans les monoxydes magnétiques des éléments de transition Mn, Fe, Co et Ni. Dans ces composés les ions métalliques se-

conds voisins sont couplés antiferromagnétiquement [89], ce qui conduit à un arrangement antiferromagnétique des plans (111) métalliques successifs. Ces oxydes ont un caractère covalent : les orbitales $3d$ du métal et les orbitales $2p$ de l'oxygène se recouvrent. Ceci conduit à un transfert électronique de l'oxygène vers le métal. Cet effet est à l'origine du couplage magnétique.

La description du recouvrement des orbitales dans le cas de MnO est représentative de ce couplage magnétique. La figure 1.1 (a) représente schématiquement la liaison entre deux atomes métalliques Mn (A et B) seconds voisins et un atome d'oxygène dans MnO. Dans cet oxyde les atomes de manganèse sont en configuration $3d^5$ (Mn^{2+}). L'intensité du champ cristallin et l'énergie d'appariement des électrons d de Mn sont telles que chaque orbitale d contient un unique électron (règle de Hund pour une configuration haut spin). Ainsi, le spin des 5 électrons pointe dans la même direction. Pour simplifier on ne considère qu'une seule orbitale d , donc un seul électron, pour les ions métalliques (A et B) et une orbitale p de l'oxygène. On considère un axe de quantification arbitraire pour le spin ($s = \pm\frac{1}{2}$). Supposons que l'électron de l'ion A soit $+\frac{1}{2}$, le principe d'exclusion de Pauli impose que l'électron transféré depuis l'oxygène soit $-\frac{1}{2}$. L'électron transféré vers l'ion B est alors $+\frac{1}{2}$ et par suite l'électron de l'ion métallique B est $-\frac{1}{2}$. Il existe donc un couplage antiferromagnétique entre l'atome A et l'atome B (les spins de tous les électrons d de A et B ayant la même orientation) [90, 91, 92]. Ce couplage par l'intermédiaire d'un ligand porte le nom de superéchange.

Le caractère covalent augmentant de MnO à NiO, l'intensité du superéchange et la température de Néel augmente (de 122 K à 530 K) [87]. La plupart du temps le superéchange induit un couplage antiferromagnétique. Comme nous l'avons vu c'est le cas des monoxydes MO, $M = \text{Mn, Fe, Co ou Ni}$. C'est également le cas dans les perovskites LaMnO_3 et CaMnO_3 [93, 94]. Dans quelques composés comme Rb_2CrCl_4 une distorsion du réseau cristallin (effet Jahn-Teller) conduit le superéchange à produire un couplage ferromagnétique [95]. En effet, la description complète du superéchange fait intervenir l'orientation et l'occupation des orbitales du métal. Les différentes configurations possibles conduisent à des interactions soit antiferromagnétiques soit ferromagnétiques [96, 97].

Double échange

Pour expliquer le ferromagnétisme des manganites (perovskites de formule générale $\text{A}_x^{3+}\text{B}_{1-x}^{2+}\text{MnO}_3$) comme $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [98], Zener a proposé un mécanisme de couplage magnétique dit de double échange [99]. Une description plus complète de ce magnétisme a ensuite été développée par Anderson puis par de Gennes [100, 101]. Dans les manganites, le manganèse a une valence mixte (+III ou +IV) contrairement à LaMnO_3 où il est exclusivement +III (dans le cas stœchiométrique). Les transferts électroniques entre ions métalliques sont donc favorisés. Ceci est à l'origine de leur bonne conductivité et de leur ferromagnétisme.

Prenons l'exemple de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ pour décrire le double échange. Dans ce composé on trouve deux types d'ions Mn : Mn^{3+} et Mn^{4+} . En suivant l'exemple de LaMnO_3 on peut supposer que les couplages $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ et $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ sont antiferromagnétiques (superéchange). Compte tenu de l'aimantation à saturation de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ tous les électrons d du manganèse doivent participer au magnétisme. Il doit donc exister un fort couplage ferromagnétique entre Mn^{3+} et Mn^{4+} . La configuration électronique est $3d^3$ pour Mn^{4+} et $3d^4$ pour Mn^{3+} . La figure 1.1 (b) représente le système composé de deux ions Mn^{3+}

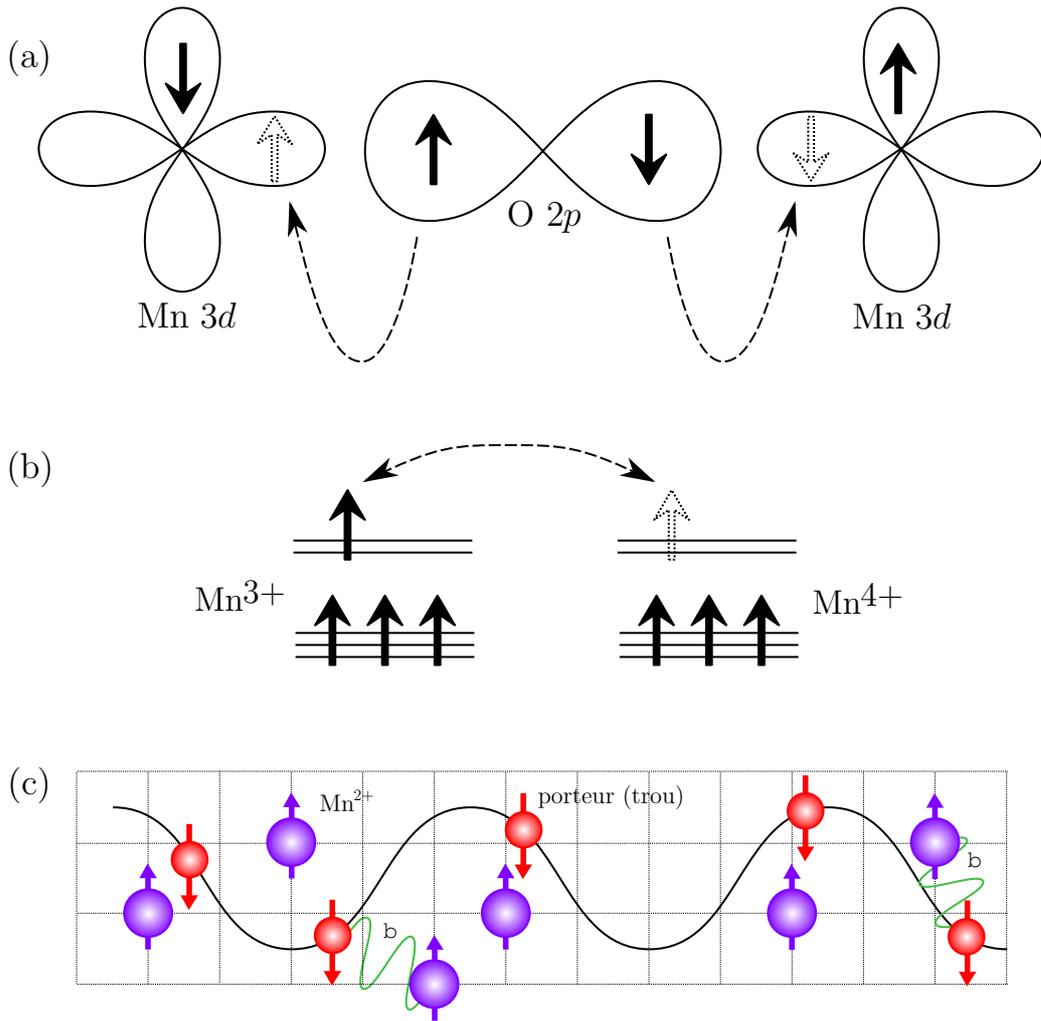


FIG. 1.1 – Couplages magnétiques : (a) superéchange ; (b) double échange ; (c) Zener $p-d$.

et Mn^{4+} . Les orbitales t_{2g} des deux ions Mn contiennent chacune un électron. L'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} occupe une orbitale de plus haute énergie e_g . D'après les règles de Hund tous les électrons d d'un ion Mn pointent dans la même direction. Le système peut se trouver dans deux états différents suivant que l'électron e_g se trouve sur l'un ou l'autre des ions Mn. On peut montrer que la superposition de ces deux états minimise l'énergie du système si le spin des deux ions Mn a la même orientation. Dans le cas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, le transfert de l'électron e_g entre les deux ions Mn se fait par l'intermédiaire d'un électron de l'oxygène, d'où le nom de double échange.

Dans la plupart des oxydes magnétiques les interactions à l'origine du couplage entre ions magnétiques sont du type superéchange ou double échange. Il existe quelques exceptions. Parmi celles-ci on peut noter le cas de EuO. Dans cet oxyde ferromagnétique semi-conducteur, il existe un couplage ferromagnétique direct de type Heisenberg entre les ions Eu^{2+} premiers voisins [102]. Lorsque EuO est légèrement déficitaire en oxygène, une transition métal-isolant a lieu aux alentours de 50 K. La conductivité peut alors aug-

menter de 13 ordres de grandeur. Cette transition est associée à la formation de polarons magnétiques localisés. EuO étant faiblement dopé, les électrons sont localisés près des donneurs, ici des lacunes d'oxygène. Les électrons ainsi localisés polarisent les spins de leur voisinage (ions Eu^{2+}) parallèlement à leur propre spin [102].

1.2.2 Le cas des DMS et des DMO

Pour expliquer le ferromagnétisme des DMS III-V et II-VI tel que $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ Dietl et coll. ont proposé un modèle dérivé de l'interaction entre porteurs de charge mobiles et moments magnétiques localisés introduite par Zener pour expliquer le magnétisme des métaux [34]. Dans le cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, Mn est à la fois un dopant magnétique et un accepteur d'électron. Les porteurs de charge sont des trous de caractère p . Ces derniers se couplent antiferromagnétiquement avec les ions magnétiques, ici Mn^{2+} ($3d^5$), par l'intermédiaire d'un terme d'échange $p-d$, noté β (FIG. 1.1). Ceci induit un couplage ferromagnétique entre les ions Mn. Ce modèle permet de relier la température de Curie à la densité de porteurs et à la concentration en Mn du matériau. Plus récemment d'autres modèles prenant en compte les fluctuations thermiques et quantiques ont été développés. Bien que les mécanismes de couplage restent pour l'essentiel identiques, les évolutions de la température de Curie ou de l'aimantation à saturation en fonction de la densité de porteurs et d'ions Mn sont différentes [103, 104, 105].

Pour de faibles concentrations en Mn ou en présence de nombreux défauts (antisite d'arsenic), la densité de porteurs dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ est faible. Les trous restent localisés. Le couplage antiferromagnétique entre ces trous et les impuretés magnétiques de leur voisinage forme un polaron magnétique localisé. Si le rayon des polarons et leur nombre sont assez grands, des interactions ferromagnétiques à longue portée peuvent apparaître. Des modèles fondés sur cette percolation de polarons magnétiques localisés ont également été proposés pour expliquer le ferromagnétisme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [106].

Un modèle reposant également sur la percolation de polarons magnétiques localisés a été proposé par Coey et coll. pour expliquer le ferromagnétisme des DMO (FIG. 1.2 (a)) [107]. Les auteurs expliquent qu'une bande « d'impuretés », due à des donneurs peu profonds, proche de la bande de conduction et des niveaux $3d$ du dopant magnétique peut produire des polarons suffisamment grands pour percoler. Ce modèle considère uniquement des matériaux de type n mais il peut être adapté pour rendre compte du ferromagnétisme dans des matériaux de type p , voire dans des matériaux isolants [45].

Concernant les DMO isolants, Kikoin et Fleurov ont récemment proposé un modèle de superéchange pour expliquer le ferromagnétisme de TiO_2 dopé au Co [108]. Ce modèle implique des complexes formés par des lacunes d'oxygène et des dopants magnétiques stabilisés par un transfert de charge de la lacune vers le dopant. Un couplage de type superéchange s'établirait entre ces complexes par l'intermédiaire des niveaux vides de la lacune (FIG. 1.2 (b)). L'extension spatiale des états vides de la lacune détermine le seuil de percolation.

D'autres observations et prédictions théoriques incriminent la non homogénéité des matériaux pour expliquer le ferromagnétisme de certains DMS et DMO. En effet, la faible solubilité des dopants magnétiques dans les semi-conducteurs conduit parfois à une décomposition spinodale : le système se décompose en des régions de faible et de haute concentration en certains constituants (les dopants magnétiques par exemple). Le sys-

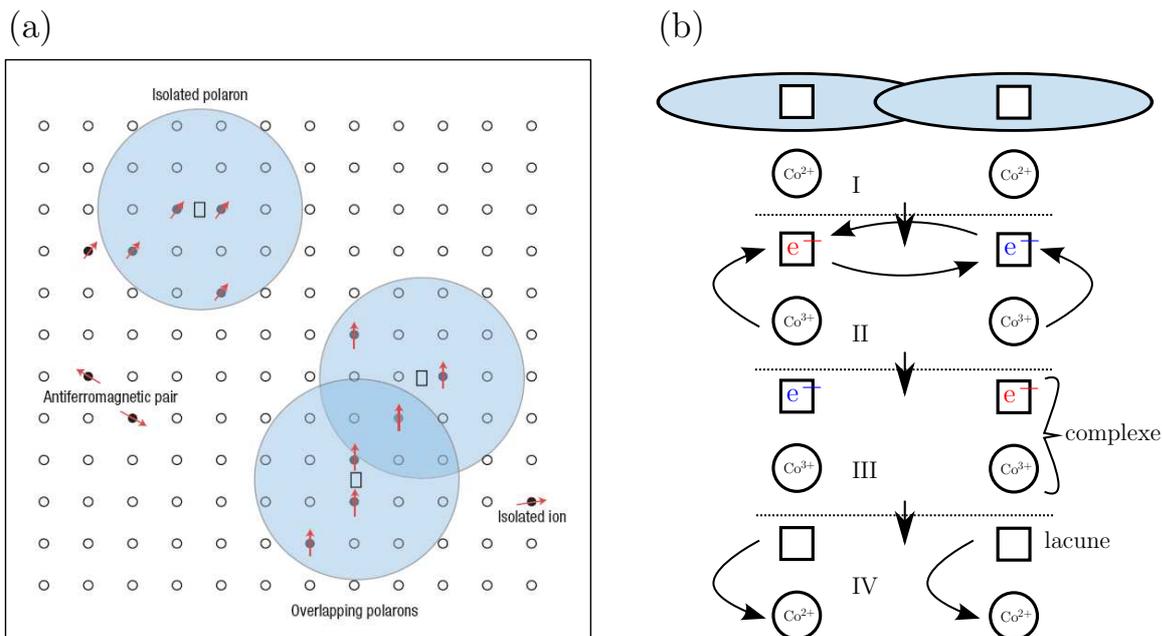


FIG. 1.2 – Couplages magnétiques proposés pour expliquer le ferromagnétisme des DMO : (a) modèle de Coey [107] ; (b) modèle de Kikoin et Fleurov [108].

tème garde néanmoins la structure cristalline du semi-conducteur hôte. Bien qu'elle soit difficile à mettre en évidence, on a observé ce type de décomposition dans plusieurs DMS tels que $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [109], $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ [110], $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ [111] et $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ [112]. Dans le cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ la décomposition spinodale conduit à la formation de nanocristaux de MnAs de structure zinc-blende (MnAs a normalement une structure hexagonale de type NiAs), et à une température de Curie d'environ 360 K. Dans le cas de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ on observe la formation de nano-colonnes riches en Mn de composition Ge_2Mn et une température de Curie d'environ 400 K. Récemment il a été proposé que la décomposition spinodale soit à l'origine des températures de Curie élevées observées dans certains DMS et DMO [31, 30].

1.3 Questions ouvertes sur les DMO et motivations de cette étude

1.3.1 Questions ouvertes

Existe-t-il un ferromagnétisme intrinsèque dans les DMO ?

Les études sur les DMO menées ces dernières années se sont révélées déroutantes. Des annonces étonnantes ont été faites mais le manque de reproductibilité des études n'a pas encore permis de comprendre et d'utiliser les propriétés que semblent posséder certains systèmes (ferromagnétisme à haute température). Néanmoins, il semble que dans

un certain nombre de cas le ferromagnétisme observé soit intrinsèque au matériau étudié [85]. À l'avenir des études structurales et spectroscopique plus rigoureuse devront être faites pour caractériser les DMO.

Peut-on comprendre l'existence des « d^0 » à haute température de Curie ?

Le ferromagnétisme observé dans HfO_2 non dopé reste très mystérieux. Quelques travaux théoriques prévoient que des lacunes cationiques pourraient être à l'origine de ce ferromagnétisme [113, 114]. Cependant, la difficulté de créer de telles lacunes est soulignée par certains auteurs [85]. L'aimantation mesurée dans les « d^0 » étant très faible, la présence de contaminants magnétiques ne peut facilement être écartée pour ces systèmes [67]. Pour l'instant la reproductibilité des résultats concernant les « d^0 » est presque nulle et il est convenient donc de rester prudent quant à l'interprétation du ferromagnétisme observé [31].

Quels mécanismes de couplages pour le ferromagnétisme dans les DMO ?

Aux concentrations en dopants magnétiques habituelles des DMO ($< 10\%$ des cations) le superéchange et le double échange, dans leur acceptation classique, sont incapables d'opérer [66]. Le modèle développé par Dietl, par contre, prévoit que ZnO dopé au Mn et dopé p soit ferromagnétique à température ambiante. Malheureusement les premiers DMO découverts, TiO_2 dopé au Co et ZnO dopé au Co, étaient de type n et le modèle de Dietl ne peut leur être appliqué. Pour le moment les conditions pour lesquelles Dietl prévoyait un ferromagnétisme à haute température dans ZnO dopé au Mn n'ont pu être atteintes dans un matériau massif ou une couche mince (le dopage p est particulièrement problématique).

Le modèle proposé par Coey (percolation de polarons et bande d'impuretés) semble pouvoir s'appliquer, au moins en partie, dans certains systèmes comme des films nanocristallins de ZnO dopé au Co ou Mn [45]. Dans d'autres systèmes, comme TiO_2 dopé au Co ou au Cr, il est possible qu'un modèle de polarons associés à des défauts structuraux puisse expliquer le ferromagnétisme [85].

En général, il semble que les films parfaitement cristallisés ne soient pas ferromagnétiques ou très peu [85]. Comme dit plus haut, les défauts structuraux ou ponctuels semblent jouer un rôle important dans le ferromagnétisme des DMO. Les modèles proposés par Coey et Kikoin reposent sur l'existence d'une petite quantité de défauts ponctuels [107, 108]. Il reste beaucoup de travail pour comprendre comment ces défauts sont reliés au magnétisme.

1.3.2 Motivations de cette étude

La dispersion des résultats concernant les DMO rend difficile l'interprétation des observations. La présence de défauts, ponctuels ou étendus, dans les DMO ferromagnétiques semble être une caractéristique commune à de nombreux systèmes [66]. L'étude des défauts dans les DMO est donc de première importance pour comprendre leur magnétisme. Dans cette optique, Kaspar et coll. et Archer et Gamelin ont comparé les propriétés magnétiques de systèmes sans défauts à des systèmes avec des défauts structuraux étendus comme des

joints de grains [82, 115, 81]. Au niveau de ces défauts étendus, un grand nombre de défauts ponctuels apparaissent. Pour comprendre le ferromagnétisme des DMO il est donc essentiel de comprendre l'influence sur celui-ci de défauts plus localisés.

Les études de Kittilstved et coll. sur ZnO (films nano-cristallins ou épitaxiés) sont très intéressantes à cet égard [77, 78]. Les auteurs arrivent à relier le ferromagnétisme à la présence de dopants de type n (interstitiels de zinc), dans le cas d'un dopage au Co, et de dopants de type p (azote), dans le cas d'un dopage au Mn. Il serait intéressant de reproduire ce type d'étude dans un matériau *monocristallin* massif ou en couche mince. Ceci nous a conduit à nous intéresser à CeO₂ comme base d'un DMO. En effet, comme nous le verrons, ce matériau peut être produit en couche mince monocristalline et on peut y introduire réversiblement des lacunes d'oxygène.

1.4 Le choix de (Ce,Co)O_{2-δ}

La cérine (CeO₂) est un oxyde de terre rare largement étudié pour ses propriétés catalytiques [116] et sa possible utilisation comme électrolyte de pile à combustible [117, 118]. Ses applications technologiques reposent sur sa capacité à stocker, transporter et relâcher de l'oxygène. Ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène sont la conséquence de la transformation réversible entre la cérine et la forme la plus réduite de l'oxyde de cérium Ce₂O₃ [119]. Suivant les conditions en oxygène, l'oxyde de cérium va relâcher ou incorporer de l'oxygène. La constante diélectrique relativement élevée de CeO₂ (~ 26) et son paramètre de maille proche de celui du silicium ($a = 0,5411$ nm) en font également un bon candidat pour remplacer la silice comme isolant dans certains composants électroniques [120].

La cérine cristallise dans la structure fluorine (FIG. 1.3 (a)). Les atomes de cérium forment un réseau cubique face centrée (cfc) et les atomes d'oxygène un réseau cubique simple, occupant tous les sites tétraédriques du réseau cfc. Le paramètre de maille est de $a = 0,5411$ nm. La différence de paramètre de maille très faible avec le silicium ($a = 0,543$ nm) autorise une épitaxie cube sur cube de CeO₂ sur silicium [121]. On peut également épitaxier CeO₂ sur de nombreux autres substrats [122], par exemple la perovskite à structure cubique SrTiO₃ [123]. Le désaccord paramétrique entre CeO₂ et SrTiO₃ est grand mais l'épitaxie est possible si le cristal de CeO₂ est tourné à 45° par rapport à celui de SrTiO₃. Dans ce cas le désaccord est réduit à moins de 2 %.

La capacité de la cérine à relâcher de façon réversible une grande quantité d'oxygène en font un matériau de choix pour tester la relation entre défauts ponctuels et ferromagnétisme dans les DMO. Pour cela il faut créer un DMO fondé sur la cérine en la dopant par un élément de transition $3d$ par exemple. Il faudrait ensuite pouvoir créer de manière contrôlée une certaine quantité de défauts, des lacunes d'oxygène dans le cas de CeO₂. Des résultats récents obtenus sur CeO₂ montrent qu'on peut raisonnablement atteindre ce dernier point.

Dans le CeO₂ massif des calculs ont montré que la transformation de CeO₂ en Ce₂O₃ pouvait être isostructurale (FIG. 1.3 (b)) [119]. Cette transformation s'accompagne d'une perte de 25 % des atomes d'oxygènes. Le volume du cristal augmente de 3 %. Dans une étude sur des couches minces de CeO₂ déposé sur du Re, les auteurs ont montré que des traitements thermiques dans des conditions appropriées permettaient de réduire puis de réoxyder la cérine [122]. Ces résultats montrent qu'il est possible de créer une grande quantité de lacunes d'oxygène dans des couches minces de CeO₂.

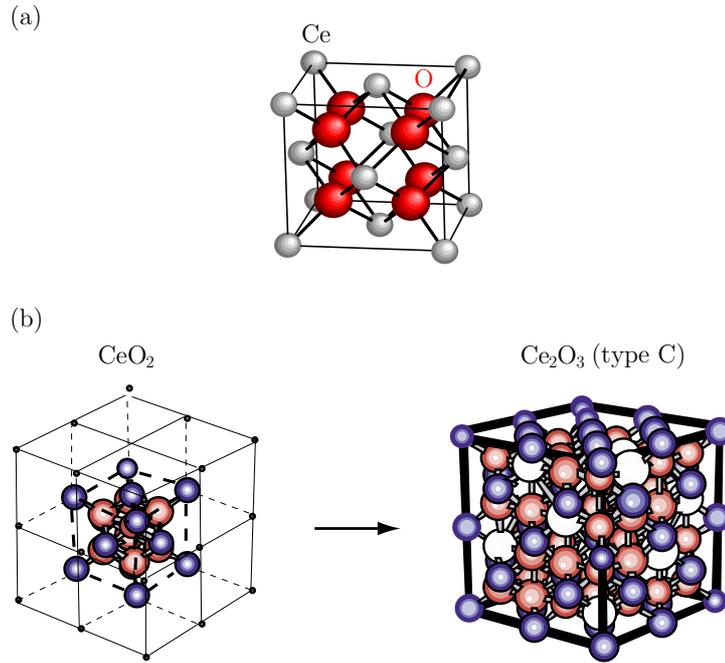


FIG. 1.3 – (a) Structure cristalline de la cérine. (b) Passage de CeO_2 à Ce_2O_3 . Les atomes de cérine sont en bleu, ceux d'oxygène en rouge et les lacunes d'oxygène en blanc.

La deuxième difficulté est de produire un DMO fondé sur la cérine. Pour cela, il faut parvenir à incorporer des dopants (métaux de transition) dans CeO_2 . Un paramètre important à connaître est la solubilité de ces éléments dans la cérine. Sur ce point, les résultats sont plutôt dispersés. Par exemple, la solubilité à haute température ($\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$) du cobalt dans CeO_2 est évaluée par certains à 30 % [124] alors que d'autres l'évaluent à 0,5 % [125]. Les dernières études prétendent que la solubilité de Co dans CeO_2 serait de 3 % à $1580\text{ }^\circ\text{C}$ [126]. En utilisant un processus de croissance hors équilibre comme l'ablation laser, une dissolution d'au moins quelques pour cents de Co dans CeO_2 est à espérer.

Cette étude a pour buts de produire des couches minces homogènes et épitaxiées de CeO_2 dopé par des éléments de transition, de déterminer les propriétés magnétiques de ces couches minces et de les relier avec les éventuels défauts ponctuels introduits dans la couche.

Chapitre 2

Structure et ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ en couches minces

2.1 Élaboration

2.1.1 Montage d'ablation laser

Les couches minces de CeO_2 sont produites par ablation laser (voir annexe A). Le montage se compose principalement d'un laser pulsé excimère KrF et d'un bâti de croissance (FIG. 2.1). Les caractéristiques du laser (longueur d'onde $[\lambda]$, durée d'une impulsion $[\tau]$, fluence, fréquence de répétition $[f]$) sont données dans le tableau 2.1. Un montage optique permet de diriger et focaliser le faisceau sur la cible à l'intérieur du bâti.

Le bâti de croissance contient un porte-substrat muni d'un four et un porte-cible tournant. Le porte-cible permet d'avoir cinq cibles différentes dans le bâti. Il est possible de tirer successivement sur ces différentes cibles. On peut ainsi mélanger les matériaux provenant de toutes les cibles présentes dans le bâti. La pression résiduelle dans le bâti est d'environ 10^{-7} mbar et peut monter au-dessus de 10^{-6} mbar en cours de croissance suivant le matériau évaporé. Il est possible, grâce à un flux laminaire, de maintenir dans le bâti une pression d'oxygène comprise entre quelques mbar et 10^{-3} mbar.

2.1.2 Procédure et conditions de croissance

Substrats de SrTiO_3

On utilise des substrats de SrTiO_3 (001) non dopés. On procède à un traitement thermique des échantillons à l'intérieur du bâti de croissance pour en nettoyer la surface. Les échantillons sont portés à une température de 670°C pendant 1 heure sous une pression d'oxygène de 5×10^{-2} mbar.

λ	τ	fluence	f
248 nm	20 ns	3 J/cm ²	2 Hz

TAB. 2.1 – Caractéristiques du laser

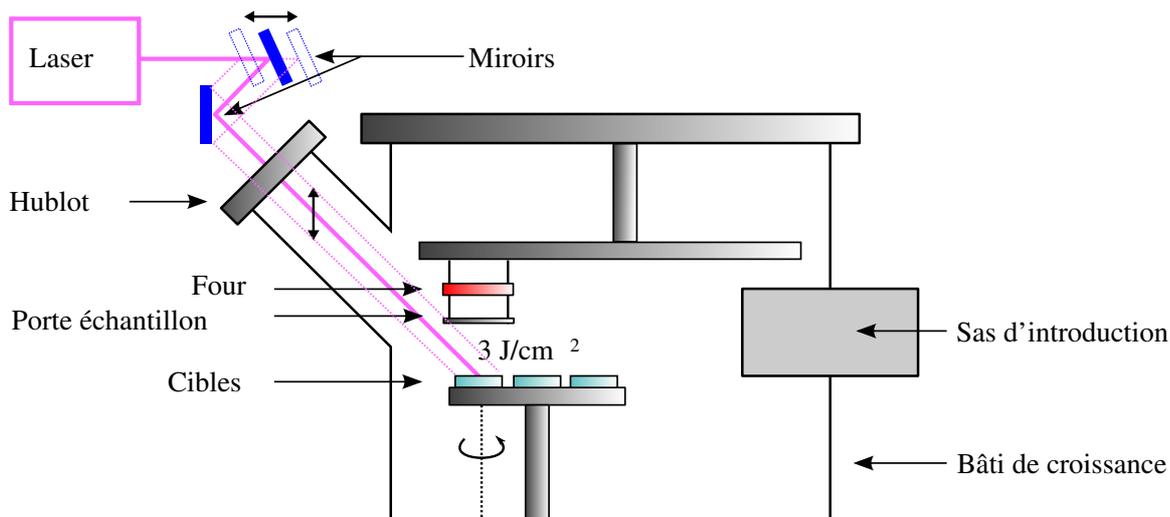


FIG. 2.1 – Schéma du montage d'ablation laser

substrat	vitesse	nombre de tirs	température	pression
Si ou SrTiO ₃	0,02 nm/tir	20000	650 °C	P _{O₂} = 5 × 10 ⁻² mbar ou P _{O₂} < 10 ⁻⁵ mbar

TAB. 2.2 – Conditions de croissance

Substrats de silicium

On utilise des substrats de silicium (001) dopés de type n. Les substrats sont naturellement oxydés en surface. On ne procède à aucun traitement particulier pour faire disparaître la couche oxydée et pour préparer la surface. Néanmoins on introduit dans le bâti à la fois des substrats de SrTiO₃ et de Si. Ces derniers sont donc soumis au même traitement thermique que les substrats de SrTiO₃.

Conditions de croissance

Les conditions de croissance et caractéristiques des échantillons sont résumées dans le tableau 2.2. Deux types de substrats sont utilisés : SrTiO₃ et Si. La température de croissance utilisée est de 650 °C. La vitesse de croissance est de 0,02 nm/tir en moyenne, soit, compte-tenu de la fréquence de répétition du laser de 2 Hz, 0,04 nm/s. Le nombre total de tirs est de 20000, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 400 nm. Les différentes conditions de pression permettent de distinguer trois types d'échantillons (FIG. 2.2) :

1. les échantillons faits entièrement sous oxygène (P_{O₂} = 5 × 10⁻² mbar) ;
2. les échantillons faits entièrement sous vide (P_{O₂} < 10⁻⁵ mbar) ;
3. les échantillons faits sous vide avec une sous couche faite sous oxygène.

La sous-couche sous oxygène modifie l'orientation de la couche de CeO₂ (partie 2.2). Le dernier type comprend deux sous-types qui se distinguent par une pause (type 3.a) ou non (type 3.b) dans la croissance pendant que la pression décroît en dessous de 10⁻⁵ mbar après la croissance du buffer sous oxygène.

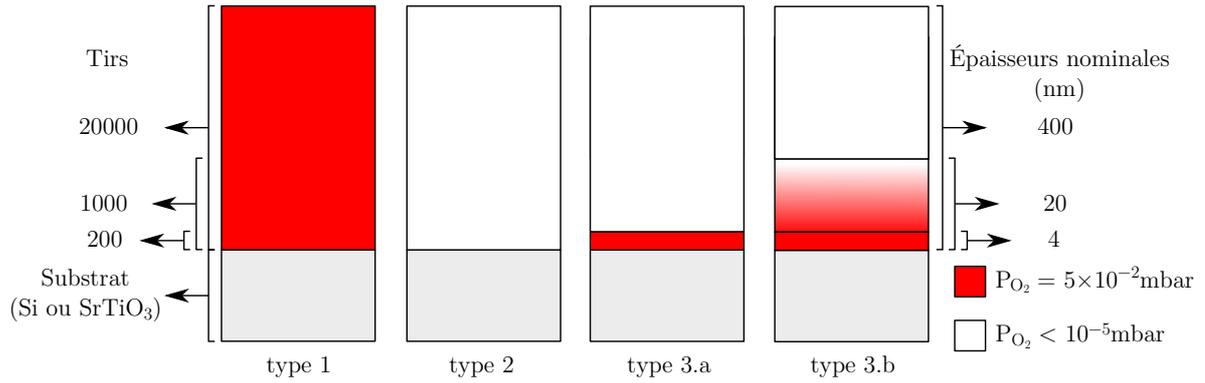


FIG. 2.2 – Les différentes pressions d’oxygène utilisées pendant la croissance. Type 1 : croissance sous oxygène $((\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{O}_x)$. Type 2 : croissance sous vide $((\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i)$. Type 3.a : croissance sous vide avec une sous-couche fine sous oxygène $((\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scf})$. Type 3.b : croissance sous vide avec une sous-couche épaisse sous oxygène $((\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scé})$.

Procédure de croissance

Concentration nominale Co (% ^{nom})	Tirs		Nombre de séquences	Concentration extrapolée Co (% ^{ext})
	CeO ₂	CoO		
0	20000	0	1	0
2,5	39	1	500	2
5	57	3	333	4
7,5	37	3	500	6
10	18	2	1000	8
15	17	3	1000	12

TAB. 2.3 – Séquences de tirs utilisées pour obtenir les différentes concentrations en cobalt.

Pour produire les couches minces de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopé au cobalt, nous utilisons des cibles de CeO_2 et de CoO sur lesquelles le laser tire alternativement. Suivant le dopage voulu on adapte le nombre de tirs respectifs sur les deux cibles. Pour un dopage donné on définit donc une séquence de tirs qui est ensuite répétée pour atteindre les 20000 tirs (TAB. 2.3). La concentration nominale en cobalt correspond au pourcentage de tirs sur la cible de CoO . La procédure complète de croissance est la suivante :

- on introduit les substrats dans le bâti de croissance ;
- on augmente la température linéairement pendant une heure sous pression d’oxygène (5×10^{-2} mbar), passant de l’ambiante à 670°C ;
- la température de 670°C est maintenue pendant une heure puis on passe à la température de croissance de 650°C ;
- à ce niveau la procédure diffère suivant le type d’échantillon élaboré (FIG. 2.2) :
 - *type 1* $[(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{O}_x]$: la séquence de tirs est lancée et la pression d’oxygène

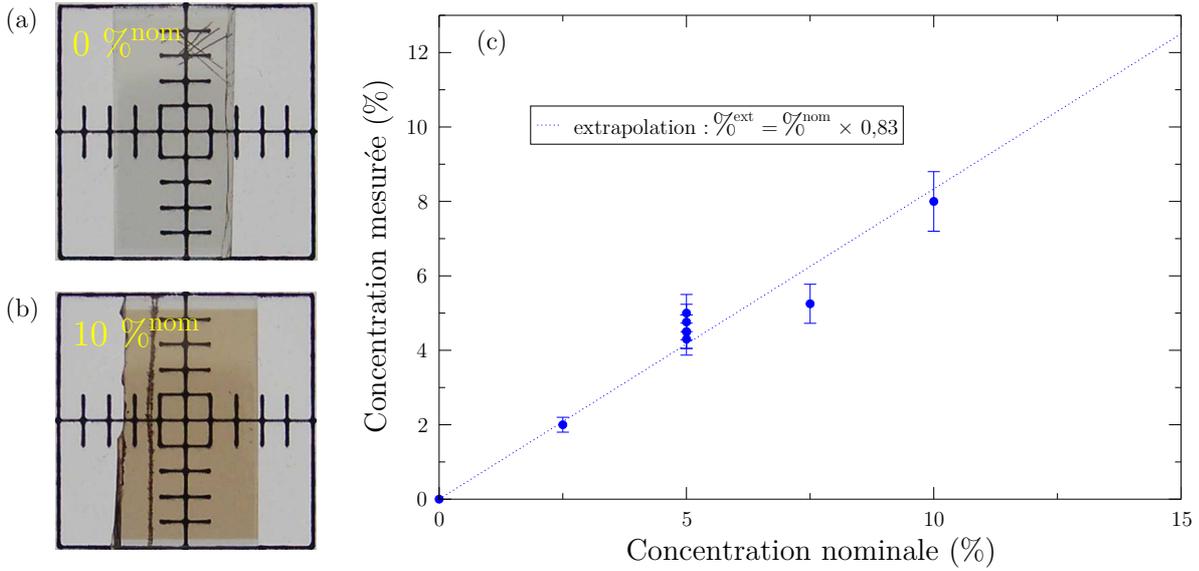


FIG. 2.3 – Photos de deux échantillons (a) de CeO_2 et (b) $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ (10 %^{nom}) épitaxiés sur SrTiO_3 . (c) Concentration en cobalt mesurée par RBS en fonction de la concentration nominale.

est maintenue à 5×10^{-2} mbar,

- *type 2* $[(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{v}_i]$: la pression est baissée en dessous de 10^{-5} mbar et la croissance est lancée,
 - *type 3.a* $[(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{v}_i/\text{scf}]$: la séquence est lancée sous pression d'oxygène (5×10^{-2} mbar). Après 200 tirs on arrête la séquence et on baisse la pression. Lorsque la pression passe en dessous de 10^{-5} mbar on relance la séquence,
 - *type 3.b* $[(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{v}_i/\text{scé}]$: la séquence est lancée sous pression d'oxygène (5×10^{-2} mbar). Après 200 tirs on baisse la pression sans arrêter la séquence. La pression passe en dessous de 10^{-5} mbar au bout de 1000 tirs environ ;
- ensuite, la température est ramenée graduellement à l'ambiante. Lorsque la température est bien stabilisée, les échantillons sont sortis du bâti.

On obtient des échantillons transparents (FIG. 2.3). L'ajout de cobalt fait prendre une teinte grisâtre aux échantillons. Cette teinte est de plus en plus intense à mesure que la concentration en cobalt augmente.

Caractérisation des échantillons

Pour analyser les propriétés magnétiques des couches minces il est essentiel de connaître leur concentration en cobalt et leur volume. C'est pourquoi nous avons mesuré la concentration en cobalt de certaines couches minces par RBS (Rutherford Backscattering). Cette mesure nous permet de connaître la concentration en cobalt des couches à 10 % près. Les résultats sont reportés sur la figure 2.3 (b). On remarque que la concentration mesurée ($\%^{\text{rbs}}$) est plus faible que la concentration nominale ($\%^{\text{nom}}$). À partir de ces mesures on détermine une relation entre la concentration mesurée et la concentration nominale. Pour les couches non mesurées en RBS, on évalue la concentration en cobalt par extrapolation

($\%^{ext}$) à partir de la relation obtenue entre $\%^{nom}$ et $\%^{rbs}$.

Pour obtenir le volume des échantillons il nous faut leur épaisseur et leur surface. On mesure la surface directement sur les photos des échantillons (FIG. 2.3). Il est préférable de ne pas utiliser l'épaisseur nominale pour le calcul du volume. En effet, la puissance du laser varie légèrement dans le temps et le hublot d'entrée du bâti s'opacifie. Ceci conduit à des vitesses de croissance différentes suivant les échantillons. On mesure donc l'épaisseur de la plupart des films, soit avec un profilomètre soit sur des images de microscopie électronique en transmission. Malheureusement l'épaisseur des films n'est pas uniforme sur toute la surface ce qui induit une certaine erreur dans le calcul du volume. L'incertitude sur la valeur du volume a été évaluée à environ 10 %.

2.2 Structure cristalline

2.2.1 Couches minces sur substrat de silicium

Une grande partie des dispositifs électroniques actuels sont à base de silicium. Il est donc utile de pouvoir faire croître des matériaux destinés à l'électronique sur du silicium. De plus, le silicium est un substrat couramment utilisé pour la croissance de couches minces. Il serait avantageux de pouvoir épitaxier CeO_2 sur du silicium.

Le silicium a une structure cubique de paramètre de maille peu différent de celui de la cérine : 0,543 nm contre 0,5411 nm pour CeO_2 . L'épitaxie de CeO_2 sur Si cube sur cube est donc a priori favorable. Il y a néanmoins plusieurs problèmes à résoudre pour obtenir une telle épitaxie, aussi bien au niveau de la préparation du substrat qu'au niveau de la croissance elle-même [121]. En particulier, il faut se débarrasser de l'oxyde natif de surface ce qui nécessite des traitements chimiques. De plus, il ne faut pas que la surface se réoxyde avant la croissance ce qui est difficile compte tenu des conditions de croissance des couches minces de CeO_2 (température et pression d'oxygène). Dans cette étude nous nous sommes surtout concentrés sur les possibilités de dopage magnétique de CeO_2 . Par conséquent, nous nous sommes limités à la croissance de CeO_2 sur un substrat non préparé de silicium. La surface du substrat est oxydée sur plusieurs nanomètres et il n'est pas possible d'obtenir une bonne épitaxie.

La diffraction des rayons X (XRD, cf. annexe B) montre que les couches minces de CeO_2 sur substrat de silicium sont texturées : elles sont polycristallines avec une orientation préférentielle. L'orientation préférentielle dépend des conditions de croissance comme l'ont montré Kang et coll. [127]. La figure 2.4 montre les diffractogrammes ($\theta - 2\theta$) obtenus sur des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{Si}$, $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{Si}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{Si}$ ¹. Pour les trois types de couches minces et quelque soit le dopage en cobalt (0 à 10 $\%^{nom}$), on observe uniquement des pics dus au silicium ou à CeO_2 . La diffraction ne permet donc pas de mettre en évidence une éventuelle séparation de phases dans les couches minces. En particulier, on n'observe pas de pics dus au cobalt métallique au moins jusqu'à une concentration en cobalt de 10 $\%^{nom}$. De plus, quelque soit la concentration en cobalt, on observe toujours les mêmes pics pour un type donné de couches minces. Le dopage par du cobalt des couches minces de CeO_2 déposées sur silicium ne modifie donc pas leur orientation cristalline. On peut alors analyser les diffractogrammes uniquement selon le

¹la notation $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$ regroupe tous les échantillons ayant une sous-couche, fine ou épaisse.

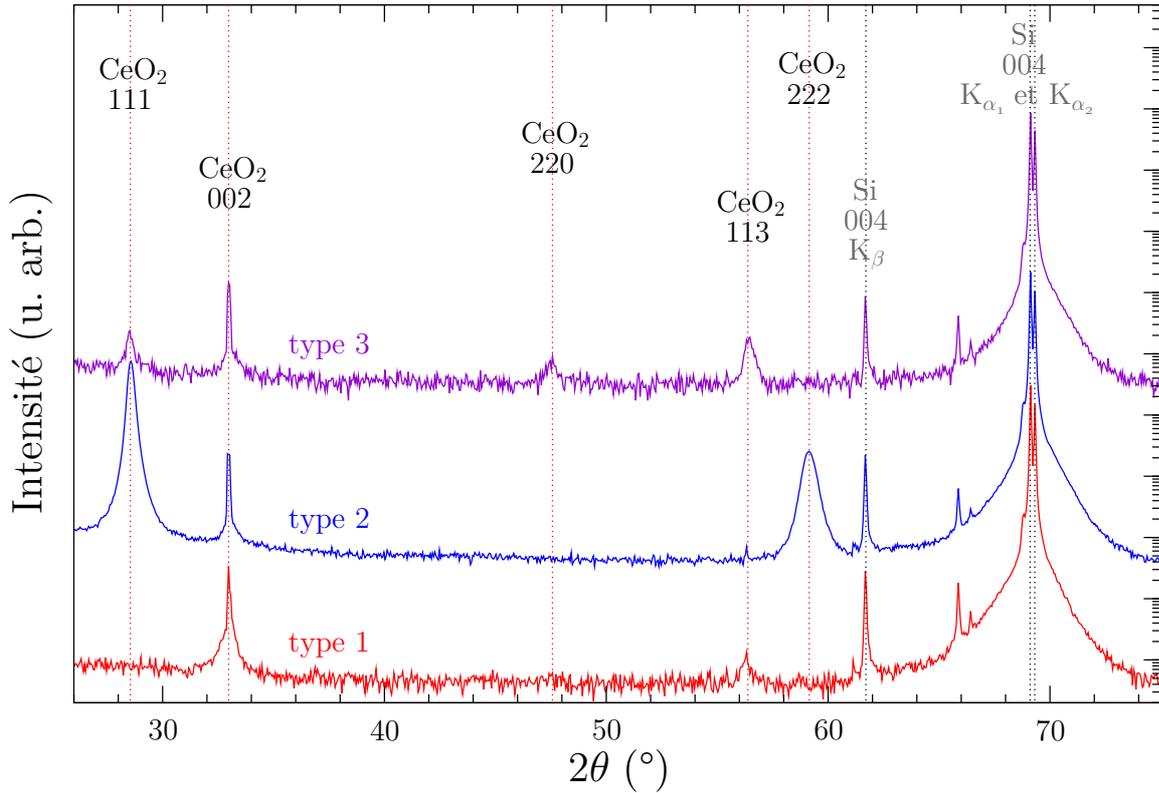


FIG. 2.4 – Diffraction des rayons X ($\theta - 2\theta$) pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ déposées sur Si.

type de la croissance.

Pour les couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}/\text{Si}$, on repère 2 pics de CeO_2 correspondant aux réflexions sur les plans (002) et (113) (FIG. 2.4 type 1). Le pic (113) est beaucoup plus faible que le pic (002). Dans les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}/\text{Si}$, les cristaux sont en majorité orientés avec la direction [001] perpendiculaire au plan du film. Par ailleurs, on observe une très faible orientation minoritaire selon la direction [113].

Pour les couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$, on observe 3 pics de CeO_2 principalement : ceux correspondant aux réflexions des plans (002), (111) et (222) (FIG. 2.4 type 2). Ces deux dernières sont les plus intenses. Le pic correspondant à la réflexion sur les plans (113) a presque totalement disparu. Dans les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$, les cristaux s'orientent majoritairement avec la direction [111] perpendiculaire au plan du film. On observe aussi une orientation secondaire, cette fois selon la direction [001].

Pour les couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{Si}$, on observe 4 pics de CeO_2 dus aux réflexions sur les plans (111), (002), (220) et (113) (FIG. 2.4 type 3). Le pic (002) est le plus intense. L'orientation selon la direction [001] est donc la plus favorable dans les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{Si}$ mais il y a également trois orientations secondaires, selon [111], [110], et [113].

