



Nanofils ferromagnétiques en matrice de CeO_2 et de SrTiO_3 : de la compréhension de la structure locale aux propriétés magnétiques

Anastasiia Novikova

► To cite this version:

Anastasiia Novikova. Nanofils ferromagnétiques en matrice de CeO_2 et de SrTiO_3 : de la compréhension de la structure locale aux propriétés magnétiques. Physique [physics]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015. Français. NNT : 2015VERS024V . tel-01417702

HAL Id: tel-01417702

<https://theses.hal.science/tel-01417702>

Submitted on 15 Dec 2016

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

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



Thèse

Présentée pour obtenir

**Le grade d'un docteur de l'Université de Versailles Saint Quentin en
Yvelines**

En Physique des Matériaux et Milieux Denses

Par **Anastasiia NOVIKOVA**

Nanofils ferromagnétiques en matrice de CeO_2 et de SrTiO_3 : de la compréhension de la structure locale aux propriétés magnétiques¹

Soutenue le 10 juillet 2015

Devant le jury composé de

Rapporteurs :	Mr. PRIETO DE CASTRO, Carlos Andrés Professeur des Universités - Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) Mr. DOMENICHINI Bruno Professeur des Universités- Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB)
Examineur :	Mr. ANDREAZZA Pascal Maître de Conférences- Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN)
Directeurs de thèse :	Mr. DUMONT Yves Professeur des Universités - <i>Groupe d'Etude de la Matière Condensée</i> (GEMaC) Mr FONDA Emiliano Responsable de la ligne de lumière SAMBA - Le Synchrotron SOLEIL

¹ Thèse préparée au Synchrotron SOLEIL (Ligne SAMBA) et au Laboratoire GEMaC (*Groupe d'Etude de la Matière Condensée*)

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude de la structure et des propriétés magnétiques de nanofils ferromagnétiques de diamètre entre 2 et 7 nm, formés par auto-assemblage dans des couches minces de CeO_2 ou SrTiO_3 déposées sur substrat $\text{SrTiO}_3(001)$.

Grâce à la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) ainsi que la Magnétométrie à l'échantillon Vibrant (VSM) nous avons étudié des nanofils de Co, Ni et CoNi. Cette étude montre qu'à température ambiante et à pression atmosphérique les nanofils de Co peuvent exister dans les phases *hcp* et/ou *fcc* alors que l'ajout de Ni stabilise la structure *fcc*.

Nous présentons aussi la stabilité de la structure et des propriétés magnétiques en fonction de la température et nous décrivons en particulier les effets d'une procédure de recuit oxydant, suivi d'un recuit sous vide comme un outil possible de modulation de la structure et des propriétés des nanofils.

Les études XAS mettent en évidence l'existence de dichroïsme linéaire pour des nanofils de Co et CoNi avec des diamètres extrêmement faibles (moins de 2nm). Nous discutons les possibles origines de ce dichroïsme : effets d'étirement et/ou de taille finie.

In fine, une tentative de croissance auto-organisée de couches minces de CeO_2 ou $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ dopées au fer est présentée. Dans la matrice CeO_2 la microscopie électronique à transmission ne détecte pas de nanofils et le XAS montre une grande variété d'oxydes de fer différents, malgré des conditions de croissance très proches. La formation de nanofils en matrice $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ est suggérée par les propriétés magnétiques (hystérèse et anisotropie) et la composition chimique et structurale des nanofils, déterminée par XAS, met en évidence les phases $\alpha\text{-Fe}$ et FeO .

Abstract

This PhD thesis is dedicated to the structural and magnetic studies of self-assembled ferromagnetic nanowires with diameters of 2-7 nm embedded in CeO_2 (or SrTiO_3) thin films grown on SrTiO_3 (001) substrates.

By means of X-rays Absorption Spectroscopy (XAS) and Vibrating Sample Magnetometry (VSM) Co, Ni and CoNi nanowires are studied. This study shows that at ambient temperature and pressure cobalt nanowires may contain *Co-hcp* or *Co-fcc* phase, while adding Ni stabilizes the *fcc*.

This study also discusses structural and magnetic stability as a function of temperature under different thermal treatments. We describe in particular the effects of oxidative treatment followed by high vacuum annealing as a tool to tune the structure and magnetic properties of cobalt nanowires.