Le changement d'orientation préférentielle de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{Si}$ par rapport à $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ et l'existence de trois orientations secondaires montre que la croissance

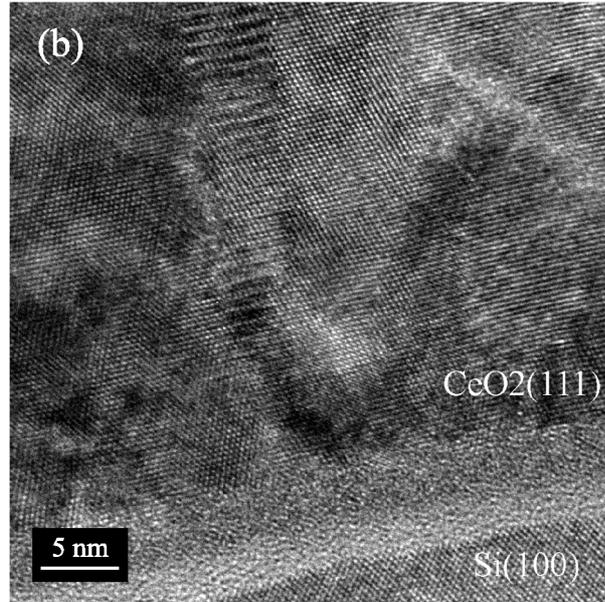


FIG. 2.5 – Image TEM haute résolution d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ (5 %^{nom}) déposée sur Si.

est modifiée par la sous-couche déposée sous O_2 . En effet, les couches minces de CeO_2 ont tendance à s’orienter selon la direction [111] sous vide et selon la direction [001] sous O_2 . La sous-couche étant faite sous O_2 , elle est probablement orientée selon la direction [001]. La croissance du film au-dessus se fait alors sur une surface de CeO_2 orienté [001]. Dans ces conditions d’homoépitaxie, le film a tendance à conserver la même orientation que la sous-couche. Cependant, la tendance naturelle de CeO_2 à croître selon la direction [111] sous vide empêche le film de rester parfaitement orienté. D’où l’apparition des orientations [111] (orientation la plus favorable sous vide), [110] et [113] (résultant du conflit entre la croissance sous vide et l’orientation [001] du buffer).

La figure 2.5 montre une image de microscopie électronique en transmission (TEM, cf. annexe C) d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ (5 %^{nom}). La couche de silicium oxydée à la surface du substrat est clairement visible. Au-dessus, on voit que la couche de CeO_2 est bien cristallisée. On distingue différents domaines qui correspondent à différents cristaux de CeO_2 tous orientés selon la direction [111]. Aucune phase parasite n’a pu être détectée. De même, on ne repère aucune inclusion métallique. Cela confirme les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

Sur le cliché de diffraction obtenu sur la même couche on voit clairement les taches correspondants au silicium (FIG. 2.6). On voit également clairement les taches correspondants à la direction [111] de CeO_2 même si elles sont légèrement allongés. Par contre, les autres taches de CeO_2 sont plus faibles et elles ne correspondent pas toutes à la même orientation du cristal. Néanmoins, on n’observe pas non plus d’anneaux. Tout ceci confirme que les couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ sont texturées. Le fait qu’on ne voit pas d’anneaux montre que la couche n’est pas complètement désorganisée. On voit que la direction [111] de CeO_2 est parallèle à la direction [002] de Si, les cristaux de CeO_2 ont donc une orientation privilégiée. Les différentes orientations qu’on observe pour CeO_2 correspondent à

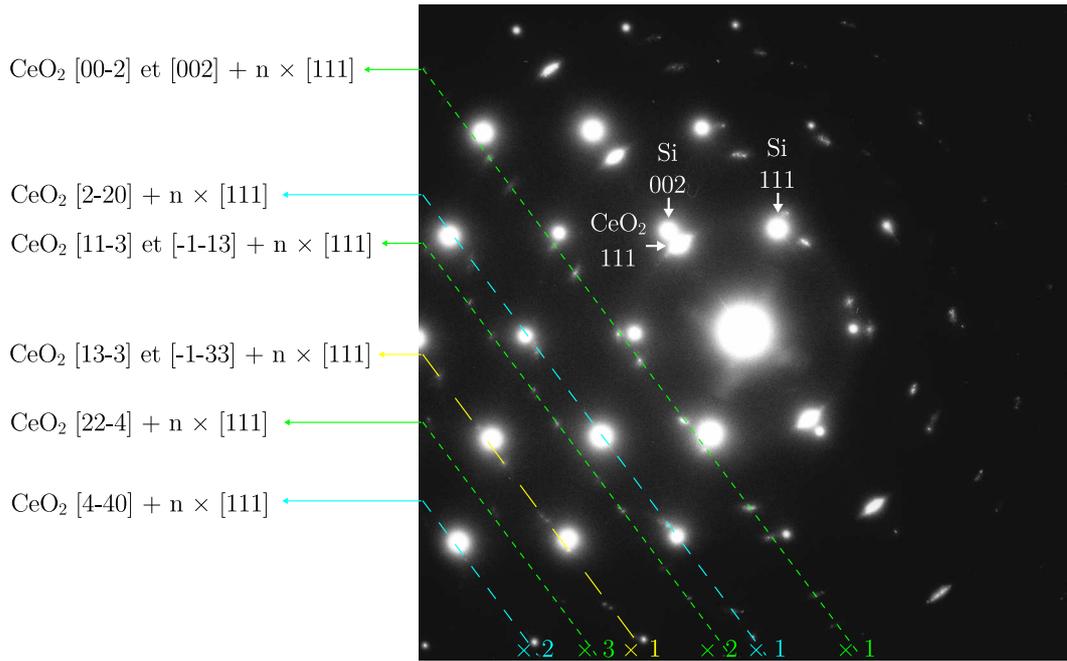


FIG. 2.6 – Cliché de diffraction, obtenu par microscopie électronique, d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$ déposée sur Si.

des rotations autour de l'axe $[111]$. On n'observe que les orientations pour lesquelles il y a des taches de diffraction suffisamment proches de l'origine.

On peut alors récapituler les informations données par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique sur les couches minces de CeO_2 (dopées ou non) déposée sur silicium :

- les films sont texturés ;
- seule la phase CeO_2 est observée dans le film, il n'existe pas d'inclusions métalliques détectables ;
- l'orientation dominante est $[111]$ pour une croissance sous vide et $[001]$ pour une croissance sous O_2 ;
- on peut forcer l'orientation $[001]$ lors d'une croissance sous vide en initiant la croissance de CeO_2 sous O_2 sur quelques nanomètres.

2.2.2 Couches minces sur substrat de SrTiO_3

Structure cristalline des différents types de couches minces

Nous avons vu que la croissance de couches minces épitaxiées de CeO_2 sur silicium nécessite certains perfectionnements. Pour étudier le rôle des défauts ponctuels sur le ferromagnétisme de CeO_2 dopé par des ions magnétiques, il est important d'obtenir des couches minces sans défauts étendus, donc bien épitaxiées. En utilisant un substrat plus directement compatible avec la croissance de CeO_2 , on peut obtenir des couches minces épitaxiées beaucoup plus facilement. Par exemple, certaines perovskites comme SrTiO_3 sont très souvent utilisées comme substrat pour l'épitaxie de couches minces d'oxyde [122]. SrTiO_3 a une structure cubique. Son paramètre de maille est assez différent de celui de

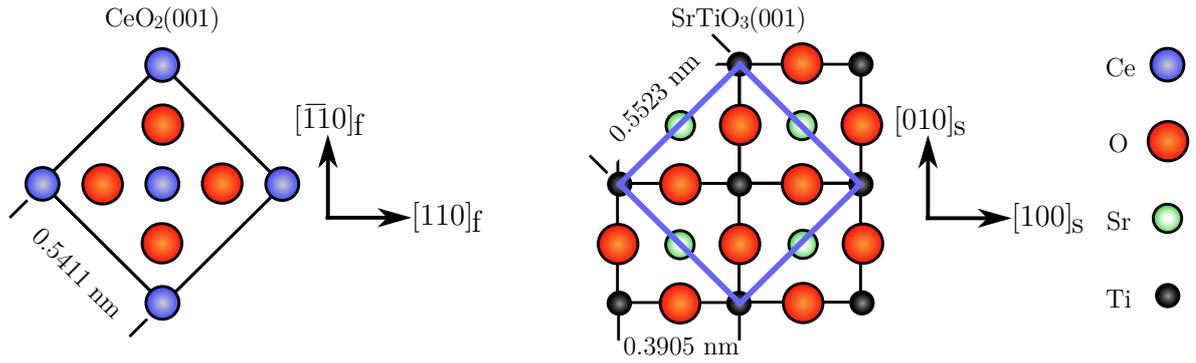


FIG. 2.7 – Correspondance entre les réseaux cristallins de CeO_2 et de SrTiO_3

CeO_2 : 0,3905 nm contre 0,5411 nm pour CeO_2 . La différence de paramètre de maille est de près de 40 %. L'épitaxie de CeO_2 sur SrTiO_3 cube sur cube est donc a priori difficile. Néanmoins la diagonale d'un carré de la maille élémentaire de SrTiO_3 a une longueur de 0,5523 nm, soit environ 2 % d'écart avec CeO_2 (FIG. 2.7). Dans cette configuration les sous-réseaux d'oxygène (de CeO_2 et SrTiO_3) sont identiques. L'épitaxie de CeO_2 sur SrTiO_3 est donc possible comme l'ont montré Overbury et coll. [123].

La figure 2.8 montre les diffractogrammes ($\theta-2\theta$) obtenus sur $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}/\text{SrTiO}_3$, $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$. Comme pour les couches déposées sur silicium on observe uniquement des pics du substrat ou de CeO_2 et pas de phase parasite. Là encore, la concentration en cobalt des couches minces ne semble pas avoir beaucoup d'influence. Jusqu'à une concentration en cobalt de 15 %^{nom} pour des couches faites sous vide et 10 %^{nom} pour des couches faites sous O_2 , on n'observe pas de modifications qualitatives des diffractogrammes par rapport à des couches de CeO_2 non dopé de même type. Nous verrons néanmoins que le dopage modifie légèrement la position des pics de CeO_2 pour les couches faites sous vide. Pour certaines couches le diffractogramme présente un pic aux alentours de 25° . Ce pic n'a pu être indexé, cependant il semble que ce soit un parasite lié à l'instrument. En effet, il est présent sur des diffractogrammes de couches de CeO_2 dopé ou non et faites sous oxygène ou non et même sur des substrats nus.

Pour $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}/\text{SrTiO}_3$, on repère 2 pics principaux de CeO_2 dus aux réflexions sur les plans (002) et (004) (FIG. 2.8 type 1). Ces pics sont plus intenses que ceux de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}/\text{Si}$ suggérant une qualité cristalline bien meilleure. Comme attendu, le substrat de SrTiO_3 favorise la croissance de CeO_2 selon la direction [001].

Pour les couches de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$, on observe les mêmes pics que pour les couches de type 1 (FIG. 2.8 type 3.a et type 3.b). Les couches minces sont donc orientées selon la direction [001]. Comme pour les couches minces sur substrat de silicium, la présence d'une sous couche de CeO_2 faite sous O_2 permet d'orienter le film selon la direction [001]. On n'observe aucune différence entre $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$.

Pour les couches minces de type $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{SrTiO}_3$, la croissance s'est avérée peu reproductible (FIG. 2.8 type 2). Sur certains échantillons on observe les pics de CeO_2 mais sur d'autres ils ont pratiquement disparu. Dans ce dernier cas, malgré un très petit pic

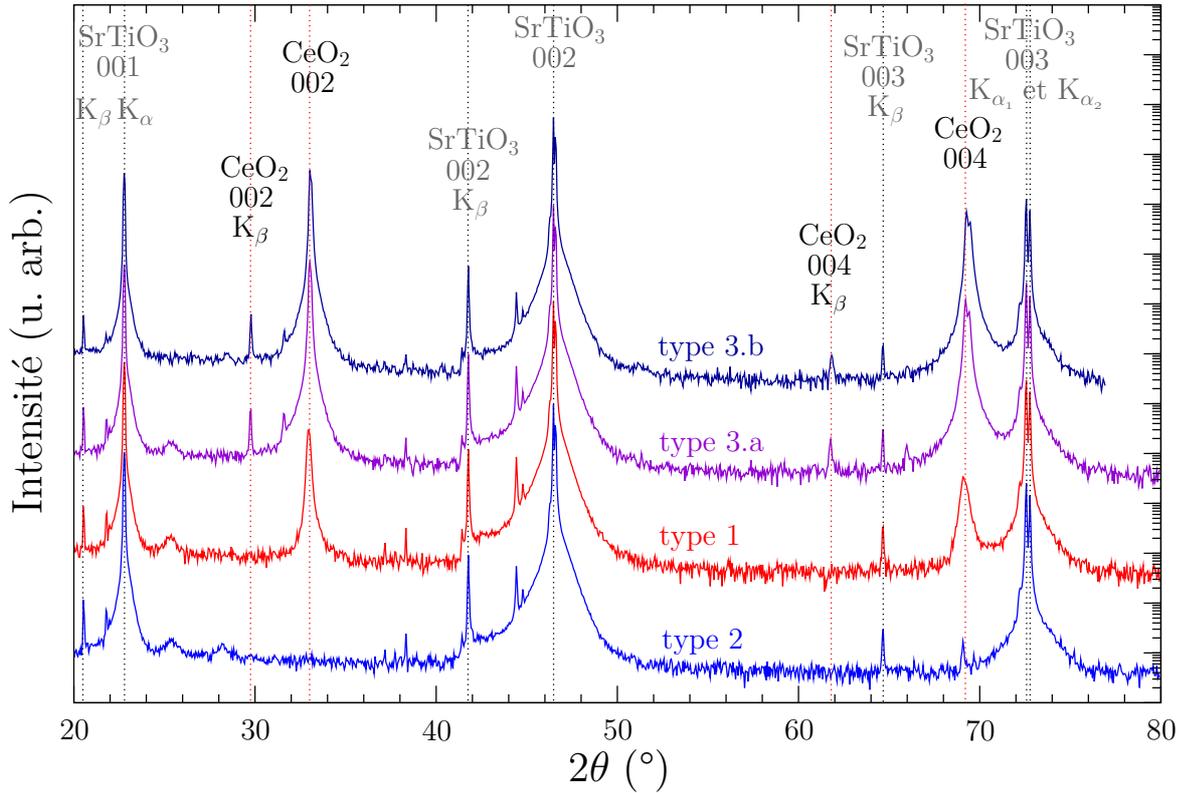


FIG. 2.8 – Diffraction des rayons X ($\theta - 2\theta$) pour des couches minces $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$ épitaxiées sur SrTiO_3 .

qui peut être attribué aux plans (111), les couches minces sont polycristallines et n'ont pas d'orientation préférentielle contrairement au cas d'une croissance sur silicium.

Dans la suite du texte, on emploie indifféremment les notations $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$ pour parler des couches épitaxiées sur SrTiO_3 (sauf mention contraire). L'épaisseur de la sous-couche est précisée lorsqu'elle influe sur les propriétés étudiées.

Pour vérifier qu'il n'y a bien qu'une seule orientation dans le plan, on effectue des balayages selon l'angle φ (FIG. 2.9). Le principe de ces mesure est expliqué en annexe B. On s'intéresse aux familles de plans (202) et (111) de CeO_2 et (101) de SrTiO_3 . S'il n'y a qu'une seule orientation dans le plan, pour chacune de ces familles on doit observer 4 pics de diffraction espacés de 90° . La position des pics de CeO_2 par rapport à ceux de SrTiO_3 nous donne la relation épitaxiale dans le plan. Pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ comme pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$, on peut faire les observations suivantes :

- pour les 3 familles de plans on a bien 4 pics de diffraction espacés de 90° ;
- les réflexions (111) du film correspondent aux réflexions (101) du substrat ;
- les réflexions (202) du film sont décalées de 90° par rapport au 2 précédentes.

Il n'y a donc bien qu'une seule épitaxie dans nos films. Les relations épitaxiales dans le plan sont : $[110]_{\text{film}} \parallel [100]_{\text{substrat}}$ et $[\bar{1}10]_{\text{film}} \parallel [010]_{\text{substrat}}$. Comme prévu, la maille de CeO_2 est tournée à 45° par rapport à celle de SrTiO_3 . La seule différence entre $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$ est la largeur des pics. Pour la ré-

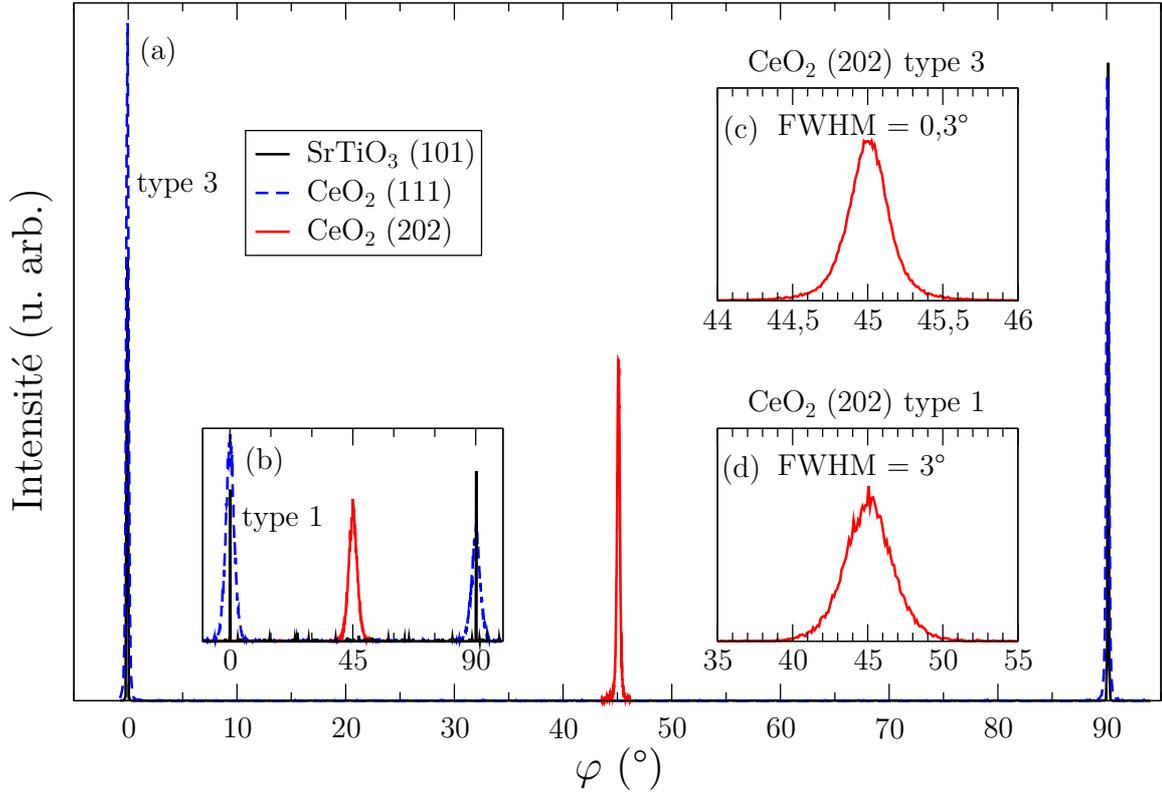


FIG. 2.9 – Diffraction des rayons X (φ -scan) pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}$ et de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$ épitaxiées sur SrTiO_3 .

flexion (202) les pics ont une largeur à mi-hauteur de 3° pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ et de $0,3^\circ$ pour le $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$. Par conséquent, les couches minces de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ sont moins bien orientées que les couches de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$. La largeur à mi-hauteur instrumentale est mesurée avec les réflexions (101) du substrat. Elle est inférieure à $0,1^\circ$. La qualité cristalline de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$ est donc très bonne. Le fait que les couches de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ soient moins bonnes que celles du type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$ semble indiquer que la pression d'oxygène dans le bâti est nuisible à la croissance. D'un autre côté, une croissance entièrement sous vide ne permet pas toujours d'obtenir une épitaxie de CeO_2 . L'introduction d'une sous-couche de CeO_2 déposée sous pression d'oxygène paraît être la meilleure méthode pour obtenir des couches de bonne qualité cristalline.

Pour les couches épitaxiées ($(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$), la position des pics de diffraction permet de déterminer le paramètre de maille hors plan. Il est de $0,5409 \pm 0,0003$ nm (proche des $0,5411$ nm du cristal massif) pour les couches de type 3 non dopées et de $0,5435 \pm 0,001$ nm pour les couches de type 1 non dopées (FIG. 2.10). Comme nous le verrons plus loin en détail, pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$, le paramètre de maille évolue en fonction du dopage des couches minces. Les films de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ ont, comme nous l'avons vu, une plus faible qualité cristalline. La valeur du paramètre de maille obtenu est donc moins précise que pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$.

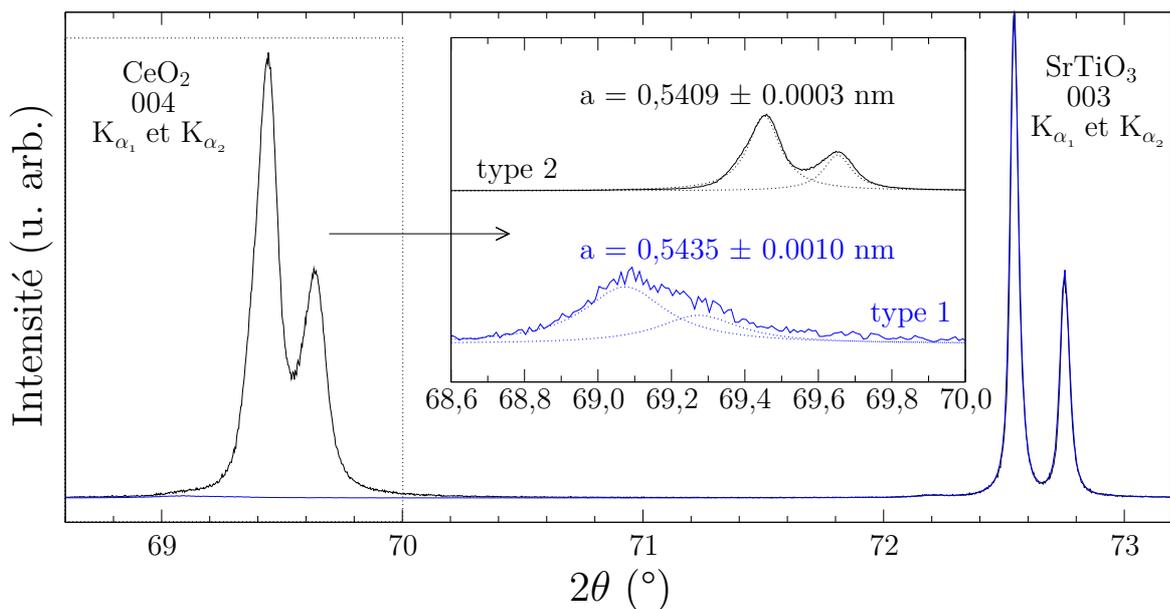


FIG. 2.10 – Pic de diffraction (004) et paramètre de maille de couches minces de CeO_2 épitaxiées sur SrTiO_3 faites sous vide et sous O_2 .

Dans cette limite on n’observe pas de modification du paramètre de maille avec la concentration en cobalt pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$. Les limitations du diffractomètre utilisé ne permettent pas de déterminer précisément les paramètres de maille dans le plan des couches minces.

La figure 2.11 montre un cliché de diffraction obtenu par microscopie électronique d’une couche mince de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$ (5 %^{nom}). On distingue parfaitement les taches correspondant à SrTiO_3 et celles correspondant à CeO_2 . Aucune tache supplémentaire n’est visible. Ces observations sont en accord avec la diffraction des rayons X. En effet, on n’observe pas de phase secondaire et les relations épitaxiales sont identiques à celles obtenus par XRD (φ -scan).

La figure 2.12 montre des images de microscopie électronique en transmission de la même couche. Le film est bien épitaxié sur le substrat de SrTiO_3 , très bien cristallisé et homogène sur toute la zone observée. Il est mono-domaine et orienté selon la direction [001]. Par ailleurs, il y a très peu de défauts et on ne remarque pas d’inclusions de phases secondaires. L’interface entre le film et le substrat est très nette et la continuité des rangées atomiques entre le substrat et le film est bonne. Il ne semble donc pas y avoir de problème de réactivité entre le substrat et CeO_2 . Les images de couches $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ présentent les mêmes caractéristiques.

Pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{SrTiO}_3$, la qualité cristalline du film permet d’observer des évolutions en fonction de la concentration en cobalt des couches minces. La figure 2.13 montre l’évolution du pic correspondant aux plans (004) de CeO_2 en $\theta - 2\theta$ et du pic (202) en φ -scan en fonction de la concentration en cobalt. En $\theta - 2\theta$ le pic est en fait un doublet correspondant aux deux raies d’émission du cuivre $\text{K}_{\alpha 1}$ et $\text{K}_{\alpha 2}$. On voit que l’intensité de ce doublet diminue et que les pics s’élargissent quand la concentration en cobalt aug-

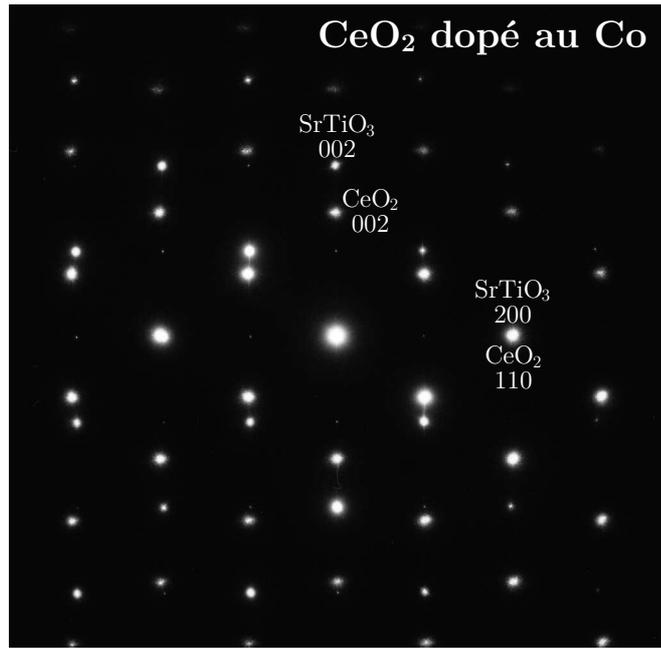


FIG. 2.11 – Cliché de diffraction, obtenu par microscopie électronique, d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ épitaxiée sur SrTiO_3

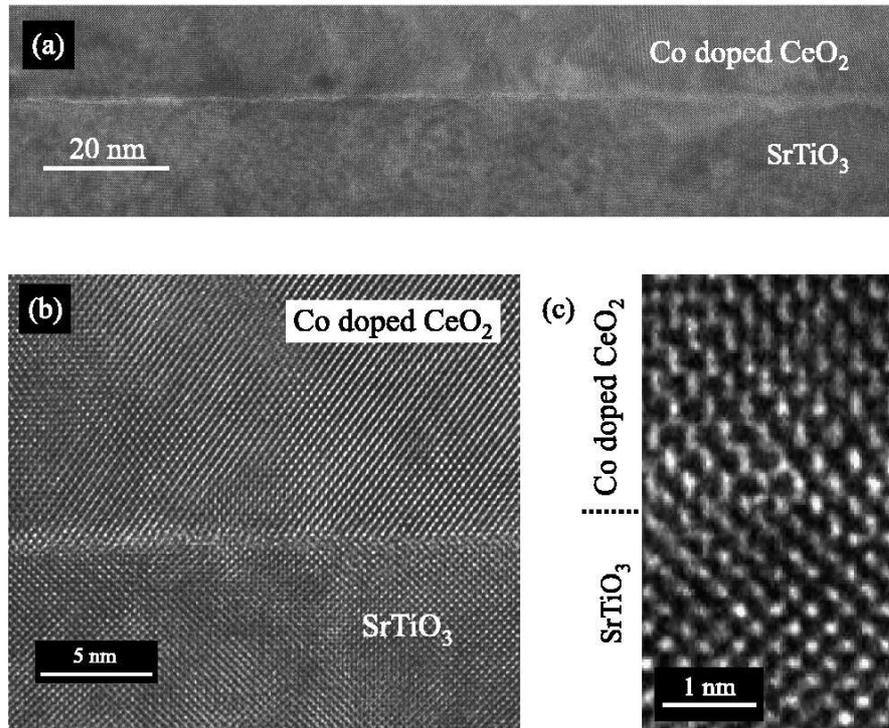


FIG. 2.12 – Images TEM haute résolution d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ (5 %^{nom}) épitaxiée sur SrTiO_3 .

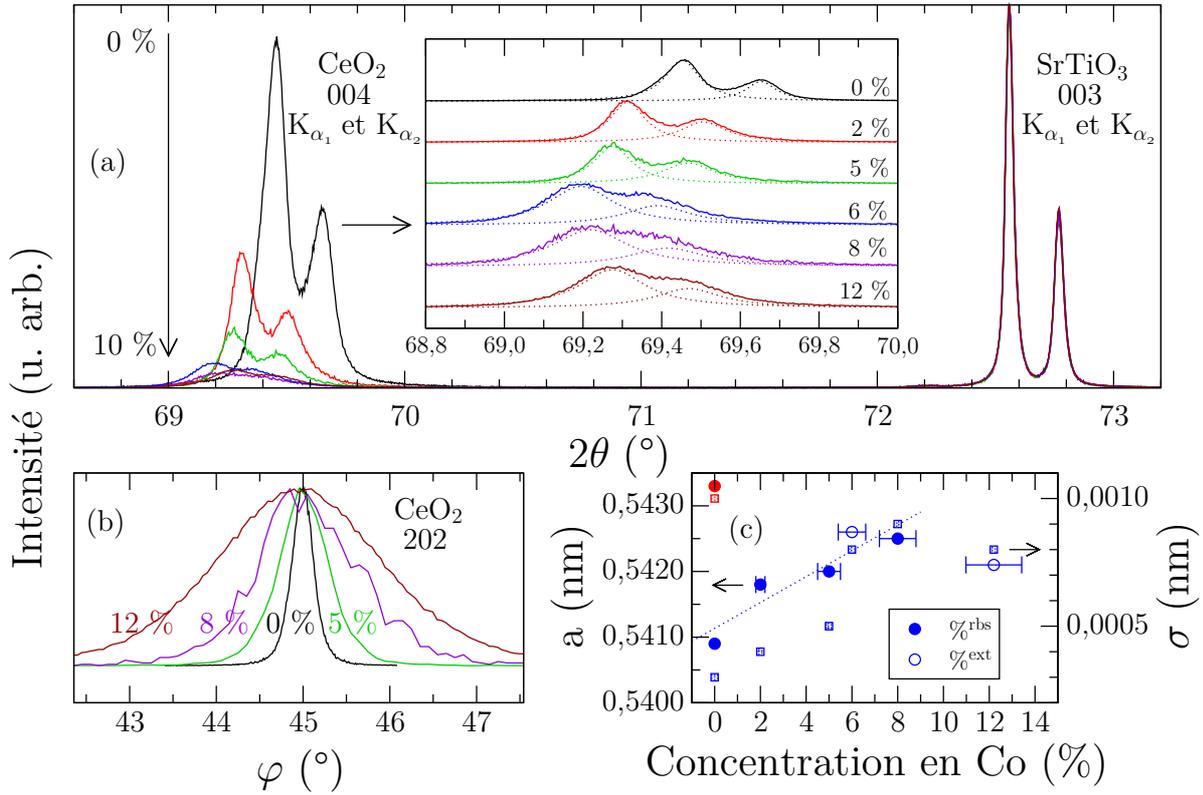


FIG. 2.13 – Évolution (a) de la position du pic de diffraction (004) et (b) de la largeur du pic (202) de couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ (de 0 %^{nom} à 10 %^{nom}) épitaxiée sur SrTiO_3 . (c) Évolution du paramètre de maille de couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ (de 0 %^{nom} à 10 %^{nom}) épitaxiées sur SrTiO_3 . La longueur σ est une mesure de l'incertitude sur la valeur du paramètre de maille. Elle est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (004). Le point rouge correspond à un échantillon non dopé fait sous oxygène.

mente. Ceci indique une dégradation de la qualité cristalline du film. Cette dégradation se remarque aussi dans l'élargissement du pic (202) en φ -scan.

Deuxième évolution remarquable : la position du doublet K_α change avec la concentration en cobalt. Ceci correspond à une augmentation du paramètre de maille du film (FIG. 2.13 (c)). Celui-ci passe de $0,5409 \pm 0,0003$ nm à $0,5425 \pm 0,0009$ nm quand la concentration en cobalt passe de 0 à 8 %^{rbs}. Le manque de statistique (un seul point) au-delà de 8 % ne permet pas de savoir si la tendance continue ou si la valeur du paramètre de maille se stabilise. La valeur du paramètre de maille pour une concentration en cobalt de 12 %^{ext} ($0,5421 \pm 0,0008$ nm) soutient plutôt la dernière hypothèse.

On peut récapituler les informations précédentes sur les couches minces de CeO_2 (dopées ou non) déposées sur SrTiO_3 :

- les films de type 2 sont complètement désorientés
- les films de type 1 et de type 3 sont épitaxiés avec les relations épitaxiales suivantes :
 - $[001]_{\text{film}} \parallel [001]_{\text{substrat}}$,

- $[110]_{\text{film}} \parallel [100]_{\text{substrat}}$,
- $[\bar{1}10]_{\text{film}} \parallel [010]_{\text{substrat}}$;
- une sous-couche sous O_2 permet l'épitaxie de CeO_2 sur SrTiO_3 sous vide ;
- l'épitaxie de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$ est très bonne, celle de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}/\text{SrTiO}_3$ est moins bonne. La pression d'oxygène pendant la croissance semble nuire à la qualité de la couche ;
- pour des couches non dopées le paramètre de maille hors plan est celui de CeO_2 massif (0,5411) ;
- seule la phase CeO_2 est observée dans le film, pas d'inclusions métalliques décelables ;
- la qualité cristalline diminue quand la concentration en cobalt augmente (observable seulement pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$) ;
- le paramètre de maille hors plan augmente quand la concentration en cobalt augmente (observable seulement pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$).

Nous avons donc démontré qu'il est possible d'épitaxier des couches minces de CeO_2 dopées au cobalt sur SrTiO_3 . Ces couches minces sont d'une très bonne qualité cristalline.

2.3 Étude spectroscopique

2.3.1 Valence du cobalt et du cérium

Les études structurales de couches minces CeO_2 dopé au Co déposé sur Si et sur SrTiO_3 semblent indiquer que le cobalt est bien inséré dans le cristal de CeO_2 . Des mesures d'absorption des rayons X (XAS) ont été faites pour déterminer la valence de Co et de Ce dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$. Ces mesures ont été faites au synchrotron (Elettra, ligne APE). La figure 2.14 (a) montre des spectres XAS au seuil L de Co pour Co métal, CoO et pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}/\text{Si}$ (5 %^{nom}). Le spectre de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$ se rapproche clairement de celui de CoO. Ceci indique que le cobalt dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$ est majoritairement sous la forme Co^{2+} . On peut donc exclure qu'une grande partie du cobalt se retrouve sous forme métallique. Ces résultats confirment les observations faites en microscopie électronique et en diffraction des rayons X. En effet, les images TEM n'ont révélé aucune inclusion métallique et la dilatation de la maille de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ avec l'augmentation de la quantité de cobalt observée en XRD semble indiquer que le cobalt s'insère bien dans la matrice de CeO_2 .

La figure 2.14 (b) montre des spectres XAS au seuil M de Ce pour la même couche, CeO_2 et Ce^{3+} . Le spectre de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$ est quasiment identique à celui de CeO_2 . Le cérium est donc en grande majorité sous la forme Ce^{4+} . On remarque cependant un petit épaulement sur le pic M_5 (mieux visible sur la dérivée) qu'on peut attribuer à la présence d'un peu de Ce^{3+} . La structure cristalline de la couche est bien celle de CeO_2 (XRD). Pour compenser la charge manquante du au Ce^{3+} , il doit exister une petite quantité de lacunes d'oxygène dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{sc}$.

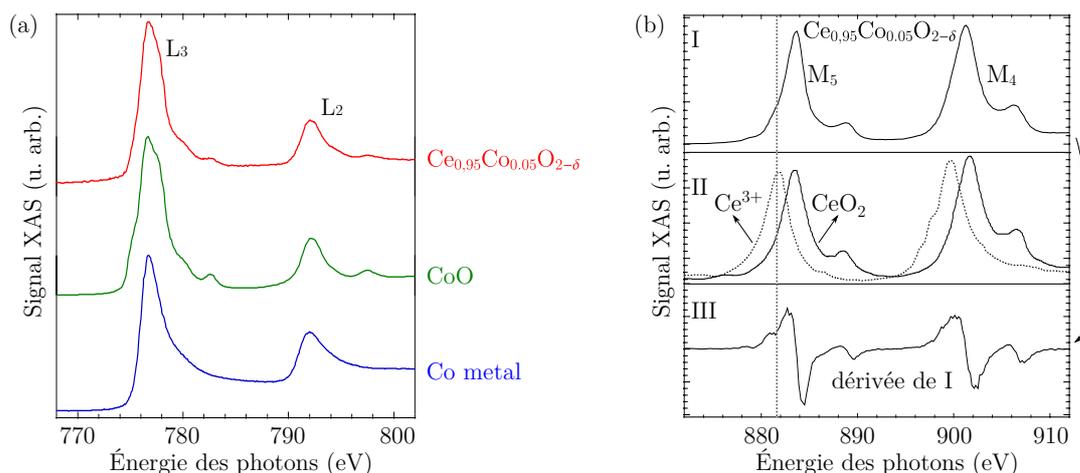


FIG. 2.14 – (a) Spectres d’absorption X au seuil L_{2,3} du cobalt de Co métal, CoO et (Ce,Co)O_{2-δ}|_{Vi} (5 %^{nom}). (b) Spectres d’absorption X au seuil L_{2,3} du cérium de (I) (Ce,Co)O_{2-δ}|_{Vi}, (II) Ce³⁺, CeO₂. La courbe III est la dérivée du spectre I

2.3.2 Influence des recuits sur la valence du cobalt et du cérium

Valence du cérium

L’intérêt majeur d’utiliser CeO₂ pour élaborer un DMO est de pouvoir contrôler la quantité de lacunes d’oxygène. Il faut donc vérifier si on est capable de modifier la quantité de lacune d’oxygène des films. Pour cela, la photo-émission est un outil intéressant. En effet, la forme des spectres de photo-émission est assez sensible à l’état valence du cérium [122]. Il convient néanmoins de rester prudent quant à l’interprétation des spectres de photo-émission car la profondeur sondée n’est que de quelques nanometres. L’énergie des rayons X utilisée est de 1253,6 eV (Mg K_α). Pour modifier la quantité de lacune d’oxygène dans les couches on effectue un recuit sous vide ($P \sim 10^{-8}$ mbar ou $P \sim 10^{-6}$ mbar) à une température de 650 °C.

On étudie d’abord une couche mince de CeO₂ non dopée faite sous O₂. On enregistre les spectres de photo-émission (Ce 3d) après différents traitements thermiques : un dégazage sous vide à 400 °C, pour nettoyer la surface, et un recuit sous vide à 650 °C, pour introduire des lacunes d’oxygène (FIG. 2.15). Une comparaison avec des spectres de photo-émissions enregistrés avant le dégazage montre que le spectre de Ce 3d change peu. En revanche, le spectre de C 1s change radicalement confirmant qu’on a bien nettoyé la surface.

La comparaison entre les spectres de Ce 3d avant et après recuit est très instructive. On peut modéliser le signal avec une somme de profils de Voigt et ainsi séparer les contributions de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺. Avant le recuit, on remarque que le signal est principalement dû au Ce⁴⁺. Il existe néanmoins une petite contribution de Ce³⁺. Comme on l’a vu en XAS pour (Ce,Co)O_{2-δ}|_{Vi}/sc, les couches de CeO₂ non dopé contiennent « nativement » une petite quantité de lacunes d’oxygène. On voit clairement qu’après le recuit la contribution de Ce³⁺ augmente. Le traitement thermique a donc vraisemblablement permis d’augmenter la quantité de lacunes d’oxygène dans la couche.

En comparant les aires des pics correspondants à Ce³⁺ et à Ce⁴⁺, on peut en principe

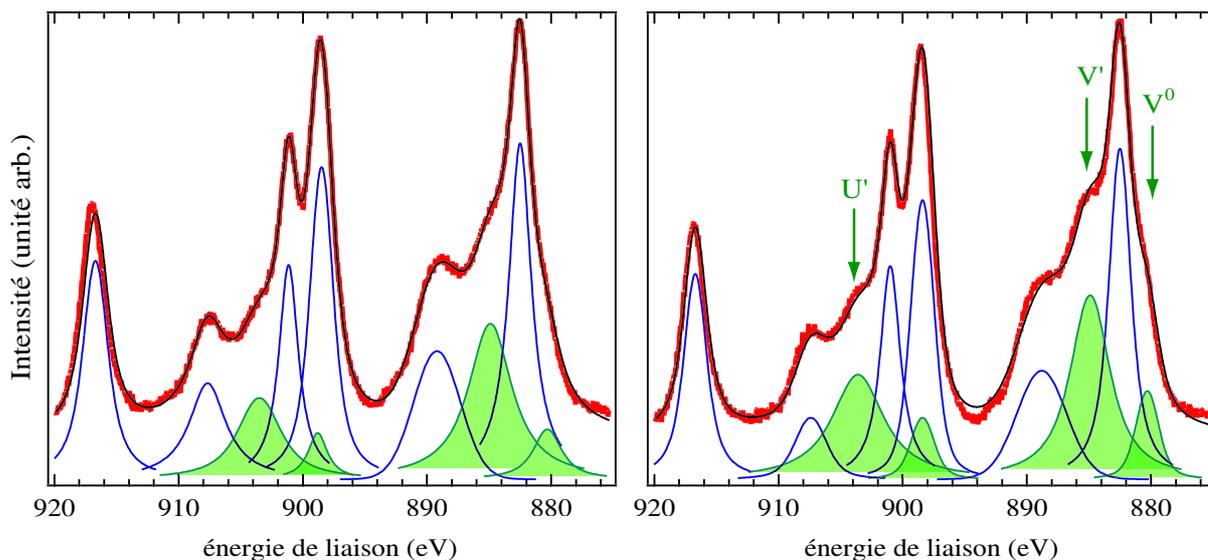


FIG. 2.15 – Spectres de photo-émission d’une couche mince de CeO_2 non dopé épitaxiée sur SrTiO_3 (a) avant et (b) après un recuit sous vide ($P \sim 10^{-8}$ mbar) à 650°C . Les spectres sont enregistrés dans la région des Ce 3d. Les pics correspondants à Ce^{3+} sont en vert.

évaluer leur abondance respective. Des spectres de la figure 2.15 on peut tirer les valeurs suivantes : 28 % de Ce^{3+} avant recuit et 37 % de Ce^{3+} après recuit. Ceci correspond à une couche de $\text{CeO}_{2-\delta}$ avec $\delta = 0.14$ avant recuit et $\delta = 0.185$ après recuit. Ces valeurs traduisent plutôt une évolution qualitative que quantitative. En effet, il y a beaucoup de pics à prendre en compte et les plus petits ressortent peu. Par conséquent, les ajustements sont peu sensibles à des modifications de ces pics. On peut estimer la barre d’erreur sur la concentration en Ce^{3+} à au moins $\pm 10\%$.

La même étude a été reproduite sur $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Ox}}$ (10 %^{nom}). La figure 2.16 montre les spectres de photo-émission obtenus (Ce 3d). On retrouve la même tendance que sur CeO_2 non dopé : la quantité de Ce^{3+} est plus grande après le recuit sous vide qu’avant. Les quantités de Ce^{3+} et de lacune d’oxygène (δ) qu’on peut déterminer à partir de ces spectres sont inférieures à celles trouvées pour CeO_2 non dopé : $\delta \sim 0.05$ avant recuit et $\delta \sim 0.10$ après recuit. Comme pour les couches non dopées ces résultats sont à interpréter de manière qualitative. Des mesures complémentaires, plus systématiques, seront nécessaires pour déterminer si ce déficit en Ce^{3+} est bien lié à la présence de cobalt.

Valence du cobalt

Les résultats décrits plus haut montrent que dans une certaine mesure il est possible de modifier la quantité de lacunes d’oxygène dans $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$. Il reste à mettre au point des procédures reproductibles, quantifiables et si possible réversibles pour introduire les lacunes. Pour cela il faudra optimiser la température et la pression des recuits ainsi que leur durée. Mais avant cette étude il convient de vérifier si la nature du cobalt des couches n’est pas modifiée pendant le recuit. Idéalement il faudrait mesurer la répartition du cobalt (en EXAFS par exemple) et voir si elle est modifiée par le recuit. Ceci va faire l’objet

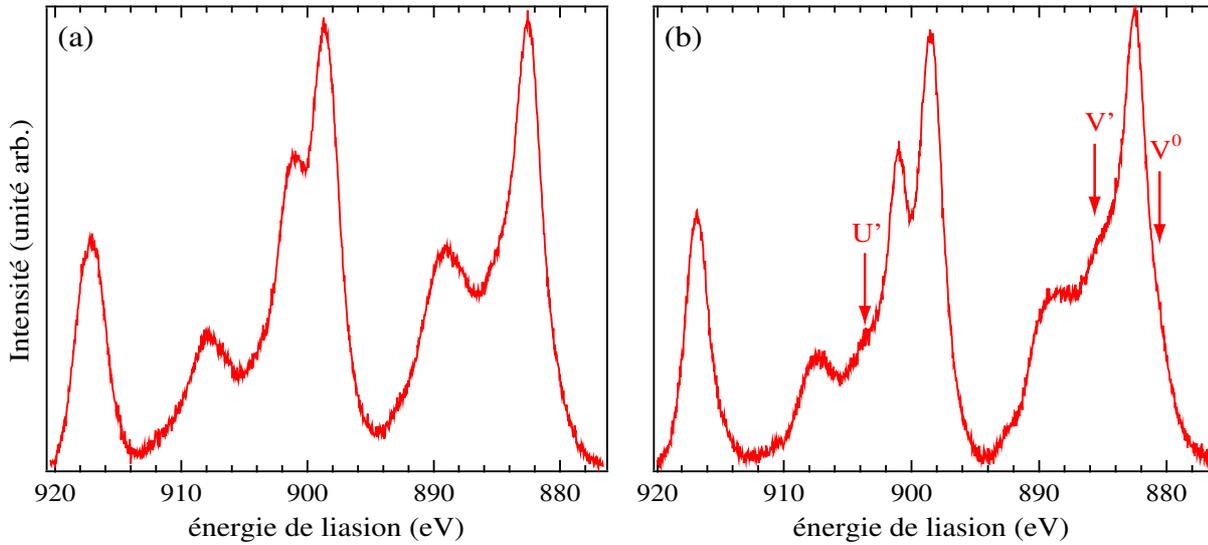


FIG. 2.16 – Spectres de photo-émission d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}$ (10 %^{nom}) épitaxiée sur SrTiO_3 (a) avant et (b) après un recuit sous vide ($P \sim 10^{-8}$ mbar) à 650°C . Les spectres sont enregistrés dans la région des Ce 3d.

d’une prochaine étude.