XAS evidences linear dichroism in Ni and CoNi embedded nanowires of extremely small diameter (less than 2nm). We discuss possible origins of these phenomena considering the effects of strain and finite size of the objects.

Finally, an essay of growing CeO_2 or $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ thin films doped by Fe is presented. It shows that within the CeO_2 matrix no nanowires are evidenced by TEM, while XAS shows a large variety of different iron oxides even if the growth conditions are not drastically modified from one sample to another. As it is suggested by the magnetic measurements (hysteresis and anisotropy), formation of nanowires in $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ matrix is very likely and the nanowires composition determined by XAS evidences a mixture of α -Fe and FeO phases.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans le cadre du projet ANR programme Blanc "EMA" (Embedded Ferromagnetic Nanowires) au sein du laboratoire synchrotron SOLEIL. Je tiens à remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement de ce projet.

J'exprime toute ma reconnaissance au Prof. Carlos Andrés Prieto de Castro et au Prof. Bruno Domenichini qui m'ont fait l'honneur de rapporter et examiner ce travail. Je tiens aussi à remercier le Dr. Pascal Andreazza pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Toute ma reconnaissance et ma sympathie vont également à mes encadrants, le Dr. Emiliano Fonda, responsable de la ligne de lumière SAMBA et le Prof. Yves Dumont de l'Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, pour m'avoir accueillie, orientée, encadrée et soutenue, pour leurs conseils et leur interminable patience tout le long de ma thèse.

Je remercie aussi les membres des équipes SAMBA et ROCK du synchrotron SOLEIL, en particulier à Laurent Barthe et Guillaume Alizon pour le support technique, Amélie Rochet et Andrea Zitolo pour leur aide, soutien, gentillesse. Mes remerciements vont aussi à Valérie Briois, Stéphanie Belin, Camille La Fontaine.

Je remercie également l'équipe « Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces » de l'INSP à l'Université Pierre et Marie Curie et en particulier Franck Vidal pour la coordination du projet. Je dois ma reconnaissance à Dominique Demaille pour les précieuses mesures TEM dont les images ont été utilisées dans cette thèse, à Yunlin Zheng pour sa disponibilité, la croissance des échantillons et nombreuses mesures et à Vivien Schuler pour sa disponibilité et son amabilité ainsi que pour une partie des mesures VSM qui ont été également utilisées dans ce manuscrit. Je remercie Francisco Bonilla pour son soutien, sa gentillesse et l'échange d'information. Je dois mes remerciements à l'équipe FOX du GEMaC à l'Université de Versailles SQY et au Dr. Niels Keller en particulier.

Un grand merci à tous mes collaborateurs et collègues, j'associe ma famille aussi à ces remerciements pour le soutien apporté au cours de ces trois années.

Liste des symboles et acronymes anglais utilisés

EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

EXAFS : Extended X-rays Absorption Fine Structure

PLD : Pulsed Laser Deposition

PVD : Physical Vapor Deposition

TEM : Transmission Electron Microscopy

VSM : Vibrating Sample Magnetometry

XANES : X-rays Absorption Near Edge Structure

XAS : X-rays Absorption Spectroscopy

Symboles des paramètres EXAFS

N : Le nombre de premiers voisins d'un atome

R : La distance interatomique entre un atome et ces premiers voisins

σ^2 : Facteur de Debye-Waller

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Avant-propos	1
Chapitre I État de l'art sur les nanofils ferromagnétiques	3
I.1 Nanofils d'oxydes	5
I.2 Nanofils métalliques	7
Chapitre II Méthodes expérimentales	17
II.1 Fabrication des nanofils autoassemblés	18
II.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X	19
II.2.1 Théorie d'absorption des rayons X	19
II.2.2 Caractéristiques expérimentales de la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL	22
II.2.3 Traitement des spectres d'absorption des rayons X	26
II.3 Mesures magnétiques : étude par magnétométrie DC (par VSM)	34
II.3.1 Introduction	34
II.3.2 Technique expérimentale : VSM	38
Chapitre III Etude des nanofils au cobalt	45
III.1 Nanofils de Co : structure et propriétés à la température ambiante.	46
III.1.1 Croissance sous vide	48
III.1.2 Croissance sous oxygène	61
III.2 Nanofils de Co : traitements post-croissance.	63
III.2.1 Recuit sous vide poussé	63
III.2.2 Oxydation-réduction (0.05 mbar, pression moyenne)	67
III.2.3 Oxydation-réduction (pression atmosphérique)	75
III.2.4 Oxydation-réduction (10^{-4} - 10^{-2} mbar)	79
Chapitre IV Etude des nanofils Ni et CoNi	85
IV.1 Croissance des nanofils de Ni	86
IV.1.1 Nanofils de Ni dans CeO_2	86
IV.1.2 Nanofils de très faible diamètre	91
IV.1.3 Effet de taille sur la température de Curie.	93
IV.2 Croissance de nanofils alliés CoNi par dépôt alterné de CoO, NiO et CeO_2 .	97
IV.2.1 Nanofils de CoNi dans CeO_2	97
IV.2.2 Nanofils de très faible diamètre	101
Chapitre V Couches minces dopées au fer	111
V.1 Introduction	112
V.2 CeO_2 dopé au fer	115
V.2.1 Croissance sous vide	115

V.2.2 Croissance sous oxygène	117
V.3 SrTiO ₃ dopé au fer	121
V.3.1 Croissance sous vide	121
V.3.2 Croissance sous oxygène	127
Conclusions et perspectives	133

Chapitre I

État de l'art sur les nanofils ferromagnétiques

Sommaire

I.1	Nanofils d'oxydes.....	5
I.2	Nanofils métalliques.....	7

Les nanofils s'approchent de matériaux uni-dimensionnels (1D) et ils font l'objet de plus en plus d'études en raison des nouvelles propriétés particulières qu'ils présentent dans les domaines électroniques, magnétiques et structuraux ^{1,2}. La littérature sur le sujet est grandissante, quoique nettement plus faible que celle à propos des films ultraminces, quasi-bidimensionnel (2D).

Les nanofils peuvent être classés par méthode de croissance (par exemple électrodéposition, PVD), par composition (par exemple alliages, oxydes) ou par leur propriétés (ex. métalliques, semi-conducteurs, ferromagnétiques). Une grande partie des travaux faits sur ces matériaux est consacrée aux oxydes qui offrent une palette de propriétés très large et sont particulièrement utilisés pour leur propriétés optiques ^{1,3,4} et photocatalytiques ⁵⁻⁷. Les métaux donnent plutôt des nanofils ferromagnétiques et supraconducteurs qui peuvent trouver des applications dans le domaine de stockage des données ⁸⁻¹⁰.

La taille et la forme des objets sont souvent pilotées par la méthode de croissance. Les applications plus communes des nanofils d'oxydes ne nécessitent pas forcément un alignement des fils et leur fabrication n'implique pas forcément une matrice (Figure I-1). Dans le cas des nanofils de métaux la matrice joue un rôle plus important, car elle peut isoler ou protéger les nanofils, orienter leur croissance ainsi que moduler leur densité (Figure I-2). Le cas de nanofils perpendiculaires au plan du substrat est le plus attractif pour des applications de stockage des données ^{10,11}.

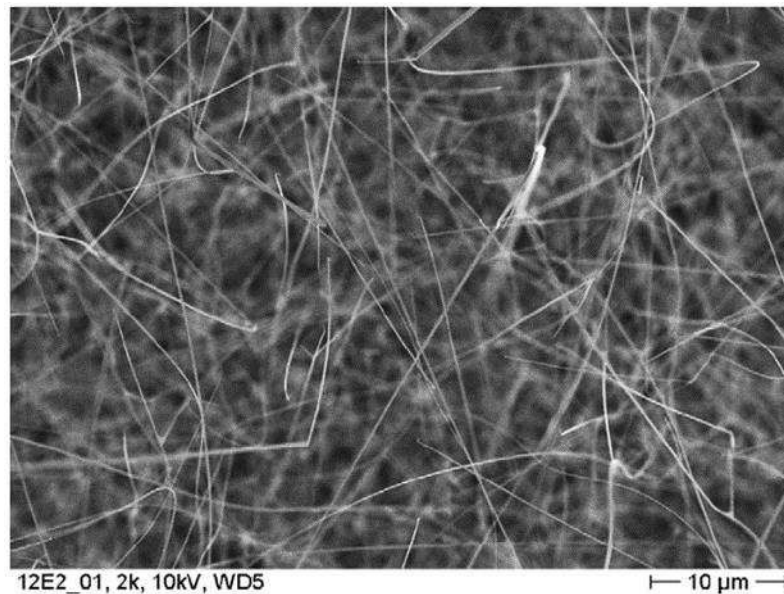


Figure I-1 Exemple de nanofils de SnO_2 utilisés pour les détecteurs de CO et CH_4 . D'après ¹²