La spectroscopie de photo-émission nous permet déjà de vérifier si la valence du cobalt reste la même après un traitement thermique. Les mesure XAS nous ont montré que le cobalt était majoritairement sous forme Co^{2+} . Ceci suggère que le cobalt est inséré dans la matrice de CeO_2 (en remplacement de Ce ou en intersticiel). Pour observer l’influence des conditions de croissance et des traitements thermiques sur l’incorporation du cobalt, nous avons enregistré des spectres de photo-émission (Co 2p) sur différents échantillons (FIG. 2.17). Il est possible que pendant le recuit le cobalt s’agglomère et forme des nanoparticules métalliques.

Nous avons d’abord comparé les spectres obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}$ (FIG. 2.17 (a)) et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ (FIG. 2.17 (b)) avec une concentration en Co de 10 %^{nom}. Il n’y a pas de différences visibles. De plus, ces deux spectres ressemblent fortement à celui de CoO (FIG. 2.17 (c)) et s’éloignent beaucoup de celui de Co métal. Une fois encore, le cobalt semble être majoritairement sous la forme Co^{2+} .

On a ensuite fait subir à $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}$ un recuit sous vide dans les conditions décrites plus haut. Les spectres II et III de la figure FIG. 2.17 (c) sont quasiment identiques. La photo-émission ne permet pas de mettre en évidence une modification de la nature du cobalt après le recuit. Le cobalt reste majoritairement sous la forme Co^{2+} après le recuit. Dans tous les cas de figure, il n’y a aucun indice montrant qu’une partie du cobalt se trouve sous forme métallique.

2.4 Ferromagnétisme

Afin d’étudier les propriétés magnétiques des couches minces de CeO_2 dopé au cobalt, nous avons utilisé différents types de magnétomètre : SQUID, VSM et AGFM. L’annexe

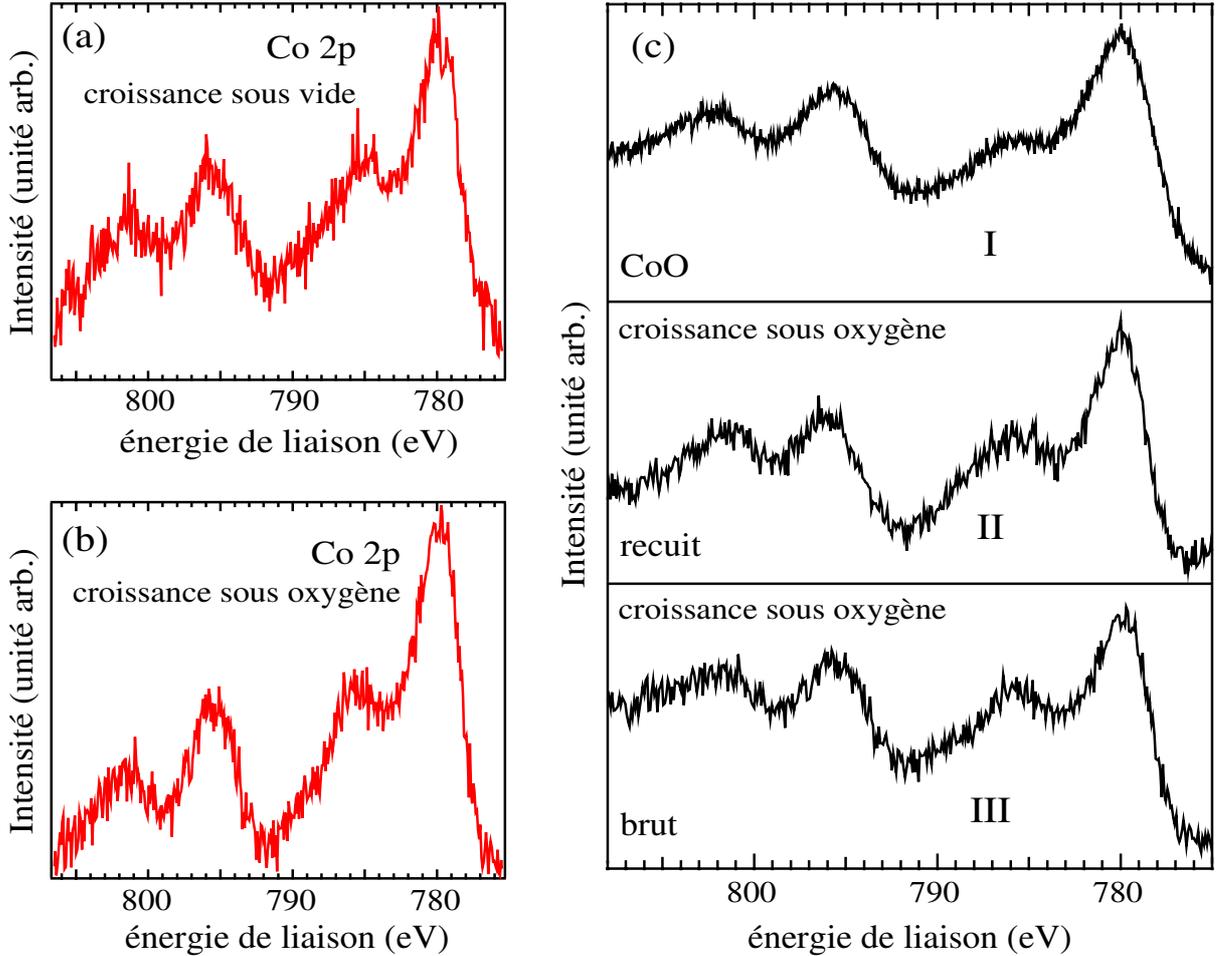


FIG. 2.17 – Spectres de photo-émission de couches minces de (a) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ et (b) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{O}_x$ ($10\%^{\text{nom}}$) épitaxiées sur SrTiO_3 . (c) Spectres de photo-émission de (I) CoO et d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{O}_x$ ($10\%^{\text{nom}}$) épitaxiée sur SrTiO_3 obtenus (III) avant et (II) après un recuit sous vide. Les spectres sont enregistrés dans la région des $\text{Co } 2p$.

D explique le principe de chacun de ces appareils. Nous avons réalisé des mesures de moment magnétique en fonction du champ magnétique à différentes températures. Pour ces mesures, on a soustrait la contribution diamagnétique du substrat. Nous avons également réalisé des mesures d'aimantation en fonction de la température. Dans cette partie nous nous intéresserons uniquement à des couches faites sous vide (complètement ou avec une sous-couche sous O_2). Le cas des couches faites sous oxygène sera traité dans le chapitre 3. Toutes les mesures présentées dans cette partie sont réalisées avec le champ magnétique dans le plan des couches minces.

2.4.1 Cycles d'aimantation à différentes températures

La figure 2.18 montre des cycles d'aimantation obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$ et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$. La concentration en cobalt de ces deux couches est de $4,5\%^{\text{rbs}}$.

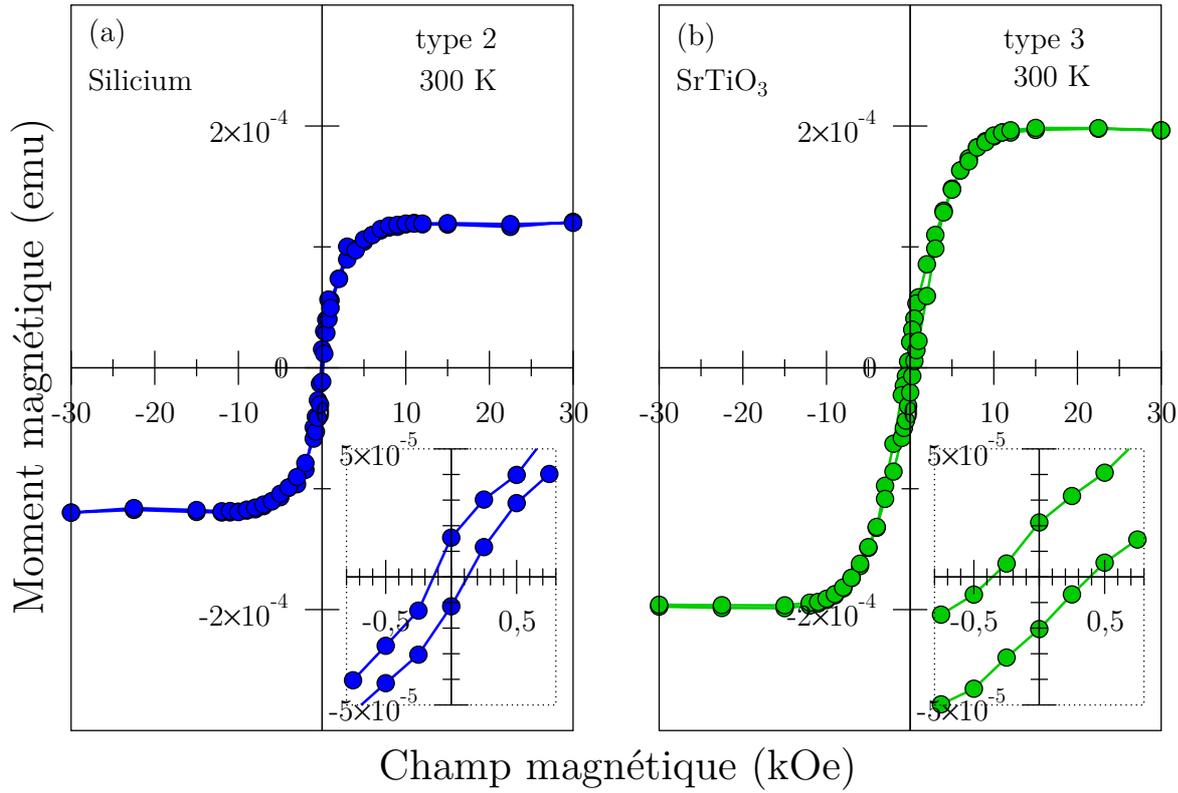


FIG. 2.18 – Moment magnétique en fonction du champ magnétique pour (a) une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$ et (b) une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{sc}/\text{Si}$.

À 300 K, les deux cycles présentent la même forme allongée et arrondie. Un zoom sur la partie centrale des cycles montre qu'ils sont ouverts. Le champ coercitif (H_C) est d'environ 100 Oe pour le film déposé sur silicium et de 300 Oe pour le film épitaxié sur SrTiO_3 . La saturation est atteinte aux alentours de 12,5 kOe pour les deux films. Le moment magnétique à saturation (μ_S) est d'environ $1,2 \times 10^{-4}$ emu pour le film déposé sur silicium et de 2×10^{-4} emu pour le film épitaxié sur SrTiO_3 . Pour les deux films le moment rémanent (μ_R) vaut à peu près 10 % du moment à saturation. Le tableau 2.4 reprend quelques caractéristiques des cycles d'aimantation des deux couches étudiées. Toutes ces observations semblent montrer que les couches minces sont ferromagnétiques.

On n'observe pas de différence de comportement entre la couche déposée sur silicium et la couche épitaxiée sur SrTiO_3 . La différence de moment à saturation provient essentiel-

Substrat	$\%_{\text{rbs}}$	H_C (Oe)	M_S (emu)	M_S (μ_B/Co)	M_R/M_S
Si	4,5	~ 100	$1,2 \times 10^{-4}$	1,4	$\sim 0,1$
SrTiO_3	4,5	~ 300	2×10^{-4}	1,5	$\sim 0,1$

TAB. 2.4 – Caractéristiques des cycles d'aimantation à 300 K de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ sur substrat de Si et de SrTiO_3 .

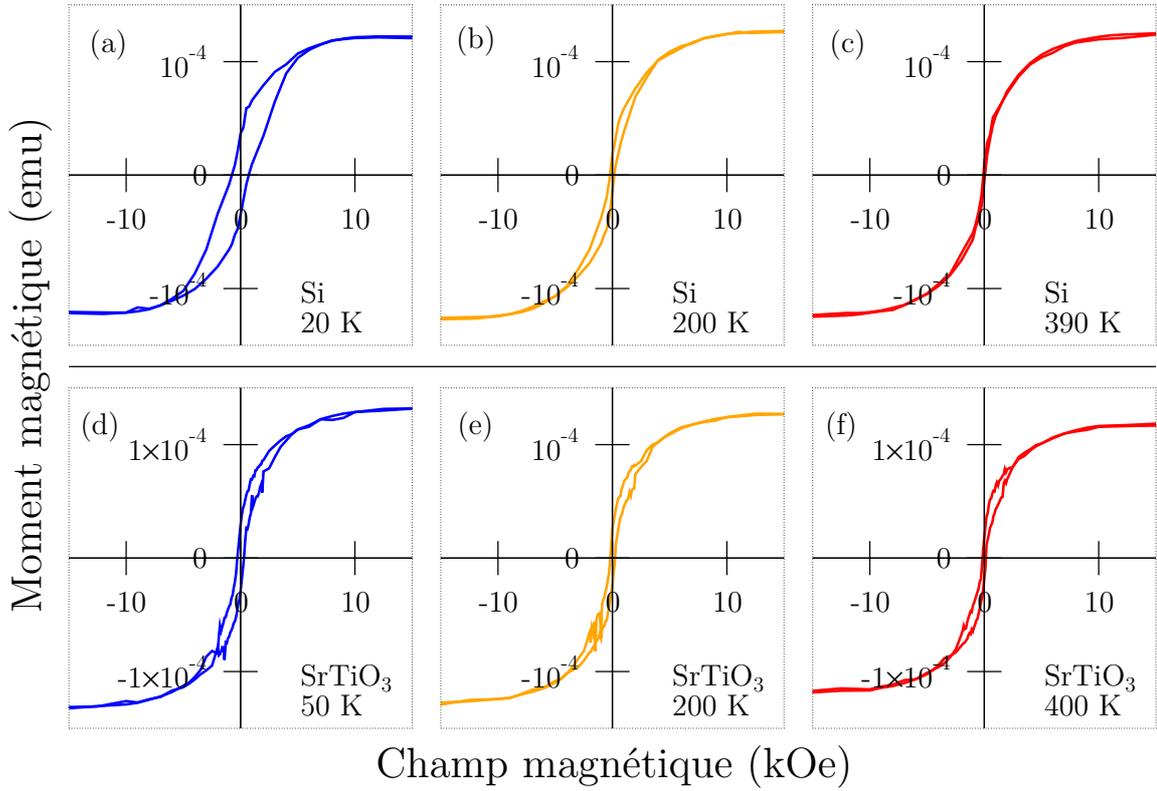


FIG. 2.19 – Moment magnétique en fonction du champ magnétique pour (a, b, c) une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ et (c, d, e) pour une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$, à différentes températures.

lement de la différence de volume entre les deux échantillons (la surface des échantillons n'est pas la même). En effet, si on divise le moment par le volume des échantillons pour obtenir l'aimantation (M) on trouve des valeurs de $14,5 \text{ emu}/\text{cm}^3$ pour le film sur silicium et de $16 \text{ emu}/\text{cm}^3$ sur SrTiO_3 , à la saturation (M_S). Compte tenu des erreurs de mesure sur la valeur du moment lui-même et sur le volume de la couche mince, on peut considérer que ces deux échantillons ont la même aimantation. Connaissant la concentration en cobalt des films, on peut également exprimer le moment magnétique en terme de magnéton de Bohr par atome de cobalt (μ_B/Co). Dans ce cas, avec une concentration en cobalt de $4,5 \text{ \%}^{\text{rbs}}$ pour chacun des deux films, on obtient un moment magnétique de $1,4 \mu_B/\text{Co}$ pour le film sur silicium et de $1,5 \mu_B/\text{Co}$ pour le film sur SrTiO_3 .

La figure 2.19 présente des cycles d'aimantation à différentes températures pour les deux mêmes couches que la figure 2.18. La forme des cycles ne change pas beaucoup. On observe que H_C et M_R augmentent légèrement quand la température baisse. Cet effet est surtout visible à très basse température (inférieure à 20 K). On remarque également que les cycles restent ouverts même pour des températures de 400 K. La température de Curie (T_C) de ces couches minces est donc supérieure à 400 K.

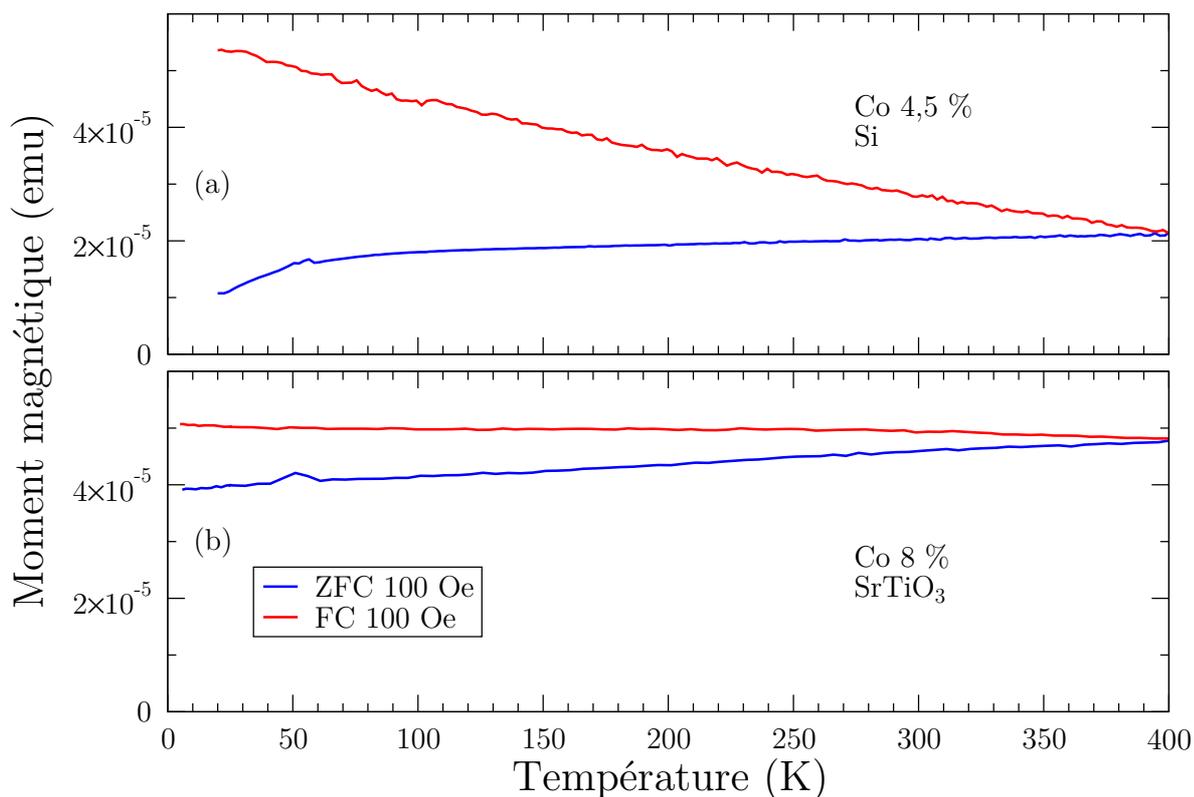


FIG. 2.20 – Aimantation sous un champ magnétique de 100 Oe en fonction de la température après un ZFC et un FC (100 Oe) pour (a) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ (5 %^{nom}) et (b) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{SrTiO}_3$ (10 %^{nom}).

2.4.2 Susceptibilité en fonction de la température

La figure 2.20 montre des mesures de susceptibilité en fonction de la température à la suite de refroidissements sous champ nul (Zero Field Cooling [ZFC]) ou sous un champ de 100 Oe (Field Cooling [FC]). Le faible moment magnétique des couches ne permet pas de mesurer directement la susceptibilité. À la place, on mesure l'aimantation sous un champ faible (régime linéaire), ici 100 Oe. Ces mesures permettent en général de mettre en évidence la présence de petites particules ferromagnétiques. Jusqu'à au moins une concentration en cobalt de 8 % la courbe de ZFC ne présente pas de maximum, aussi bien pour les couches sur silicium (FIG. 2.20 (a)) que pour les couches sur SrTiO_3 (FIG. 2.20 (b)). Ce comportement correspond plutôt à celui d'un matériau ferromagnétique massif qu'à celui d'un ensemble de particules ferromagnétiques (des particules de cobalt par exemple). Comme les mesures de microscopie électronique, les mesures magnétiques ne permettent pas de mettre en évidence la présence de particules métalliques.

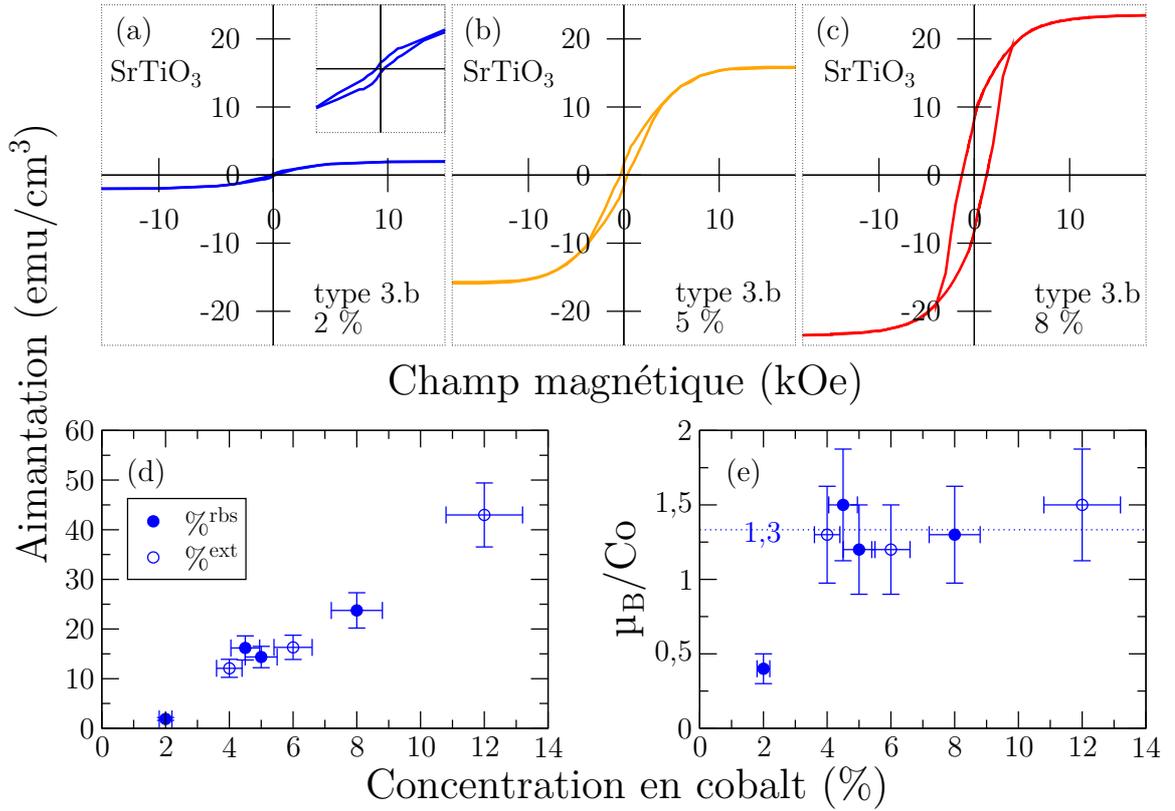


FIG. 2.21 – Aimantation en fonction du champ magnétique à 300 K pour des couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ épitaxiées sur SrTiO_3 de différentes concentrations en cobalt : (a) 2 %^{rbs} ; (b) 5 %^{rbs} ; (c) 8 %^{rbs}. Évolution de l’aimantation à saturation en fonction de la concentration en cobalt de couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ épitaxiées sur SrTiO_3 (d) en emu/cm^3 et (e) en μ_B/Co . Les symboles pleins correspondent à des concentrations en cobalt mesurées par RBS, les symboles ouverts correspondent à des concentrations en cobalt estimées.

2.4.3 Influence de la concentration en cobalt sur les cycles d’aimantation

La figure 2.21 montre des cycles d’aimantation obtenus pour $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$. Ces mesures sont faites à une température de 300 K. La concentration en cobalt varie de 0 à 15 %^{nom} correspondant à 12 %^{ext}. Pour toutes les concentrations en cobalt supérieures à 0, les couches minces présentent un cycle d’aimantation ouvert : elles sont ferromagnétiques à température ambiante.

L’aimantation à saturation varie beaucoup et augmente avec la concentration en cobalt. Les couches minces non dopées ne sont pas ferromagnétiques. Le cycle est identique à celui obtenu pour un substrat nu. Pour une concentration de 2 %^{rbs}, les couches minces sont assez faiblement aimantées : l’aimantation à saturation est de l’ordre de quelques emu/cm^3 . L’aimantation à saturation augmente ensuite avec la concentration en cobalt. Lorsqu’on exprime l’aimantation en μ_B/Co on s’aperçoit que l’aimantation des couches

est remarquablement homogène. En effet, à part le dopage à 2 %^{rbs}, les couches présentent toutes (quelque soit la concentration en cobalt) une aimantation de l'ordre de $1,3 \mu_B/\text{Co}$.

Ces observations vont dans le sens d'un ferromagnétisme lié à l'incorporation de cobalt dans CeO_2 . En effet, on peut supposer que pour des concentrations faibles ($< 4\%$), les atomes de cobalt sont en moyenne séparés par une distance supérieure à la portée du couplage magnétique. Dans ce cas, seule une partie des atomes de Co participe au ferromagnétisme. Quand la concentration en cobalt augmente ($\geq 4\%$), la distance moyenne entre atome de Co devient inférieure à la portée du couplage magnétique et la quasi totalité des Co participe au ferromagnétisme.

La forme des cycles d'aimantation évolue également avec l'augmentation de la concentration en cobalt. Les cycles deviennent plus carrés : le champ coercitif et l'aimantation rémanente augmentent. Une possible explication à ce phénomène est l'augmentation de la quantité de défauts dans la couche. Dans les matériaux ferromagnétiques, les défauts structuraux bloquent les parois de domaines. S'il y a beaucoup de défauts structuraux, le champ coercitif est élevé car les parois de domaines bougent difficilement. Or, dans les couches minces de CeO_2 dopées au cobalt on a vu que la qualité cristalline diminue avec l'augmentation de la quantité de cobalt. Les couches les plus concentrées en cobalt sont donc celles qui contiennent le plus de défauts structuraux et celles qui ont le champ coercitif le plus grand.

2.4.4 Influence de l'épaisseur des couches sur les cycles d'aimantation

Pour observer l'influence de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques de la couche de CeO_2 dopé au cobalt, nous avons produit plusieurs couches de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$, de 30 à 510 nm d'épaisseur (5 %^{nom}). Les figures 2.22 (a) et 2.22 (b) montrent les cycles d'aimantation obtenus sur ces échantillons. L'aimantation est d'abord exprimée en emu/cm^3 (FIG. 2.22 (a)) puis normalisée par l'aimantation à saturation (FIG. 2.22 (b)). Les couches sont toutes ferromagnétiques à température ambiante quelque soit l'épaisseur. On remarque que la saturation est atteinte d'autant plus vite que la couche est fine. Ceci suggère que le ferromagnétisme est bien volumique. En effet, si le ferromagnétisme était surfacique ou localisé à l'interface, la forme des cycles d'aimantation ne devrait pas varier avec l'épaisseur.

On remarque aussi que l'aimantation à saturation n'est pas constante, elle varie de $7 \text{ emu}/\text{cm}^3$ à $15 \text{ emu}/\text{cm}^3$ (FIG. 2.22 (c)). Cette variation n'est pas monotone mais il est important de noter que l'aimantation de la couche de 30 nm est assez proche de celle de 500 nm. Si l'on excepte la couche de 200 nm, on trouve même que l'aimantation moyenne est de l'ordre de $1,3 \mu_B/\text{Co}$ (FIG. 2.22 (d)). Ceci indique également que les propriétés ferromagnétiques des couches proviennent du volume de la couche mince.

Les différences observées (aimantation de la couche de 200 nm) peuvent être dues à une variation de la concentration en cobalt. En effet, on a vu qu'il existait une différence entre le dopage nominal et le dopage réel des couches. La concentration en cobalt n'a pas été mesurée pour toutes les couches et les concentrations ont été extrapolées selon la loi décrite plus haut (symboles ouvert). L'aimantation des couches minces variant fortement entre un dopage de 2 % et un dopage de 4,5 %, une concentration en cobalt légèrement inférieure peut aboutir à une aimantation beaucoup plus faible.

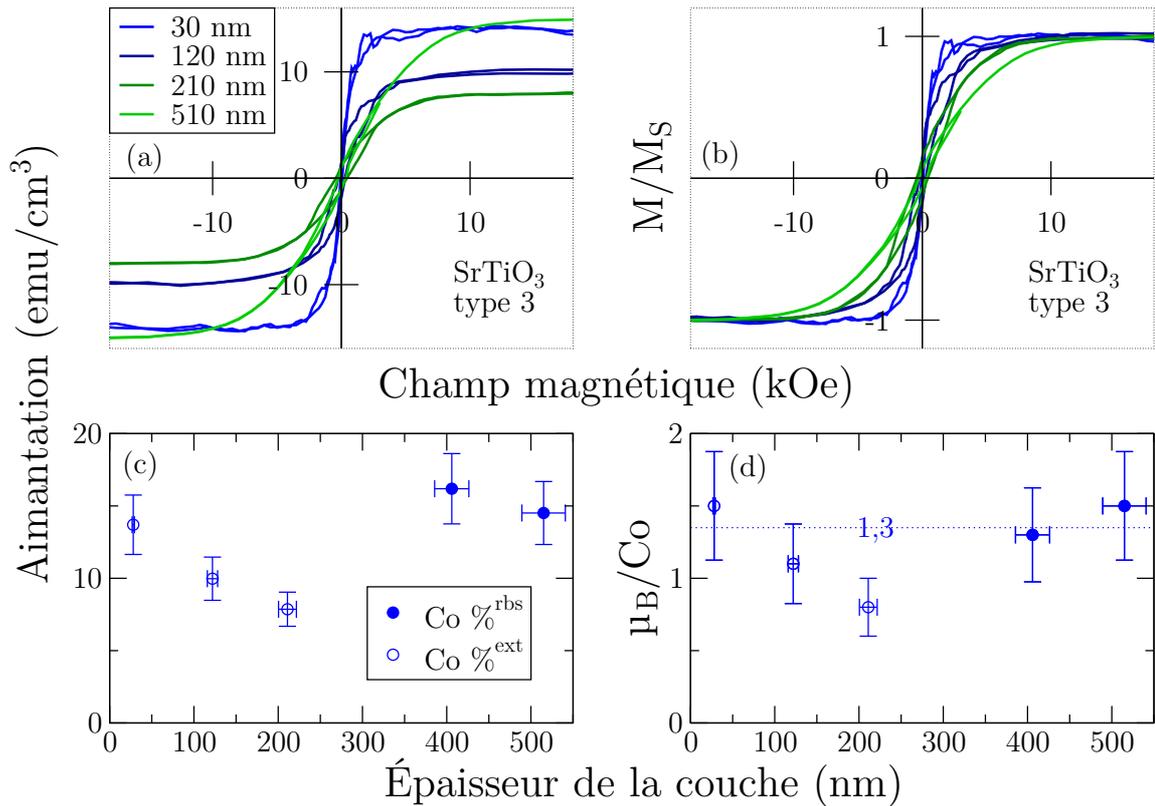


FIG. 2.22 – Aimantation en fonction du champ magnétique à 300 K pour des couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3 de 30 à 510 nm (a) en emu/cm^3 et (b) normalisée par l'aimantation à saturation. Évolution de l'aimantation en fonction de l'épaisseur des couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3 (c) en emu/cm^3 et (d) en μ_B/Co . Les symboles pleins correspondent à des concentrations en cobalt mesurées par RBS, les symboles ouverts correspondent à des concentrations en cobalt estimées.

Chapitre 3

Aspects originaux du magnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ en couches minces

3.1 Anisotropie magnétique

3.1.1 Comparaison de l'aimantation en champ perpendiculaire et en champ parallèle

Jusqu'à maintenant, le champ magnétique était parallèle au film lors des mesures d'aimantation. Dans cette partie, nous nous intéresserons également à l'aimantation en champ perpendiculaire des couches minces de CeO_2 dopé au cobalt. Toutes les mesures présentées dans cette partie ont été faites sur des couches minces produites sous vide.

Il apparaît clairement que les cycles d'aimantation en champ parallèle et perpendiculaire sont différents (FIG. 3.1). Cela s'observe aussi bien sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$ que sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{SrTiO}_3$. En champ perpendiculaire, les cycles d'aimantation sont plus carrés : l'aimantation rémanente et le champ coercitif sont plus élevés que lorsque le champ est appliqué dans le plan des films et le champ de saturation est plus faible. Pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$, cette différence s'observe surtout à basse température (FIG. 3.1 (a) et (b)). À 300 K le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont quasiment identiques en champ parallèle et perpendiculaire (FIG. 3.1 (c)). Le Champ de saturation reste cependant plus faible en champ perpendiculaire.

Pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$, la différence entre champ perpendiculaire et parallèle reste marquée jusqu'à au moins 400 K (FIG. 3.1 (f)). À 400 K, en champ parallèle, la rémanence est inférieure à 20 %, le champ coercitif est inférieur à 300 Oe et la saturation est atteinte pour un champ (H_S) de 10 kOe (TAB. 3.1). En champ perpendiculaire, la rémanence est supérieure à 60 %, le champ coercitif est proche de 1000 Oe et la saturation est atteinte

H	H_C (Oe)	M_R/M_S (%)	H_S (kOe)
\parallel	< 300	< 20 %	~ 10
\perp	~ 1000	> 60 %	~ 5

TAB. 3.1 – Caractéristiques des cycles d'aimantation à 400 K en champ parallèle et perpendiculaire d'une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ épitaxiée sur SrTiO_3 .

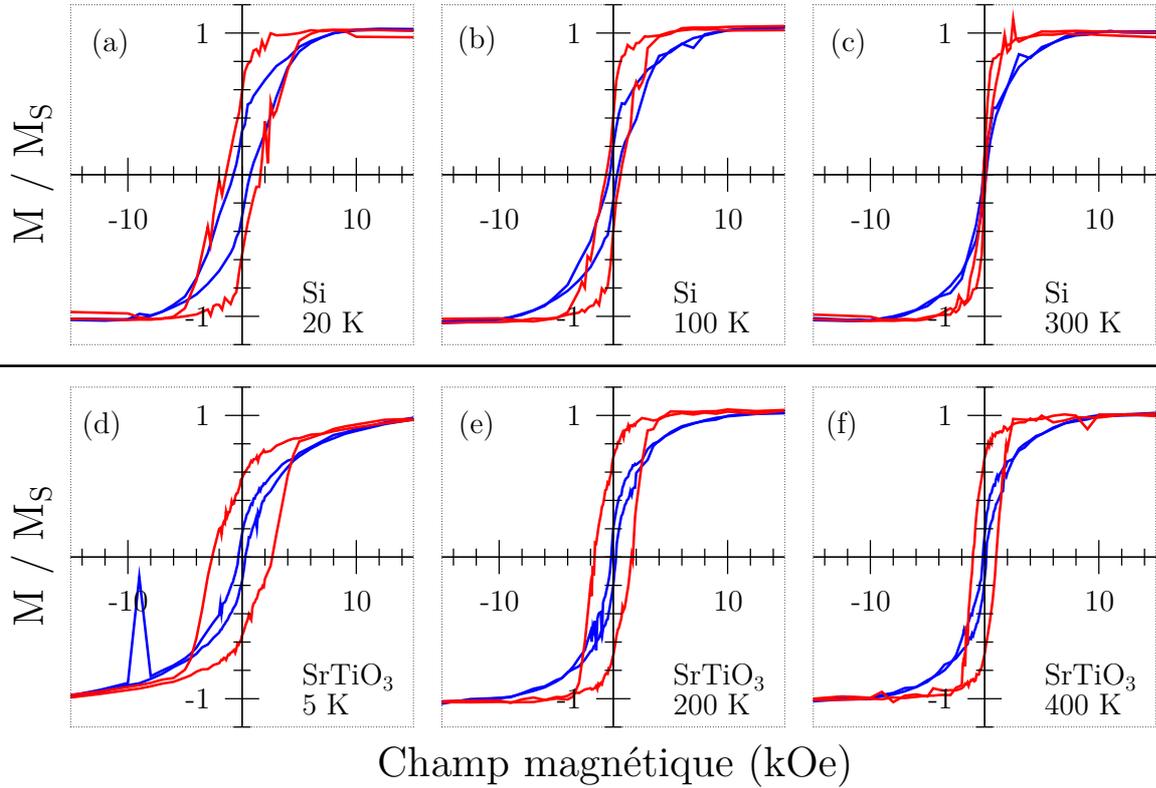


FIG. 3.1 – Comparaison des cycles d’aimantation obtenus en champ perpendiculaire (en rouge) et en champ parallèle (en bleu) de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$ à (a) 20 K, (b) 100 K, (c) 300 K et de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{SrTiO}_3$ à (a) 5 K, (b) 200 K, (c) 400 K.

pour un champ à peine supérieur à 5 kOe (TAB. 3.1).

On constate donc la présence d’une anisotropie magnétique perpendiculaire dans les couches minces de CeO_2 dopé au cobalt. En revanche, dans le plan des couches, lorsqu’on change l’orientation du champ magnétique, les cycles d’aimantation n’évoluent pas significativement. Ceci est vrai aussi bien pour les films sur Si que pour les films épitaxiés sur SrTiO_3 . Il n’y a donc pas d’anisotropie dans le plan des films. L’anisotropie observée correspond à un axe de facile aimantation normal au plan des films.

L’anisotropie magnétique est présente dans des couches très bien ordonnées, cas de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{SrTiO}_3$, et dans des couches texturées, cas de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$. Elle est cependant nettement moins marquée dans le second cas. Les couches sur silicium étudiées ici ont été faites entièrement sous vide, elles sont donc majoritairement orientées selon la direction [111] (voir chapitre 2). Nous verrons dans la partie suivante (3.1.2) que sur le silicium, les couches orientées [001] présentent une anisotropie beaucoup plus marquée que celle orientées [111]. Les différences observées ici entre l’anisotropie des couches sur silicium et celle sur SrTiO_3 sont vraisemblablement dues aux différences d’orientations cristallographique. L’existence d’une anisotropie sur les couches orientées [111] est peut-être liée à la présence de l’orientation minoritaire selon [001].

	5 % ^{nom}	7,5 % ^{nom}	10 % ^{nom}	15 % ^{nom}
H_C scf (Oe)	710	1950	2100	#
H_C scé (Oe)	200	330	#	500

TAB. 3.2 – Évolution du champ coercitif à 300 K en champ perpendiculaire de couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i$ épitaxiées sur SrTiO_3 , avec une sous-couche fine ou épaisse, en fonction de la concentration en cobalt.

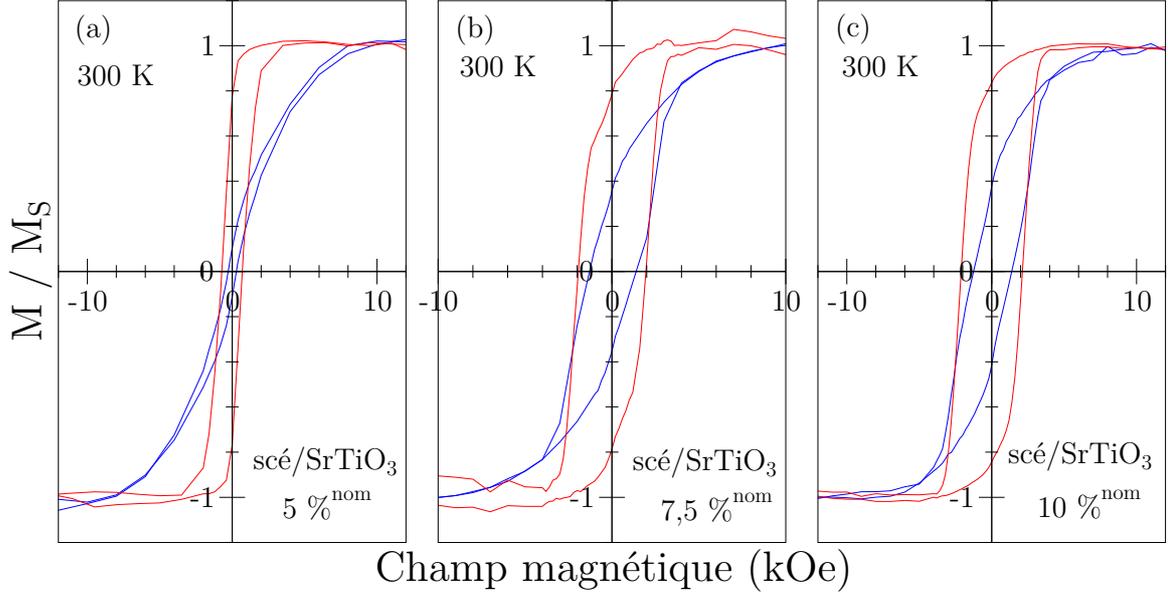


FIG. 3.2 – Évolution des cycles d'aimantation à 300 K en champ parallèle (en bleu) et en champ perpendiculaire (en rouge) de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$ en fonction du dopage en Co : (a) 5 %^{nom} ; (b) 7,5 %^{nom} ; (c) 10 %^{nom}.

3.1.2 Influence de la concentration en cobalt et des conditions de croissance

L'anisotropie magnétique décrite plus haut se retrouve dans tous les échantillons dopés, quelque soit le dopage et quelque soit le substrat. On peut quand même noter des évolutions suivant le dopage, le substrat et les conditions de croissance (sous-couche fine ou épaisse). Il convient d'être prudent quant à l'analyse des données concernant les échantillons contenant plus que 10 %^{nom} de cobalt. En effet, comme l'a montré la diffraction, au-delà de cette limite le cobalt semble ne plus s'insérer dans le CeO_2 (le paramètre de maille n'augmente plus).

Films sur SrTiO_3

Pour les films sur SrTiO_3 , on remarque tout d'abord que, à type d'échantillon équivalent (sous-couche fine [FIG. 3.3] et sous-couche épaisse [FIG. 3.2]), le champ coercitif augmente avec le dopage en cobalt (TAB. 3.2). Nous avons déjà observé ce phénomène

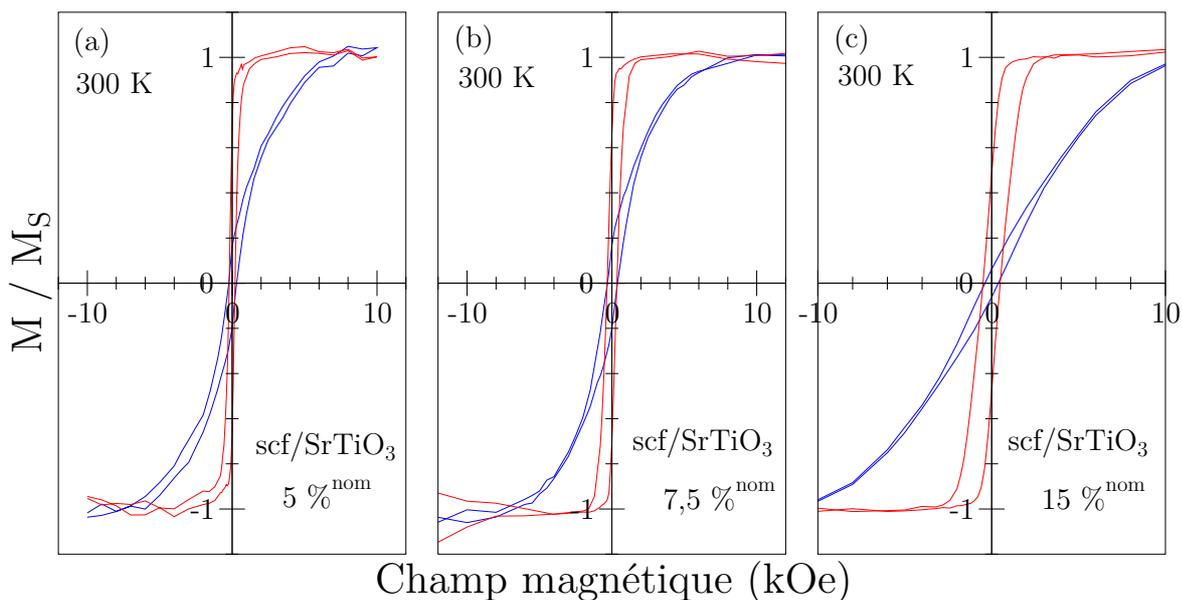


FIG. 3.3 – Évolution des cycles d’aimantation à 300 K en champ parallèle (en bleu) et en champ perpendiculaire (en rouge) de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$ en fonction du dopage en Co : (a) 5 %^{nom} ; (b) 7,5 %^{nom} ; (c) 15 %^{nom}.

en champ parallèle pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$. On observe la même chose pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$. On peut supposer que cette évolution correspond à la dégradation de la qualité structurale des couches observée en diffraction lorsque la concentration en Co augmente.

Ensuite, l’épaisseur de la sous-couche sous O_2 modifie le champ coercitif. Les échantillons ayant une sous-couche épaisse ont systématiquement un champ coercitif supérieur à ceux ayant une sous-couche fine (à concentration en cobalt égale). Ceci est particulièrement visible en champ perpendiculaire. Par exemple, pour un dopage de 5 %^{nom}, H_C en champ perpendiculaire passe de un peu plus de 700 Oe pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$ (FIG. 3.2 (a)), à ~ 200 Oe pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$ (FIG. 3.3 (a)).