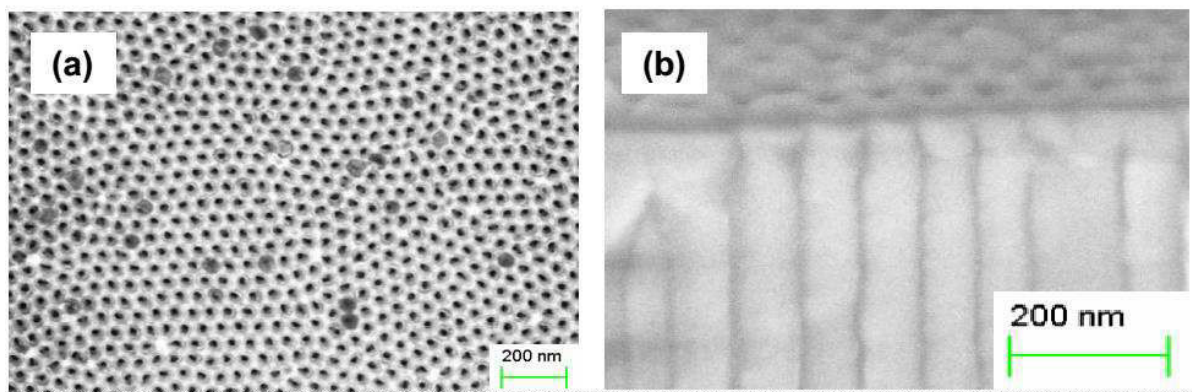


Figure I-2 Exemple de nanofils de Ni envisagés pour le stockage des données, (a) template poreux d'alumine vue du dessus et (b) section transverse du template avec le nickel electro-déposé dans les pores verticaux. D'après ¹¹

Le diamètre des nanofils décrits dans la littérature, qu'ils soient oxydes ou métalliques reste souvent largement supérieur à 10 nm ^{1,11-14}. La gamme de diamètres inférieurs à 10 nm reste très peu étudiée ^{2,15,16}. Cette thèse essaie d'apporter sa contribution à la connaissance scientifique dans ce domaine mal connu.

I.1 Nanofils d'oxydes

Parmi les nanofils d'oxydes la plus grande attention est portée sur ZnO et SnO₂. Un nombre d'études plus modeste est consacré aux oxydes de métaux de transitions comme Fe₂O₃, Fe₃O₄ ou CuO.

ZnO

ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite ou "gap" (3.37 eV), dans le domaine UV ^{1,4}, au potentiel applicatif en optoélectronique. Les nanofils de ZnO ont été aussi étudiés pour leurs propriétés photo-catalytiques ^{4,6,7} et ils ont été également envisagés pour la détection sélective de gaz ¹⁷⁻¹⁹.

Les nanofils de ZnO sont habituellement fabriqués par croissance hydrothermale à partir d'une solution ^{14,20}, par technique appelée VLS (Vapor-Liquid-Solid) dans la littérature anglo-saxonne ²¹ ou par MOCVD ²². La croissance par électrodéposition dans les pores d'un "template" d'alumine est également, mais rarement, utilisée ²³.

Les propriétés des nanofils peuvent être modifiées en fonction du dopage. Le dopage au Ni permet d'augmenter l'absorption dans le visible ²⁴, et celui au Co peut moduler la position de la raie d'émission dans l'UV ²⁵. Parmi les autres dopages, il a été démontré que celui au Nd produit des nanofils ferromagnétiques à température ambiante ²⁶. Les propriétés peuvent être modulées en créant un système cœur-coquille, ce qui a été par exemple rapporté par ²⁷, qui décrit comment l'enrobage des nanofils de ZnO par SnO₂ augmente la sensibilité au NO₂.

SnO₂

Les nanofils de SnO₂ ont été également largement étudiés. SnO₂, comme ZnO, est un semi-conducteur à large bande interdite (3.6 eV). Il est largement utilisé dans les détecteurs de gaz comme CO, H₂, CH₄ et O₂^{12,28,29}. Cela permet de l'utiliser notamment pour la vérification de la qualité d'air³⁰. Les nanofils de SnO₂ sont aussi impliqués dans l'optoélectronique³.