Ces résultats suggèrent que la sous-couche fine permet d’obtenir une meilleure qualité cristalline que la sous-couche épaisse. On n’observe pourtant pas de différence en diffraction ni en microscopie électronique entre ces deux types d’échantillon. De plus, d’après la diffraction des rayons X, la qualité cristalline d’un échantillon dopé à 7,5 %^{nom} avec une sous-couche fine (FIG. 3.3 (b)) est moins bonne que la qualité cristalline d’un échantillon dopé à 5 %^{nom} avec une sous-couche épaisse (FIG. 3.2 (a)). Pourtant le champ coercitif en champ perpendiculaire de ce dernier est deux fois plus grand (~ 700 Oe contre ~ 350 Oe). La qualité cristalline des couches n’explique pas l’augmentation du champ coercitif avec l’augmentation de l’épaisseur de la sous-couche sous O_2 .

Films sur Si

On observe qu’à 300 K, l’anisotropie magnétique de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{sc}/\text{Si}$ (FIG. 3.4 (a) et FIG. 3.4 (c)) est beaucoup plus marquée que celle de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{V}_i/\text{Si}$ (FIG. 3.1 (c)).

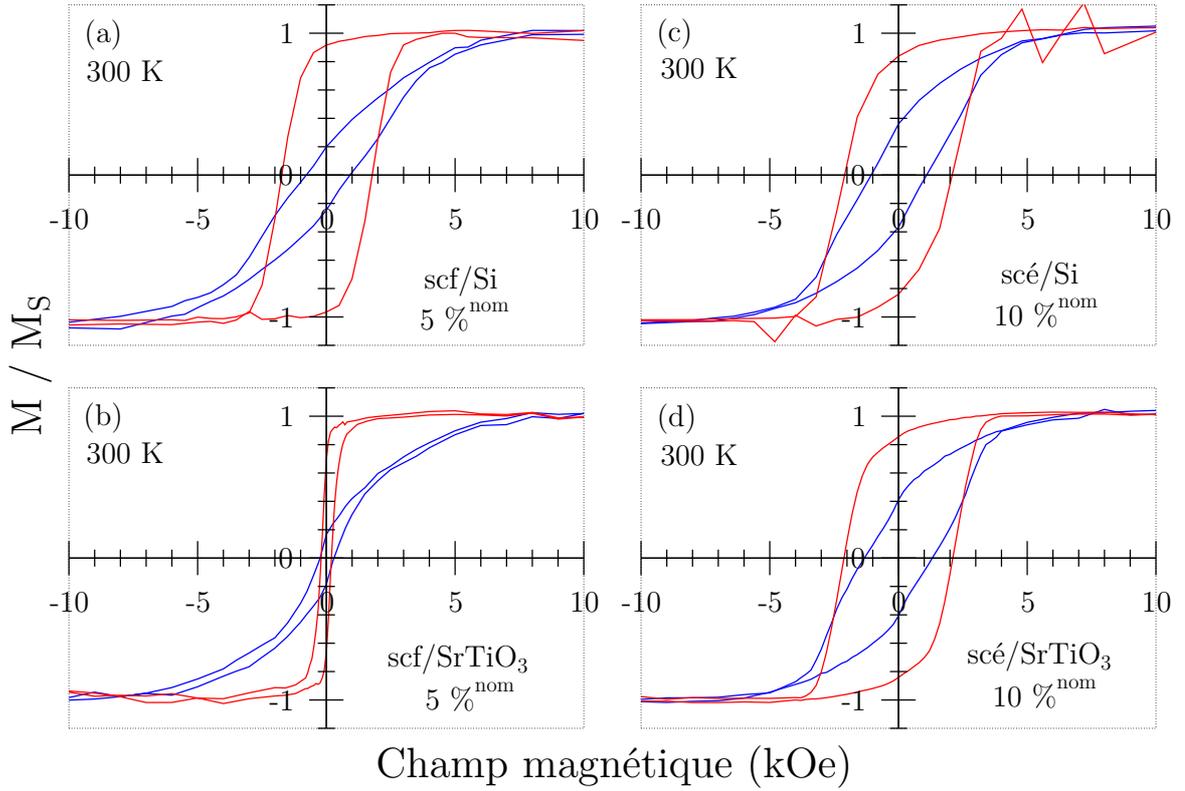


FIG. 3.4 – Comparaison des cycles d’aimantation à 300 K en champ parallèle (en bleu) et en champ perpendiculaire (en rouge) de : (a) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scf}/\text{Si}$ et (b) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scf}/\text{SrTiO}_3$ ($5\%^{\text{nom}}$) ; (c) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scé}/\text{Si}$ et (d) $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scé}/\text{SrTiO}_3$ ($10\%^{\text{nom}}$).

La différence principale entre ces deux couches est leur orientation majoritaire : $[001]$ pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{Si}$ et $[111]$ pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{Si}$ (chapitre 2). Cela confirme le lien entre orientation cristalline et anisotropie.

Le champ coercitif de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scé}/\text{Si}$ ($10\%^{\text{nom}}$, FIG. 3.4 (c)), à la différence des couches minces épitaxiées sur SrTiO_3 , n’est pas très différent de celui de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{scf}/\text{Si}$ ($5\%^{\text{nom}}$, FIG. 3.4 (a)). Ni l’augmentation de l’épaisseur de la sous-couche, ni l’augmentation du dopage en cobalt ne semblent modifier significativement le champ coercitif. Les films sur silicium contiennent intrinsèquement beaucoup de défauts, ils sont texturés (chapitre 2). Il est raisonnable de penser que dans ces couches, la qualité cristalline est similaire pour une sous-couche épaisse ou fine et pour un dopage de $5\%^{\text{nom}}$ ou $10\%^{\text{nom}}$. Il n’est donc pas étonnant que le champ coercitif varie peu et soit plutôt grand (~ 2000 Oe).

Comparaison entre films sur Si et films sur SrTiO_3

La figure 3.4 montre des cycles d’aimantation obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{Si}$ ou SrTiO_3 . Dans les deux cas ($5\%^{\text{nom}}$ et $10\%^{\text{nom}}$), on a élaboré la couche sur Si et sur SrTiO_3 en même temps. Les couches qui contiennent $10\%^{\text{nom}}$ de cobalt ont une sous-

H	5 % ^{nom}	7,5 % ^{nom}	10 % ^{nom}
$H_C \parallel$	850 Oe	1250 Oe	1075 Oe
$H_C \perp$	1750 Oe	2050 Oe	2100 Oe

TAB. 3.3 – Évolution du champ coercitif de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}$ déposées sur Si, à 300 K, en champ perpendiculaire et parallèle, en fonction de la concentration en cobalt.

couche épaisse, celles qui en contiennent 5 %^{nom} ont une sous-couche fine. Ces mesures permettent d’observer directement l’influence de la qualité cristalline sur l’anisotropie des couches. En effet, comme nous l’avons vu les couches sur silicium sont texturées.

On remarque que pour 10 %^{nom} les cycles sont pratiquement identiques sur Si et sur SrTiO_3 (FIG. 3.4 (c) et (d)). C’est aussi vrai pour des couches contenant 7,5 %^{nom} (avec une sous-couche épaisse). En revanche, pour 5 %^{nom}, le champ coercitif de la couche épitaxiée sur SrTiO_3 est beaucoup plus faible que celle déposée sur Si (FIG. 3.4 (a) et (b)). Le champ coercitif de la couche sur silicium est même plus grand que dans le cas d’une couche sur SrTiO_3 avec une sous-couche épaisse (FIG. 3.2 (b)). De ces observations on peut tirer les remarques suivantes :

- pour les échantillons sur substrat de silicium, l’épaisseur de la sous-couche ne modifie pas le champ coercitif. Ce dernier augmente légèrement avec le dopage en Co (TAB. 3.3) puis se stabilise vers 2100 Oe (champ perpendiculaire) ;
- pour les échantillons sur substrat de SrTiO_3 , l’épaisseur de la sous-couche modifie de façon significative le champ coercitif :
 1. quelque soit le dopage en Co, une sous-couche fine permet d’obtenir de plus petits champs coercitifs que dans le cas des couches polycristallines (croissance sur Si) et des couches épitaxiées (croissance sur SrTiO_3) avec une sous-couche épaisse,
 2. pour des dopages $\geq 7,5$ %^{nom}, une sous-couche épaisse ne permet pas d’obtenir un champ coercitif plus faible que celui de couches polycristallines (croissance sur Si),
 3. pour un dopage de 5 %^{nom}, le champ coercitif d’un échantillon épitaxié avec une sous-couche épaisse est compris entre celui d’une couche épitaxiée avec une sous-couche fine et celui d’un échantillon polycristallin.

On ne peut pas faire de lien direct entre qualité cristalline et intensité du champ coercitif mais à conditions de croissance identiques le champ coercitif augmente lorsque la qualité cristalline des échantillons diminue (passage de SrTiO_3 à Si ou augmentation de la concentration en cobalt).

3.1.3 Influence de l’épaisseur des couches

On a montré que tous les échantillons de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}$ présentaient une anisotropie magnétocristalline avec un axe facile perpendiculaire au plan de la couche. Les mesures présentées jusqu’à présent ont été faites sur des échantillons d’épaisseur nominale 400 nm. La figure 3.5 montre les cycles d’aimantation en champ perpendiculaire et

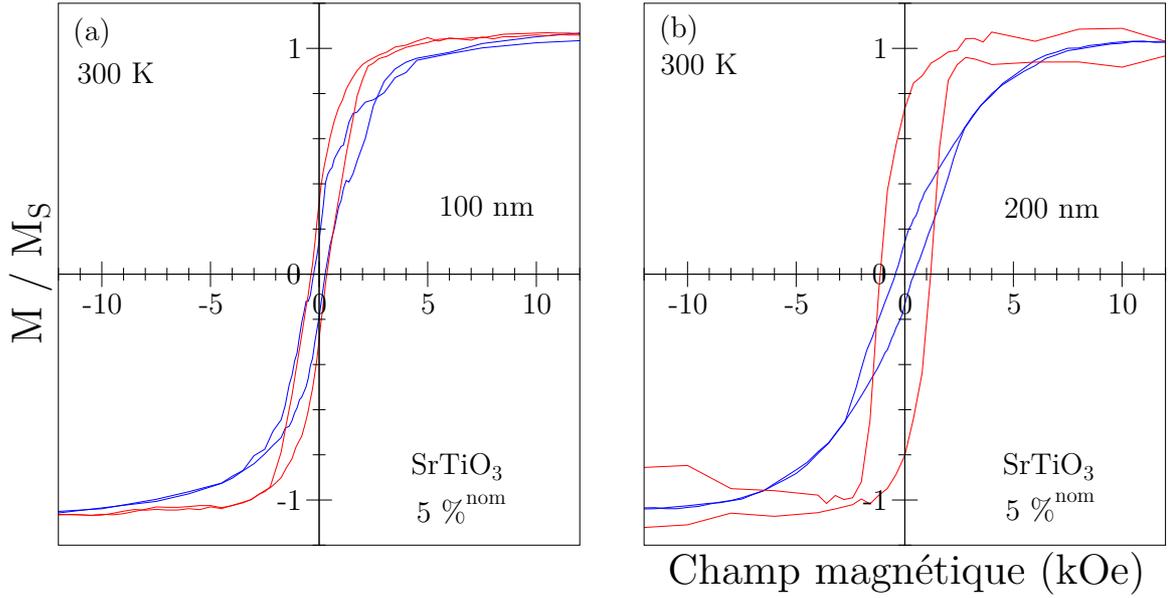


FIG. 3.5 – Cycles d’aimantation à 300 K en champ parallèle (en bleu) et en champ perpendiculaire (en rouge) pour des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ de (a) 100 et (b) 200 nm épitaxiées sur SrTiO_3 .

parallèle de couches minces plus fines (100 nm et 200 nm) dopées avec 5 %^{nom} de cobalt épitaxiées sur SrTiO_3 .

Même si on observe une certaine anisotropie pour les deux échantillons, elle est beaucoup moins marquée pour l’échantillon de 100 nm. En particulier, la rémanence en champ perpendiculaire est assez faible ($M_R/M_S = 0,3$) comparé à celle des échantillons plus épais ($M_R/M_S \geq 0,6$). L’échantillon de 200 nm a une anisotropie comparable à celle des échantillons plus épais. Le manque de statistique (seulement 1 échantillon pour 100 et 200 nm) ne permet de conclure définitivement quant à l’influence de l’épaisseur sur l’anisotropie des couches.

3.1.4 Origine de l’anisotropie

Il n’y a pas d’explication évidente à l’anisotropie observée, on peut cependant avancer quelques pistes. Tout d’abord, la forme des échantillons peut être à l’origine d’une anisotropie magnétique, mais pour un film mince l’anisotropie de forme se traduit par une aimantation facile dans le plan des films et donc un axe difficile perpendiculaire au plan des couches. C’est exactement le contraire de ce qu’on observe. De plus, compte-tenu de la faible aimantation des films ($< 20 \text{ emu/cm}^3$ pour une concentration de 5 %^{nom}), l’anisotropie de forme doit être faible. Enfin, le fait que l’anisotropie semble liée à l’orientation cristalline des couches paraît écarter l’anisotropie de forme.

Justement, le lien entre l’anisotropie et l’orientation des couches suggère une origine cristalline de l’anisotropie. Cependant, dans la maille cubique de CeO_2 , l’existence d’un axe de facile aimantation selon la direction $[001]$ devrait s’accompagner de la présence d’axes équivalents selon les directions $[100]$ et $[010]$. Ce n’est pas ce qu’on observe mais il

est possible que la symétrie cristalline soit brisée. Par exemple, l'existence de contraintes résiduelles dans les couches, dues à la différence de paramètre de maille, pourraient être à l'origine de l'anisotropie observée. Cela paraît cependant difficile à concilier avec l'observation de l'anisotropie aussi bien dans des couches épitaxiées sur SrTiO₃ que dans des couches texturées sur silicium. En effet, dans ces dernières, les contraintes doivent être très faibles (ce n'est pas une épitaxie) et en grande partie relaxées en raison du grand nombre de défauts.

D'autres phénomènes pourraient être à l'origine d'une éventuelle brisure de symétrie, comme par exemple l'organisation des défauts ou des ions Co préférentiellement selon la direction [001] pendant la croissance. En effet, pendant la croissance cette direction n'est pas équivalente à [100] ou [010] puisqu'elle est perpendiculaire à la face libre de la couche (pour les couches orientées [001]). Il resterait à comprendre pourquoi l'orientation [111] est défavorable à l'anisotropie. Dans tous les cas, des expériences complémentaires seront nécessaires pour explorer les différentes possibilités.

3.2 Influence de l'oxygène sur les propriétés magnétiques

Nous avons vu précédemment qu'un recuit sous vide semblait modifier la stœchiométrie des couches minces de CeO₂ dopé au cobalt ou non (chapitre 2). Cette modification est vraisemblablement due à une perte d'oxygène et donc à la création de lacunes d'oxygène. À la lumière de ces mesures, il est logique de penser que des échantillons produits à des pressions d'oxygène différentes présentent une concentration en lacunes d'oxygène différente. Les couches minces faites à des pressions d'oxygène plus élevées auraient une concentration en lacunes plus faible.

L'un des objectifs de cette étude est d'étudier l'influence des défauts ponctuels sur le ferromagnétisme des DMO. Le choix de la cérine a été guidé par cette facilité de création de lacunes d'oxygène. Dans cette partie nous allons comparer le ferromagnétisme d'échantillons élaborés sous vide et sous oxygène (pour les conditions de croissance exactes cf. chapitre 2). Nous allons également observer l'influence de recuits sous vide et sous oxygène sur le ferromagnétisme des couches.

3.2.1 Croissance et recuit sous O₂

Nous avons déjà vu que les couches minces de CeO₂ dopé au cobalt faites sous vide étaient ferromagnétiques à température ambiante quel que soit le substrat utilisé (SrTiO₃ ou Si). On a comparé les cycles d'aimantation en champ parallèle, à 300 K, de (Ce,Co)O_{2-δ}|_{Vi} et (Ce,Co)O_{2-δ}|_{Ox} dopé au Co (5 %^{nom}) sur SrTiO₃ et sur Si (FIG. 3.6 (a) et (b)). Le ferromagnétisme des couches faites sous O₂ est beaucoup plus faible que celui des couches faites sous vide. Pour les couches faites sur SrTiO₃, l'aimantation à saturation est divisée par 5 alors que pour les couches faites sur Si, l'aimantation à saturation est divisée par 10.

Plusieurs modèles proposés pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMO font intervenir un couplage via des lacunes d'oxygènes [107, 108]. Si on suppose que les couches faites sous vide contiennent une quantité de lacunes d'oxygène supérieure à celle présente

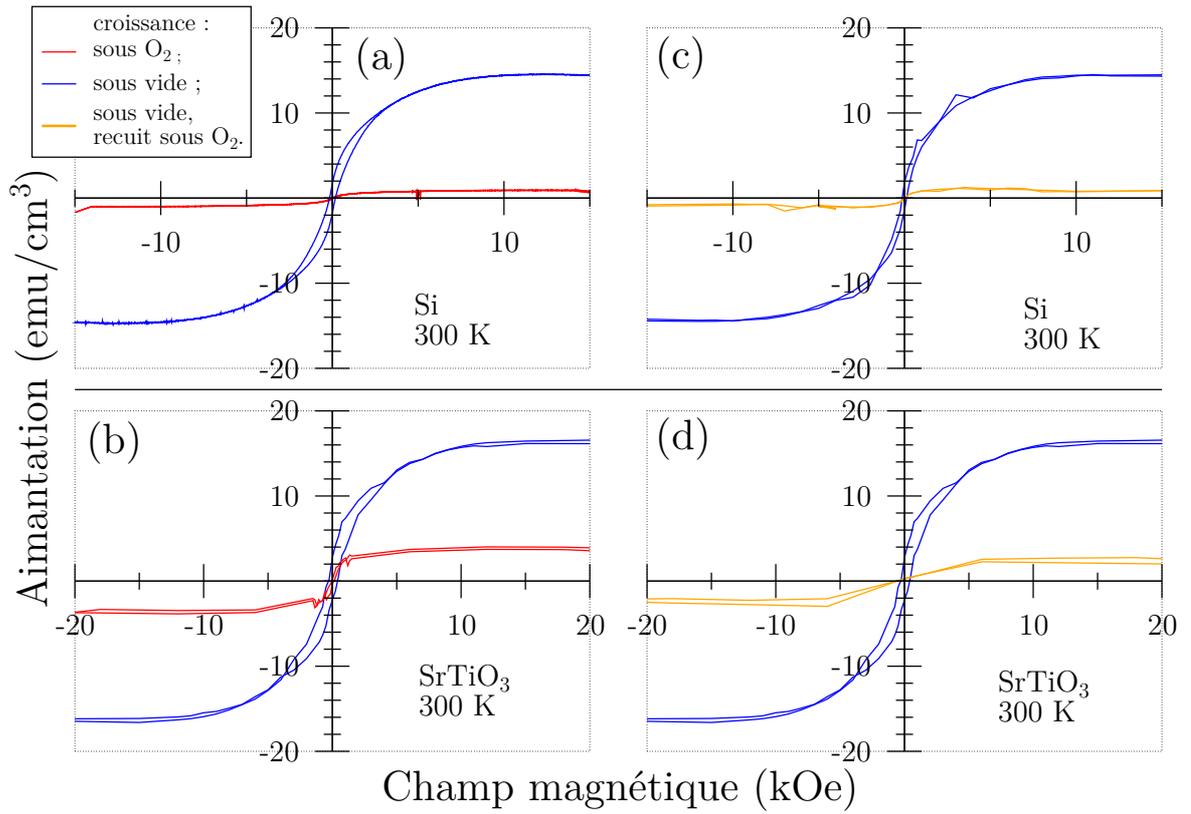


FIG. 3.6 – Comparaison des cycles d’aimantation en champ parallèle, à 300 K, de films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, 5 %^{nom}, élaborés sous vide et sous O_2 , (a) sur substrat de Si et (b) sur substrat de SrTiO_3 et élaborés sous vide puis recuits sous O_2 , (c) sur substrat de Si et (d) sur substrat de SrTiO_3 .

dans les couches élaborées sous O_2 , alors nos observations pourraient s’inscrire dans le cadre d’un de ces modèles.

L’étude d’échantillons faits sous vide et recuits sous oxygène (4 heures à $P_{\text{O}_2} = 0,05$ mbar et 650°C) est également instructive. On s’attend à ce que le recuit sous O_2 réduise la concentration en lacune d’oxygène et au regard des observations précédentes réduise le ferromagnétisme. C’est exactement ce qu’on observe (FIG. 3.6 (c) et (d)) pour des couches dopées avec 5 %^{nom} de cobalt. L’aimantation à saturation est divisée par un facteur supérieur à 5 après recuit sous O_2 et ceci aussi bien pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{Si}$ que pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}/\text{SrTiO}_3$. Après recuit sous O_2 l’aimantation à saturation est du même ordre que celle de couches minces faites sous oxygène.

Encore une fois, ces résultats semblent indiquer un lien entre lacunes d’oxygène (en tout cas entre atmosphère pauvre en O_2 pendant la croissance ou lors d’un traitement thermique) et ferromagnétisme. Des mesures de diffraction des rayons X et de microscopie électronique ont montré que la structure des échantillons n’était pas modifiée par le recuit. D’autres mesures magnétiques ont montré qu’à basse température l’aimantation à saturation des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ faites sous O_2 et recuites sous O_2 restait faible. L’effet observé n’est donc pas lié à un abaissement de la température de Curie dans

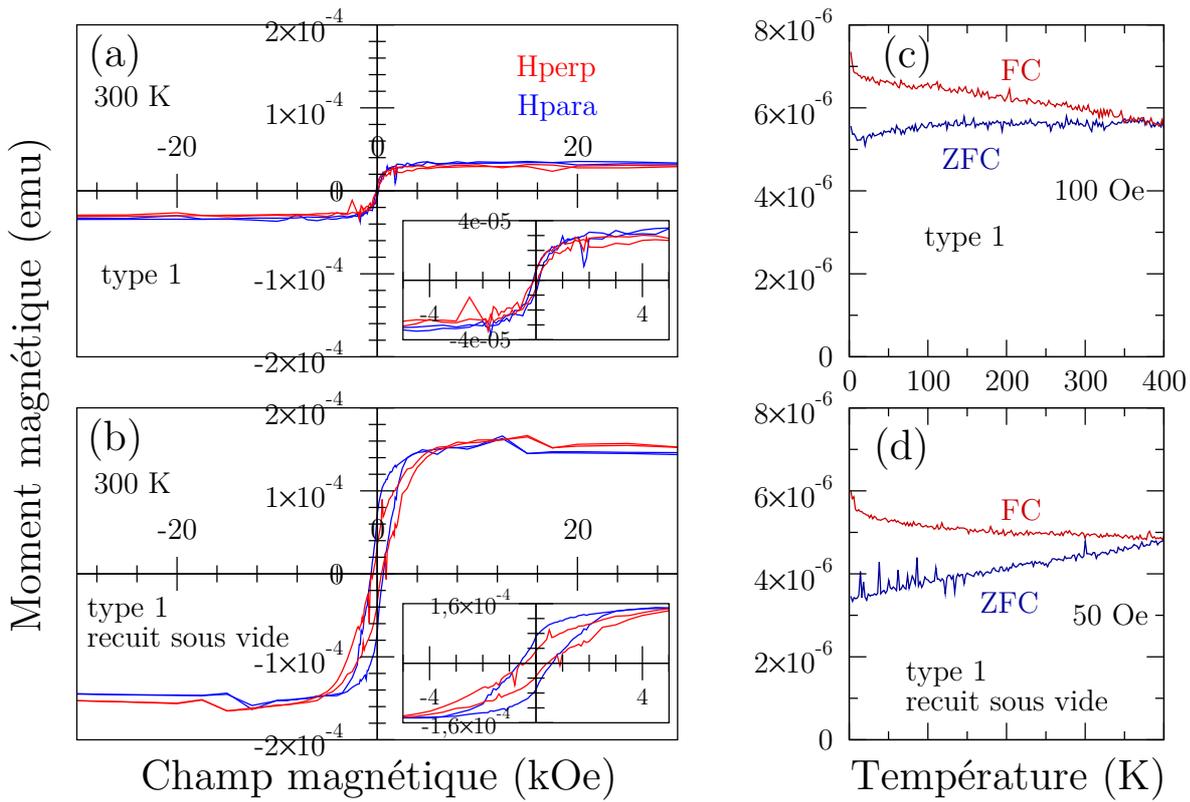


FIG. 3.7 – Cycles d’aimantation en champ parallèle (bleu) et perpendiculaire (rouge), à 300 K, d’un film de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, 10 %^{nom}, élaboré sous O_2 (a) avant et (b) après un recuit sous vide. Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC pour le même film (c) avant (sous un champ de 100 Oe) et (d) après le recuit (sous un champ 50 Oe).

ces couches minces.

3.2.2 Recuit sous vide

Croissance sous O_2

Nous avons vu l’influence d’un recuit sous O_2 sur le ferromagnétisme de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ faites sous vide. Qu’en est-il de l’influence d’un recuit sous vide d’une couche mince faite sous O_2 ? La figure 3.7 montre les résultats obtenus, à 300 K, sur une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ (10 %^{nom}) faite sous O_2 puis recuite sous vide (4 heures à $P \sim 10^{-7}$ mbar et 650 °C).

Avant le recuit sous vide, les cycles en champ parallèle et perpendiculaire sont peu ouverts avec un moment à saturation faible (FIG. 3.7 (a)). Ce moment correspond à une aimantation d’environ 7 emu/cm³. On observe peu de différences entre les courbes obtenues en champ parallèle et en champ perpendiculaire. La courbe de susceptibilité en fonction de la température (en fait aimantation à $H = 100$ Oe) après un ZFC ne présente

pas de maximum qui pourrait révéler la présence de particules métalliques (FIG. 3.7 (c)). Des résultats similaires ont été obtenus sur des couches dopées avec 5 %^{nom} de cobalt.

Après le recuit sous vide, le moment à saturation augmente d'un facteur 5 environ, l'aimantation atteint pratiquement 35 emu/cm³ (FIG. 3.7 (b)). Les cycles en champ parallèle et perpendiculaire s'ouvrent : le champ coercitif et la rémanence augmentent. On n'observe toujours pas de pic dans la susceptibilité (aimantation à $H = 50$ Oe) après un ZFC (FIG. 3.7 (d)). Le ferromagnétisme des couches persiste jusqu'à au moins 400 K.

Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents sur les couches recuites sous O₂ et avec les mesures d'XPS. En effet, les mesures d'XPS ont montré qu'un recuit sous vide d'une couche de (Ce,Co)O_{2- δ} (10 %^{nom}) augmentait la quantité de Ce³⁺ de la couche et donc la concentration en lacunes d'oxygène. Les mesures précédentes ont montré qu'un recuit sous O₂ de couches élaborées sous vide diminuait fortement l'intensité du ferromagnétisme. Si l'on attribue ces résultats à la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène dans la couche, il est logique qu'une couche de (Ce,Co)O_{2- δ} |O_x recuite sous vide voit l'intensité de son ferromagnétisme augmenter. C'est exactement ce qu'on observe (FIG. 3.7).

Un autre point intéressant à noter est la faible anisotropie magnétique observée dans la couche avant et après le recuit sous vide (FIG. 3.7 (b)). Nous avons vu que pour les couches faites sous vide l'anisotropie était liée à l'orientation des couches : elle apparaît pour des couches orientées [001]. Ici les couches étudiées sont bien orientées [001] (chapitre 2) mais aucune anisotropie n'est observée avant le recuit sous vide. Après le traitement thermique, une très faible anisotropie magnétique apparaît. Cette dernière est différente de celle observée dans les couches faites sous vide car la couche est légèrement plus facile à aimanter dans le plan que hors plan. Une telle anisotropie pourrait tout à fait s'expliquer par la forme des échantillons.

Il est difficile de comparer les couches de (Ce,Co)O_{2- δ} |O_x et de (Ce,Co)O_{2- δ} |V_i compte tenu de la différence d'aimantation importante entre ces deux types d'échantillon. En revanche, l'aimantation de (Ce,Co)O_{2- δ} |O_x recuit sous vide est tout à fait comparable à celle de (Ce,Co)O_{2- δ} |V_i et il est raisonnable de penser que leur ferromagnétisme a une origine commune. Le fait que les couches recuites sous vide ne présentent pas d'anisotropie paraît indiquer que l'anisotropie est liée à un phénomène qui se produit pendant la croissance des couches (sous vide), par exemple une organisation particulière des défauts ou des ions cobalt. Ce phénomène ne peut être reproduit une fois la croissance terminée.

Croissance sous vide

Nous venons d'observer que des couches minces de (Ce,Co)O_{2- δ} faites sous vide recuites sous O₂ voyaient leur aimantation à saturation baisser fortement. Parallèlement, des couches minces de (Ce,Co)O_{2- δ} faites sous O₂ recuites sous vide voient leur aimantation à saturation augmenter dans des proportions similaires. Notre hypothèse est que ces phénomènes sont liés à la diminution ou à l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène : une concentration plus élevée de lacunes d'oxygène donne une aimantation plus forte ; une concentration plus faible de lacunes donne une aimantation plus faible. Si notre hypothèse est vérifiée, il devrait être possible par des recuits successifs, sous O₂ et sous vide, de faire diminuer puis augmenter l'aimantation à saturation d'une couche mince faite sous vide. En revanche, cela semble impossible si la modification de l'aimantation à saturation est due à des phénomènes irréversibles qui ont lieu pendant les recuits.

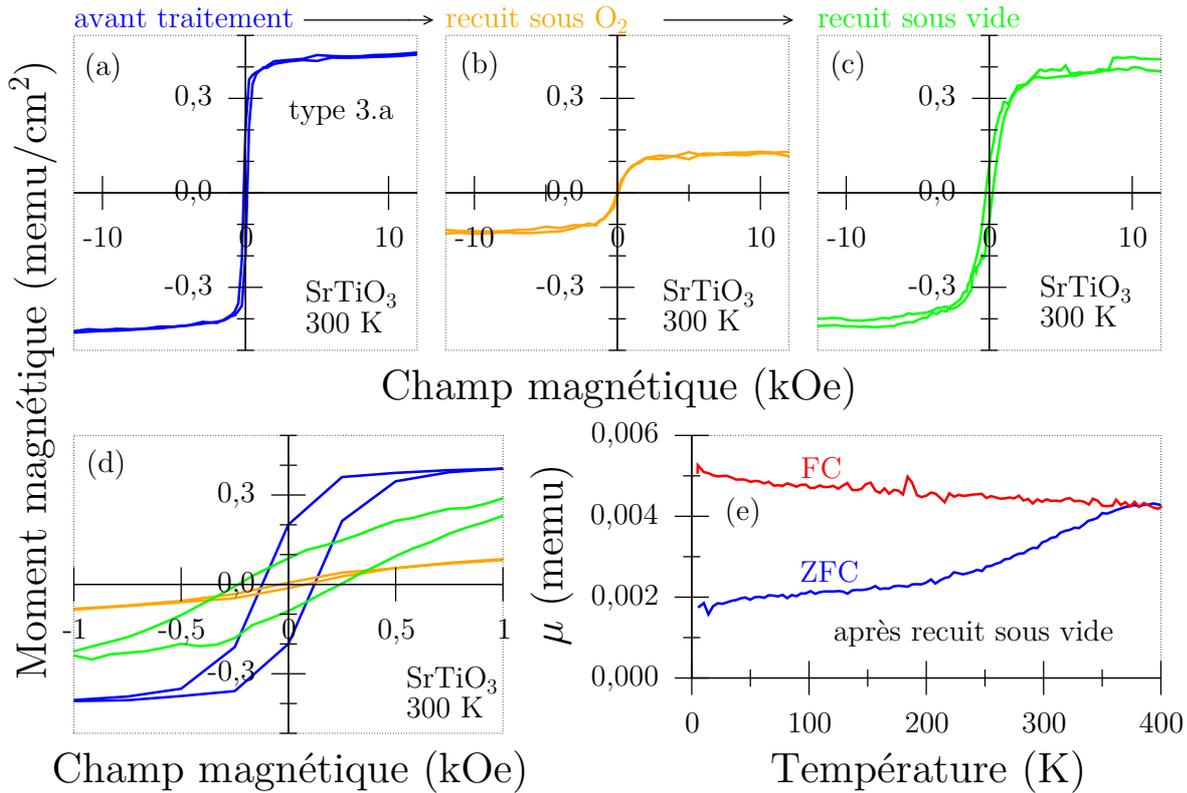


FIG. 3.8 – Comparaison des cycles d’aimantation obtenus 300 K sur un film de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxié sur SrTiO_3 , élaboré sous vide, (a) après la croissance, (b) après un recuit sous O_2 et (c) après un second recuit sous vide. (d) Zoom sur la partie centrale des cycles. (e) Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC sous un champ de 200 Oe après le recuit sous vide

Pour tester la réversibilité des processus à l’origine de la diminution ou de l’augmentation de l’aimantation à saturation, nous avons procédé à l’étude suivante :

- nous avons produit un échantillon de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$, 5 %^{nom}, sur SrTiO_3 ;
- cet échantillon a été coupé en deux morceaux, A et B puis nous avons fait subir un recuit sous O_2 (voir plus haut pour les conditions exactes) à l’échantillon B ;
- l’échantillon B a été coupé en deux morceaux, B et C, puis nous avons fait subir un recuit sous vide (voir plus haut pour les conditions exactes) à l’échantillon C ;
- nous avons finalement comparé les cycles d’aimantation de ces trois échantillons à 300 K.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 3.8. Les cycles d’aimantation présentés ont été réalisés en champ perpendiculaire. Le cycle de l’échantillon A est clairement ferromagnétique à 300 K (FIG. 3.8 (a)). Comme observé précédemment, le recuit sous O_2 fait diminuer l’aimantation à saturation : elle est divisée par 4 entre l’échantillon A et l’échantillon B (FIG. 3.8 (b)). De plus, le champ coercitif et l’aimantation rémanente baissent fortement entre l’échantillon A et l’échantillon B : le cycle de l’échantillon B est presque fermé. Après le recuit sous vide, l’aimantation à saturation retrouve presque sa

valeur originale (FIG. 3.8 (c)). Le cycle s'ouvre à nouveau même si les cycles de l'échantillon A et de l'échantillon C sont différents (FIG. 3.8 (d)). Des résultats similaires ont été obtenus sur des couches déposées sur silicium.

Ces résultats montrent que l'on peut manipuler le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ de manière réversible par des traitements thermiques. Ils confortent l'hypothèse selon laquelle le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est lié à la présence de lacunes d'oxygène. En outre, ces résultats paraissent valider le choix de CeO_2 pour étudier le ferromagnétisme des DMO.

Un autre point intéressant est le fait que la forme des cycles de l'échantillon A et de l'échantillon C n'est pas la même. Cela montre que l'échantillon C, soit n'a pas la même anisotropie magnétique que l'échantillon A ¹, soit est isotrope. Cette observation est à rapprocher de la quasi absence d'anisotropie de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Ox}$ recuit sous vide. L'anisotropie résulte de la façon dont la couche s'organise pendant la croissance sous vide, on ne peut pas reproduire cette organisation particulière par un recuit sous vide.

3.3 Comparaison avec des couches minces de $\text{CeO}_{2-\delta}$ dopé manganèse et dopé nickel

Il n'existe pas encore d'étude théorique sur la possibilité de rendre ferromagnétique la cérine en la dopant par des éléments de transition. L'utilisation du cobalt comme dopant magnétique n'est pas a priori l'unique solution pour créer un DMO à partir de CeO_2 . D'ailleurs, des résultats récents semblent indiquer que $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ peut être ferromagnétique sous certaines conditions [53]. Nous avons aussi testé d'autres dopants magnétiques (Ni et Mn) pour rendre ferromagnétique des couches minces de CeO_2 . Pour cette étude, nous avons produit des films de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ (5 %^{nom}) et de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ (5 %^{nom}). Nous avons d'abord comparé la structure cristalline des couches de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ à celle de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ afin de vérifier si les couches sont de bonne qualité et ne présentent pas de phases parasites ou d'inclusions détectables. Nous avons ensuite étudié leurs propriétés magnétiques. Les résultats obtenus sont très instructifs.

3.3.1 Structure cristalline

La méthode d'élaboration des couches minces de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ est identique à celle des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ (chapitre 2) : les couches sont élaborées par ablation laser avec des cibles de CeO_2 et respectivement de NiO et MnO. Les mesures de diffraction des rayons X semblent indiquer que les couches de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ sont bien épitaxiées (FIG. 3.9 Ni). En effet, on retrouve, comme sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ (FIG. 3.9 Co), les pics dus aux réflexions sur les plans (002) et (004) de CeO_2 . Les autres pics sont dus au substrat de SrTiO_3 . Ceci indique que les couches de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ sont totalement orientées selon la direction [001] ([001] est perpendiculaire au plan des couches). Aucune orientation secondaire ou phase parasite ne peuvent être mises en évidence.

En revanche, les couches de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ semblent faiblement organisées. En effet, mis à part les pics du substrat, on ne distingue clairement qu'un seul pic de très faible

¹l'échantillon A présente une anisotropie avec un axe facile perpendiculaire au plan comme tous les échantillons de type $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|\text{Vi}/\text{sc}/\text{SrTiO}_3$

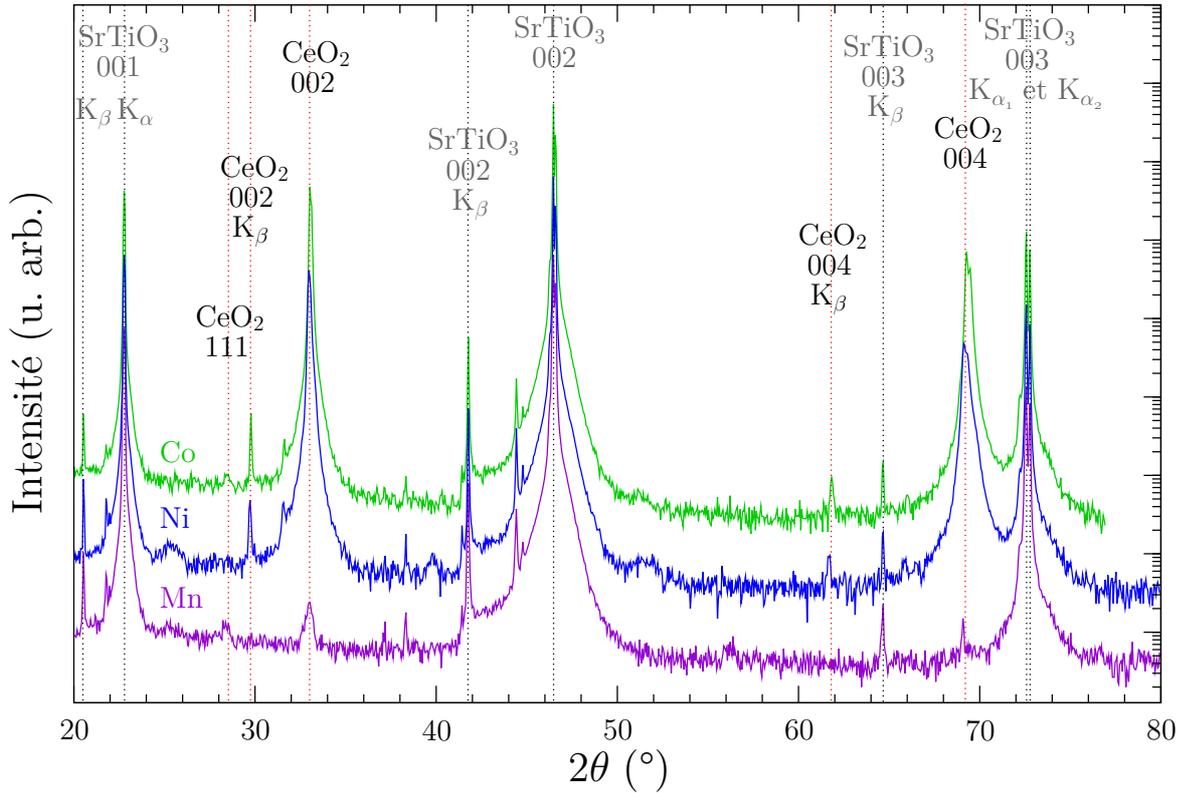


FIG. 3.9 – Comparaison des diffractogrammes de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, 5 %^{nom}, $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$, 5 %^{nom} et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$, 5 %^{nom}, épitaxiées sur SrTiO_3 .

intensité (FIG. 3.9 Mn). Ce pic correspond à la réflexion sur les plans (002). Des pics correspondants aux réflexions (111) et (004) semblent également être présents mais leur intensité est si faible qu'il pourrait aussi s'agir de parasites. Les couches de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ ne présentent pas d'orientation préférentielle.

Les mesures de microscopie électronique en transmission confirment ces résultats. Les deux images de la figure FIG. 3.10 montrent l'interface entre un film de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et le substrat de SrTiO_3 . Le film est épitaxié sur SrTiO_3 , l'interface est nette et la qualité cristalline est bonne : le film est homogène à grande échelle (un seul domaine visible) et contient très peu de défauts étendus. On ne voit pas d'inclusions (Ni métal par exemple).

L'image de la FIG. 3.11 montre un film de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$. Sur l'image, on distingue trois domaines d'orientations différentes (I, II et III). Le film est polycristallin comme la diffraction le laissait présager. Tous les domaines correspondent bien à CeO_2 . Malgré cette désorganisation, on ne détecte pas non plus d'inclusions (Mn métal).

Les clichés de diffraction obtenus sur des couches de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ (FIG. 3.12 (a)) et de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ (FIG. 3.12 (b)) montrent également que les premières sont épitaxiées et que les secondes sont polycristallines. Pour $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$, on distingue clairement le réseau de taches dues à CeO_2 . On peut ainsi vérifier que la relation épitaxiale entre CeO_2 et SrTiO_3 est bien celle décrite au chapitre 2. Pour $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$, le cliché présente des anneaux. Ceci est caractéristique d'un film polycristallin. Ce film est encore plus désorganisé que

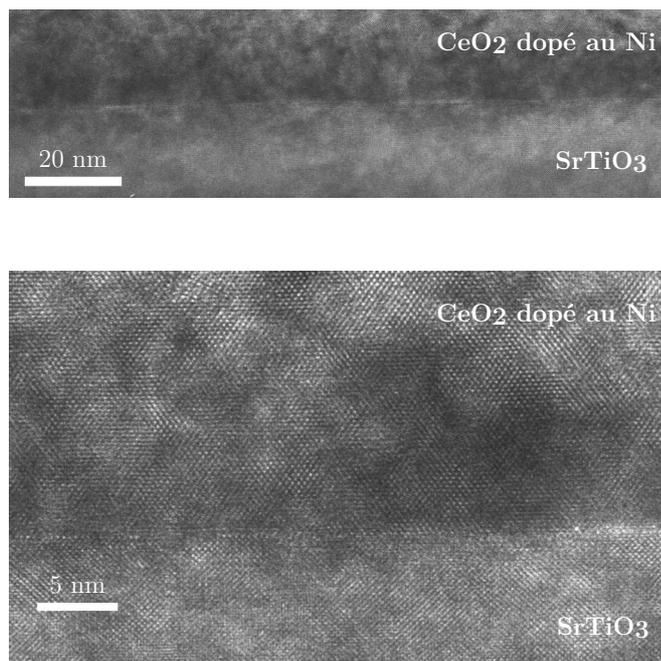


FIG. 3.10 – Images TEM haute résolution d’une couche mince de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiée sur SrTiO_3 .

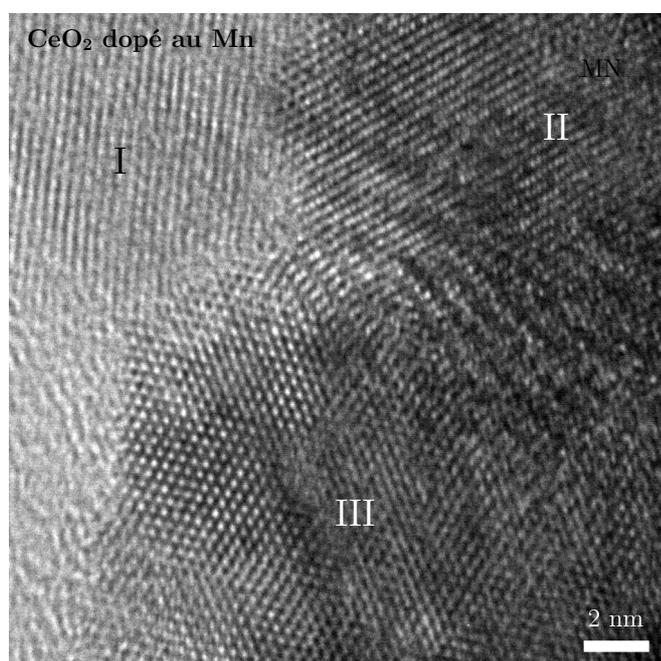


FIG. 3.11 – Image TEM haute résolution d’une couche mince de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiée sur SrTiO_3 . On observe trois domaines d’orientations distinctes, I ,II et III

les films texturés faits sur silicium (cf. chapitre 2).

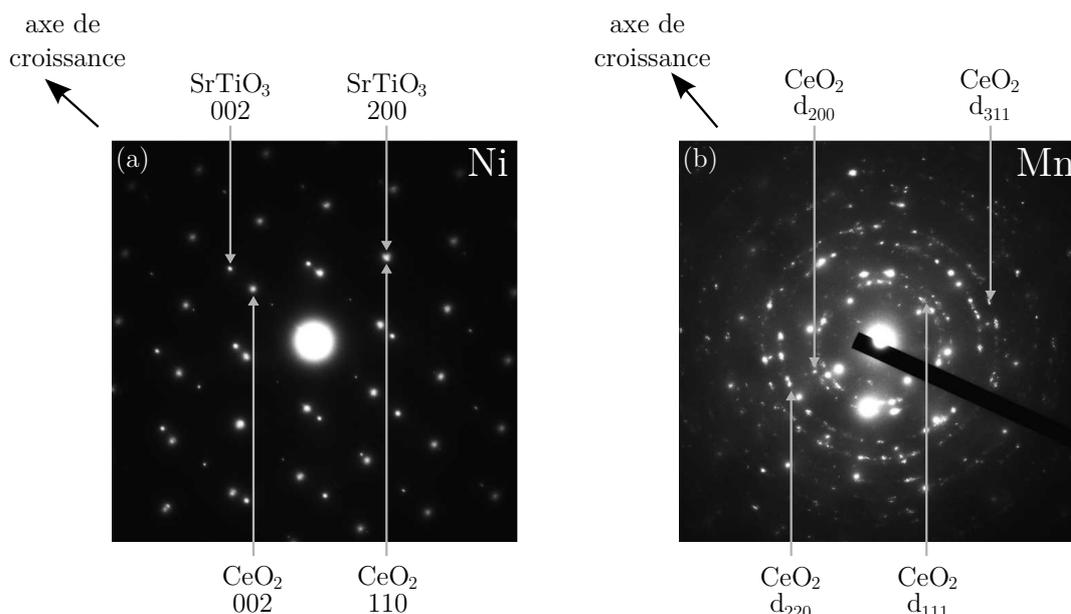


FIG. 3.12 – Clichés de diffraction, obtenus par microscopie électronique, de couches minces de (a) $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et (b) au $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$

3.3.2 Propriétés magnétiques

Les études structurales n'ont révélé aucune différence entre $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$: les couches sont bien épitaxiées et de bonne qualité cristalline. En revanche, $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ est polycristallin. Qu'en est-il des propriétés magnétiques ? La figure 3.13 montre des cycles d'aimantation en champ parallèle, à différentes températures, pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ (FIG. 3.13 (a)), $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ (FIG. 3.13 (b)) et $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}/\text{SrTiO}_3$ (FIG. 3.13 (c)). Comme nous l'avons déjà vu, les couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ présentent un comportement ferromagnétique. Nous ne reviendrons pas sur leurs propriétés magnétiques, les cycles de la figure 3.13 (a) sont là pour comparaison.