Plusieurs voies de synthèse ont été proposées pour obtenir des nanofils de SnO₂ : évaporation thermique^{3,29,30}, technique de combustion³¹ ou par oxydation de l'étain en phase gazeuse en présence de Cu₂O et Al³².

Les nanofils peuvent être fonctionnalisés avec des particules catalytiques³⁰. Les propriétés des nanofils peuvent être améliorées par dopage. Le dopage avec certains métaux peut notamment améliorer la sensibilité aux gaz: le dopage au Co est utilisé pour H₂S³³, Pd pour H₂³⁴ et Ru pour NO₂³⁵.

α -Fe₂O₃

Les nanofils de α -Fe₂O₃, ou hematite, ont été assez peu étudiés, ils ont déjà pourtant démontré quelques propriétés magnétiques et électroniques intéressantes et notamment l'apparition d'un faible ferromagnétisme³⁶. Ces nanofils sont fabriqués par oxydation contrôlée de fer métallique^{36,37}. Cette méthode forme des nanofils localement orientés perpendiculairement au substrat et avec un diamètre qui varie entre 10 et 75 nm et une longueur entre 10 et 20 μ m.

Fe₃O₄

Les nanofils de Fe₃O₄ sont étudiés pour leur propriétés d'absorption dans la région microonde³⁸. Ce composé est également largement étudié pour ses propriétés électroniques et magnétiques particulières notamment par l'existence de la transition de Verwey^{39,40}. Cette transition se produit à 125K environ dans la magnétite massive et se manifeste par la brisure de symétrie de la maille cristalline. Son origine n'est pas encore entièrement comprise. Cette transition entraîne des anomalies magnétiques et électroniques à basse température⁴¹.

Les méthodes pour fabriquer les nanofils de Fe₃O₄ sont, par exemple, la réduction de Fe₂O₃³⁸ et le remplissage des pores des *templates*^{42,43}. Les diamètres des nanofils varient entre 50-60 nm et peuvent aller jusqu'à 350 nm.

CuO

Un certain nombre d'articles est consacré à l'étude des nanofils d'oxyde de cuivre (II). Ce composé est un semi-conducteur de type p avec une bande étroite de 1.4 eV. Comme beaucoup d'autres systèmes basés sur les nanofils d'oxydes, les nanofils de CuO sont utilisés pour la détection de gaz ^{44,45}.

La méthode la plus largement utilisée pour la fabrication de CuO nanofils est l'oxydation thermique des composés à base de cuivre comme, par exemple, d'une feuille métallique de Cu ⁴⁵ ou des poudres ⁴⁶. Il est également possible de fabriquer les nanofils par évaporation thermique ⁴⁴ ou par voie chimique ⁴⁷. L'oxydation se produit à l'air à des températures entre 300°C et 500°C pendant une à plusieurs heures. Avec ces méthodes les nanofils ne sont pas alignés entre eux. Ils ont une large gamme des paramètres géométriques qui dépendent de la température ainsi que du temps d'oxydation. Le diamètre des nanofils varie entre 5-10 nm pour l'oxydation des poudres et méthodes chimiques et 500 nm pour l'oxydation des feuilles métalliques.

I.2 Nanofils métalliques

Les nanofils ferromagnétiques, en particulier ceux métalliques et orientés, ont été considérés comme un possible support dans le domaine du stockage des données ⁸⁻¹¹. Ils sont également intéressants d'un point de vue fondamental du fait de leur grande anisotropie de forme ainsi que de leur taille latérale réduite, bien en-dessous de celle d'un domaine magnétique ⁴⁸⁻⁵⁰.

Plusieurs approches de fabrication de ces nanofils sont possibles et peuvent être regroupées en deux catégories : des méthodes basées sur l'utilisation d'un "*template*" préexistant où les fils sont obtenus par remplissage de pores dans des membranes d'alumine ou dans des polymères ^{8,51,52} ; et les méthodes physiques. Parmi les méthodes physiques, les deux principales sont la décomposition spinodale⁵³ et l'auto-assemblage pendant la croissance ^{2,54}. On peut citer également la croissance de structures colonnaires basée sur le principe des contraintes entre les mailles cristallines ⁵⁵. Cette dernière technique, bien que très limitée par le choix des matériaux utilisables et la grande taille des objets produits, est intéressante car elle permet de produire des systèmes périodiques, ce qui est crucial pour les applications de stockage.

Electrodéposition dans un "*template*" poreux

C'est la technique la plus utilisée. Elle exploite la porosité régulière des "*templates*" en alumine ⁵⁶⁻⁵⁸ ou en polymère ^{8,13,51}. Les pores sont remplis par électrodéposition. Cette technique permet de faire croître aussi des nanofils multicouches comme Co/Cu ¹³. Il est donc possible de générer des structures qui ont des propriétés spécifiques comme la

magnétorésistance géante, le ferromagnétisme ⁵⁹⁻⁶¹ ou la supraconductivité ⁶². Cette approche a été citée pour la première fois dans le travail de Luc Piraux et al.¹³ et a été largement utilisée jusqu'à maintenant. Elle permet de fabriquer des nanofils avec un ratio géométrique longueur/diamètre allant jusqu'à 100. Nous pouvons citer aussi des travaux sur les nanofils de Co ^{51,59}, Ni ⁵⁸⁻⁶⁰, CoNi ⁶³ et Fe ^{56,61}.

Cette méthode est assez simple à mettre en œuvre, elle permet d'utiliser une large gamme de matériaux à déposer et permet de contrôler le dépôt sur des surfaces relativement grandes. Pourtant, il n'est pas possible de gérer séparément la distance entre les pores et leur diamètre, car cette méthode se base sur la structure des matrices poreuse disponibles. Pour cette raison elle ne peut être utilisée que pour fabriquer des nanofils de taille plus grande que 10 nm, habituellement autour de 40 nm. Néanmoins M. Kroll et al. ont déclaré la possibilité de fabriquer des nanofils de Ni ou de Fe par remplissage des pores de "Anodized Aluminium Oxide" (AAO) aussi petits que 6 nm de diamètre ⁵⁶. Les nanofils forment des assemblées organisées en réseaux quasi hexagonaux, mais tout de même pas parfaitement ordonnés. Cette technique ne permet pas d'intégrer les nanofils dans des hétérostructures épitaxiées.

Décomposition spinodale

La décomposition spinodale a lieu quand la courbure de l'énergie libre molaire du mélange binaire est négative. Ce processus est différent de la nucléation-croissance qui au contraire correspond à une courbure positive. La décomposition spinodale se manifeste par une séparation d'un système en deux phases avec des compositions très différentes.

La synthèse par décomposition spinodale a été décrite par Jamet *et al.* sur l'exemple de nano-colonnes qui se forment pendant la croissance par épitaxie par jets moléculaires des couches de Ge et Mn ⁵³. Les nano-colonnes sont riches en Mn et sont entourées d'une matrice de Ge (Figure I-3). Le diamètre des colonnes est de 3.0 ± 0.5 nm avec une distance moyenne d'environ 10 nm entre les colonnes et une longueur de 80 nm qui correspond à l'épaisseur de la couche (Ge,Mn).