Le cas de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$

Les cycles d'aimantation de la couche de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ présentent une très légère ouverture aussi bien à 300 K qu'à 5 K (FIG. 3.13 (c)). Si à 300 K la saturation est rapidement atteinte, à 5 K la saturation n'est pas atteinte pour un champ de 30 kOe. Il semble donc y avoir deux composantes magnétiques dans cette couche : une composante ferromagnétique très faible et une composante paramagnétique visible à basse température.

La composante ferromagnétique est du même ordre de grandeur que le ferromagnétisme résiduel du substrat de STO. En revanche, la composante paramagnétique est bien due à $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$. Selon la description quantique du paramagnétisme atomique, l'allure du moment magnétique en fonction du champ magnétique est décrite par la fonction de

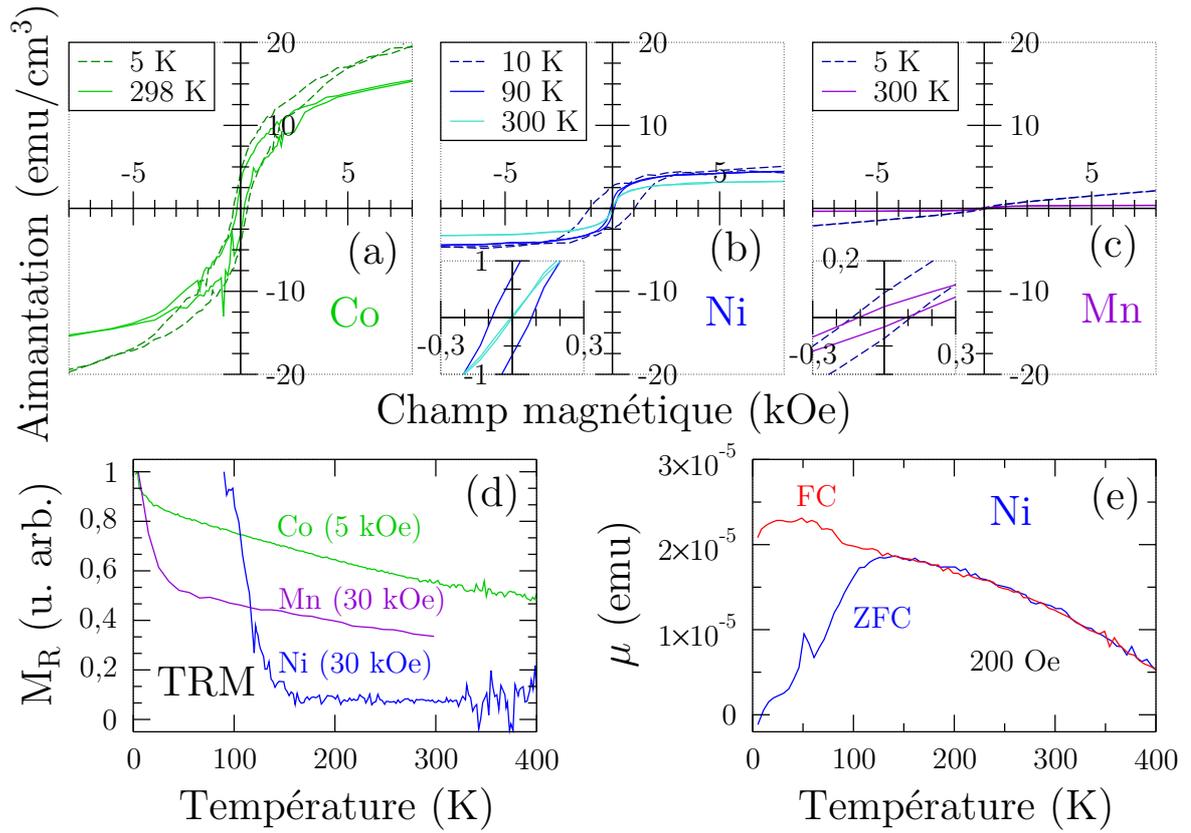


FIG. 3.13 – Comparaison des cycles d’aimantation de couches minces de CeO_2 dopées (a) au Co (5 %^{nom}), (b) au Ni (5 %^{nom}) et (c) au Mn (5 %^{nom}). (d) Évolution de la rémanence de ces couches minces en fonction de la température. Les couches ont été soumises à basse température à un champ de 5 kOe (Co) ou 30 kOe (Ni et Mn). Les courbes sont normalisées pour que l’aimantation rémanente à la plus basse température mesurée soit égale à 1. (e) Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC (200 Oe) sous un champ de 200 Oe d’une couche mince de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ (5 %^{nom}), épitaxiée sur SrTiO_3 .

Brillouin :

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s} \coth\left(\frac{2s+1}{2s}x\right) - \frac{1}{2s} \coth\left(\frac{x}{2s}\right),$$

$$x = \frac{\mu_m B}{k_B T},$$

avec s le spin atomique, μ_m le moment atomique, B l’induction magnétique, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Le moment magnétique μ est donné par

$$\mu = N\mu_m B_s,$$

où N est le nombre d’atomes de manganèse. On ne connaît pas a priori la charge du manganèse dans $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ mais on peut penser qu’elle est soit 2+, 3+ ou 4+ ce qui correspond à $s = \frac{5}{2}$, 2 ou $\frac{3}{2}$ et $\mu_m = 5$, 4, ou 3 μ_B .

Afin d'estimer la quantité de Mn paramagnétique, les données ont été ajustées par une fonction de Brillouin pour les trois valences possibles des ions manganèse. La qualité de l'ajustement varie peu pour les différentes valences supposées du manganèse. Les quantités de manganèse correspondant aux ajustements vont de 1 à 2 % (on obtient directement N , le nombre d'atomes de manganèse), si on considère que tous les Mn participent au magnétisme. Ça ne serait pas le cas par exemple si des précipités métalliques de manganèse se formaient. En effet, le manganèse est antiferromagnétique. Ces quantités sont notablement plus faibles que la concentration nominale en manganèse de la couche (5 %^{nom}). Des déviations de cet ordre sont possibles en ablation laser et on a vu que pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ la quantité de cobalt réellement incorporée est en général inférieure à la concentration nominale. Ces mesures demandent néanmoins à être confirmées par d'autres méthodes (RBS).

Pour aller plus loin nous devons obtenir des ajustements plus précis en appliquant des champs plus élevés. Nous pourrions ensuite combiner ces ajustements à des mesures RBS pour déterminer la valence du manganèse. Pour comprendre plus finement le magnétisme de ces couches, nous devons étudier plus attentivement le magnétisme de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ en fonction de la température. Il serait également intéressant de modifier les conditions de croissance pour obtenir des couches de meilleure qualité cristalline.

Le cas de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$

Les cycles d'aimantation obtenus pour $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ sont représentés sur la figure 3.13 (b). À basse température (10 K), le cycle est ouvert : le champ coercitif est assez élevé (~ 1000 Oe) et la rémanence est supérieure à 50 %. Le champ coercitif et la rémanence baissent rapidement et à 300 K ils sont pratiquement nuls.

Ces résultats sont cohérents avec les mesures présentées sur la figure 3.13 (e). En effet, la courbe d'aimantation en fonction de la température (sous un champ de 200 Oe) présente un pic après un ZFC. La présence d'un tel pic (à la température dite de blocage) est en général la signature d'une transition vers un état superparamagnétique. D'après ces résultats, le film de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ contiendrait des particules ferromagnétiques monodomaine. D'après la largeur du pic et la pente de la courbe au-dessus de la température de blocage, la taille des particules serait très dispersée. Ceci expliquerait très bien les cycles d'aimantation obtenus : au-delà de la température de blocage (ici ~ 140 K) le système est paramagnétique (cycle fermé à 300 K), en-deçà le système est ferromagnétique (cycle ouvert à 10 K et 90 K).

Dans le cas de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$, il serait tentant d'attribuer le superparamagnétisme à la présence de nickel métallique. En effet, le nickel est ferromagnétique avec une température de Curie de 360 °C. Cependant, une observation plus attentive des données soulève plusieurs questions.

Premièrement, les éventuelles particules de nickel sont invisibles au microscope électronique. Il est tout-à-fait possible que de toute petites particules (quelques nanomètres) puissent passer inaperçues en TEM, surtout dans le cas de particules d'un élément léger (Ni) dans une matrice contenant des atomes lourds (Ce). Cependant, des particules plus grosses (~ 10 nm) devraient être détectables. On peut évaluer la taille d'éventuelles particules de nickel en utilisant la relation $KV = 25k_B T_b$, avec K la constante d'anisotropie des particules, V le volume moyen des particules, k_B la constante de Boltzmann et T_b la température de blocage [128]. Cette équation dérive de la relation entre le temps

de relaxation de l'aimantation d'une particule monodomaine (en champ nul) et l'agitation thermique. La constante 25 apparait dans l'équation lorsqu'on introduit un ordre de grandeur de 100 s pour le temps de mesure (cas typique du SQUID). Pour $T_b = 140$ K et en prenant $K = 3,8 \times 10^2$ J/m³, on trouve un rayon moyen d'environ 30 nm pour des particules sphériques ². Si des particules de cette taille sont présentes dans (Ce,Ni)O_{2-δ}, il faut comprendre pourquoi elles sont indétectables en TEM.

Une deuxième méthode pour estimer la taille des particules est d'utiliser les courbes d'aimantation obtenues au-dessus de la température de blocage. En effet, selon la théorie classique du paramagnétisme ³ le comportement du moment magnétique en fonction du champ magnétique est décrit par la fonction de Langevin :

$$L_s(x) = \coth(x) - \frac{1}{x},$$

$$x = \frac{\mu_p B}{k_B T},$$

avec, μ_p le moment d'une particule, B l'induction magnétique, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Le moment magnétique μ est donné par

$$\mu = N \mu_m L,$$

ou N est le nombre de particules. Cette relation est valable pour un système de particules identiques. Dans notre système la forme des particules présente une certaine distribution. En toute rigueur, on devrait donc utiliser une distribution de fonctions de Langevin pour ajuster les cycles obtenus. Nous nous sommes contentés d'ajuster le cycle obtenu à 300 K avec une seule fonction de Langevin pour obtenir une approximation de la taille moyenne des particules. Dans ce cas, en supposant que les particules sont sphériques, on trouve un rayon de seulement 4 nm. Par cette méthode on peut également déterminer grossièrement la concentration en Ni ⁴. On trouve une concentration d'environ 2,5 % ce qui encore une fois est légèrement sous évalué par rapport à la concentration nominale.

Il est possible de concilier la différence de tailles obtenues par les deux méthodes si l'on suppose que l'anisotropie des particules de nickel est renforcée dans (Ce,Ni)O_{2-δ}. Une possibilité est la présence d'une coquille de NiO à la surface des particules. En effet, NiO est antiferromagnétique. Le couplage d'échange entre Ni et NiO pourrait constituer une source supplémentaire d'anisotropie [130, 131]. Une autre source d'anisotropie supplémentaire est la forme des particules. Par exemple, si les particules présentent une forme allongée, une anisotropie uniaxiale (dans la grande longueur des particules) va s'ajouter à l'anisotropie magnétocristalline. Pour une température de blocage donnée, de telle particules peuvent avoir un volume significativement plus petit que des particules sphériques [128].

Au-delà de l'hypothèse de petites particules de nickel, d'autres explications sont possibles pour rendre compte du magnétisme de (Ce,Ni)O_{2-δ}. En particulier, on peut penser à un phénomène de décomposition spinodale. Les couches de (Ce,Ni)O_{2-δ} serait alors composées de régions riches en Ni, ferromagnétiques, et pauvres en Ni, paramagnétiques.

²On suppose que les particules sont sphériques et que l'anisotropie est celle du nickel massif. Dans ce cas (anisotropie cubique) la valeur de K est donnée par $K_1/12$ où K_1 est la constante d'anisotropie du premier ordre de Ni. On utilise la valeur de K_1 à température ambiante, $4,5 \times 10^3$ J/m³[129].

³Contrairement au cas quantique, le moment magnétique est une variable continue.

⁴À partir de μ_p , N et du moment magnétique par atome de nickel dans Ni métal, soit $0,6 \mu_B$ [129].

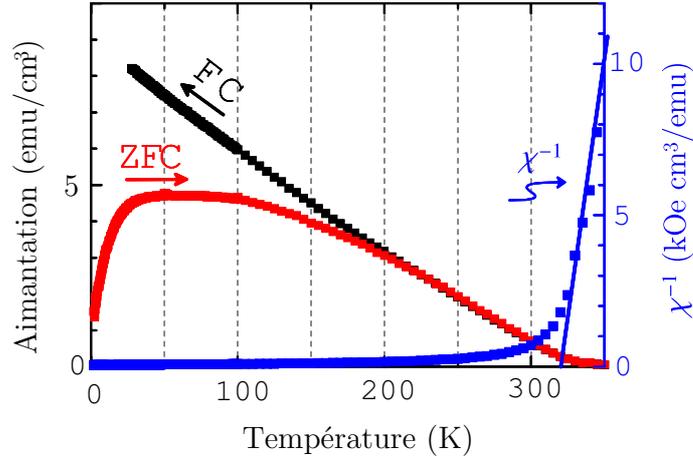


FIG. 3.14 – Aimantation en fonction de la température après un ZFC et un FC de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ d'après Kuroda et coll. [112].

Les régions riches en Ni se comporteraient alors comme des particules ferromagnétiques monodomaines. Ceci serait à l'origine des propriétés magnétiques observées. Les résultats obtenus sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ par Kuroda et coll. [112] montrent qu'un tel phénomène est possible dans un matériau magnétique dilué.

Pour répondre à toutes les interrogations soulevées par ces mesures, des études complémentaires sur $(\text{Ce},\text{Ni})\text{O}_{2-\delta}$ seront nécessaires. Par exemple, des études structurales plus poussées pourraient révéler la présence de particules métalliques ou d'une phase riche en Ni. Dans l'optique d'attribuer le magnétisme de $(\text{Ce},\text{Ni})\text{O}_{2-\delta}$ à des particules métalliques, il serait également intéressant d'étudier des couches minces de concentrations en nickel différentes. En effet, à des concentrations plus élevées, les particules pourraient grossir et donc devenir observables en TEM. À de plus basses concentrations, elles pourraient disparaître, le signal magnétique serait alors modifié.

Chapitre 4

Origine du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$

4.1 Ferromagnétisme intrinsèque ou extrinsèque ?

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, dans certains DMO, le ferromagnétisme observé est dû à une phase secondaire ferromagnétique [69]. Nous devons examiner cette possibilité pour le système $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Avant d'examiner la nature d'une éventuelle phase secondaire, il est intéressant de rappeler les résultats obtenus sur la structure des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

4.1.1 Contraintes imposées par les observations structurales et spectroscopiques

La diffraction des rayons X ne révèle que la présence de la phase fluorine de CeO_2 . Aucune phase secondaire n'a pu être mise en évidence. Ce résultat exclut que de larges zones des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ soient constituées d'une phase structurellement différente de CeO_2 . En revanche, la présence d'une phase secondaire sous forme de dispersion nanométrique est possible. En effet, un ensemble de petits grains est très difficile à mettre en évidence par XRD.

La microscopie électronique permet de détecter des structures beaucoup plus petites que la diffraction des rayons X. Les images TEM obtenues sur des échantillons de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ ne révèlent pas non plus de phases distinctes structurellement de CeO_2 . Ces résultats tendent à prouver que les couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sont réellement monophasées. Cependant, il convient de rester prudent. En effet, même si la présence de grosses particules peut être exclue, des particules de très petite taille (quelques nanomètres) pourraient passer inaperçues. Ceci est d'autant plus possible que les atomes de cérium sont lourds et peuvent masquer des atomes plus légers comme le cobalt. Ces résultats nous permettent de limiter la taille de grains parasites à 10 nm. Il est tout-à-fait possible de détecter des particules plus petites [70, 71] mais nous avons pris une marge de sécurité en surestimant la taille des particules indétectables.

En plus des études sur la structure, les mesures spectroscopiques nous permettent de limiter les possibilités de décomposition de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. En effet, à la fois les mesures XAS et XPS montrent que le cobalt est majoritairement dans un état d'oxydation +II.

Même si toute l'épaisseur de la couche n'est pas sondée, ces mesures sont une indication forte. L'état de valence du cobalt dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ doit être en accord avec ces mesures. En pratique, ces résultats limitent la quantité de cobalt métallique pouvant être présente dans les films.

4.1.2 Hypothèse des particules de cobalt

Si les propriétés magnétiques observées s'expliquent par une phase secondaire, le cobalt métallique en est le constituant le plus probable. En effet, le cobalt métallique est ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à 1000 °C. Les études structurales et spectroscopiques excluent la présence d'un film de cobalt métallique au sein des couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Par contre, la présence de cobalt métal sous forme de grains nanométriques est envisageable. Il nous faut donc voir si les propriétés magnétiques observées sont compatibles avec un ferromagnétisme induit par un ensemble de particules de cobalt de moins de 10 nm (limite imposée par la microscopie électronique).

Des cycles d'aimantation ouverts à 400 K

Tout d'abord, on peut se demander si un tel ensemble de particules peut expliquer des cycles d'aimantation ouverts à 400 K (FIG. 4.1 (a)). En effet, des particules ferromagnétiques de petite taille deviennent superparamagnétiques au-delà de la température de blocage (T_b). En utilisant la relation $KV = 25k_B T_b$ (cf. chapitre 3), avec K la constante d'anisotropie des particules, V leur volume, k_B la constante de Boltzmann et T_b la température de blocage, on peut estimer cette dernière. Pour des particules de cobalt sphériques de 10 nm de diamètre, présentant la même anisotropie que le cobalt massif¹, la température de blocage est ainsi de l'ordre de 620 K.

Cette température permet bien d'expliquer des cycles ouverts à 400 K mais il convient de nuancer ce résultat. En effet, la température de blocage diminue rapidement avec le diamètre des particules (FIG. 4.1 (b)) : pour 8 nm elle n'est déjà plus que de l'ordre de 320 K. Pour expliquer l'ouverture des cycles à 400 K il faut donc qu'une grande partie des particules ait un diamètre supérieure à 8,6 nm (ce qui correspond à une température de blocage de 400 K). Comme la taille des particules est limitée par les observations TEM, on aurait alors un ensemble de particules avec une distribution en taille très étroite : une taille moyenne d'environ 9 nm avec une déviation de l'ordre de 0,5 nm. Obtenir un ensemble de particules quasiment identiques et de cette taille serait particulièrement étonnant avec notre méthode de croissance (ablation laser avec des cibles d'oxydes).

De manière plus réaliste, si des particules de cobalt aussi grandes (diamètre d'environ 9 nm) sont présentes, la distribution en taille des particules doit être assez large. Deux cas de figure sont alors possibles : soit ces particules sont les plus grosses de la distribution soit des particules de diamètres supérieurs sont présentes. Dans le premier cas, la température de blocage de la plupart des particules du système serait inférieure à 400 K et à cette température les cycles d'aimantation seraient fermés. Dans le second, le système inclurait de très grosses particules, de diamètre supérieur à 10 nm, détectables en microscopie électronique.

¹Le cobalt a une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale. La valeur de K peut être prise égale à celle de K_1 , la constante d'anisotropie de premier ordre, soit $4,1 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$ [129].

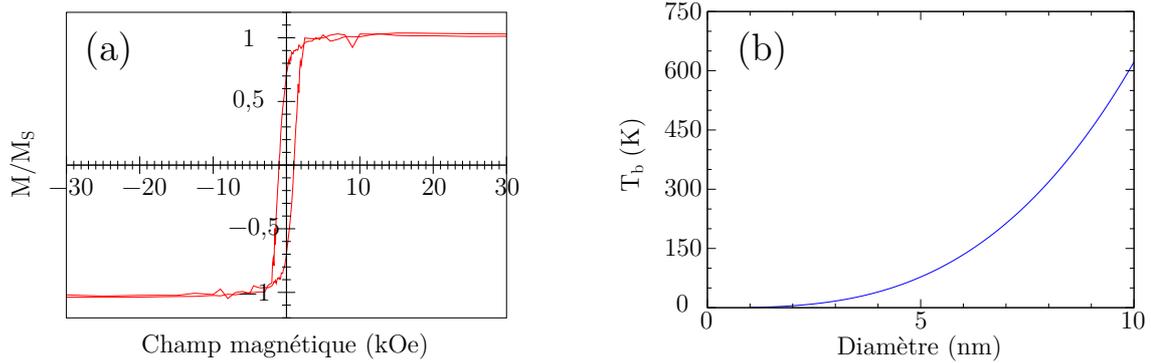


FIG. 4.1 – (a) Cycle d’aimantation d’un film de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxié sur SrTiO_3 à 400 K. (b) Évolution de la température de blocage d’une particule de cobalt sphérique en fonction de son diamètre (on considère que la particule présente la même anisotropie que le cobalt massif).

Cette analyse repose sur le fait que les particules de cobalt ont la même anisotropie que le cobalt massif. Une anisotropie plus forte augmenterait la température de blocage. Il est connu qu’une coquille de CoO autour de particules de cobalt peut augmenter leur anisotropie [131]. En effet, CoO est antiferromagnétique, il pourrait donc y avoir un couplage d’échange entre un cœur de Co et une coquille de CoO . Le problème est que la température de Néel est de l’ordre de 300 K. La forme des particules peut également augmenter significativement l’anisotropie mais aucune observation directe des particules ne peut étayer cette hypothèse. D’autres phénomènes peuvent être à l’origine d’une anisotropie forte dans de petites particules de cobalt comme des contraintes par exemple. On ne peut donc pas écarter catégoriquement l’hypothèse que des petites particules (quelques nanomètres) de cobalt puissent rendre compte des cycles d’aimantation ouvert à 400 K de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

Influence des traitements thermiques

L’hypothèse de l’existence de petites particules de cobalt doit aussi rendre compte de l’effet des conditions en oxygène pendant la croissance et pendant les recuits sur le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. En effet, nous avons vu que les échantillons faits sous O_2 sont faiblement ferromagnétiques alors que les échantillons faits sous vide présentent un ferromagnétisme marqué. De même, la réponse ferromagnétique de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est augmentée ou diminuée par, respectivement, des recuits sous vide et sous O_2 .

Le fait que la réponse ferromagnétique soit faible dans les échantillons faits sous O_2 implique que le cobalt ne s’y trouve pas sous forme métallique. On peut supposer par exemple que la croissance sous O_2 favorise l’incorporation du cobalt dans la matrice de CeO_2 sous la forme d’ions Co . On peut également supposer que l’atmosphère riche en O_2 durant la croissance favorise l’oxydation en CoO (ou un autre oxyde de cobalt) des nanoparticules de cobalt. Du point de vue magnétique on aurait alors deux types d’échantillons :

- les échantillons ferromagnétiques, dans lesquels la majorité du cobalt est sous la forme de nano-particules métalliques (FIG. 4.2 (a)) ;
- les échantillons dont la réponse ferromagnétique est moins marquée, dans lesquels le

cobalt se trouve majoritairement sous une forme oxydée, soit dissous dans la matrice de CeO_2 soit dans des agrégats d'oxyde de cobalt (FIG. 4.2 (b)).

Pour rendre compte de l'affaiblissement du ferromagnétisme après un recuit sous O_2 , il faudrait que les nano-particules de cobalt disparaissent (dissolution dans la matrice de CeO_2 du cobalt sous forme de Co^{2+} par exemple) ou soient passivées, au sens magnétique (oxydation et formation d'une particule d'oxyde de cobalt). Pour rendre compte de l'augmentation du ferromagnétisme après un recuit sous vide, il faudrait supposer que ces processus sont réversibles (FIG. 4.2).

Compte-tenu des conditions de température et de pression modérées utilisées pendant les recuits ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-6} mbar ou $0,5 \times 10^{-2}$ mbar), la dissolution de particules métalliques, la réduction de particules d'oxyde de cobalt enrobées dans une matrice de CeO_2 et leur réoxydation sont très improbables. Seule la formation de particules métalliques à partir d'ions cobalt disséminés dans la matrice de CeO_2 paraît possible. L'hypothèse d'un ferromagnétisme induit par des particules de cobalt métallique semble donc contradictoire avec l'évolution des propriétés magnétiques en fonction des recuits.

L'anisotropie magnétique

Comment rendre compte de l'anisotropie observée si le ferromagnétisme est induit par des particules de cobalt métallique? Supposons que ces particules présentent une anisotropie uniaxiale. C'est le cas par exemple pour des particules de cobalt sphériques (même anisotropie magnéto-cristalline que le cobalt massif) ou de particules ferromagnétiques allongées (anisotropie de forme). Pour que l'anisotropie magnétique soit observable à l'échelle d'un film entier (regroupant un très grand nombre de particules), il faut que les particules aient pratiquement toutes la même orientation [132]. L'anisotropie observée implique donc que les particules possèdent un axe de facile aimantation ² et que cet axe soit perpendiculaire au plan des films (FIG. 4.3 (a)). Si les particules sont orientées aléatoirement, l'anisotropie disparaît (FIG. 4.3 (b)).

Si l'anisotropie magnéto-cristalline domine, pour du cobalt, les particules présenteraient un axe facile suivant la direction cristallographique [001] (FIG. 4.4 (a)). Si l'anisotropie de forme domine, les particules présenteraient un axe facile suivant leur plus grande longueur ³. Cette grande longueur est le plus souvent associée à une direction de croissance plus rapide et donc à un axe cristallographique bien précis, $[h_0k_0l_0]$ (FIG. 4.4 (b)).

Nous avons vu qu'un ensemble de nano-particules était difficile à détecter par la diffraction des rayons X. Cependant, un système contenant des particules toutes orientées de la même manière serait beaucoup plus facile à détecter. En effet, contrairement au cas désordonné, l'intensité se concentre sur quelques pics ⁴ au lieu de se répartir sur toutes

²On peut aussi imaginer que les particules aient un axe difficile et que l'orientation de cet axe soit aléatoire mais qu'il reste confiné dans le plan des films. Macroscopiquement, cette configuration entraîne l'apparition d'un axe facile normal au plan.

³On peut également imaginer des particules aplaties. Cette forme produit normalement un axe d'aimantation difficile mais elle peut favoriser la croissance des particules selon la direction d'un axe facile ([001] dans le cas du cobalt). La compétition entre les deux formes d'anisotropie peut produire un axe facile perpendiculaire au plan de la particule (assimilée à un disque). De plus si les particules sont très aplaties, il est possible que l'anisotropie de surface domine. Dans ce cas aussi, la direction normale au plan peut être un axe facile.

⁴Si on se place en géométrie $\theta - 2\theta$ et que l'axe d'anisotropie des particules est normal au plan des films, alors ces pics correspondent aux réflexions sur les plans perpendiculaires à l'axe d'anisotropie.

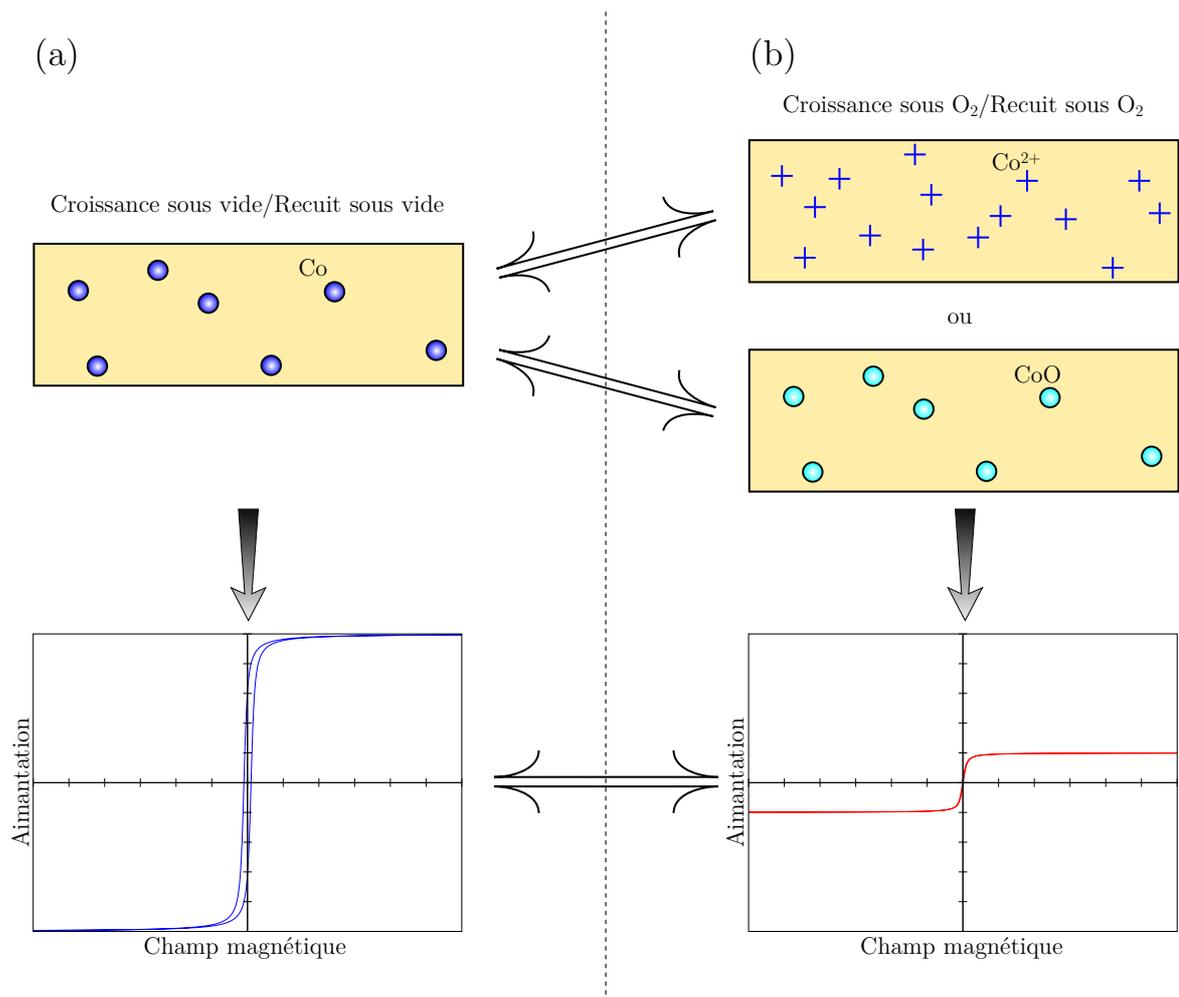


FIG. 4.2 – Structures éventuelles de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et cycles d'aimantation associés, dans l'hypothèse d'un ferromagnétisme induit par du cobalt métallique, pour des conditions de croissance ou de recuit (a) pauvre en oxygène ou (b) riche en oxygène.

les orientations possibles. Nous n'observons aucun pic correspondant au cobalt métallique sur les diffractogrammes de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

Un ensemble de particules métalliques fortement orientées devrait également s'observer sur les clichés de diffraction obtenus en microscopie électronique. Un réseau de taches, similaire à celui obtenu pour CeO_2 dans les films texturés, devrait se superposer à celui du substrat et à celui de CeO_2 . On n'observe rien de tel. Nous n'avons donc aucune preuve directe de l'existence d'un ensemble de particules de cobalt métallique orientées dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

Il faut également noter que produire un ensemble de particules ayant toutes la même orientation est difficile. Il faut en général choisir soigneusement les conditions de croissance utilisées ou procéder à des traitements post-croissance pour obtenir un tel système. Dans le cas de la croissance de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, les conditions ne sont a priori pas favorable à une telle auto-organisation. Bien que ce soit peu probable, on ne peut bien sûr pas exclure que le système adopte une telle configuration (particules fortement orientées) si le cobalt

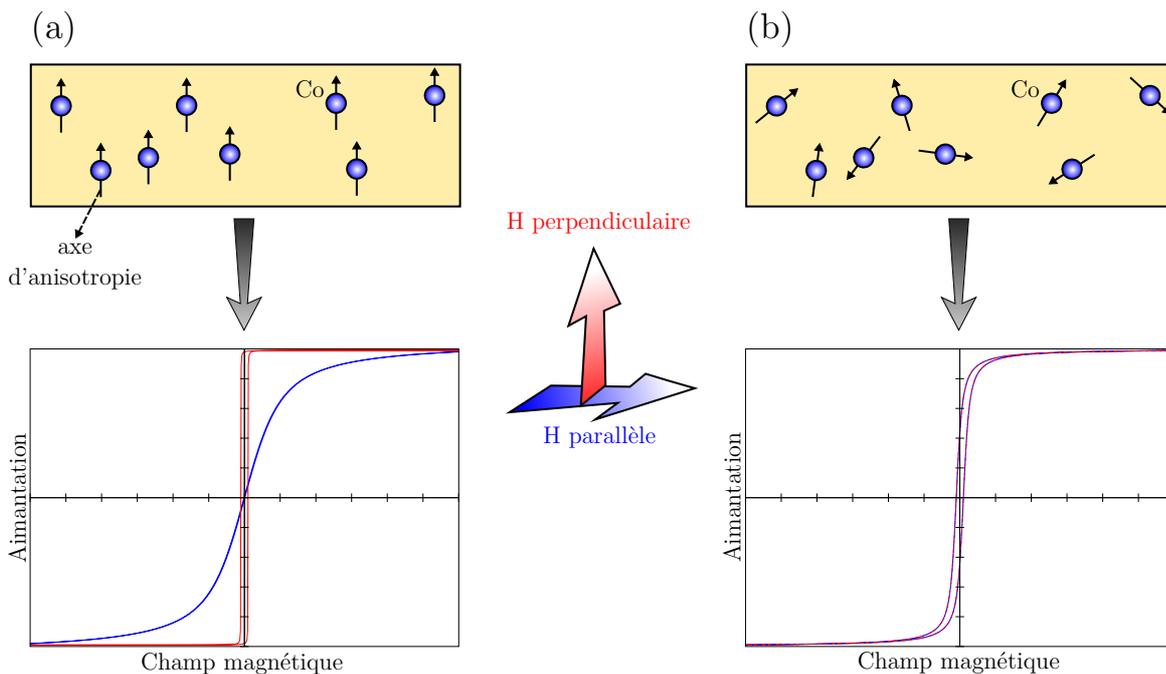


FIG. 4.3 – Schéma de l'influence de l'organisation d'un ensemble de nano-particules ferromagnétiques sur ses propriétés magnétiques. (a) Cas de particules ayant leur axe d'anisotropie parallèle. (b) Cas de particules orientées aléatoirement.

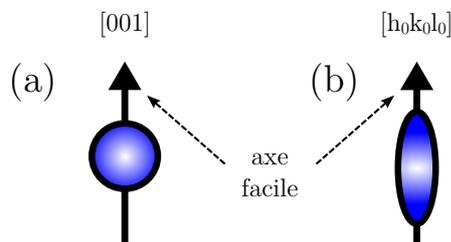


FIG. 4.4 – Lien entre axe de facile aimantation et direction cristallographique pour des particules de cobalt métallique (a) sphériques et (b) allongées (On suppose que dans ce cas l'anisotropie de forme domine l'anisotropie magnéto-cristalline).

s'agrège en nano-particules. Cette observation serait en soi très intéressante et nécessiterait de plus amples explorations.

Un moment magnétique d'environ $1,3 \mu_B/\text{Co}$

Un dernier argument peut être opposé à l'hypothèse d'un ferromagnétisme dû à du cobalt métallique. Les mesures magnétiques ont montré que le moment magnétique par atome de cobalt dans $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ est d'environ $1,3 \mu_B$ à 300 K. Or le moment magnétique du cobalt métallique est de $1,72 \mu_B$ (extrapolation à 0 K). Compte-tenu de la température

de Curie très élevée du cobalt, on peut considérer qu'à 300 K le moment par atome reste inchangé. En supposant que le ferromagnétisme est dû à du cobalt métallique et pour rendre compte du moment magnétique observé, environ 75 % du cobalt doit se trouver sous forme métallique. Cette valeur est en contradiction avec les mesures spectroscopiques qui indiquent que le cobalt se trouve majoritairement sous la forme Co^{2+} .

4.1.3 Autres phases ferromagnétiques possibles

Nous venons d'examiner la possibilité que le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ soit dû à la présence de nano-particules de cobalt. Il est intéressant de se demander si d'autres phases ferromagnétiques connues peuvent apparaître dans des films de CeO_2 . Les oxydes de cobalt peuvent être éliminés : CoO et Co_3O_4 sont antiferromagnétiques (température de Néel respective de ~ 300 et ~ 40 K) et Co_2O_3 ne présente pas d'ordre magnétique. De même, les oxydes de cérium ne sont pas ferromagnétiques.

Par contre, plusieurs alliages cobalt-cérium présentent un état ferromagnétique : CeCo_2 , CeCo_3 , CeCo_5 , Ce_2Co_7 et $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ [133, 134, 135, 136, 137]. Parmi eux, CeCo_2 , CeCo_3 , et Ce_2Co_7 ont une température de Curie trop faible pour expliquer le ferromagnétisme observé dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Les propriétés de $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ s'apparentent fortement à celles du cobalt. L'analyse faite plus haut sur des particules de cobalt peut donc être conduite quasiment à l'identique pour ce composé.

Le cas le plus intéressant est celui de CeCo_5 . En effet, ce composé a une température de Curie d'environ 650 K et une aimantation ($1,4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$) suffisante pour expliquer les propriétés ferromagnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. La particularité de CeCo_5 est d'avoir une très forte anisotropie uniaxiale ($\sim 5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ à 300 K). La température de blocage de nano-particules de CeCo_5 est donc plus grande que celle de particules de cobalt de même taille. Cette anisotropie intense pourrait alors résoudre l'énigme de l'invisibilité des particules ferromagnétiques. En effet, un ensemble de particules très petites ($\sim 4 \text{ nm}$ de diamètre) de CeCo_5 serait ferromagnétique au-delà de 400 K ($T_b = 485 \text{ K}$).

Malgré ses propriétés séduisantes, CeCo_5 doit également répondre à toutes les objections soulevées par l'hypothèse d'un ferromagnétisme induit par des particules ferromagnétiques. De plus, des mesures magnéto-optiques préliminaires indiquent que la température de Curie de couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est comprise entre 750 et 800 K (cf. chapitre 5). Cette observation semble écarter l'hypothèse des particules de CeCo_5 pour expliquer le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

4.1.4 Épilogue

Pour vérifier si des nano-particules de cobalt pouvaient être à l'origine des propriétés magnétiques des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, nous avons volontairement introduit des nano-particules dans une matrice de CeO_2 . Le film a été élaboré par ablation laser sur un substrat de SrTiO_3 . La procédure de croissance est similaire à celle utilisée pour les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Nous avons juste remplacé la cible de CoO par une cible de Co . Le nombre de tirs consécutifs sur la cible est de 70 au lieu de 3 maximum pour la cible de CoO . La quantité de cobalt déposée équivaut alors à une couche continue de 0,4 nm de cobalt métallique. Étant donné la grande mobilité des atomes de cobalt à 650 °C, on s'attend à ce que le cobalt se regroupe en îlots de quelques nanomètres. On obtient donc

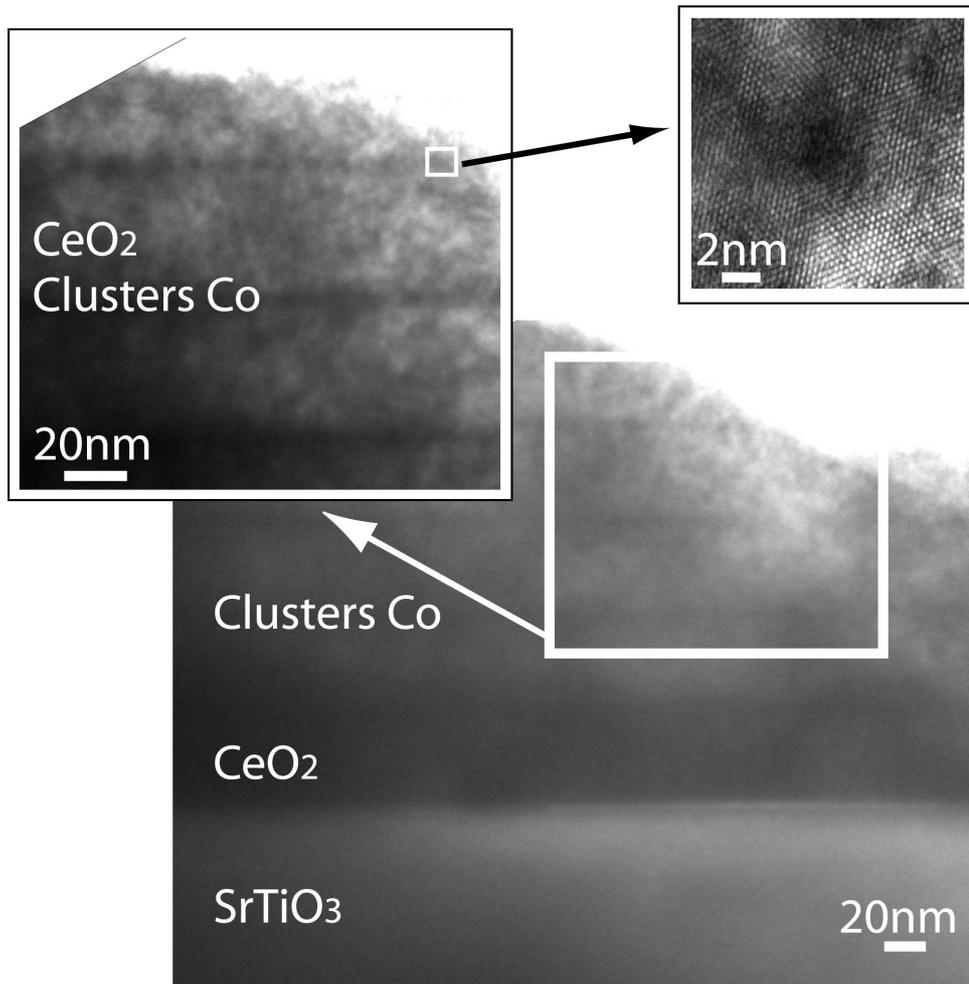


FIG. 4.5 – Images TEM montrant des nano-particules de cobalt dans une matrice de CeO_2 .

un plan de nano-particules de cobalt. Ce plan est ensuite recouvert d'environ 45 nm de CeO_2 . L'opération est répétée dix fois. La quantité totale de cobalt est alors proche de celle d'un film de 400 nm d'épaisseur de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ dopé à 5 %^{nom}.

Les mesures de diffraction montrent que le film est bien épitaxié même si la largeur importante des pics indique que la qualité cristalline est inférieure à celle de couches de cériine pure. Nous avons étudié ce film par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues montrent que la structure du film est celle à laquelle on s'attendait (FIG. 4.5). On distingue bien les plans constitués de nano-particules de cobalt. En revanche, sur ces premières images, il est difficile de distinguer les nano-particules individuellement. On peut néanmoins estimer que le diamètre des particules est compris entre 3 et 4 nm. D'autres mesures sont prévues pour obtenir de meilleures images et affiner ce résultat.

Les propriétés magnétiques de ce système sont clairement celles d'un ensemble de nano-particules ferromagnétiques. Contrairement à $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, on observe un pic marqué dans la courbe d'aimantation (sous un champ de 100 Oe) en fonction de la température après un ZFC. À haute température, les particules sont donc superparamagnétiques. La

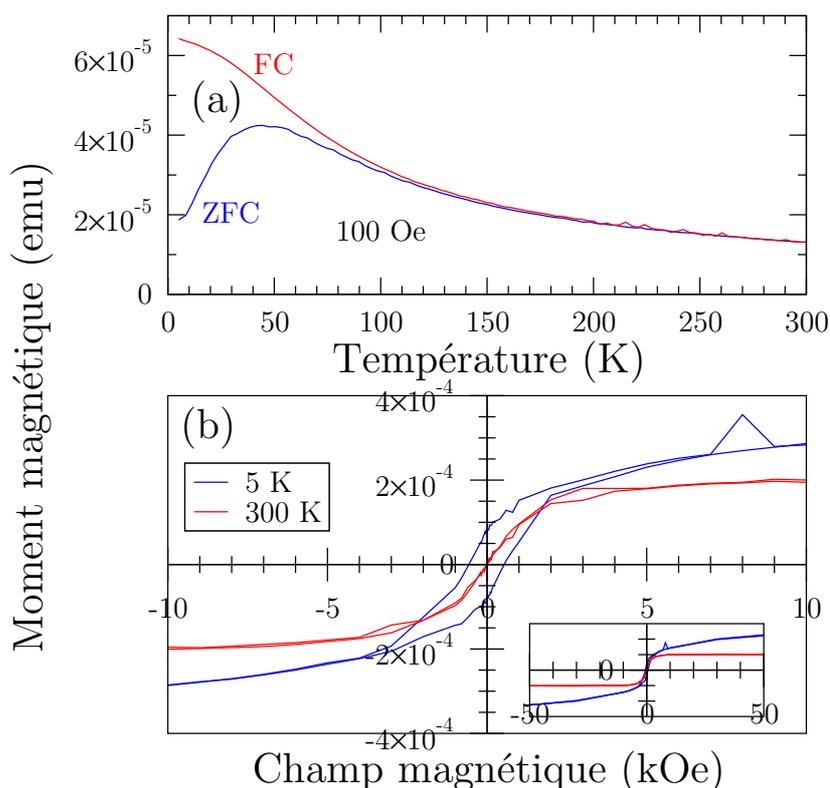


FIG. 4.6 – Propriétés magnétiques d’un ensemble de nano-particules de cobalt dans une matrice de CeO_2 . (a) Aimantation sous un champ de 100 Oe après un ZFC et un FC. (b) Cycles d’aimantation en champ parallèle à 5 K et 300 K.

température de blocage est d’environ 46 K. Ceci est confirmé par les cycles d’aimantation en champ parallèle. En effet, à 5 K, les particules sont dans le régime bloqué, on a alors un cycle ouvert de type ferromagnétique. En revanche, à 300 K, les particules sont superparamagnétiques et le cycle est fermé.