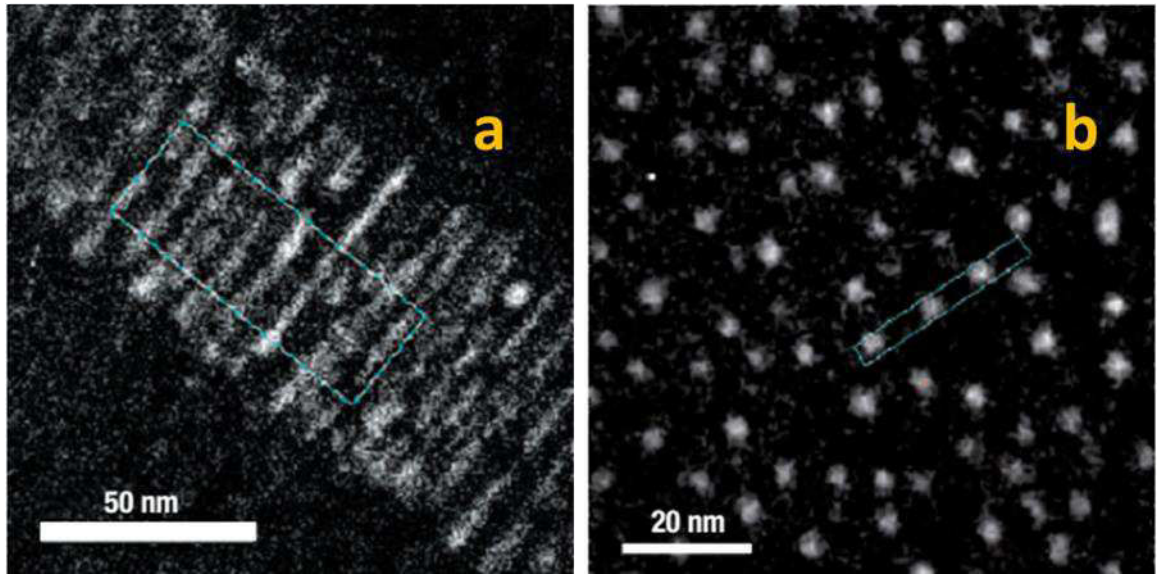


Figure I-3 Exemple des nanofils perpendiculaires au substrat fabriqués par la décomposition spinodale, (a) coupe transverse de la couche de GeMn et (b) vue plane. D'après ⁵³

Auto-assemblage

La formation des nanofils par décomposition des précurseurs et auto-assemblage a été décrite pour la première fois par L. Mohaddes et al. dans le cas de $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ déposé sur un substrat de SrTiO_3 (STO) (Figure I-4) par dépôt par ablation laser pulsée (PLD) ⁵⁴. Les nanofils qui se formaient étaient constitués de $\text{Fe}(0)$ et avaient des diamètres entre 4-6 nm et 40-50 nm en fonction de la température de dépôt : les températures de dépôt plus élevées favorisaient l'augmentation de la taille latérale des nanofils et l'espacement entre les nanofils. Contrairement aux techniques précédentes, l'auto-assemblage est : (1) plus facile à mettre en œuvre et moins coûteux, et (2) permet d'obtenir des nanofils avec les dimensions latérales de moins de 10 nm de diamètre, c'est à dire une gamme de diamètres qui a été peu étudiée jusqu'à maintenant ^{15,16,64}.

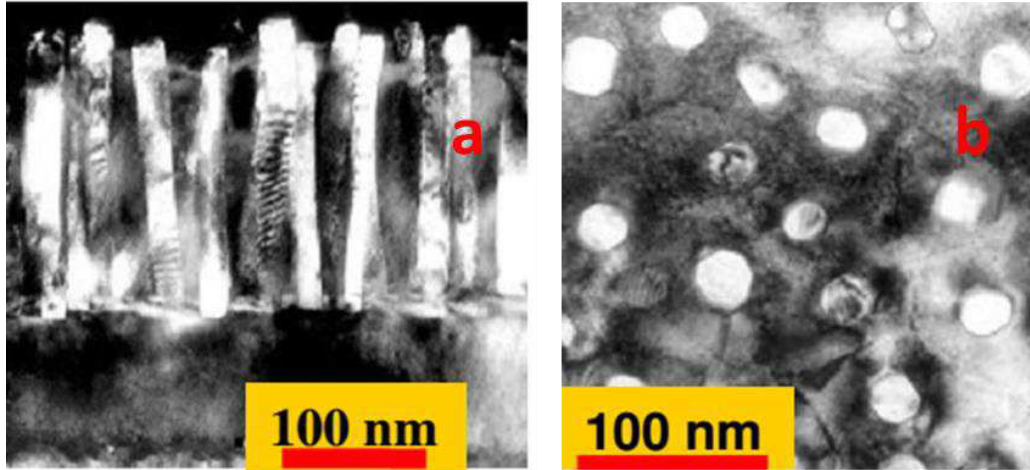


Figure I-4 Exemple de nanofils perpendiculaires au substrat fabriqués par auto-assemblage, (a) coupe transverse de la couche et (b) vue plane du dessus. D'après ⁵⁴

F. Vidal *et al.* ont démontré la possibilité d'obtenir des nanofils auto-assemblés de Co et de CoNi ^{2,15,64,65}. Ces nanofils, qui sont l'objet d'étude de cette thèse, se forment spontanément à l'intérieur de la matrice de CeO₂ pendant la croissance des couches minces à partir de cibles composées de CoO (et/ou NiO) et CeO₂. Ces nanofils sont métalliques, orientés perpendiculairement au substrat, présentent un diamètre entre 2 et 7 nm et traversent toute l'épaisseur de la couche de CeO₂ (Figure I-5). Leur facteur de forme (longueur sur diamètre) est typiquement autour de 50 mais peut aller jusqu'à 100.