Ces observations sont très différentes des résultats obtenus sur les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. En effet, dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$, on n’observe jamais de pic après un ZFC sur les courbes d’aimantation en fonction de la température. De plus, les cycles sont ouverts jusqu’à au moins 400 K. Les différences importantes entre les propriétés magnétiques d’un ensemble de particules dans une matrice de CeO_2 et celles de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ indiquent que $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ n’est pas constitué d’un tel ensemble de particules. Le ferromagnétisme dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ n’est donc pas lié à l’existence de nano-particules de cobalt.

L’étude du système constitué de nano-particules de cobalt dans CeO_2 peut être intéressante en soi. En effet, ce type de systèmes granulaires isolants peut présenter des propriétés, en particulier de magnéto-transport, remarquables (cf. partie II). Nous avons vu que le film granulaire de Co-CeO_2 était épitaxié sur SrTiO_3 . La possibilité d’épitaxier ce système est un atout pour l’incorporation dans des hétérostructures et l’étude de ses propriétés de transport.

En attendant des mesures plus poussées sur ce système, on peut déjà tirer quelques

informations supplémentaires à partir des mesures déjà réalisées. On peut par exemple estimer la taille des particules à partir des mesures magnétiques et la comparer à la taille observée en TEM. La température de blocage fournit une première méthode pour déterminer la taille moyenne des particules. En effet, T_b et V , le volume moyen des particules, sont reliés par $KV = 25k_B T_b$, avec K la constante d'anisotropie des particules (cf. chapitre 3). En prenant K égal à la constante d'anisotropie du cobalt massif et $T_b = 46$ K, on obtient, en supposant les particules sphériques, un diamètre de 4,2 nm.

On peut également estimer le diamètre moyen des particules en ajustant les cycles d'aimantation dans le régime superparamagnétique par des fonctions de Langevin (cf. chapitre 3). En principe, on doit pondérer l'ajustement par la distribution en taille des particules (donc utiliser une distribution de fonctions de Langevin). Néanmoins, on peut obtenir une estimation correcte de la valeur moyenne de l'aimantation des particules en utilisant une seule fonction (surtout dans le cas d'une distribution en taille étroite). Par cette méthode on obtient un diamètre moyen de 4,3 nm pour des particules sphériques. Cette valeur est remarquablement proche de celle obtenue avec la température de blocage. En revanche, cette taille est légèrement supérieure à celle déduite des images TEM. Compte-tenu de la difficulté à observer une particule unique sur les premiers clichés obtenus, on peut penser que la taille moyenne déduite des mesures magnétiques est plus proche de la réalité.

4.2 Quels mécanismes de couplage ferromagnétique pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$?

4.2.1 Rôle des défauts structuraux étendus

Comme nous l'avons vu (cf. chapitre 1), dans beaucoup de DMO le ferromagnétisme n'apparaît que dans des échantillons de faible qualité cristalline. Lorsqu'on améliore la qualité cristalline le ferromagnétisme disparaît [81]. Les films de CeO_2 dopé au cobalt présentent un comportement nettement différent. En effet, la réponse magnétique de couches minces texturées polycristallines est quasiment identique à celle de couches minces épitaxiées de très bonne qualité cristalline. Les défauts structuraux, plus abondants dans les films texturés, ne semblent pas être à l'origine du ferromagnétisme dans les couches minces de CeO_2 dopé au cobalt. Le ferromagnétisme observé semble donc bien être intrinsèque au matériau composant les films.

4.2.2 Rôle des défauts ponctuels

Formation de lacunes d'oxygène

L'utilisation de la cérine pour produire un DMO a été guidée par sa capacité à libérer de l'oxygène. On s'attend donc à ce que la formation de lacunes d'oxygène soit relativement facile dans CeO_2 . Les mesures spectroscopiques montrent que les couches sont déficitaires en oxygène. Or, il a été montré que ce sont des lacunes d'oxygènes qui compensent la charge électrique perdue dans $\text{CeO}_{2-\delta}$ [138].

La formation d'une lacune d'oxygène dans CeO_2 non dopé peut s'écrire de la manière

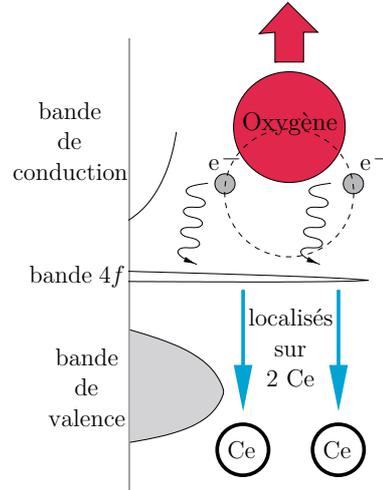
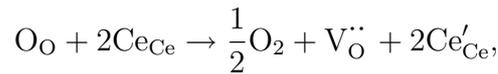


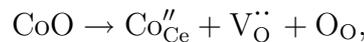
FIG. 4.7 – Schéma de la création d’une lacune d’oxygène dans CeO_2 .

suivante :



où $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ représente une lacune d’oxygène (deux charges positives par rapport à O^{2-}) et Ce'_{Ce} représente un ion Ce^{3+} (une charge négative par rapport à Ce^{4+}). Les lacunes d’oxygène sont des donneurs électroniques et les électrons supplémentaires ont tendance à se localiser sur les atomes de cérium (FIG. 4.7). En effet, les niveaux correspondants aux orbitales $4f$ du cérium se situent dans le gap. Ces états étant fortement localisés, les électrons restent piégés sur des ions cérium. La combinaison d’un électron et d’un Ce^{4+} forme un petit polaron, Ce^{3+} . Il a été montré que les polarons restent dans le voisinage des lacunes d’oxygène et forment des complexes avec ces lacunes [119].

Dans le cas de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$, la substitution du cérium par du cobalt peut également conduire à la création de lacunes d’oxygène ⁵. Si on suppose que le cobalt est dans un état de valence +II (en suivant les mesures spectroscopiques), on peut écrire la réaction suivante :



où Co''_{Ce} représente un ion Co^{2+} (deux charges négatives par rapport à Ce^{4+}). L’incorporation d’un atome de cobalt dans CeO_2 produit, selon cette réaction, une lacune d’oxygène.

Comme dans le cas du polaron, il est probable que Co^{2+} forme des complexes avec les lacunes d’oxygènes. Des études menées sur l’interaction entre des impuretés de Cd^{2+} et les lacunes d’oxygène dans CeO_2 accréditent cette hypothèse [139, 140]. En effet, comme dans le cas du cadmium le rayon ionique de Co^{2+} en site cubique est peu différent de celui de Ce^{4+} (respectivement 0,9 Å et 0,97 Å). L’attraction coulombienne va alors dominer l’interaction entre Co^{2+} et les lacunes d’oxygène. Dans le cas de l’interaction entre une lacune et un ion cobalt, la configuration la plus stable correspond à la présence de la lacune à la place d’un des ions oxygène plus proche voisin de Co^{2+} (FIG. 4.8 (a)). Si deux lacunes d’oxygène sont présentes, elles vont prendre la place de deux atomes d’oxygène

⁵Si le cobalt se place en site interstitiel ($\text{Co}_\text{i}^{\cdot\cdot}$ dans le cas de Co^{2+}), la création de lacune d’oxygène (charge positive) ne peut pas compenser la charge positive (par rapport au réseau) introduite.

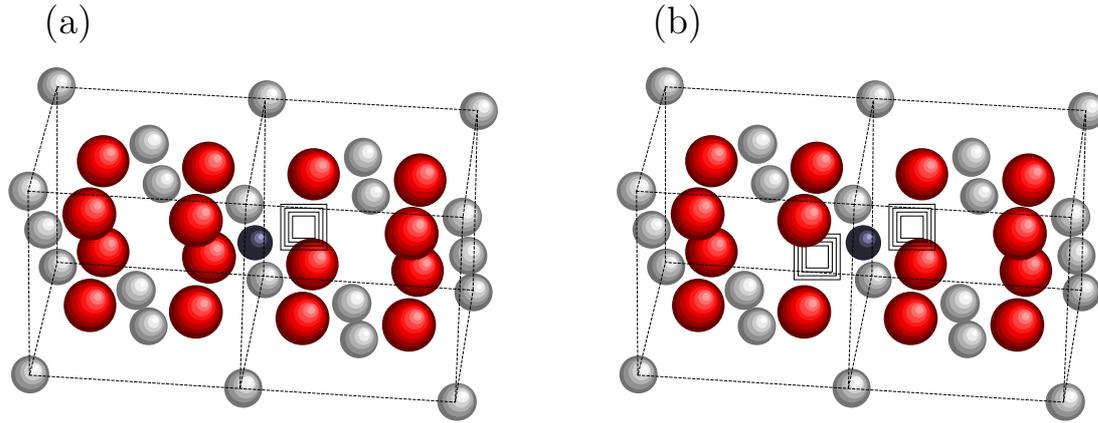


FIG. 4.8 – Complexes formés par les ions Co^{2+} et les lacunes d'oxygène dans CeO_2 . (a) Cas d'un complexe avec une seule lacune et (b) d'un complexe avec deux lacunes.

plus proches voisins diamétralement opposés (FIG. 4.8 (b)). D'autres configurations, légèrement moins favorables, sont également possibles en faisant intervenir les atomes second voisins [139]. Il existe également des complexes faisant intervenir un petit polaron, Ce^{3+} .

Mécanismes de couplages

Les observations faites sur les couches minces de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ semblent indiquer que le ferromagnétisme est lié à la présence de lacunes d'oxygène. En effet, les mesures magnétiques et spectroscopiques sur des couches minces faites sous oxygène et faites sous vide (avant et après un recuit) nous montrent que lorsque la concentration en lacunes est basse (traitement ou croissance sous oxygène) l'intensité du ferromagnétisme est faible. Inversement, quand la concentration en lacunes est plus élevée (traitement ou croissance sous vide) le ferromagnétisme est plus marqué (ouverture des cycles et augmentation de l'aimantation à saturation).

Comme nous l'avons vu, plusieurs modèles faisant intervenir des lacunes d'oxygène ont été proposés pour expliquer le ferromagnétisme des DMO. Le modèle de Coey fait intervenir des défauts chargés présentant des orbitales de types s assez étendues (polarons magnétiques) [107]. La localisation des électrons provenant d'une lacune d'oxygène sur les ions Ce dans CeO_2 semble écarter ce modèle. En effet, les électrons donnés par la lacune étant associé à un ion cérium, le nombre de lacunes chargées pouvant former un polaron magnétique sera très faible. Quant au polaron Ce^{3+} , son rayon est trop petit (orbitale de type f) pour entrer dans le cadre du modèle de Coey.

Plus intéressant pour CeO_2 , le modèle de Kikoin et Fleurov prétend expliquer le ferromagnétisme de DMO isolants (cas de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$). Ce modèle, développé pour $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$, fait intervenir des complexes de type Co^{2+} /lacune d'oxygène. Or, la présence de ce type de complexes est extrêmement probable dans $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$. Néanmoins, des mesures devront confirmer leur présence et un modèle prenant en compte les spécificités de CeO_2 devra être bâti.

Dans tous les cas, pour comprendre le ferromagnétisme de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$, il faudra impérativement élucider sa micro-structure. Il est essentiel de savoir où se trouvent les

atomes de cobalt, s'ils forment bien des complexes avec les lacunes d'oxygène ou avec Ce^{3+} . D'autres part, il serait très intéressant de savoir si tout le moment magnétique est porté par le cobalt ou si une contribution du cérium, voire de l'oxygène existe. Dans le chapitre suivant je présenterai plusieurs mesures permettant de répondre à ces questions.

Une explication complète du ferromagnétisme des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ devra également rendre compte de l'anisotropie observée. Même si la micro-structure de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ n'est pas encore connue, nous pouvons d'ores et déjà esquisser quelques pistes pour expliquer cette anisotropie

Anisotropie

Pour expliquer l'anisotropie magnétique des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ plusieurs pistes sont envisageables. Nous avons vu plus haut que le cobalt inséré dans une matrice de CeO_2 pouvait former des complexes avec les lacunes d'oxygène. Dans le cadre d'un ferromagnétisme lié à ces lacunes, on peut imaginer que ces complexes jouent un rôle dans l'anisotropie. En effet, les déformations du réseau cristallin qu'ils induisent peuvent favoriser l'apparition d'un axe privilégié.

En principe, la répartition et la conformation spatiale (choix de l'atome ou des atomes manquants) de ces complexes devraient être aléatoires. Cependant, le fait que $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ soit produit en couche mince pourrait favoriser certaines configurations aussi bien pour les complexes eux-même que pour les déformations associées. En effet, durant la croissance, l'énergie des atomes de surface (venant directement du plasma) est beaucoup plus grande que celle des atomes déjà déposés. Les structures ont donc tendance à se former à la surface du film. Dans ce contexte, la formation de complexes Co^{2+} /lacune d'oxygène (et les déformations associées) serait contrainte par la présence d'une surface libre.

Si l'anisotropie est bien due à une organisation particulière des complexes Co^{2+} /lacune d'oxygène, alors on peut comprendre la perte (ou modification) de l'anisotropie après recuit de la manière suivante. Pendant le recuit sous O_2 , la plupart des complexes sont détruits car la quantité de lacunes d'oxygène diminue fortement. Pendant le recuit sous vide, la quantité de lacunes d'oxygène remonte mais la formation des complexes a lieu dans la masse de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et ne subit pas les contraintes liées à la présence d'une surface libre. Dans ce cas les complexes ne s'organiseraient pas, entraînant la disparition de l'anisotropie magnétique.

On peut aussi plus simplement penser que la disparition de l'anisotropie est une question de cinétique. La durée du recuit (> 4 heures) laisserait le temps aux lacunes de diffuser et aux complexes de se désorganiser. La durée de la croissance étant plus faible (< 2 heures) ce phénomène n'aurait pas le temps de détruire l'anisotropie.

Une autre explication possible à l'anisotropie observée est l'existence d'un gradient de concentration en cobalt dans les couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. En effet, compte-tenu de la méthode de croissance (tirs alternatifs sur des cibles de CeO_2 et de CoO), si le cobalt diffuse peu il va rester localisé dans des plans parallèles à la surface du film : les zones riches en cobalt seraient ferromagnétiques, contrairement aux zones pauvres en cobalt (FIG. 4.9). Cette structure rappelle celle des multicouches métalliques types Co/Pt dans lesquelles on peut observer une anisotropie perpendiculaire suivant l'épaisseur des différentes couches [141]. Dans ces systèmes, l'anisotropie est dominée par un terme d'interface entre les zones ferromagnétiques et non-ferromagnétiques. Un phénomène similaire pourrait expliquer l'anisotropie hors plan des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

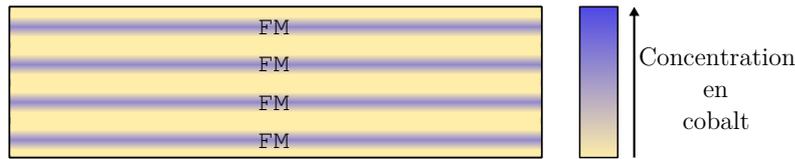


FIG. 4.9 – Représentation schématique d’une distribution possible du cobalt dans des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

Dans ce cadre, la disparition de l’anisotropie s’expliquerait par la diffusion du cobalt à travers toute la couche. En effet, la durée du recuit (et a fortiori celle de recuits successifs) permettrait à la concentration en cobalt de s’homogénéiser. La structure du type multicouche disparaissant, l’anisotropie serait supprimée.

Ce mécanisme peut paraître intéressant pour expliquer l’anisotropie magnétique de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Cependant, l’anisotropie existe aussi bien dans des couches très lisses (rugosité de 0,3 nm indépendante de l’épaisseur du film) épitaxiées sur SrTiO_3 que dans des couches rugueuses faites sur Si (la rugosité est au moins quatre fois plus grande que pour les échantillons épitaxiés). Dans le deuxième cas il semble peu probable que des zones plus concentrées en cobalt s’organisent selon des plans parallèles. Il convient donc d’étudier plus en détail la répartition du cobalt dans ces deux types de couches avant de conclure quant à la pertinence de cette explication à la présence d’une anisotropie magnétique.

Chapitre 5

Perspectives

5.1 Magnéto-optique

Récemment, nous avons commencé à étudier les propriétés magnéto-optiques des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ en collaboration avec Niels Keller du GEMaC – Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines. Un dispositif de mesure en transmission¹ nous a permis d'enregistrer la rotation Faraday et l'ellipticité Faraday en fonction du champ magnétique. Nous avons ainsi pu mesurer l'aimantation à saturation (en fait l'ellipticité à saturation) en fonction de la température. L'échantillon étant maintenu sous un vide primaire nous avons pu nous affranchir des effets produits par un recuit sous O_2 sur les propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$.

La figure 5.1 montre les résultats obtenus sur l'un des échantillons utilisés pour cette étude. Les cycles d'aimantation sont similaires à ceux obtenus par les autres méthodes de magnétométrie : SQUID, VSM, AGFM (FIG. 5.1 (a)). La mesure de l'aimantation à saturation en fonction de la température nous a permis de déterminer la température de Curie : ~ 750 K (FIG. 5.1 (b)). L'autre échantillon mesuré avait une température de Curie légèrement supérieure ~ 790 K.

Nous avons prévu de compléter cette étude préliminaire par une étude de l'évolution de la température de Curie en fonction de la concentration en lacunes d'oxygènes de la couche. Des recuits sous vide successifs de plus en plus longs ou à des températures de plus en plus élevées nous permettront d'obtenir des concentrations en lacunes croissantes. L'évolution éventuelle de la concentration en lacunes pendant la mesure devra être contrôlée. Si le couplage ferromagnétique fait intervenir les lacunes d'oxygène, on s'attend à ce que la température de Curie augmente avec leur concentration.

5.2 Absorption des rayons X

Pour identifier les mécanismes de couplage ferromagnétique dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ il est nécessaire d'étudier sa structure microscopique. En effet, connaître la position des atomes de cobalt dans CeO_2 , leur valence ainsi que celle des atomes de cérium permettra de

¹La géométrie de ce dispositif permet de mesurer l'effet Faraday : la direction de propagation du faisceau lumineux est perpendiculaire à la surface du film ainsi que le champ magnétique. Nous avons utilisé une longueur d'onde de 450 nm.

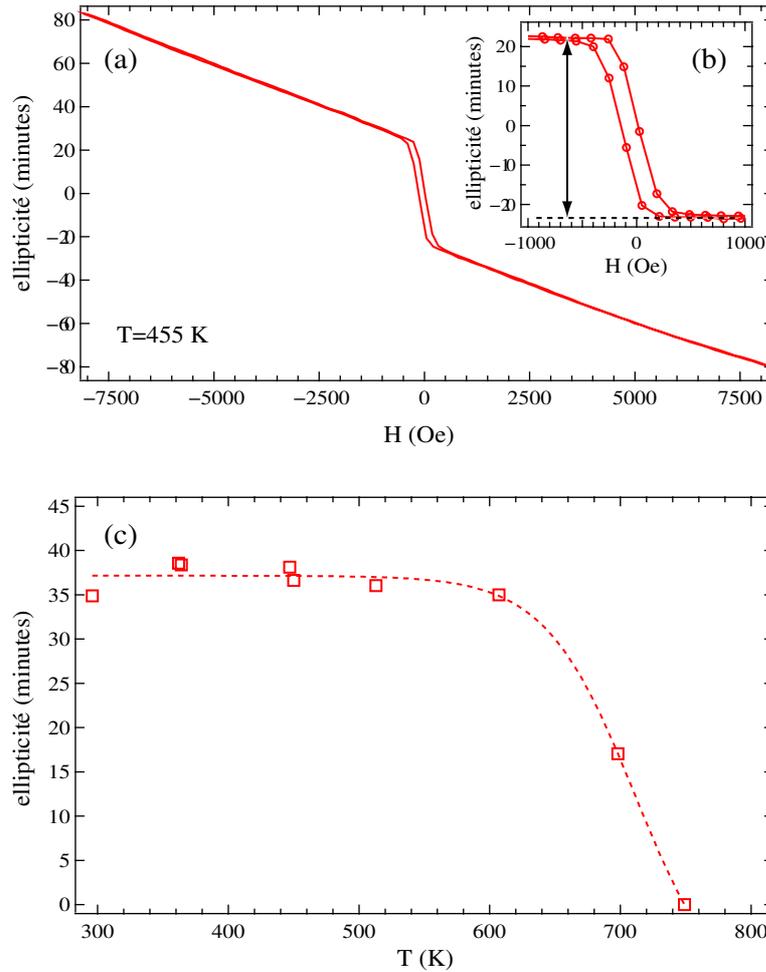


FIG. 5.1 – (a) Ellipticité en fonction du champ magnétique d’une couche mince de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}|_{\text{Vi}}$ épitaxiée sur SrTiO_3 . (b) Zoom sur la partie centrale du cycle. (c) Aimantation à saturation en fonction de la température de la même couche mince. Le trait pointillé est un guide pour l’œil.

savoir si les modèles proposés pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMO sont pertinents pour $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. De plus, il faudrait également identifier les atomes porteurs du moment magnétique. L’absorption des rayons X est l’outil idéal pour réaliser toutes ces études. Plusieurs projets synchrotron ont été déposés afin de répondre à toutes ces questions.

Nous avons prévu d’étudier des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ contenant différentes quantités de cobalt faites sous vide et sous O_2 et d’observer leurs évolutions en fonction de recuits par différentes techniques d’absorption X. Les études XANES (« X-ray Absorption Near Edge Structure ») et EXAFS (« Extended X-ray Absorption Fine Structure ») au seuil $L_{2,3}$ de Ce et au seuil K de Co devraient nous permettre de déterminer la valence de ces deux éléments dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et la position de Co dans la matrice de CeO_2 . Il est également prévu de suivre le signal XNLD (« X-ray Natural Linear Dichroism ») sur ces mêmes seuils afin de détecter des éventuelles distorsions du réseau cristallin.

Nous prévoyons également d’étudier les propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ au

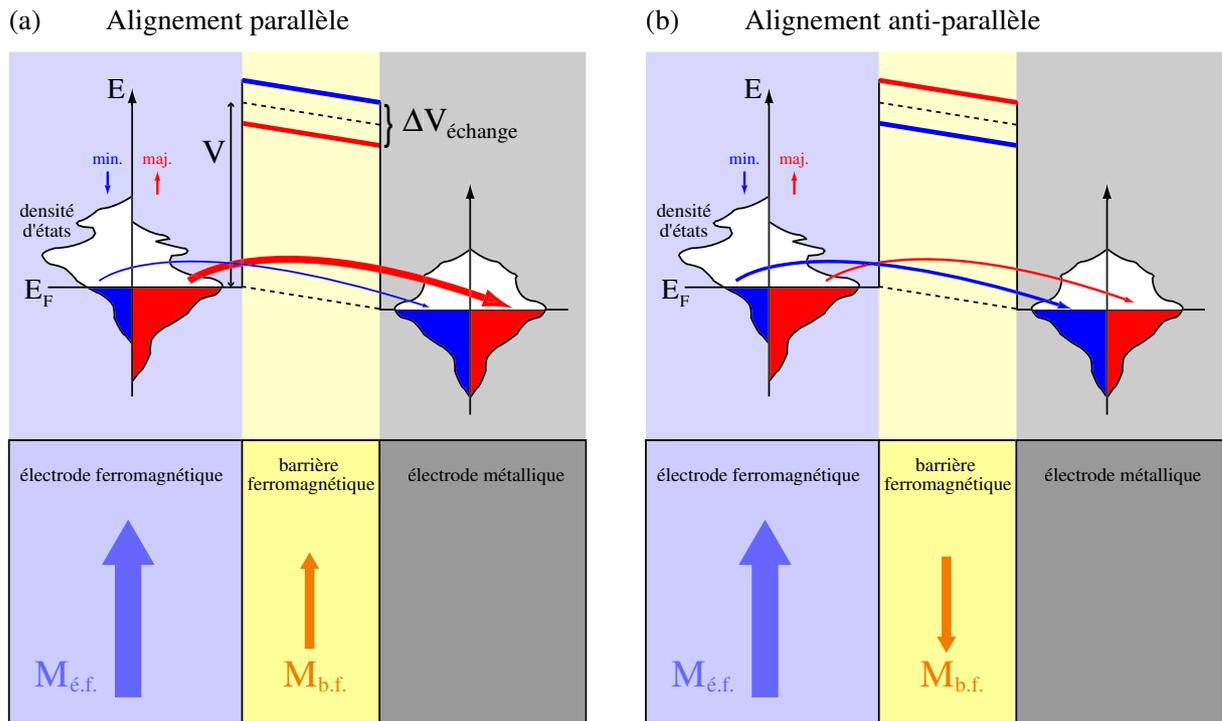


FIG. 5.2 – Schéma de principe d’une jonction tunnel magnétique composée d’une électrode ferromagnétique, d’une barrière tunnel ferromagnétique (filtre à spin) et d’une électrode non magnétique. Cas d’un alignement (a) parallèle ou (b) antiparallèle de l’électrode et de la barrière ferromagnétique. La polarisation de l’électrode ferromagnétique est supposée positive.

niveau atomique par XMCD. Les seuils $M_{4,5}$ de Ce, $L_{2,3}$ de Co et K de O seront étudiés. La question de la présence d’une phase secondaire ferromagnétique (Co métallique ou alliage Co/Ce) devrait être définitivement tranchée par ces mesures. Nous déterminerons la contribution des ions cobalt à l’aimantation globale de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Nous pourrions également détecter une éventuelle hybridation des orbitales $3d$ du cobalt avec les orbitales $2p$ de l’oxygène et voir si les ions cérium contribuent au ferromagnétisme. La dépendance angulaire du signal XMCD nous permettra d’obtenir des informations supplémentaires concernant l’anisotropie magnétique.

5.3 Filtre à spin

Le courant traversant un métal ferromagnétique (comme le fer ou le cobalt) est polarisé en spin : les électrons adoptent plus volontiers une orientation de spin plutôt que l’autre. Certains composés (les demi-métaux) présentent même une polarisation totale. Cette propriété des métaux ferromagnétiques permet d’injecter un courant polarisé en spin soit dans d’autres métaux soit dans des semi-conducteurs (le plus souvent à travers un barrière tunnel). On peut également créer des composants magnétorésistifs en séparant deux couches minces ferromagnétiques par une barrière isolante (jonction tunnel magnétique) comme dans le système Fe/MgO/Fe [19]. La production de courants polarisés en

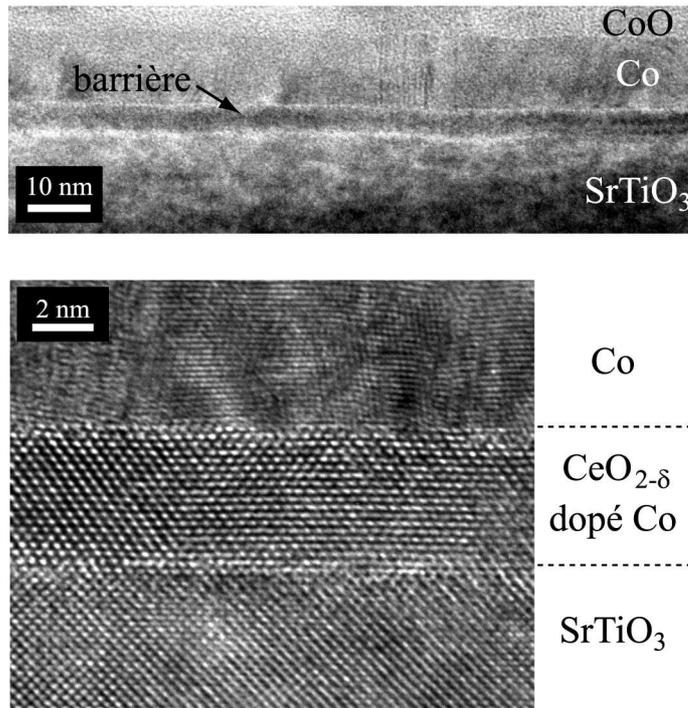


FIG. 5.3 – Images de microscopie électronique d’une couche mince de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ de 4,6 nm épitaxiée sur SrTiO_3 recouverte d’une électrode de Co et d’une couche de CoO.

spin est essentielle à l’électronique de spin.

On peut également obtenir un courant polarisé en spin en utilisant un *filtre à spin*. Comme son nom l’indique, un tel composant doit bloquer les électrons d’une orientation de spin et laisser passer les électrons de l’autre orientation. En principe, la traversée d’un courant à partir d’une électrode non magnétique à travers un isolant ferromagnétique par effet tunnel devrait conduire à un tel filtrage. En effet, dans un isolant ferromagnétique on s’attend à ce que la hauteur de la barrière tunnel soit dépendante du spin. Une des deux orientations de spin traverse alors plus facilement la barrière tunnel conduisant à une polarisation du courant tunnel (FIG. 5.2).

Cet effet a bel et bien été observé : d’abord avec le composé EuS [142] puis plus récemment dans le multiferroïque BiMnO_3 [143] ou la ferrite à structure spinelle CoFe_2O_4 [143]. Dans ces deux derniers cas, l’effet de filtrage de spin est mis en évidence par des mesures de magnétorésistance. Pour ce faire, l’isolant ferromagnétique est incorporé dans une jonction tunnel magnétique comprenant une électrode ferromagnétique et une électrode non magnétique. Le courant tunnel dépend alors de l’orientation relative des deux couches ferromagnétiques (FIG. 5.2).

Des mesures de résistivité préliminaires ont montré que $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ était très isolant. Cette observation, en plus de ses propriétés magnétiques, en fait un très bon candidat pour la fabrication d’un filtre à spin. Nous prévoyons donc d’incorporer $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ dans des jonctions tunnel magnétiques afin d’évaluer ses capacités de filtrage. Pour cela, la croissance de couches ultra-minces (quelques nanomètres) de $(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ doit être maîtrisée. En fait, cette étape a déjà été franchie et nous avons produit des hétéro-structures

SrTiO₃/(Ce,Co)O_{2-δ}/Co/CoO² de très bonne qualité (FIG. 5.3). La prochaine étape sera de remplacer la croissance sur un substrat de SrTiO₃ par la croissance sur une électrode métallique de (La,Sr)TiO₃. Cette étude est menée en collaboration avec Abdelmadjid Anane, Agnès Barthélémy et Jean-Marie Georges de l'UMP CNRS/Thalès.

5.4 Autres perspectives

Calcul ab-initio

Des calculs ab-initio sont en cours pour rendre compte des propriétés ferromagnétiques de (Ce,Co)O_{2-δ} dans le groupe d'Ana Maria Llois à Buenos Aires (CNEA). Ces études sont menées dans le cadre de la DFT (« Density Functional Theory ») en utilisant différentes approximations (LDA, « Local Density Approximation » et GGA, « Generalized Gradient Approximation »). Pour l'instant, seule l'incorporation de cobalt sous forme de Co⁴⁺ substitutionnel a été testée. Les résultats sont encourageants (on prévoit un état ferromagnétique du système) mais il faudra prendre en compte des paramètres réalistes pour obtenir un résultat exploitable. En particulier, il faudra utiliser un état de valence du cobalt plus faible (les mesures spectroscopiques incitent à prendre Co²⁺) et incorporer des lacunes d'oxygène dans le système. Les mesures d'absorption X devraient permettre de préciser les paramètres à prendre en compte pour la modélisation de (Ce,Co)O_{2-δ}.

STM

Nous avons en projet de faire croître de fines couches (quelques nanomètres) de (Ce,Co)O_{2-δ} sur des substrats de SrTiO₃ dopé au Nb. Ces substrats étant conducteurs, l'étude par microscopie à effet tunnel (STM) de la surface de (Ce,Co)O_{2-δ} devient possible. Cette étude nous permettrait d'optimiser les conditions de croissance de (Ce,Co)O_{2-δ} en vue de son incorporation dans des jonctions tunnel magnétiques. De plus, il serait possible de compléter les mesures d'absorption X concernant la valence et l'environnement du cobalt. En effet, les perturbations induites dans le réseau cristallin par la présence d'une impureté (ici du cobalt) sont visibles en STM. Le comportement à la surface de (Ce,Co)O_{2-δ} des ions cobalt et des éventuels complexes associés pourrait être étudié. Nous pourrions alors préciser l'organisation de ces structures pendant la croissance et voir si elles restent stable après la croissance en comparant les résultats obtenus par STM et ceux obtenus par XAS.

²La couche de CoO est utilisée pour bloquer l'aimantation du cobalt et ainsi favoriser un retournement indépendant de l'aimantation des couches de Co et de (Ce,Co)O_{2-δ}

Deuxième partie

Nano-particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$

Chapitre 6

Systèmes granulaires ferromagnétiques

6.1 Historique

Depuis la fin des années 1980, les multicouches métalliques et les systèmes granulaires de taille nanométrique ont été beaucoup étudiés. L'inclusion de métaux ferromagnétiques (fer, cobalt et nickel principalement) dans ce type de systèmes a conduit à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 dans des multicouches fer/chrome [3]. Quelques années plus tard, la GMR a également été observée dans des systèmes métalliques granulaires constitués de nano-particules de cobalt insérées dans une matrice de cuivre ou d'argent [4, 144]. Depuis ces travaux, de nombreuses études ont été menées pour augmenter la GMR dans les systèmes granulaires métalliques. Les systèmes comportant des nano-particules de cobalt ont été particulièrement étudié, tant du point de vue expérimental que théorique [145, 146, 147].

Parallèlement à ces travaux, des études portant sur des systèmes granulaires comportant une matrice isolante comme Al_2O_3 , SiO_2 , CoO , ZrO_2 , TiO_2 ou des gaz rares en matrice ont été menées [148, 149, 131, 150, 151, 7]. On a observé de la magnétorésistance tunnel (TMR) dans ces systèmes. En fait, la TMR avait déjà été observée il y a longtemps dans les systèmes granulaires Ni-SiO_2 et Co-SiO_2 [152, 153]. Après la découverte de la GMR dans des systèmes granulaires avec une matrice métallique, l'étude de la TMR dans les systèmes granulaires avec une matrice isolante a connu un fort regain d'intérêt.

6.2 Magnétorésistance

Schématiquement, dans les systèmes granulaires avec une matrice isolante, la magnétorésistance est due à la dépendance en spin de l'effet tunnel entre grains métalliques voisins : un électron a plus de chance de passer sur un grain voisin si son orientation de spin est la même que le moment magnétique de ce grain. Par conséquent, lorsque le moment magnétique de tous les grains pointe dans la même direction, sous l'effet d'un champ magnétique externe par exemple, la résistance est minimale (FIG. 6.1 (a)). Symétriquement, lorsque les moments magnétiques sont orientés aléatoirement, la résistance est maximale (FIG. 6.1 (b)).

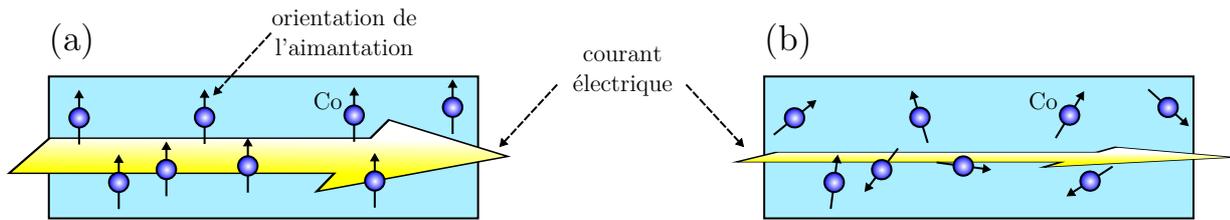


FIG. 6.1 – Représentation schématique de la conductivité d'un système granulaire avec une matrice isolante selon l'orientation relative de l'aimantation des particules. (a) Cas ordonné et (b) cas désordonné.

Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte de la TMR dans les systèmes granulaires. Les modèles de Helman et Abeles [154] et d'Inoue et Maekawa [155] rendent bien compte des différents comportements de la TMR vis-à-vis de la température. Le premier modèle rend compte de la dépendance en T^{-1} de la TMR alors que le second modèle explique pourquoi la TMR est parfois pratiquement indépendante de la température. En revanche, aucun de ces modèles n'explique la forte augmentation de la TMR parfois observée à basse température. Mitani et coll. ont donc étendu le modèle de Inoue et Maekawa pour prendre en compte l'effet tunnel entre particules de tailles différentes [156]. Selon eux, la forte augmentation de la TMR à basse température est due à des processus de transfert d'électron impliquant plus de deux nano-particules (processus d'ordre supérieur). L'existence de ces processus est supposée inhérente à la large distribution de la taille des particules dans les systèmes granulaires. Cependant, une forte augmentation de la TMR à basse température a aussi été observée dans des systèmes où la taille des particules est relativement uniforme [131, 151]. Ceci suggère que ces processus d'ordre supérieur peuvent également avoir lieu entre particules de même taille.

6.3 Élaboration

Les méthodes d'élaboration des systèmes granulaires avec une matrice isolante sont nombreuses, les plus répandues étant le co-sputtering et la co-évaporation [148, 149, 152, 153]. Les ensembles de nano-particules obtenus par ces deux méthodes présentent typiquement une large distribution en taille. Une corrélation entre la concentration en métal et la taille moyenne des particules est observée (les deux augmentent simultanément). Par ces méthodes, il est donc quasiment impossible de produire un ensemble de petites particules (quelques nanomètres) de tailles et de distances inter-particule uniformes. De plus, en utilisant ces méthodes il est très probable que des impuretés magnétiques soient présentes dans la matrice. Ces impuretés modifieraient le transport tunnel au sein du système [157].

Un autre point qui est rarement abordé est la réactivité à l'interface métal/matrice isolante. En effet, la qualité de l'interface doit être bonne afin de préserver la polarisation en spin des électrons lors des processus de transfert par effet tunnel. Des nano-particules insérées dans une matrice d'oxyde peuvent par exemple être oxydées en surface [158, 159]. Pour comprendre et augmenter la TMR dans ces systèmes (pour son utilisation dans des

dispositifs électroniques), l'obtention de systèmes dont les paramètres (en particulier la taille des particules, la forme des particules, la distance inter-particules, l'interface nano-particule/matrice) sont bien contrôlés est indispensable. Seules quelques techniques ont été proposées pour obtenir de tels systèmes aux paramètres bien définis. Parmi elles, citons l'ablation laser et le dépôt par faisceau d'agrégats [131, 150, 151].

6.4 L'étude du système granulaire Co-TiO_{2-δ}

Le choix de la matrice et du métal ferromagnétique est également important pour obtenir des TMR élevées. Le cobalt est très souvent employé dans les systèmes granulaires. Il possède une température de Curie élevée (> 1000 °C) et une forte polarisation de spin ($P_{Co} = 0.45$). Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à grand gap (3,1 eV). Il a été très étudié pour des applications en opto-électronique et depuis 2001 pour des applications en électronique de spin [35].

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, magnétiques et de transport d'un ensemble plan de particules de cobalt insérées dans une matrice de TiO_{2-δ}. Pour un bon contrôle des paramètres du système nous avons choisi l'ablation laser comme méthode de croissance. Tout d'abord, la structure des nano-particules et l'état de valence du cobalt ont été étudiés ainsi que certaines propriétés de la matrice telle que la stœchiométrie et la conductivité. Ensuite, les différences entre des échantillons élaborés à température ambiante et à 350 °C ont été examinées. Enfin, les propriétés magnétiques et de magnéto-transport ont été étudiées.

Chapitre 7

Caractérisation structurale et spectroscopique de films granulaires de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$

7.1 Élaboration des nano-particules

Les films de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ sont produits par ablation laser (voir annexe A). Le montage d'ablation laser et les paramètres du laser sont identiques à ceux décrits au chapitre 2. Les films sont déposés sur un substrat de Si(100). On utilise des cibles de TiO_2 et de Co. Des films ont été élaborés à température ambiante, à 350 °C et à 650 °C. La pression durant la croissance est d'environ 10^{-6} mbar.

La procédure de croissance est la suivante (FIG. 7.1) :

- une première couche de 40 nm de $\text{TiO}_{2-\delta}$ est déposée sur le substrat de silicium (2000 tirs à environ 0,2 Å/tir) ;
- le cobalt est déposé à une vitesse¹ d'environ 0,1 Å/tir. Pour obtenir des nano-particules, on effectue 100 tirs, soit l'équivalent d'une couche continue de 1 nm de cobalt (FIG. 7.1 (a)). Pour obtenir une couche continue, il faut environ 500 tirs (FIG. 7.1 (b)) ;
- on dépose une deuxième couche de 40 nm de $\text{TiO}_{2-\delta}$ pour recouvrir le cobalt.

On obtient un ensemble plan de particules de cobalt (ou un film continu) inséré dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$ (FIG. 7.1).

7.2 Propriétés structurales

La structure des films granulaires de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ a été étudiée par microscopie électronique en transmission. La figure 7.2 montre des coupes TEM d'une couche continue de Co (épaisseur de 6 nm) faite à température ambiante et d'ensembles de particules de cobalt (quantité de cobalt équivalente à une couche continue de cobalt de 1 nm) faits à température ambiante et à 350 °C. Le film continu est polycristallin avec des grains d'environ 6 nm de hauteur et 10 nm de largeur (FIG. 7.2 (a)). On observe à la fois la

¹La puissance du laser est la même que pour le dépôt de $\text{TiO}_{2-\delta}$ mais l'ablation de la cible de cobalt est plus difficile que celle des cibles d'oxydes.

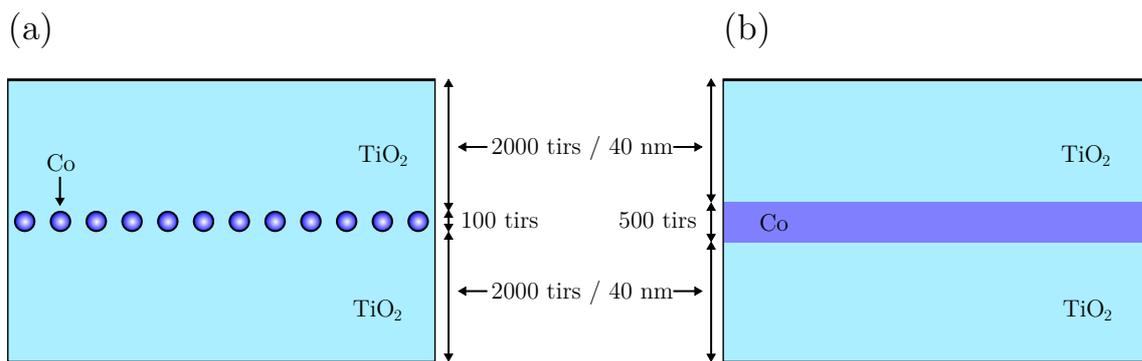


FIG. 7.1 – Schéma de la structure (a) d'un ensemble plan de particules de cobalt ou (b) d'une fine couche de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$.

phase α (structure HCP) et la phase β (structure FCC) du cobalt métallique, avec une prédominance de cette dernière (FIG. 7.3). Des films similaires sont obtenus à 350°C . Dans tous les cas la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$ est très peu organisée. Elle est nano-cristalline, voire amorphe.

Lorsqu'on dépose seulement l'équivalent d'une couche continue de 1 nm de cobalt, la croissance des cristaux de cobalt s'arrête au stade de la nucléation. On obtient ainsi un ensemble de nano-particules (FIG. 7.2 (a) et (b)). Dans le cas d'une croissance à température ambiante, on obtient des particules quasiment sphériques d'un diamètre d'environ 3 nm (FIG. 7.2 (a)). La dispersion en taille des particules est faible et la distance inter-particules est d'environ 2 nm. Contrairement au cas des couches continues, nous ne sommes pas parvenus à observer les plans atomiques dans de telles particules de cobalt

Dans le cas d'une croissance à 350°C , on obtient pratiquement les mêmes résultats. La forme des nano-particules change un peu : elles deviennent légèrement aplaties avec une hauteur d'environ 3 nm et une largeur d'environ 4 nm. La taille des nano-particules est plus dispersée que dans le cas d'une croissance à température ambiante. La distance inter-particules est comprise entre 2 et 3 nm.

La croissance est complètement différente à 650°C . À cette température, et pour une quantité de cobalt déposée équivalente, de plus grosses particules se forment avec une distribution en taille plus grande. La forme des particules est aussi moins bien définie. Typiquement, le diamètre des particules est compris entre 5 et 10 nm. Dans ce cas (grosses particules), on peut distinguer le réseau cristallin des particules. Ces dernières adoptent principalement la structure FCC du cobalt métallique.

7.3 Valence du cobalt

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les propriétés de transport des systèmes granulaires dépendent en partie de la qualité de l'interface particule/matrice. De plus, pour obtenir des propriétés intéressantes, les particules doivent être métalliques et ferromagnétiques. Les particules des films de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ décrits plus haut étant trop petites pour obtenir des images de leur réseau cristallin, nous ne savons pas si elles sont

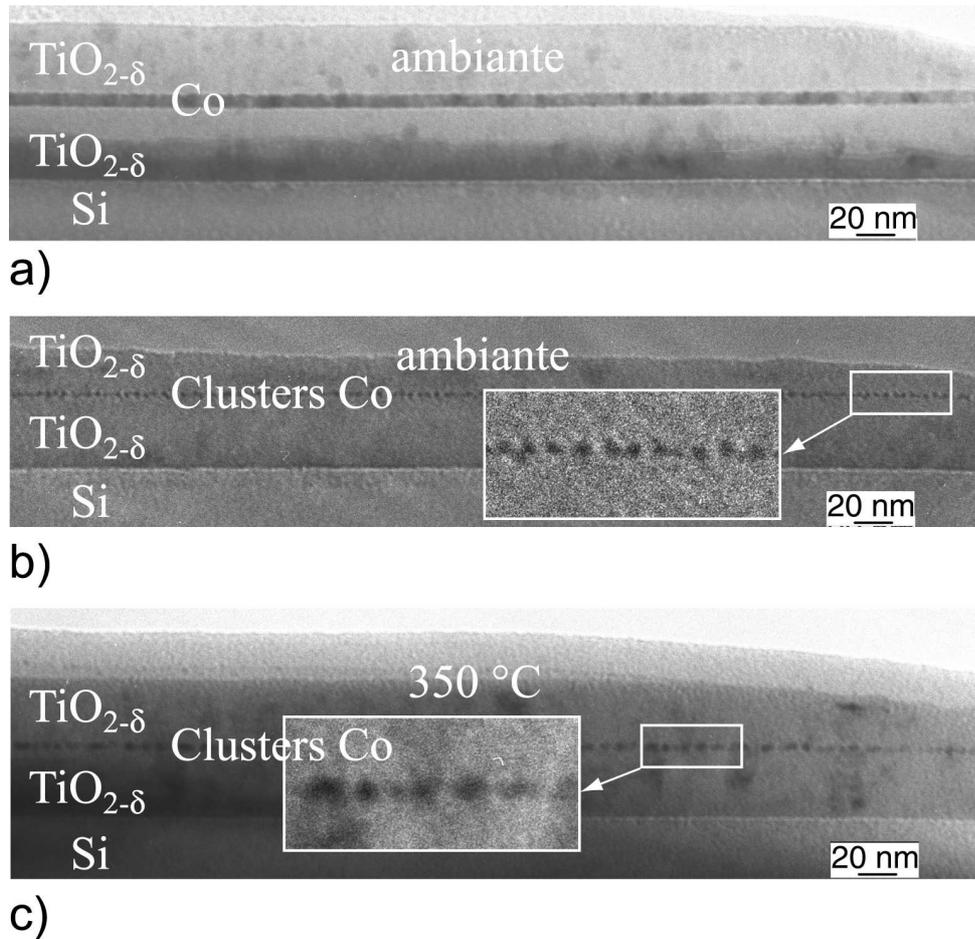


FIG. 7.2 – Images de microscopie électronique (a) d'une fine couche de cobalt (6 nm) élaborée à température ambiante et de nano-particules de cobalt élaborées (b) à température ambiante et (c) à 350 °C, dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$. Pour les films composés de nano-particules, la quantité de cobalt déposé est équivalente à une couche continue de 1 nm.

bien constituées de cobalt métallique. Nous avons utilisé la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, « electron energy loss spectroscopy ») pour déterminer l'état de valence du cobalt dans le système granulaire $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$. La résolution en énergie (1 eV) ne permet pas de distinguer le décalage chimique entre Co^0 , Co^{2+} et Co^{3+} au seuil $L_{2,3}$. Cependant la forme des pics L_3 et L_2 et le rapport de leurs aires sont sensibles à l'état de valence du cobalt [160].

Les spectres EELS de référence de Co^{2+} et d'un mélange $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ au seuil L ont été établis à partir de cristaux de CoO et de Co_3O_4 respectivement. Les cristaux, de 70 nm pour CoO et de 80 nm pour Co_3O_4 , ont d'abord été identifiés, à partir d'images TEM haute résolution, par leur réseau cristallin. Le spectre de Co^0 a été établi à partir d'un film de cobalt continu polycristallin de 6 nm d'épaisseur. La figure 7.4 montre le spectre obtenu sur les nano-particules de cobalt élaborées à température ambiante ainsi que les spectres de référence. Les nano-particules faites à 350 °C présentent un spectre similaire. Sur tous les spectres, nous avons soustrait le fond dû aux électrons secondaires.

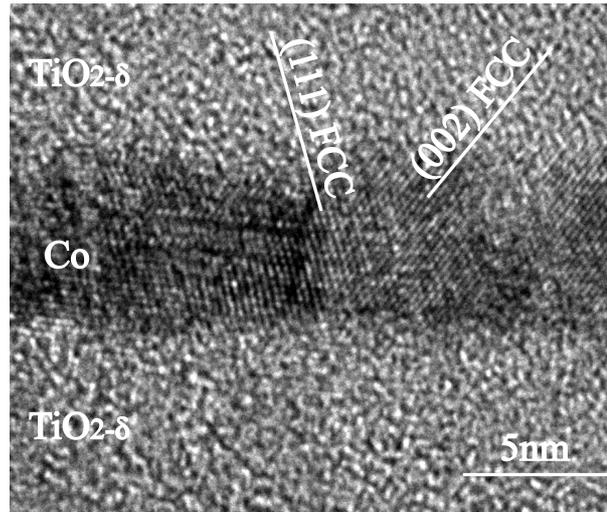


FIG. 7.3 – Image de microscopie électronique haute résolution d'une fine couche de cobalt (6 nm) élaborée à température ambiante.

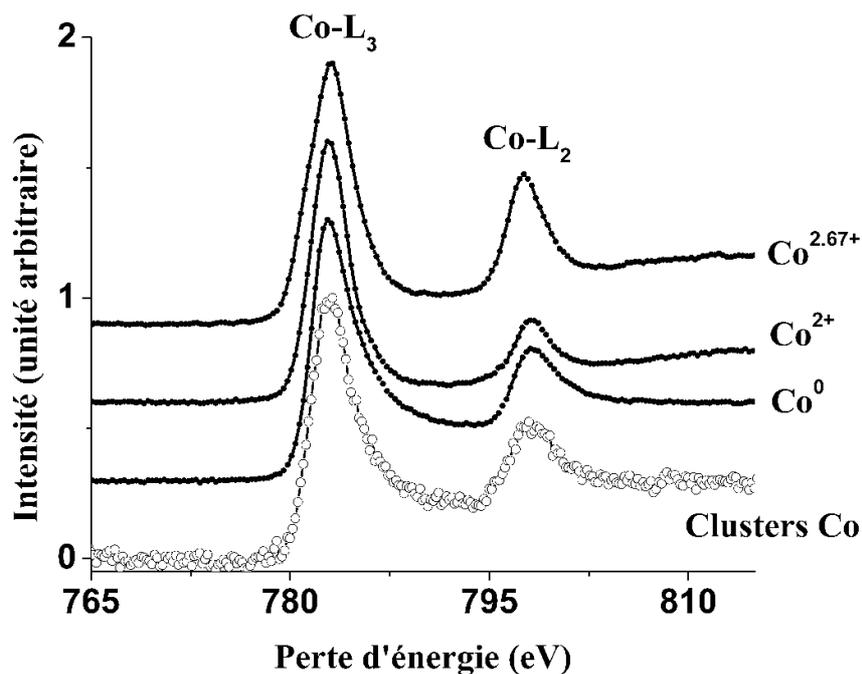


FIG. 7.4 – Comparaison des spectres de perte d'énergie des électrons au seuil $L_{2,3}$ du cobalt, d'un ensemble plan de nano-particules de cobalt élaboré à température ambiante, dans une matrice de $TiO_{2-\delta}$ et de références de cobalt métallique, de CoO et Co_3O_4 .

Les spectres au seuil $L_{2,3}$ du cobalt présentent deux caractéristiques particulièrement sensibles à la valence du cobalt : le rapport L_3 / L_2 de l'aire des pics et la forme du spectre. Le rapport L_3 / L_2 dans les nano-particules et dans Co^0 est beaucoup plus grand

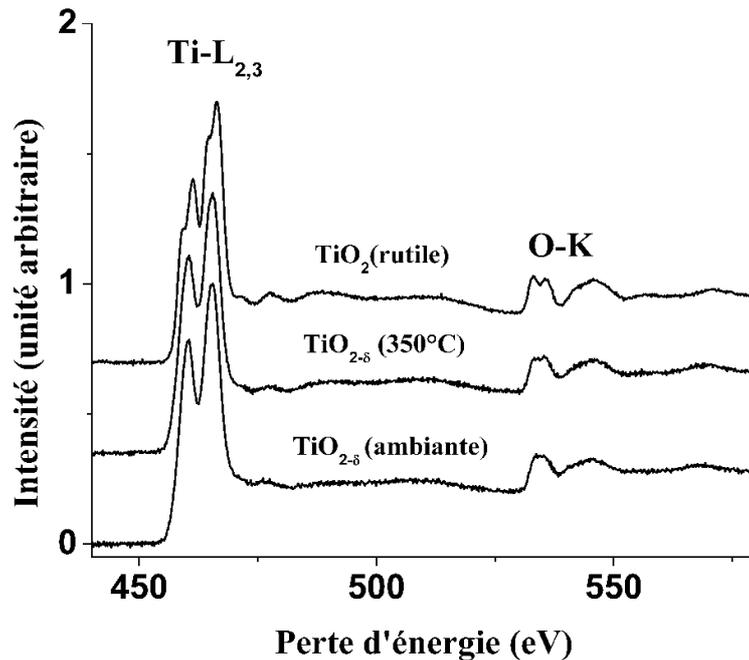


FIG. 7.5 – Comparaison des spectres de perte d'énergie des électrons aux seuils $L_{2,3}$ du titane et K de l'oxygène d'échantillons de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ élaborés à température ambiante et à 350°C et d'une référence de rutile.

que celui de Co_3O_4 ($\text{Co}^{2.67+}$) et plus petit que celui de CoO (Co^{2+}). La forme des pics L_3 et L_2 est plus asymétrique dans le cas de Co métal et des nano-particules. De plus, le fond est plus haut pour le cobalt métallique et pour les nano-particules que pour les oxydes de cobalt. Le spectre des nano-particules est très proche de celui du cobalt métallique. En fait, dans la limite de sensibilité de l'EELS, on n'observe pas de différences entre les deux. On peut donc en déduire que les nano-particules sont principalement composées de cobalt métallique.

Il est important de rappeler que les nano-particules sont très petites. En effet, pour des particules sphériques de 3 nm de diamètre, les atomes de surface représentent environ 30 % du total des atomes. Si un fort transfert de charge s'opérait entre les atomes de cobalt de surface des nano-particules et l'oxygène de la matrice, une grande partie du cobalt serait oxydé. Dans ce cas, le spectre EELS des nano-particules différerait de celui de Co métal. Ce n'est pas ce qui est observé. La présence d'une coquille oxydée autour des nano-particules, correspondant à l'oxydation de tous les atomes de surface, peut être exclue. L'interface entre les nano-particules et la matrice est donc abrupte.

7.4 Caractéristiques de la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$

7.4.1 Stœchiométrie

La variabilité de la stœchiométrie du dioxyde de titane est bien connue [161]. En fait, il existe pratiquement un continuum de compositions entre TiO et TiO_2 . Les propriétés physiques de $\text{TiO}_{2-\delta}$ et par conséquent de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ sont très dépendantes de la concentration en oxygène. Il convient donc de déterminer la stœchiométrie de la matrice dans $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$. Pour ce faire, nous utilisons la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

La figure 7.5 montre les spectres EELS aux seuils L du titane et K de l'oxygène obtenus pour des films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ élaborés à température ambiante et à 350 °C et pour un cristal de TiO_2 rutile. Le fond dû aux électrons secondaires a été soustrait de ces trois spectres. La forme des spectres de la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$ et du rutile est très similaire. On remarque la séparation des pics Ti $L_{2,3}$ et O K dû à la symétrie octaédrique du champ cristallin. Cette séparation disparaît dans les films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ amorphes. Il est à noter que la forme des spectres EELS au seuil K de l'oxygène est très sensible à l'environnement atomique local. En particulier, les spectres EELS de cristaux de TiO_2 anatase ou de TiO sont très différents de celui du rutile. Les films amorphes de $\text{TiO}_{2-\delta}$ peuvent donc être considérés comme étant dérivés du rutile.

Le rapport entre l'aire des pics du seuil K de O (I_O) et celle des pics du seuil L de Ti (I_{Ti}) peut fournir une estimation de la composition des films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ si on prend le rutile comme standard. En effet, dans un oxyde de composition TiO_x , I_O et I_{Ti} sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{I_O}{I_{\text{Ti}}} = x \frac{\sigma_O}{\sigma_{\text{Ti}}},$$

où σ_O et σ_{Ti} sont les sections efficaces de l'oxygène et du titane. En principe, les sections efficaces des seuils de Ti et de O dépendent de la structure [162]. Cependant, dans le cas présent, les similarités sont très importantes entre les spectres EELS de la matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$ et du rutile. Nous pouvons donc prendre le spectre du rutile comme référence pour calculer le rapport $\sigma_O/\sigma_{\text{Ti}}$ avec $x = 2$. On en déduit ensuite la stœchiométrie des films de $\text{TiO}_{2-\delta}$. En considérant des plages d'énergie de 20 eV à 40 eV après les deux seuils, L de Ti et K de O, on trouve des compositions de $\text{TiO}_{1.95 \pm 0.05}$ pour une croissance à température ambiante et de $\text{TiO}_{1.85 \pm 0.05}$ pour une croissance à 350 °C.

7.4.2 Propriétés électroniques et électriques

Les propriétés électroniques et de transport de la matrice influencent le magnéto-transport dans les systèmes granulaires avec une matrice isolante. En particulier, il existe une relation directe entre le gap de la matrice et la hauteur de la barrière intervenant dans le processus de transport tunnel entre deux nano-particules métalliques. Nous avons produit des films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ à température ambiante et à 350 °C sur de la silice pour déterminer le gap optique (par absorption optique sur des films de 120 nm) et la conductivité (par de simples mesures de transport sur des films de 60 nm).

Bien que les films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ aient une composition proche de celle du rutile, leurs propriétés physiques sont différentes et dépendent fortement de la température de crois-

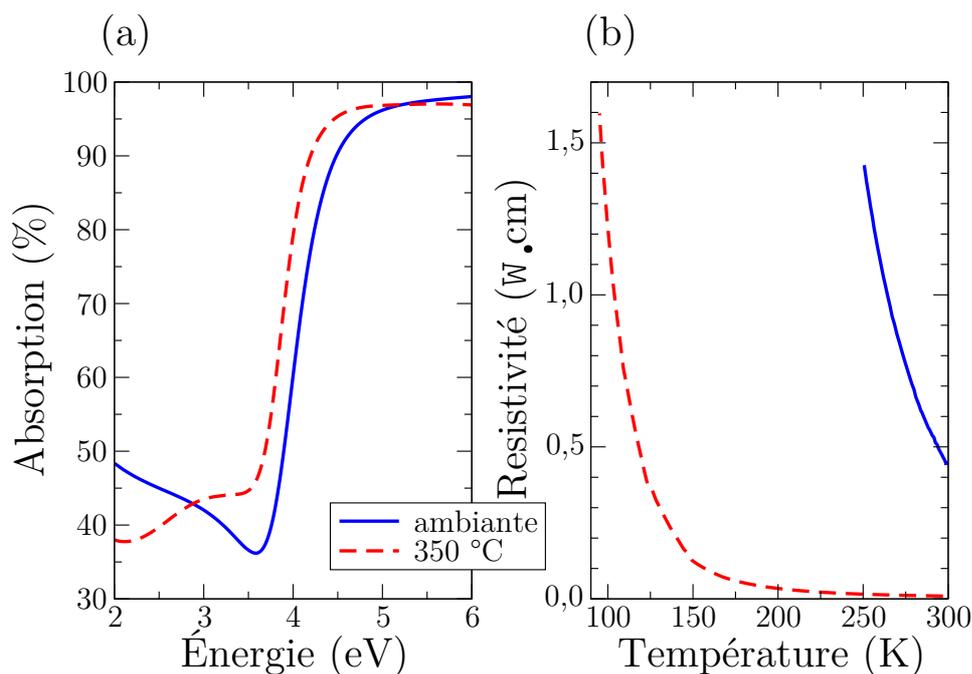


FIG. 7.6 – (a) Absorption optique et (b) résistivité en fonction de la température de films de $\text{TiO}_{2-\delta}$ élaborés à température ambiante et à $350\text{ }^\circ\text{C}$.

sance. À partir des mesures d'absorption réalisées (FIG. 7.6 (a)), un gap optique apparent² d'environ $2,9\text{ eV}$ peut être attribué à $\text{TiO}_{2-\delta}$ lorsque la croissance se fait à température ambiante. Cette valeur est légèrement plus faible que le gap de TiO_2 dans sa forme rutile (3 eV) ou anatase ($3,2\text{ eV}$). Pour une croissance faite à $350\text{ }^\circ\text{C}$, le gap n'est plus que de $2,7\text{ eV}$. Après un recuit de 2 heures, à $350\text{ }^\circ\text{C}$ et sous 1 bar d' O_2 , le gap augmente jusqu'à 3 eV . Ceci suggère que cette diminution du gap par rapport à TiO_2 est due à la déficience en oxygène des films de $\text{TiO}_{2-\delta}$.

Comme on s'y attendait, les mesures de transport révèlent un comportement semi-conducteur de $\text{TiO}_{2-\delta}$ (FIG. 7.6 (b)) : la résistivité augmente lorsque la température diminue selon une loi exponentielle. À 300 K , les films faits à l'ambiante présentent une résistivité de $0,5\ \Omega \cdot \text{cm}$. Lorsqu'on augmente la température de croissance à $350\text{ }^\circ\text{C}$, la résistivité diminue largement : elle n'est plus que de $10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K . Ces observations sont cohérentes avec la stœchiométrie des couches déduite des mesures EELS. En effet, la résistivité de $\text{TiO}_{2-\delta}$ diminue avec l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Ces dernières se forment dans les couches non stœchiométriques pour compenser la charge électrique perdue.

²On utilise la relation entre l'absorbance et l'énergie pour les transitions indirectes : $(\alpha E)^{\frac{1}{2}} = A(E - E_g)$, où E est l'énergie des photons, E_g le gap optique, α l'absorbance et A une constante.

Chapitre 8

Propriétés magnétiques et de magnéto-transport de films granulaires de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$

8.1 Propriétés magnétiques

En collaboration avec José Varalda (departemento de física, universidade federal de São Carlos), nous avons étudiés les propriétés magnétiques d'un ensemble plan de particules de Co inséré dans $\text{TiO}_{2-\delta}$ (cf. chapitre 7). Les résultats montrés ici ont été obtenus sur un film produit à température ambiante. Les particules, regroupées dans un plan, sont quasiment sphériques avec un diamètre d'environ 3 nm et une distance inter-particules d'environ 2 nm.

La figure 8.1 montre l'aimantation en fonction de la température (sous un champ de 100 Oe) après un ZFC et un FC (100 Oe) ainsi que des cycles d'aimantation à 5 K et à 300 K. Le pic observé sur la mesure en température après le ZFC indique clairement la transition des particules vers un état superparamagnétique. La température de blocage est d'environ 17 K. Après ce pic, le système adopte un comportement de type Curie-Weiss. Le pic est très étroit, ce qui confirme la faible dispersion en taille des particules. Dans la partie superparamagnétique les courbes après un ZFC et un FC se superposent indiquant que le couplage magnétique entre les particules est faible.

La température de blocage nous permet de déterminer le rayon moyen des particules. En effet, le volume, V , des particules est relié à la température de blocage, T_b , par la relation suivante (cf. chapitre 3) : $KV = 25k_B T_b$, ou K est la constante d'anisotropie des particules et k_B la constante de Boltzmann. En prenant la constante d'anisotropie du cobalt massif on obtient un rayon moyen d'environ 1,5 nm.

Ceci est en très bon accord avec la taille des particules déterminée sur les images TEM. Il semble donc que la constante d'anisotropie du cobalt dans les particules de notre système soit peu différente de celle du cobalt massif. C'est une indication supplémentaire du fait qu'il n'existe pas de couche de CoO (antiferromagnétique) à la surface des particules. En effet, l'existence d'une telle couche pourrait augmenter l'anisotropie par le couplage d'échange qu'elle aurait avec le coeur ferromagnétique.

Les cycles d'aimantation confirment le comportement superparamagnétique du système. En dessous de T_b , ici à 5 K, le système est dans un état bloqué et on observe un

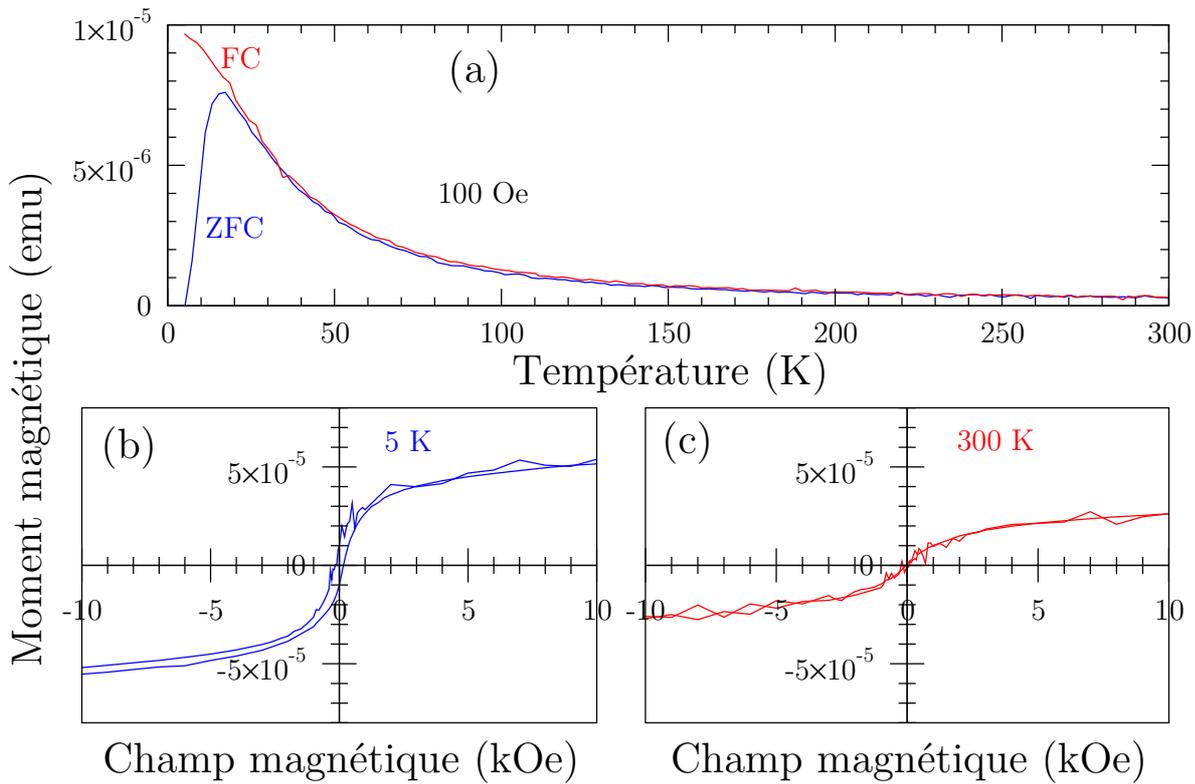


FIG. 8.1 – Propriétés magnétiques d’un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$. (a) Aimantation à 100 Oe après un ZFC et un FC. Cycles d’aimantation en champ parallèle (a) à 5 K et (b) à 300 K.

cycle d’aimantation ouvert de type ferromagnétique. Au dessus de T_b , ici à 300 K, les cycles d’aimantation se ferment et le système devient superparamagnétique. À 5 K, la saturation n’est pas atteinte à un champ de 50 kOe. Ceci indique que soit des particules de très petite taille (≤ 1 nm) soit des impuretés magnétiques (atomes de cobalt isolés) sont présentes.

Comme nous l’avons indiqué au chapitre 3, dans la partie superparamagnétique, le comportement de l’aimantation en fonction du champ magnétique est décrit par une fonction de Langevin (dans le cas de particules identiques). On peut déterminer le moment magnétique moyen des particules en ajustant le cycle d’aimantation obtenu à 300 K par une fonction de Langevin : on obtient $4242 \mu_B/\text{particule}$. Si on considère que les particules sont constituées uniquement de cobalt métallique et que le moment par atome de cobalt est le même que dans le matériau massif ($1,7 \mu_B/\text{Co}$), on peut déterminer le rayon moyen des particules : on obtient un rayon de 1,8 nm.

Ceci est en accord avec les mesures TEM et aussi avec la taille des particules déduite de la température de blocage. Les propriétés magnétiques du système reflètent bien ses propriétés structurales. En effet, le comportement magnétique observé est celui d’un ensemble de particules de cobalt quasiment sphériques, de taille similaire (environ 3 nm de diamètre), très peu couplées entre elles (du point de vue magnétique).

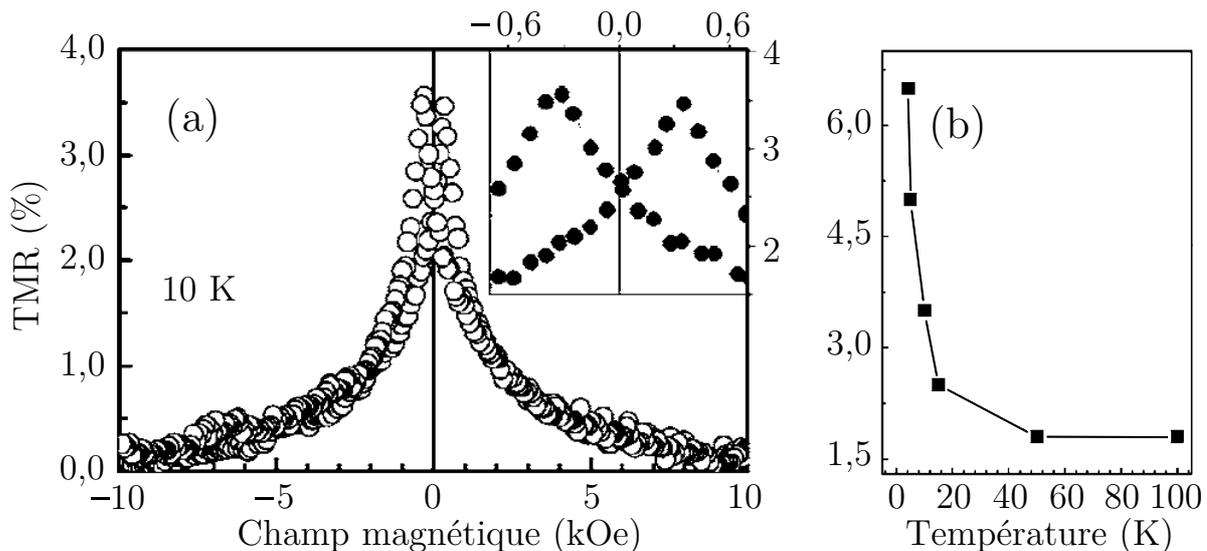


FIG. 8.2 – Propriétés de magnéto-transport d’un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$. (a) TMR en fonction du champ magnétique à 10 K. (b) TMR (maximum) en fonction de la température.

8.2 Propriétés de magnéto-transport

Pour mesurer les propriétés de transport de $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ nous avons déposé des contacts à la surface des échantillons. Plusieurs types de contact ont été utilisés. Pour des mesures préliminaires, nous avons fait des contacts à la laque d’argent sur les échantillons. Dans ce cas les contacts sont séparés de quelques millimètres. Nous avons ensuite déposé, par une méthode de lithographie électronique, des contacts carrés en aluminium de $100\ \mu\text{m}$ et $200\ \mu\text{m}$ de côté séparés par des distances allant de $50\ \mu\text{m}$ à plusieurs millimètres. Les mesures sont faites à chaque fois entre deux contacts.

La résistance des films est très grande à basse température : elle est de l’ordre du gigaohm en-dessous de 10 K. Elle augmente linéairement avec la distance entre les contacts. En revanche, elle est indépendante de la surface des contacts. En-dessous de 50 K, la résistance est proportionnelle à $\exp(b/T)$, où b est une constante. Cette dépendance en température est celle attendue pour un réseau plan de particules métalliques [163].

La figure 8.2 (a) montre la TMR en fonction du champ magnétique sous une tension de 10 V pour des contacts séparés de quelques millimètres. La TMR (en %) est défini par : $\text{TMR} = 100 \times [(R - R_{SAT})/R_{SAT}]$, où R_{SAT} est la résistance du film à saturation. On obtient une TMR maximum de 3,5 % comparable à celle obtenue dans d’autres systèmes du même type [151]. Le maximum de TMR est quasiment constant ($\sim 2\%$) de 100 K à 40 K (FIG. 8.2 (b)). On observe une augmentation importante de ce maximum en-dessous de 20 K.

Ceci rappelle les résultats de Mitani et coll. [156]. Ces auteurs expliquent l’augmentation importante de la TMR à basse température par des processus de transfert d’électron par effet tunnel incluant plus de deux particules. Ces processus vont intervenir des par-

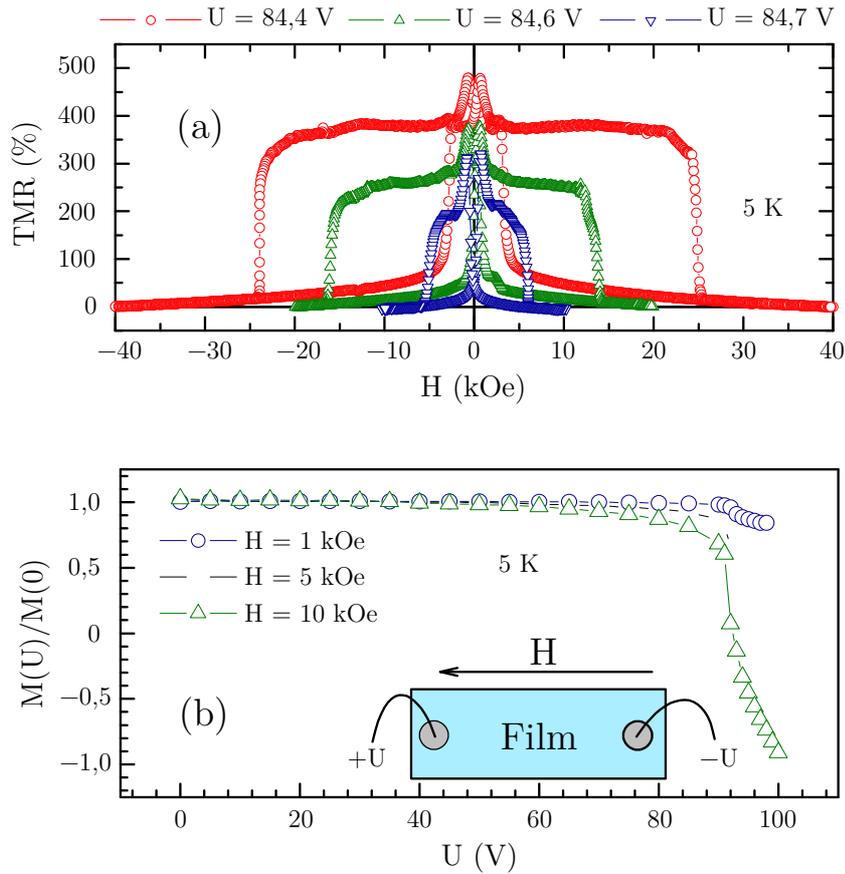


FIG. 8.3 – Propriétés de magnéto-transport remarquables d’un ensemble plan de particules de cobalt dans une matrice de $\text{TiO}_{2-\delta}$. (a) TMR en fonction du champ magnétique à 5 K. (b) Aimantation du film sous un champ magnétique de 1, 5 ou 10 kOe en fonction de la tension appliquée normalisée par l’aimantation en tension nulle.

ticules de tailles différentes. Ils sont donc favorisés par la dispersion en taille observée en général dans les systèmes granulaires. Or la caractérisation structurale de notre système a montré que la dispersion en taille des particules était faible. Cependant, les méthodes utilisées ne permettent pas de savoir si elle est plus faible que dans le système étudié par Mitani. Si de prochaines mesures montrent que la dispersion en taille des particules est vraiment très faible dans notre système, nous devons élaborer un modèle plus spécifique pour expliquer le comportement de la TMR.

8.3 État de l’art et perspectives

Les résultats précédents concernant le magnéto-transport ont été obtenu à basse tension, inférieure à 50 V¹. À plus forte tension, on observe que la magnétorésistance augmente fortement (FIG. 8.3 (a)). On atteint des magnétorésistance de plusieurs centaines

¹Cette valeur peut paraître élevée. Cependant, pour des contacts séparés de quelques millimètres, cette tension correspond à une différence de potentiel de l’ordre du millivolt entre deux particules voisines.

de pour cents à 5 K.

Plus étonnant encore, on peut renverser l'aimantation des particules par un courant électrique bien qu'elles soient soumises à un champ magnétique relativement intense de 10 kOe (FIG. 8.3 (b)). Les mesures sont effectuées en appliquant un champ magnétique puis en appliquant une tension à l'ensemble de nano-particules. Le champ magnétique et le champ électrique (tension) appliqués sont parallèles. Pour ces mesures, les contacts électriques sont séparés de quelques millimètres.

Ces résultats n'ont pas encore pu être expliqués de manière satisfaisante. La caractérisation structurale du système Co-TiO_{2-δ} est essentielle au développement d'un modèle permettant de rendre compte des effets observés. C'est pourquoi nous avons étudié avec attention les propriétés de la matrice de TiO_{2-δ} et des nano-particules de cobalt. Pour mieux comprendre le système granulaire Co-TiO_{2-δ}, nous avons prévu des mesures de transport supplémentaires sur des échantillons lithographiés. Nous voulons étudier l'influence du nombre de chemins de conduction disponibles en réduisant la taille des contacts, la distance entre eux, en ajoutant des plans de particules supplémentaires, ou encore en étudiant le transport à travers de fines pistes lithographiées. Nous prévoyons également de mesurer les propriétés de transport en configuration perpendiculaire à travers un ou plusieurs plans de particules de cobalt.

Conclusion

Ce manuscrit rapporte les résultats que j'ai obtenus durant mon doctorat sur l'oxyde magnétique dilué $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et le système granulaire $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$.

Dans la partie II, les résultats obtenus sur $\text{Co-TiO}_{2-\delta}$ sont présentés. Ce système, élaboré par ablation laser, se présente sous la forme d'un plan de nano-particules de cobalt quasiment sphériques d'environ 3 nm de diamètre inséré entre deux couches de 40 nm de $\text{TiO}_{2-\delta}$ amorphe. Les caractéristiques structurales des films sont déduites d'images de microscopie électronique en transmission. Par spectroscopie de perte d'énergie des électrons, nous avons montré que le cobalt était entièrement métallique et que la matrice était déficitaire en oxygène. Les propriétés spectroscopiques de cette dernière semblent proches de celle de TiO_2 dans sa forme rutile, même si son gap optique est légèrement inférieur à celui du rutile.

Les propriétés magnétiques de ces films sont conformes à celle d'un ensemble de particules de cobalt de 3 nm de diamètre. Au-delà de la température de blocage le système est superparamagnétique. À faible tension, on observe une magnétorésistance modérée de quelques pour cents semblable à celle observée dans des systèmes du même type. En revanche, pour des tensions plus élevées, des phénomènes plus spectaculaires apparaissent. À 5 K, une magnétorésistance de plusieurs centaines de pour cents est observée ainsi qu'un renversement de l'aimantation induite par le courant traversant les particules. Pour l'instant, aucune explication satisfaisante n'a pu être apportée pour expliquer ces phénomènes singuliers. Pour déterminer les paramètres gouvernant l'apparition de ces phénomènes, des échantillons aux caractéristiques légèrement différentes devront être étudiés. Il est déjà prévu d'étudier le transport perpendiculaire dans des échantillons contenant plusieurs plans de nano-particules. Il est également prévu d'étudier le transport électronique dans des échantillons lithographiés, afin de modifier le nombre de chemins de conduction. Des effets sur les propriétés de magnéto-transport sont attendus.

La partie I présente les résultats obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. La bibliographie concernant les oxydes magnétiques dilués est importante et parfois contradictoire. Les résultats obtenus, souvent surprenants, ne peuvent pas être expliqués par les mécanismes de couplage magnétique habituellement rencontrés dans les solides. C'est pour rendre compte des propriétés ferromagnétiques des oxydes magnétiques dilués que de nouveaux mécanismes de couplage ont été proposés. Même s'il n'est pas sûr que ces mécanismes s'appliquent vraiment dans le cas des oxydes magnétiques dilués, ils offrent des pistes de réflexion intéressantes pour répondre aux nombreuses questions encore ouvertes sur ces composés. En particulier, il faut approfondir l'étude du lien entre le ferromagnétisme et les défauts, ponctuels ou étendus. C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. En effet, les propriétés singulières de CeO_2 , parfois qualifié « d'éponge à oxygène », font de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ un système modèle pour étudier le lien entre le ferroma-

gnétisme des oxydes magnétiques dilués et les lacunes d'oxygène.

Pour cette étude nous avons produit des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sur des substrats de silicium et de SrTiO_3 par ablation laser. La qualité structurale des films a été étudiée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Les films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ présentent la même structure fluorine que CeO_2 . Sur silicium, les films sont texturés avec une orientation préférentielle qui dépend de la pression d'oxygène pendant la croissance. Une pression élevée d'oxygène favorise l'orientation [001] tandis qu'une pression faible favorise l'orientation [111]. Sur SrTiO_3 , les films sont épitaxiés et présentent l'orientation [001]. Le paramètre de maille de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ augmente avec la concentration en cobalt indiquant que le cobalt s'insère dans la matrice de CeO_2 . Les spectroscopies X de photo-émission et d'absorption montrent que la valence du cobalt dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est majoritairement +II. Une petite quantité de cérium à l'état de valence +III est présente dans les couches. Cet écart par rapport à l'état de valence +IV du cérium dans CeO_2 stœchiométrique montre que les films sont déficitaires en oxygène. Dans CeO_2 , ceci se traduit par la présence de lacunes d'oxygène. La concentration de ces dernières peut être modifiée par des traitements thermiques adaptés. On peut donc étudier le lien entre le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et les lacunes d'oxygène.

Les propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ ont également été étudiées. $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à 400 K quelque soit l'épaisseur du film. Les films de CeO_2 non dopé ne sont pas ferromagnétiques. Le couplage magnétique dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est donc lié à la présence du cobalt. Pour des concentrations en cobalt supérieures à 2,5 %, le moment magnétique par atome de cobalt est constant et vaut environ $1,3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$. Dans le chapitre 3 l'étude des propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est approfondie. On observe que dans les couches orientées [001], une forte anisotropie magnétique existe avec un axe de facile aimantation perpendiculaire au plan des couches. On observe également que des conditions riches en oxygène pendant la croissance ou pendant un recuit post-croissance dégradent fortement les propriétés ferromagnétiques des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Inversement, un recuit sous vide augmente la réponse ferromagnétique de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Cette évolution en fonction des recuits des propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ semble réversible. Ces observations sont totalement en accord avec un ferromagnétisme lié aux lacunes d'oxygène.

Les résultats obtenus sur $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ sont ensuite comparés à ceux obtenus sur $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ et $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$. Dans le premier cas la structure du film est identique à celle des films de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ épitaxiés. Les propriétés magnétiques sont différentes de celles de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$: le système semble être superparamagnétique. Ce résultat pourrait s'expliquer si le système contenait des particules de nickel métallique. Dans cette hypothèse, nous avons estimé la taille moyenne des particules par deux méthodes distinctes. Les résultats sont contradictoires, ce qui laisse penser que l'origine du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Ni})\text{O}_{2-\delta}$ ne se réduit pas à la présence de particules métalliques de nickel. Dans le cas de $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$, le film est polycristallin. Les propriétés magnétiques diffèrent également de celles de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ puisque $(\text{Ce,Mn})\text{O}_{2-\delta}$ est paramagnétique.

Les résultats obtenus sur la structure de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ semblent indiquer que le cobalt ne forme pas de nano-particules métalliques. Dans certains oxydes magnétiques dilués ce type de particules a été identifié comme étant à l'origine du ferromagnétisme. Les propriétés magnétiques de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ semblent exclure cette explication. En effet, la limite superparamagnétique ne permet pas à un ensemble de particules de petite taille d'avoir

un cycle d'aimantation ouvert à haute température. De plus, la sensibilité du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ aux conditions en oxygène de recuits successifs semble exclure l'hypothèse d'un ferromagnétisme lié à la présence de nano-particules. Enfin, l'anisotropie magnétique et la valence du cobalt mesurée sont des preuves supplémentaires que le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est intrinsèque. La comparaison des propriétés magnétiques d'un système effectivement constitué de nano-particules de cobalt dans CeO_2 à celle de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ constitue la preuve la plus flagrante que le ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ n'est pas dû à des particules de cobalt.

Même si l'origine du ferromagnétisme de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ reste à déterminer, nous avons obtenus plusieurs résultats intéressants. Tout d'abord nous avons élaboré des couches minces de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ parfaitement épitaxiées. Ensuite, nous avons montré que ces couches étaient ferromagnétiques avec une reproductibilité totale. Enfin, nous avons montré qu'il existait une forte anisotropie magnétique dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ et que son ferromagnétisme était très sensible aux conditions en oxygène pendant la croissance ou pendant un recuit. La connaissance que nous avons du système $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ nous permet d'orienter les recherches futures. Je propose deux voies principales d'étude. La première voie concerne la compréhension du magnétisme dans $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Dans cette optique, nous allons réaliser différentes études spectroscopiques dans une large gamme d'énergie. Elles devraient nous permettre d'obtenir une connaissance plus fine de la micro-structure de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$. Des mesures magnéto-optiques préliminaires ont déjà été conduites et nous avons déterminé que la température de Curie de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ est comprise entre 750 et 800 K. La deuxième voie concerne les applications de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$: ses propriétés permettent d'envisager son utilisation comme filtre à spin. L'incorporation de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ dans des jonctions tunnel magnétiques est en cours. Nous avons déjà réalisé des hétérostructures comprenant des couches de $(\text{Ce,Co})\text{O}_{2-\delta}$ de 4 nm d'épaisseur, épitaxiée, continue et de faible rugosité.

Annexe A

Ablation laser

Schématiquement, on peut classer les méthodes d'élaboration de couches minces en deux groupes : les méthodes dites physiques comme l'épitaxie par jets moléculaires et la pulvérisation cathodique et les méthodes dites chimiques comme l'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques. L'ablation laser appartient à la première catégorie. Dans le cas des méthodes physiques, la matière est vaporisée sous forme d'éléments simples qui se déposent directement sur le substrat.

Le principe du dépôt par ablation laser est relativement simple. Il consiste à irradier à l'aide d'un faisceau laser pulsé une cible du matériau à déposer. L'interaction des photons avec la matière crée un plasma qui se détend dans l'enceinte. La matière éjectée de la cible va alors se déposer sur un substrat placé parallèlement à la cible et maintenu à une température de dépôt adaptée. Si les conditions de croissance sont bien choisies, le film se dépose directement sous sa forme cristalline sur le substrat.

Plus précisément, le processus de dépôt par ablation laser peut être séparé en quatre phases :

1. l'absorption des photons du faisceau laser par la cible provoque une élévation de la température de surface (FIG. A.1 (a)). Ce transfert d'énergie est conditionné par plusieurs facteurs liés aux caractéristiques de l'émission laser et du matériau constituant la cible. Pour le laser, les paramètres principaux sont la longueur d'onde du rayonnement et la durée de l'impulsion laser. Pour la cible, les paramètres principaux sont le coefficient d'absorption, la conductivité thermique, la densité et la porosité ;
2. à l'issue de cette absorption, la température de surface au point d'impact est très élevée. Si la densité d'énergie fournie à la cible est supérieure au seuil d'ablation, il y a vaporisation de la matière et formation d'un plasma (FIG. A.1 (b)). Ce plasma est composé d'ions, de molécules, d'atomes et d'agrégats. La composition du plasma ainsi que l'énergie des espèces au sein du plasma (donc l'énergie cinétique des espèces arrivant sur le substrat) sont fixées par la nature et la pression partielle du gaz dans l'enceinte de dépôt mais aussi par la fluence ;
3. la troisième phase correspond à l'expansion du plasma dans l'enceinte (FIG. A.1 (c)). Les espèces sont éjectées perpendiculairement à la surface de la cible suivant un cône d'ouverture angulaire θ . L'angle d'ouverture dépend de la nature des espèces éjectées, de la densité d'énergie et des dimensions de l'impact. La distribution des espèces au

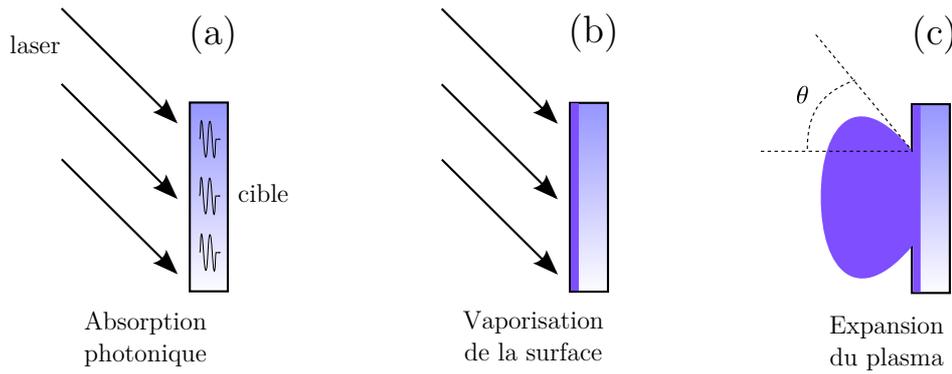


FIG. A.1 – Différentes étapes du processus d’ablation laser. (a) Absorption, (b) vaporisation et (c) expansion.

sein du cône d’émission varie suivant la loi suivante :

$$a \cos(\theta) + b \cos^n(\theta),$$

où a et b sont des constantes dépendantes des conditions de croissance et n un entier compris entre 8 et 12 [164]. La variation en $\cos(\theta)$ est caractéristique d’un processus d’évaporation thermique. L’émission de matière qui en résulte est en général non stœchiométrique. La dépendance en $\cos^n(\theta)$ est caractéristique du processus d’ablation laser. Dans ce cas, l’émission de matière est en général stœchiométrique et permet, en choisissant les bonnes conditions opératoires, un transfert de la composition de la cible vers le substrat. Les facteurs a et b pondèrent les deux phénomènes. Au sein du plasma, les désexcitations radiatives et les collisions entre les particules éjectées et les molécules de gaz de l’atmosphère de dépôt donnent naissance à une zone d’émission lumineuse appelée « plume laser » ;

4. la dernière phase correspond à l’interaction entre le plasma et le substrat donc à la croissance du film. Les espèces constituant le plasma viennent bombarder la surface du substrat. La qualité cristalline et la rugosité des films dépendent alors de :
 - l’énergie cinétique des différents éléments. Elle est fixée par la fluence, par la distance cible/substrat et par la pression dans l’enceinte,
 - l’énergie d’activation thermique imposée par la température de dépôt qui influe sur la mobilité de surface des espèces sur le substrat et le taux de collage.

Comme nous l’avons vu, le plasma constitué lors du processus d’ablation peut contenir des agrégats. L’utilisation d’une longueur d’onde courte permet de diminuer ce phénomène et de limiter, voire empêcher, la projection de gouttelettes. En effet, à des longueurs comprises entre 100 et 350 nm (contrairement à des longueurs d’ondes plus élevées comme par exemple les 1,06 μm du laser YAG), le rayonnement pénètre peu dans la cible et est rapidement absorbé dans une zone proche de la surface. Ceci conduit à utiliser des lasers de type excimère ou des lasers YAG couplé à des multiplicateurs de fréquence.

En raison des fortes énergies mises en jeu lors de la formation du plasma, l’ablation laser n’est pas une technique adaptée à l’élaboration de matériaux contenant des densités de défauts ultra-faibles (au contraire de l’épitaxie par jets moléculaires). En revanche, sa mise en œuvre relativement simple permet de produire de nouveaux matériaux assez

rapidement. Mais surtout, l'ablation laser permet de produire en couches minces des matériaux complexes (contenant beaucoup d'éléments) ou très réfractaires (en particulier des oxydes).

Annexe B

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure des matériaux cristallins. Elle est indispensable à l'étude des matériaux en couches minces. De nombreuses configurations géométriques sont possibles pour les mesures de diffraction. Nous avons utilisé un diffractomètre quatre cercles PHILIPS X'Pert MRD. La réalisation technique de ce dispositif peut varier d'un appareil à l'autre mais la géométrie se réduit toujours à la configuration suivante (FIG. B.1) :

- la source est fixe ;
- l'échantillon peut tourner selon les trois angles d'Euler ;
- le détecteur peut tourner autour de l'échantillon.

Il y a bien quatre rotations possibles.

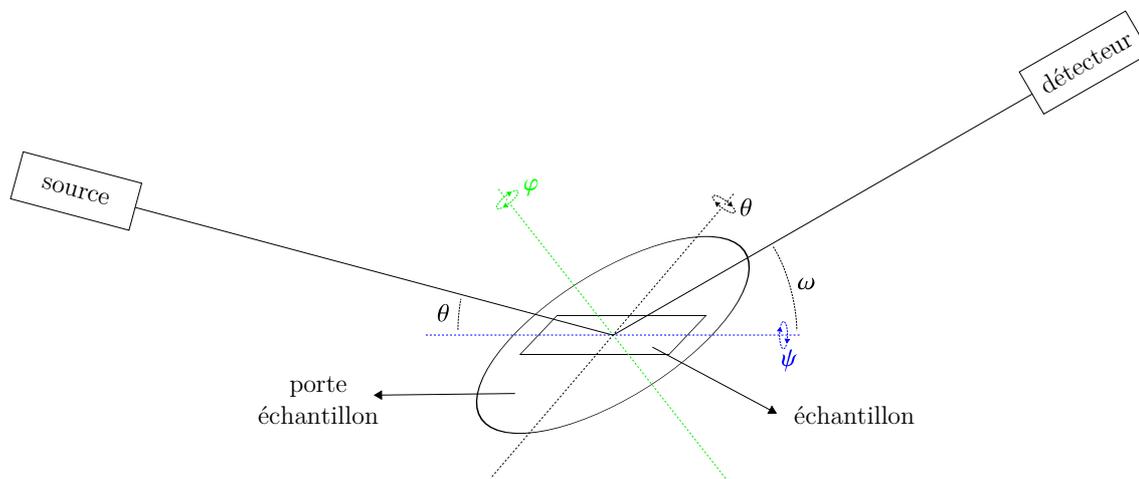


FIG. B.1 – Schéma d'un diffractomètre quatre cercles.

Ces appareils permettent de nombreux types de mesures mais seuls deux types nous intéressent ici. En géométrie $\theta - 2\theta$, la normale à l'échantillon est dans le plan formé par la source, le détecteur et l'échantillon. L'angle ω vaut 2θ , les autres angles sont fixes. On a donc une seule variable indépendante θ . Dans le cas de couches minces, cette géométrie permet de déterminer quelles familles de plans sont parallèles à la surface du substrat. On peut alors déterminer la direction (ou les directions) de croissance cristalline.

En géométrie φ -scan, seul φ varie. En choisissant bien tous les autres angles, on met en position de diffraction une famille de plans inclinés par rapport à la surface du substrat. En faisant varier φ , des pics de diffraction doivent apparaître à intervalle régulier reflétant la symétrie du cristal (tous les 60 ou 90° par exemple). Dans le cas de couches minces, cette technique permet de mettre en évidence des domaines de même orientation cristalline mais tournés les uns par rapport aux autres. Elle permet aussi de déterminer les relations épitaxiales entre le film et le substrat.

Annexe C

Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est un outil très puissant d'étude des matériaux. Elle permet de caractériser à une échelle très locale (au mieux de l'ordre du nanomètre) la structure et les défauts des matériaux. Malheureusement, du fait de la forte interaction des électrons avec la matière, les observations ne sont possibles que sur des lames très minces (quelques dizaines de nanomètres). La mise en œuvre de cette technique nécessite donc une préparation des échantillons qui peut les endommager (par exemple en cas de bombardement ionique pour amincir un film). De plus, du fait de l'épaisseur faible requise, les zones observables (transparentes aux électrons) sont en général peu étendues (quelques centaines de nanomètres). Malgré ces quelques limitations, la microscopie électronique en transmission est indispensable à l'étude de matériaux en couches minces.

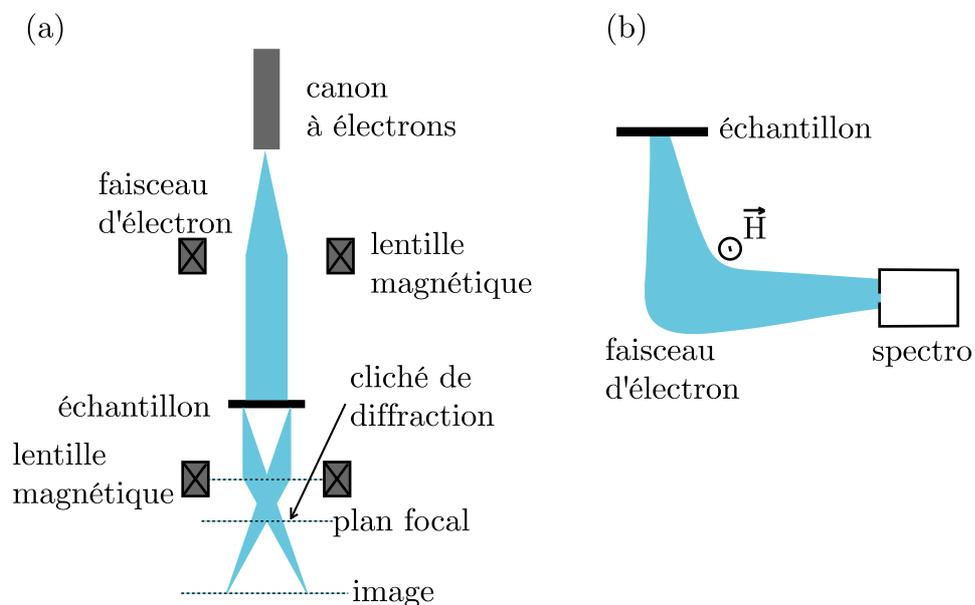


FIG. C.1 – (a) Schéma d'un microscope électronique. (b) Remplacement du système d'imagerie par un spectromètre.

Le microscope utilisé est un JEOL JEM 2100F UHR délivrant un faisceau d'électron de

200 keV et de résolution maximale 0,1 nm. Les images ou les clichés de diffraction obtenus sont recueillis soit sur pellicule photographique soit sous forme numérique à l'aide d'une caméra CCD (FIG. C.1 (a)). En plus de cette utilisation classique, un spectromètre GIF GATAN permet de faire de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (FIG. C.1 (b)).

Annexe D

Mesures magnétiques

D.1 Magnétomètre à SQUID

Le principe de fonctionnement de ce type de magnétomètre est assez simple. Le déplacement d'un composé magnétique entre les spires d'un matériau supraconducteur induit un courant i , qui circule sans perte jusqu'à une inductance, générant alors un flux magnétique qui sera détecté par un détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Ce détecteur est constitué d'une boucle supraconductrice comprenant deux jonctions de Josephson (FIG. D.1 (b)). Ce type de détecteur permet d'atteindre une grande précision.

L'utilisation de matériaux supraconducteurs nécessite des basses températures. Les magnétomètres à SQUID sont donc en général dotés d'un cryostat performant et d'une bobine primaire supraconductrice permettant d'atteindre des champs élevés. Nous utilisons un MPMS 5000 de Quantum Design. Ce magnétomètre autorise des mesures à des températures de 1,8 à 400 K sous un champ maximum de 5 T.

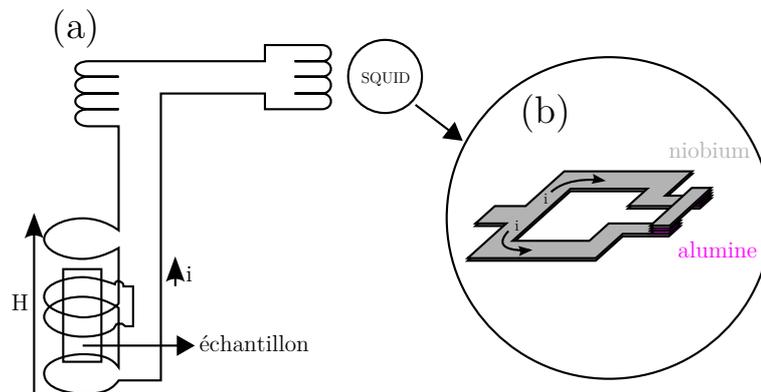


FIG. D.1 – (a) Schéma d'un magnétomètre à SQUID. (b) Zoom sur le SQUID.

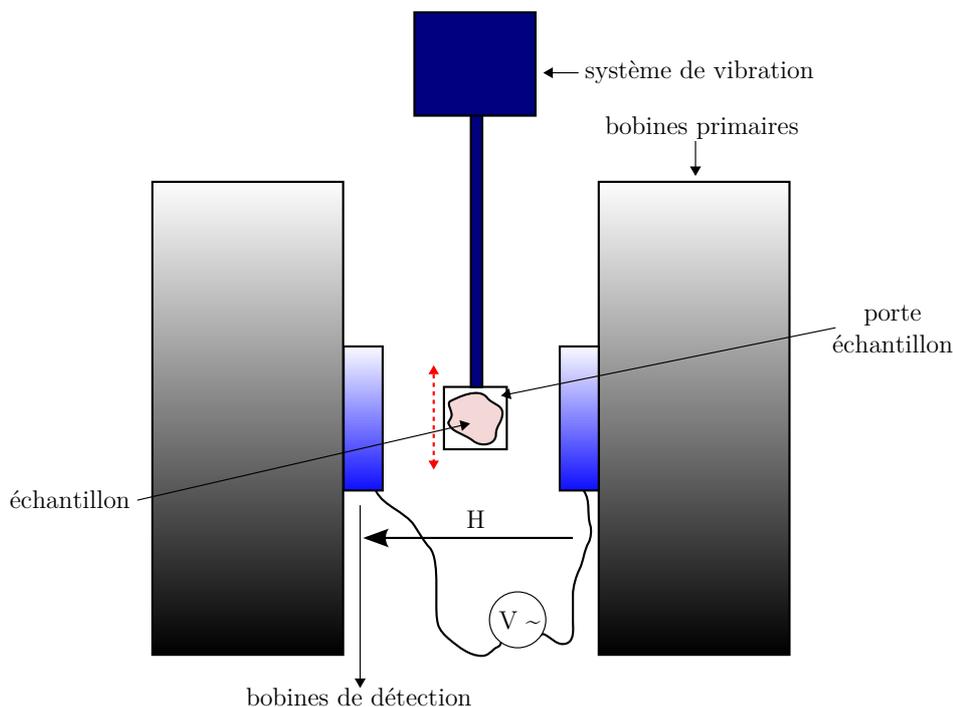


FIG. D.2 – Schéma d'un magnétomètre à échantillon vibrant.

D.2 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Ce magnétomètre repose sur la détection du flux induit dans un bobinage par le déplacement alternatif de l'échantillon (FIG. D.2). Plus précisément, on fait vibrer verticalement à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est proportionnelle à μ . L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone. Le VSM utilisé est un modèle de la société DMS. Le champ magnétique maximum est de 2 T. Les mesures sont faites à température ambiante.

D.3 Magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM)

Dans ce type de magnétomètre l'échantillon est fixé à l'extrémité d'une tige en quartz reliée à un transducteur piézo-électrique (FIG. D.3 (b)). L'échantillon est plongé dans un champ statique uniforme auquel est superposé un petit gradient alternatif de champ selon la même orientation, de fréquence calquée sur la résonance du système tige plus échantillon (typiquement entre 80 et 800 Hz). Le gradient de champ induit une force alternative sur l'échantillon, proportionnelle au produit de son moment magnétique par l'amplitude du champ. Ainsi, en modifiant la fréquence de vibration du système, le transducteur convertit la force en signal électrique proportionnel au moment magnétique de l'échantillon et à l'intensité du champ statique, celui-ci étant détecté en synchrone avec le gradient de champ

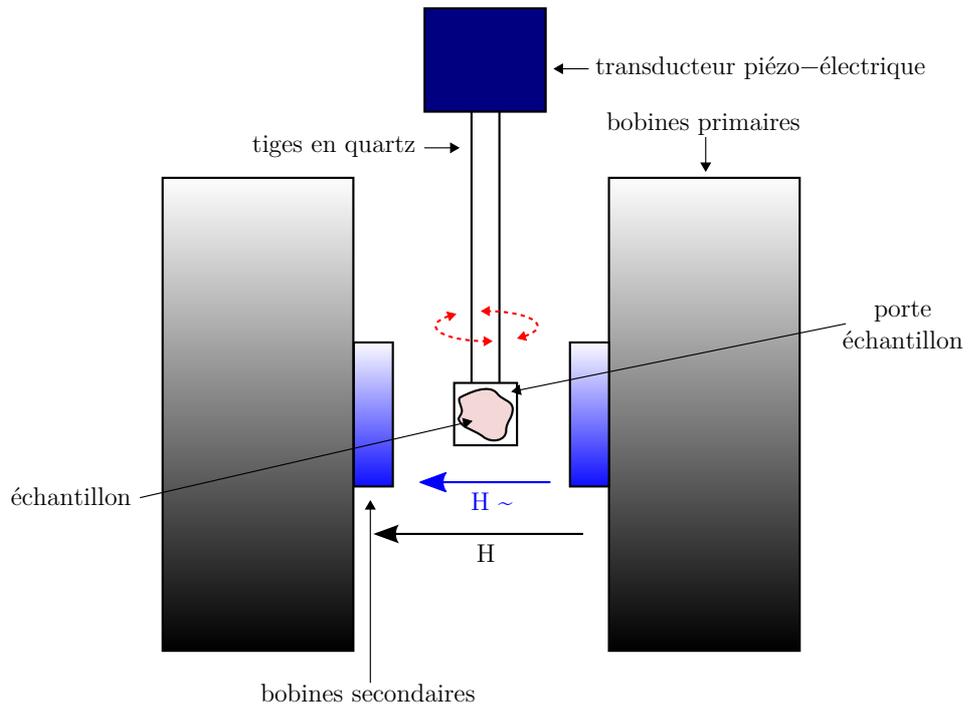


FIG. D.3 – Schéma d'un magnétomètre à gradient de force alternatif.

alternatif. On considère que ce dernier est suffisamment faible pour ne pas affecter de manière significative le moment de l'échantillon. Comme le VSM, ce type de magnétomètre est particulièrement rapide. Le modèle utilisé peut délivrer un champ maximum de 2 T et opère à température ambiante.

Bibliographie

- [1] Prinz G A, « Magnetoelectronics », *Science*, 282(5394), 1660–1663 (1998)
- [2] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, Roche K et Samant M, « Magnetically engineered spintronic sensors and memory », *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661–680 (2003)
- [3] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Van Dau F N, Petroff F, Eitenne P, Creuzet G, Friederich A et Chazelas J, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », *Physical Review Letters*, 61(21), 2472–2475 (1988)
- [4] Berkowitz A E, Mitchell J R, Carey M J, Young A P, Zhang S, Spada F E, Parker F T, Hutten A et Thomas G, « Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys », *Physical Review Letters*, 68(25), 3745–3748 (1992)
- [5] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S et Iye Y, « (Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs », *Applied Physics Letters*, 69(3), 363–365 (1996)
- [6] Vodungbo B, Zheng Y, Marangolo M, Demaille D et Varalda J, « Planar assembly of monodisperse metallic cobalt nanoparticles embedded in $\text{TiO}_{2-\delta}$ matrix », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(11), 116205 (2007)
- [7] Varalda J, Vodungbo B, Mosca D, Ortiz W, de Oliveira A, Zheng Y L, Demaille D et Marangolo M, « Tunnel magnetoresistance and Coulomb blockade in a planar assembly of cobalt nanoclusters embedded in TiO_2 », *Journal of Applied Physics*, 101, 14318 (2006)
- [8] Tiwari A, Bhosle V M, Ramachandran S, Sudhakar N, Narayan J, Budak S et Gupta A, « Ferromagnetism in Co doped CeO_2 : Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature », *Applied Physics Letters*, 88(14), 142511 (2006)
- [9] Vodungbo B, Zheng Y, Vidal F, Demaille D, Etgens V H et Mosca D H, « Room temperature ferromagnetism of Co doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ diluted magnetic oxide : Effect of oxygen and anisotropy », *Applied Physics Letters*, 90(6), 062510 (2007)
- [10] Prinz G A, « Magnetoelectronics applications », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), 57–68 (1999)
- [11] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y et Treger D M, « Spintronics : A Spin-Based Electronics Vision for the Future », *Science*, 294(5546), 1488–1495 (2001)
- [12] Zutíć I, Fabian J et Sarma S D, « Spintronics : Fundamentals and applications », *Review of Modern Physics*, 76(2), 323 (2004)

- [13] Parkin S S P, More N et Roche K P, « Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures : Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr », *Physical Review Letters*, 64(19), 2304–2307 (1990)
- [14] Parkin S S P, Li Z G et Smith D J, « Giant magnetoresistance in antiferromagnetic co/cu multilayers », *Applied Physics Letters*, 58(23), 2710–2712 (1991)
- [15] Julliere M, « Tunneling between ferromagnetic films », *Physical Letters A*, 54(3), 225–226 (1975)
- [16] Miyazaki T et Tezuka N, « Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139(3), L231–L234 (1995)
- [17] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M et Meservey R, « Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions », *Physical Review Letters*, 74(16), 3273–3276 (1995)
- [18] Bowen M, Bibes M, Barthélémy A, Contour J P, Anane A, Lemaître Y et Fert A, « Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃] from tunneling experiments », *Applied Physics Letters*, 82(2), 233–235 (2003)
- [19] Faure-Vincent J, Tiusan C, Jouguelet E, Canet F, Sajieddine M, Bellouard C, Popova E, Hehn M, Montaigne F et Schuhl A, « High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions », *Applied Physics Letters*, 82(25), 4507–4509 (2003)
- [20] Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, Suzuki Y et Ando K, « Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions », *Nature Materials*, 3(12), 868–871 (2004)
- [21] Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, Rice P M, Hughes B, Samant M et Yang S H, « Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers », *Nature Materials*, 3(12), 862–867 (2004)
- [22] Yuasa S, Fukushima A, Kubota H, Suzuki Y et Ando K, « Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes », *Applied Physics Letters*, 89(4), 042505 (2006)
- [23] Yakushiji K, Mitani S, Ernult F, Takanashi K et Fujimori H, « Spin-dependent tunneling and coulomb blockade in ferromagnetic nanoparticles », *Physics Reports*, 451(1), 1–35 (2007)
- [24] Osipov V, Kochev N et Samokhvalov A, « Microwave absorption at a junction between the ferromagnetic semiconductor HgCr₂Se₄ and the semiconductor InSb », *JETP Lett.*, 52, 386–389 (1990)
- [25] Osipov V, Viglin N et Samokhvalov A, « Investigation of heterostructure ferromagnetic semiconductor-semiconductor in the millimeter and submillimeter microwave range », *Physical Letters A*, 247(4), 353–359 (1998)
- [26] Ohno H, « Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic », *Science*, 281(5379), 951–956 (1998)
- [27] Brandt N B et Moshchalkov V V, « Semimagnetic semiconductors », *Advances in Physics*, 33(3), 193–256 (1984)

- [28] Munekata H, Ohno H, von Molnar S, Segmüller A, Chang L L et Esaki L, « Diluted magnetic III-V semiconductors », *Physical Review Letters*, 63(17), 1849–1852 (1989)
- [29] Jungwirth T, Sinova J, Mašek J, Kučera J et MacDonald A, « Theory of ferromagnetic (III, Mn) V semiconductors », *Review of Modern Physics*, 78(3), 809–864 (2006)
- [30] Katayama-Yoshida H, Sato K, Fukushima T, Toyoda M, Kizaki H et Dederichs P, « Theory of ferromagnetic semiconductors », *Physica Status Solidi A*, 204(1), 15–32 (2007)
- [31] Dietl T, « Origin of ferromagnetic response in diluted magnetic semiconductors and oxides », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(165204), 165204 (2007)
- [32] Ohno Y, Young D, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H et Awschalom D, « Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure », *Nature*, 402(6763), 790–792 (1999)
- [33] Mattana R, George J, Jaffrès H, Nguyen Van Dau F, Fert A, Lépine B, Guivarc’h A et Jézéquel G, « Electrical Detection of Spin Accumulation in a p-Type GaAs Quantum Well », *Physical Review Letters*, 90(16), 166601 (2003)
- [34] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J et Ferrand D, « Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors », *Science*, 287(5455), 1019–1022 (2000)
- [35] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S y et Koinuma H, « Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide », *Science*, 291(5505), 854–856 (2001)
- [36] Ueda K, Tabata H et Kawai T, « Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films », *Applied Physics Letters*, 79, 988 (2001)
- [37] Wang Z, Wang W, Tang J, Tung L D, Spinu L et Zhou W, « Extraordinary hall effect and ferromagnetism in Fe-doped reduced rutile », *Applied Physics Letters*, 83(3), 518–520 (2003)
- [38] Hong N H, Sakai J, Prellier W, Hassini A, Ruyter A et Gervais F, « Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films », *Physical Review B*, 70(19), 195204 (2004)
- [39] Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, Lofland S E, Shinde S R, Kale S N, Kulkarni V N, Higgins J, Lanci C, Simpson J R, Browning N D, Das Sarma S, Drew H D, Greene R L et Venkatesan T, « High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_{2-δ} », *Physical Review Letters*, 91(7), 077205 (2003)
- [40] Hong N, Sakai J, Prellier W et Hassini A, « Transparent Cr-doped SnO₂ thin films : ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(10), 1697–1702 (2005)
- [41] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Dorneles L S, Gunning R, Stamenov P, Coey J M D, Stampe P A, Kennedy R J, Moreira E C et Sias U S, « Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂ », *Physical Review B*, 74(11), 115307 (2006)

- [42] Prellier W, Fouchet A, Mercey B, Simon C et Raveau B, « Laser ablation of co :ZnO films deposited from zn and Co metal targets on (0001) Al_2O_3 substrates », *Applied Physics Letters*, 82(20), 3490–3492 (2003)
- [43] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Lunney J G et Coey J M D, « Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide », *Physical Review Letters*, 93(17), 177206 (2004)
- [44] Buchholz D B, Chang R P H, Song J H et Ketterson J B, « Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films », *Applied Physics Letters*, 87(8), 082504 (2005)
- [45] Kittilstved K R, Liu W K et Gamelin D R, « Electronic structure origins of polarity-dependent high- T_C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors », *Nature Materials*, 5(4), 291–297 (2006)
- [46] Hong N H, Poirot N et Sakai J, « Evidence for magnetism due to oxygen vacancies in Fe-doped HfO_2 thin films », *Applied Physics Letters*, 89(4), 042503 (2006)
- [47] Philip J, Theodoropoulou N, Berera G, Moodera J S et Satpati B, « High-temperature ferromagnetism in manganese-doped indium–tin oxide films », *Applied Physics Letters*, 85(5), 777–779 (2004)
- [48] He J, Xu S, Yoo Y K, Xue Q, Lee H C, Cheng S, Xiang X D, Dionne G F et Takeuchi I, « Room temperature ferromagnetic n -type semiconductor in $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{3-\sigma}$ », *Applied Physics Letters*, 86(5), 052503 (2005)
- [49] Philip J, Punnoose A, Kim B I, Reddy K M, Layne S, Holmes J O, Satpati B, LeClair P R, Santos T S et Moodera J S, « Carrier-controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors », *Nature Materials*, 5(4), 298–304 (2006)
- [50] Hong N H, Sakai J, Huong N T, Ruyter A et Brizé V, « Magnetism in transition-metal-doped In_2O_3 thin films », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(29), 6897–6905 (2006)
- [51] Peleckis G, Wang X et Dou S X, « High temperature ferromagnetism in Ni-doped In_2O_3 and indium-tin oxide », *Applied Physics Letters*, 89(2), 022501 (2006)
- [52] Stankiewicz J, Villuendas F et Bartolomé J, « Magnetic behavior of sputtered co-doped indium-tin oxide films », *Physical Review B*, 75(23), 235308 (2007)
- [53] Thurber A, Reddy K M et Punnoose A, « High-temperature magnetic-field-induced activation of room-temperature ferromagnetism in $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ », *Journal of Applied Physics*, 101(9), 09N506 (2007)
- [54] Zhao Y G, Shinde S R, Ogale S B, Higgins J, Choudhary R J, Kulkarni V N, Greene R L, Venkatesan T, Lofland S E, Lanci C, Buban J P, Browning N D, Sarma S D et Millis A J, « Co-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_{3-\delta}$: Diluted magnetic oxide system with high Curie temperature », *Applied Physics Letters*, 83(11), 2199–2201 (2003)
- [55] Herranz G, Ranchal R, Bibes M, Jaffres H, Jacquet E, Maurice J L, Bouzehouane K, Wyczisk F, Tafra E, Basletic M, Hamzic A, Colliex C, Contour J P, Barthelemy A et Fert A, « Co-doped $(\text{La,Sr})\text{TiO}_{3-\delta}$: A high curie temperature diluted magnetic system with large spin polarization », *Physical Review Letters*, 96(2), 027207 (2006)
- [56] Hong N H, Sakai J, Poirot N et Brizé V, « Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films », *Physical Review B*, 73(13), 132404 (2006)

- [57] Yoon S, Chen Y, Yang A, Goodrich T, Zuo X, Arena D, Ziemer K, Vittoria C et Harris V, « Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase $\text{TiO}_{2-\delta}$ films », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(27), L355–L361 (2006)
- [58] Venkatesan M, Fitzgerald C B et Coey J M D, « Thin films : Unexpected magnetism in a dielectric oxide », *Nature*, 430(7000), 630–630 (2004)
- [59] Coey J M D, Venkatesan M, Stamenov P, Fitzgerald C B et Dorneles L S, « Magnetism in hafnium dioxide », *Physical Review B*, 72(2), 024450 (2005)
- [60] Hong N H, Sakai J et Brizé V, « Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(3), 036219 (6pp) (2007)
- [61] Coey J M D, « d0 ferromagnetism », *Solid State Sciences*, 7(6), 660–667 (2005)
- [62] Sundaresan A, Bhargavi R, Rangarajan N, Siddesh U et Rao C N R, « Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides », *Physical Review B*, 74(16), 161306 (2006)
- [63] Jedrecy N, von Bardeleben H J, Zheng Y et Cantin J L, « Electron paramagnetic resonance study of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$: A predicted high-temperature ferromagnetic semiconductor », *Physical Review B*, 69(4), 041308 (2004)
- [64] Lawes G, Risbud A S, Ramirez A P et Seshadri R, « Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO », *Physical Review B*, 71(4), 045201 (2005)
- [65] Bérardan D et Guilmeau E, « Magnetic properties of bulk Fe-doped indium oxide », *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(23), 236224 (9pp) (2007)
- [66] Coey J M D, « Dilute magnetic oxides », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10(2), 83–92 (2006)
- [67] Abraham D W, Frank M M et Guha S, « Absence of magnetism in hafnium oxide films », *Applied Physics Letters*, 87(25), 252502 (2005)
- [68] Salzer R, Spemann D, Esquinazi P, Höhne R, Setzer A, Schindler K, Schmidt H et Butz T, « Possible pitfalls in search of magnetic order in thin films deposited on single crystalline sapphire substrates », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 317(1-2), 53–60 (2007)
- [69] Kim J Y, Park J H, Park B G, Noh H J, Oh S J, Yang J S, Kim D H, Bu S D, Noh T W, Lin H J, Hsieh H H et Chen C T, « Ferromagnetism induced by clustered Co in Co-doped anatase TiO_2 thin films », *Physical Review Letters*, 90(1), 017401 (2003)
- [70] Shinde S R, Ogale S B, Higgins J S, Zheng H, Millis A J, Kulkarni V N, Ramesh R, Greene R L et Venkatesan T, « Co-occurrence of superparamagnetism and anomalous hall effect in highly reduced cobalt-doped rutile $\text{TiO}_{2-\delta}$ films », *Physical Review Letters*, 92(16), 166601 (2004)
- [71] Maurice J, Rode K, Anane A, Imhoff D et Contour J, « Nanometer scale mapping of cobalt in Al-doped ferromagnetic $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}$ thin film », *The European Physical Journal Applied Physics*, 33(2), 109–113 (2006)
- [72] Dorneles L, Venkatesan M, Gunning R, Stamenov P, Alaria J, Rooney M, Lunney J et Coey J, « Magnetic and structural properties of Co-doped ZnO thin films », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3), 2087–2088 (2007)

- [73] Kundaliya D, Ogale S, Lofland S, Dhar S, Metting C, Shinde S, Ma Z, Varughese B, Ramanujachary K, Salamanca-Riba L et al., « On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn–Zn–O system », *Nature Materials*, 3(10), 709–714 (2004)
- [74] Zheng R K, Liu H, Zhang X X, Roy V A L et Djurišić A B, « Exchange bias and the origin of magnetism in Mn-doped ZnO tetrapods », *Applied Physics Letters*, 85(13), 2589–2591 (2004)
- [75] Sudakar C, Thakur J S, Lawes G, Naik R et Naik V M, « Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO thin films », *Physical Review B*, 75(5), 054423 (2007)
- [76] Griffin K A, Varela M, Pennycook S J, Pakhomov A B et Krishnan K M, « Atomic-scale studies of cobalt distribution in Co–TiO₂ anatase thin films : Processing, microstructure, and the origin of ferromagnetism », *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08M114 (2006)
- [77] Kittilstved K R, Norberg N S et Gamelin D R, « Chemical manipulation of high-T_C ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors », *Physical Review Letters*, 94(14), 147209 (2005)
- [78] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tuan A C, Heald S M, Chambers S A et Gamelin D R, « Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in Co²⁺ : ZnO », *Physical Review Letters*, 97(3), 037203 (2006)
- [79] Zhao T, Shinde S R, Ogale S B, Zheng H, Venkatesan T, Ramesh R et Sarma S D, « Electric field effect in diluted magnetic insulator anatase Co : TiO₂ », *Physical Review Letters*, 94(12), 126601 (2005)
- [80] Griffin K A, Pakhomov A B, Wang C M, Heald S M et Krishnan K M, « Intrinsic ferromagnetism in insulating cobalt doped anatase TiO₂ », *Physical Review Letters*, 94(15), 157204 (2005)
- [81] Kaspar T C, Heald S M, Wang C M, Bryan J D, Droubay T, Shutthanandan V, Thevuthasan S, McCready D E, Kellock A J, Gamelin D R et Chambers S A, « Negligible magnetism in excellent structural quality Cr_xTi_{1-x}O₂ anatase : Contrast with high-T_C ferromagnetism in structurally defective Cr_xTi_{1-x}O₂ », *Physical Review Letters*, 95(21), 217203 (2005)
- [82] Archer P I et Gamelin D R, « Controlled grain-boundary defect formation and its role in the high-T_C ferromagnetism of Ni²⁺ : SnO₂ », *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08M107 (2006)
- [83] Hsu H S, Huang J C A, Chen S F et Liu C P, « Role of grain boundary and grain defects on ferromagnetism in Co : ZnO films », *Applied Physics Letters*, 90(10), 102506 (2007)
- [84] Hsu H S, Huang J C A, Huang Y H, Liao Y F, Lin M Z, Lee C H, Lee J F, Chen S F, Lai L Y et Liu C P, « Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO », *Applied Physics Letters*, 88(24), 242507 (2006)
- [85] Chambers S A, « Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics », *Surface Science Reports*, 61(8), 345–381 (2006)
- [86] Bibes M et Barthelemy A, « Oxide spintronics », *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54, 1003 (2007)

- [87] Boilot J P, *Chimie du solide*, École Polytechnique, 1999 éd.
- [88] Rode K, *Contribution à l'étude des semiconducteurs ferromagnétiques : Cas des films minces d'oxyde de zinc dopé au cobalt*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2006)
- [89] Roth W L, « Magnetic structures of MnO, FeO, CoO, and NiO », *Physical Review*, 110(6), 1333–1341 (1958)
- [90] Kramers H, « L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique », *Physica*, 1(1-6), 182–192 (1934)
- [91] Anderson P W, « Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction », *Physical Review*, 79(2), 350–356 (1950)
- [92] Nagamiya T, Yosida K et Kubo R, « Antiferromagnetism », *Advances in Physics*, 4(13), 1–112 (1955)
- [93] Wollan E O et Koehler W C, « Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ », *Physical Review*, 100(2), 545–563 (1955)
- [94] Millis A J, « Orbital ordering and superexchange in manganite oxides », *Physical Review B*, 55(10), 6405–6408 (1997)
- [95] Day P, Hutchings M, Janke E et Walker P, « Co-operative Jahn–Teller ordering in the crystal structure of Rb_2CrCl_4 : a two-dimensional easy-plane ionic ferromagnet », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979(16), 711–713 (1979)
- [96] Kanamori J, « Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals », *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 10, 87 (1959)
- [97] Goodenough J B, Wold A, Arnott R J et Menyuk N, « Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3X5+} », *Physical Review*, 124(2), 373–384 (1961)
- [98] Jonker G et Van Santen J, « Ferromagnetic compounds with manganese and perovskites structure », *Physica*, 16(3), 337–349 (1950)
- [99] Zener C, « Interaction between the d -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure », *Physical Review*, 82(3), 403–405 (1951)
- [100] Anderson P W et Hasegawa H, « Considerations on double exchange », *Physical Review*, 100(2), 675–681 (1955)
- [101] de Gennes P G, « Effects of double exchange in magnetic crystals », *Physical Review*, 118(1), 141–154 (1960)
- [102] Mauger A et Godart C, « The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors : The europium chalcogenides », *Physics Reports*, 141(2-3), 51–176 (1986)
- [103] Schliemann J, König J et MacDonald A H, « Monte carlo study of ferromagnetism in (III,Mn)V semiconductors », *Physical Review B*, 64(16), 165201 (2001)
- [104] Sandratskii L M et Bruno P, « Exchange interactions and curie temperature in $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ », *Physical Review B*, 66(13), 134435 (2002)

- [105] Bouzerar R, Bouzerar G et Ziman T, « Why RKKY exchange integrals are inappropriate to describe ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors », *Physical Review B*, 73(2), 024411 (2006)
- [106] Kaminski A et Das Sarma S, « Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors », *Physical Review Letters*, 88(24), 247202 (2002)
- [107] Coey J M D, Venkatesan M et Fitzgerald C B, « Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides », *Nature Materials*, 4(2), 173–179 (2005)
- [108] Kikoin K et Fleurov V, « Superexchange in dilute magnetic dielectrics : Application to (Ti,Co)O₂ », *Physical Review B*, 74(17), 174407 (2006)
- [109] Yokoyama M, Yamaguchi H, Ogawa T et Tanaka M, « Zinc-blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs », *Journal of Applied Physics*, 97(10), 10D317 (2005)
- [110] Martínez-Criado G, Somogyi A, Ramos S, Campo J, Tucoulou R, Salome M, Susini J, Hermann M, Eickhoff M et Stutzmann M, « Mn-rich clusters in GaN : Hexagonal or cubic symmetry? », *Applied Physics Letters*, 86(13), 131927 (2005)
- [111] Jamet M, Barski A, Devillers T, Poydenot V, Dujardin R, Bayle-Guillemaud P, Rothman J, Bellet-Amalric E, Marty A, Cibert J, Mattana R et Tatarenko S, « High-curie-temperature ferromagnetism in self-organized ge1-xmnx nanocolumns », *Nature Materials*, 5(8), 653–659 (2006)
- [112] Kuroda S, Nishizawa N, Takita K, Mitome M, Bando Y, Osuch K et Dietl T, « Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors », *Nature Materials*, 6(6), 440–446 (2007)
- [113] Pemmaraju C D et Sanvito S, « Ferromagnetism driven by intrinsic point defects in HfO₂ », *Physical Review Letters*, 94(21), 217205 (2005)
- [114] Bouzerar G et Ziman T, « Model for vacancy-induced d^0 ferromagnetism in oxide compounds », *Physical Review Letters*, 96(20), 207602 (2006)
- [115] Kaspar T, Droubay T, McCreedy D, Nachimuthu P, Heald S, Wang C, Lea A, Shutthanandan V, Chambers S et Toney M, « Magnetic properties of epitaxial Co-doped anatase TiO₂ thin films with excellent structural quality », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24, 2012 (2006)
- [116] Trovarelli A, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press (2002)
- [117] Murray E P, Tsai T et Barnett S A, « A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode », *Nature*, 400(6745), 649–651 (1999)
- [118] Steele B C H et Heinzl A, « Materials for fuel-cell technologies », *Nature*, 414(6861), 345–352 (2001)
- [119] Skorodumova N V, Simak S I, Lundqvist B I, Abrikosov I A et Johansson B, « Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria », *Physical Review Letters*, 89(16), 166601 (2002)
- [120] Inoue T, Yamamoto Y, Koyama S, Suzuki S et Ueda Y, « Epitaxial growth of CeO₂ layers on silicon », *Applied Physics Letters*, 56(14), 1332–1333 (1990)
- [121] Inoue T, Nakata Y, Shida S et Kato K, « Characterization of orientation-selective-epitaxial CeO₂ layers on Si(100) substrates by x-ray diffraction and cross-sectional transmission electron microscopy », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25(4), 1128–1132 (2007)

- [122] Xiao W, Guo Q et Wang E G, « Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films », *Chemical Physics Letters*, 368(5-6), 527–531 (2003)
- [123] Overbury S H, Huntley D R, Mullins D R, Ailey K S et Radulovic P V, « Surface studies of model supported catalysts : NO adsorption on Rh/CeO₂(001) », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3), 1647–1652 (1997)
- [124] Dontsov G, Vitter G et Déportes C, « Study of the Fluorite Phase in the CeO₂–ZrO₂–CoO System », *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, 9(1), 147–52 (1972)
- [125] Sirman J D, Waller D et Kilner J A, « Cation diffusion into a CGO electrolyte », dans « Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells », 1159–1168 (1997)
- [126] Chen M, Hallstedt B, Grundy A N et Gauckler L J, « CeO₂–CoO phase diagram », *Journal of the American Ceramic Society*, 86(9), 1567–1570 (2003)
- [127] Kang J F, Xiong G C, Lian G J, Wang Y Y et Han R Q, « Epitaxial growth of CeO₂(100) films on Si(100) substrates by dual ion beams reactive sputtering », *Solid State Communications*, 108(4), 225–227 (1998)
- [128] Bean C P et Livingston J D, « Superparamagnetism », *Journal of Applied Physics*, 30(4), S120–S129 (1959)
- [129] O’handley R C, *Modern magnetic materials : principles and applications*, John Wiley & Sons (2000)
- [130] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D et Nogues J, « Beating the superparamagnetic limit with exchange bias », *Nature*, 423(6942), 850–853 (2003)
- [131] Peng D L, Sumiyama K, Konno T J, Hihara T et Yamamuro S, « Characteristic transport properties of CoO-coated monodispersive Co cluster assemblies », *Physical Review B*, 60(3), 2093–2100 (1999)
- [132] Kovács A, Sato K et Hirotsu Y, « Strong perpendicular magnetic anisotropy of Fe–Pd nanocrystalline particles enhanced by Co addition », *Journal of Applied Physics*, 101(3), 033910 (2007)
- [133] Wang C R, Chen Y Y, Yao Y D, Chang C L, Weng Y S et Wang C Y, « Magnetic properties in CeCo₂ nanoparticles », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 239(1-3), 524–526 (2002)
- [134] du Plessis P d V et Germishuys T, « Electrical resistivity of some RCo₃ compounds », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107, 1349–1350 (1992)
- [135] Buschow K, « Magnetic properties of CeCo₃, Ce₂Co₇ and CeNi₃ and their ternary hydrides », *Journal of the Less Common Metals*, 72(2), 257–263 (1980)
- [136] Bartashevich M I, Goto T, Radwanski R J et Korolyov A V, « Magnetic anisotropy and high-field magnetization process of CeCo₅ », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 131(1-2), 61–66 (1994)
- [137] Kou X C, Zhao T S, Grössinger R et de Boer F R, « Ac-susceptibility anomaly and magnetic anisotropy of R₂Co₁₇ compounds, with R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu », *Physical Review B*, 46(10), 6225–6235 (1992)

- [138] Mogensen M, Sammes N et Tompsett G, « Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria », 129(1-4), 63–94 (2000)
- [139] Pryde A K A, Vyas S, Grimes R W, Gardner J A et Wang R, « Cadmium and indium defects in ceria and their interaction with oxygen vacancies and small polarons », *Physical Review B*, 52(18), 13214–13222 (1995)
- [140] Wang R, Gardner J A, Evenson W E et Sommers J A, « Oxygen-vacancy complexes in cerium oxide studied by ^{111}In time-differential perturbed-angular-correlation spectroscopy », *Phys. Rev. B*, 47(2), 638–651 (1993)
- [141] Zeper W B, Greidanus F J A M, Carcia P F et Fincher C R, « Perpendicular magnetic anisotropy and magneto-optical kerr effect of vapor-deposited Co/Pt-layered structures », *Journal of Applied Physics*, 65(12), 4971–4975 (1989)
- [142] Moodera J S, Hao X, Gibson G A et Meservey R, « Electron-spin polarization in tunnel junctions in zero applied field with ferromagnetic EuS barriers », *Physical Review Letters*, 61(5), 637–640 (1988)
- [143] Gajek M, Bibes M, Barthélémy A, Bouzehouane K, Fusil S, Varela M, Fontcuberta J et Fert A, « Spin filtering through ferromagnetic BiMnO₃ tunnel barriers », *Physical Review B*, 72(2), 020406 (2005)
- [144] Xiao J Q, Jiang J S et Chien C L, « Giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system », *Physical Review B*, 46(14), 9266–9269 (1992)
- [145] Rubinstein M, « Classical theory of giant magnetoresistance in granular metals », *Physical Review B*, 50(6), 3830–3838 (1994)
- [146] Chen T Y, Huang S X, Chien C L et Stiles M D, « Enhanced magnetoresistance induced by spin transfer torque in granular films with a magnetic field », *Physical Review Letters*, 96(20), 207203 (2006)
- [147] Serrano-Guisan S, Di Domenicantonio G, Abid M, Abid J P, Hillenkamp M, Gravier L, Ansermet J P et Félix C, « Enhanced magnetic field sensitivity of spin-dependent transport in cluster-assembled metallic nanostructures », *Nature Materials*, 5, 730–734 (2006)
- [148] Fujimori H, Mitani S et Ohnuma S, « Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films », *Materials Science and Engineering B*, 31, 219–223 (1995)
- [149] Milner A, Gerber A, Groisman B, Karpovsky M et Gladkikh A, « Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets », *Physical Review Letters*, 76(3), 475–478 (1996)
- [150] Holdenried M et Micklitz H, « Tunneling magnetoresistance in granular films made of well-defined Co clusters embedded in an inert-gas matrix », *The European Physical Journal B*, 13(2), 205–208 (2000)
- [151] Hattink B J, Garcia del Muro M, Konstantinovic Z, Batlle X, Labarta A et Varela M, « Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO₂ granular thin films », *Physical Review B*, 73(4), 045418 (2006)
- [152] Gittleman J I, Goldstein Y et Bozowski S, « Magnetic properties of granular nickel films », *Physical Review B*, 5(9), 3609–3621 (1972)
- [153] Barzilai S, Goldstein Y, Balberg I et Helman J S, « Magnetic and transport properties of granular cobalt films », *Physical Review B*, 23(4), 1809–1817 (1981)

- [154] Helman J S et Abeles B, « Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films », *Physical Review Letters*, 37(21), 1429–1432 (1976)
- [155] Inoue J et Maekawa S, « Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films », *Physical Review B*, 53(18), R11927–R11929 (1996)
- [156] Mitani S, Takahashi S, Takanashi K, Yakushiji K, Maekawa S et Fujimori H, « Enhanced magnetoresistance in insulating granular systems : evidence for higher-order tunneling », *Physical Review Letters*, 81(13), 2799–2802 (1998)
- [157] Guinea F, « Spin-flip scattering in magnetic junctions », *Physical Review B*, 58(14), 9212–9216 (1998)
- [158] Ohnuma M, Hono K, Abe E, Onodera H, Mitani S et Fujimori H, « Microstructure of Co–Al–O granular thin films », *Journal of Applied Physics*, 82(11), 5646–5652 (1997)
- [159] Ge S, Chi J et Zhang Z, « The influence of oxygen flux on the tunnelling magnetoresistance effect of Co-Al-O granular thin films », *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(2), 167–173 (2001)
- [160] Wang Z L, Yin J S et Jiang Y D, « EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides », *Micron*, 31(5), 571–580 (2000)
- [161] Waldner P et Eriksson G, « Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen », *Calphad*, 23(2), 189–218 (1999)
- [162] Potapov P L, Jorissen K, Schryvers D et Lamoen D, « Effect of charge transfer on EELS integrated cross sections in Mn and Ti oxides », *Physical Review B*, 70(4), 045106 (2004)
- [163] Neugebauer C A et Webb M B, « Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films », *Journal of Applied Physics*, 33(1), 74–82 (1962)
- [164] Singh R K et Narayan J, « Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films : Physics and theoretical model », *Physical Review B*, 41(13), 8843–8859 (1990)