Lorsque l'on parle d'applications potentielles des nanofils dans le domaine de stockage des données, une caractéristique principale à mentionner est l'anisotropie de ces systèmes. L'anisotropie effective des nanofils est composée de plusieurs termes dont l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnéto-élastique qui est due à la contrainte de la maille cristalline, l'anisotropie magnéto-cristalline qui est due à la structure cristalline et l'interaction dipolaire entre les nanofils (c. f. Chapitre III). Dominée par l'anisotropie de forme, l'anisotropie effective impose un axe de facile aimantation parallèle à l'axe géométrique du fil et perpendiculaire au substrat. Nous verrons que la température de Curie de ces systèmes et l'aimantation à saturation sont très proches de celles des ferromagnétiques massifs contrairement aux prédictions qui déclarent et expliquent la diminution de ces deux valeurs dans les systèmes des nanofils par effet de taille ^{66,67}.

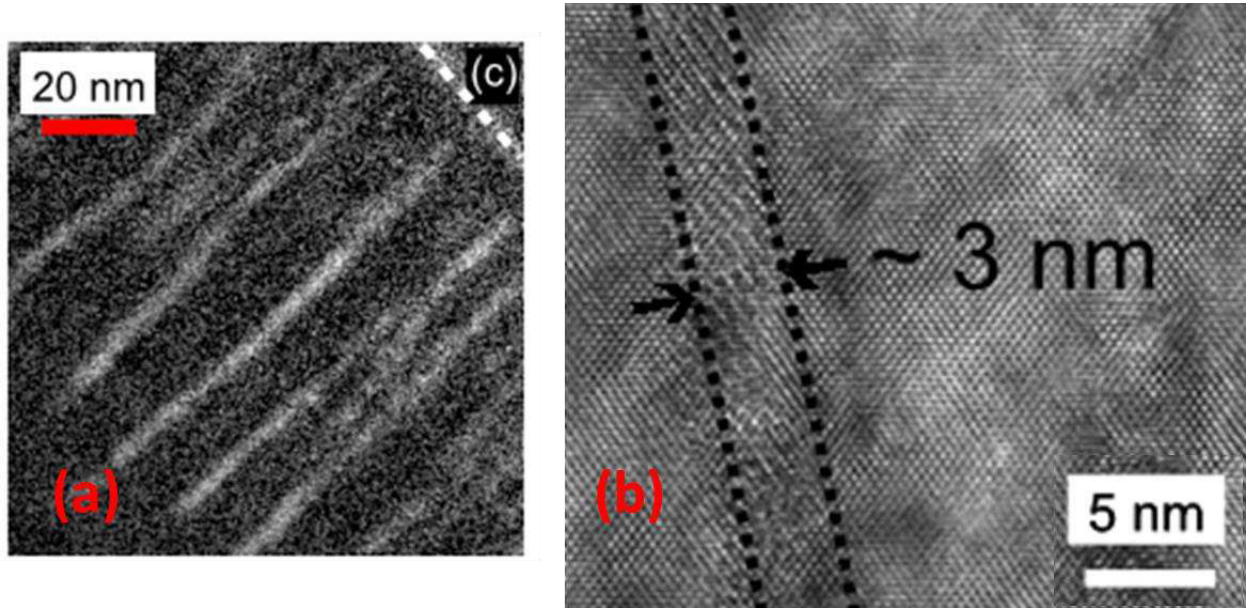


Figure I-5 (a) Image EFTEM d'une coupe transverse d'une couche de CeO_2 contenant des nanofils de cobalt fabriqués par l'auto-assemblage². (b) Image HRTEM présentant un nanofil de cobalt dans la matrice de CeO_2 . D'après¹⁵

La plupart des études sur nanofils par auto-assemblage au cours du dépôt réalisées par le groupe de F. Vidal *et al.* de l'INSP- Paris, concernent les nanofils de cobalt. Grâce à la microscopie électronique en transmission, il a été découvert que les nanofils sont polycristallins et contiennent des grains de Co-hcp avec leur axe c aligné selon une direction $\langle 111 \rangle$ de la matrice et en conséquence pivoté à $54,7^\circ$ par rapport à l'axe du nanofil⁶⁴. L'étude se complique par la présence d'une deuxième phase cristalline fcc-Co (cubique face centrée), qu'il est difficile de distinguer de la phase conventionnelle hexagonale compacte (hcp) : elle ne se différencie que rarement par la microscopie et n'est pas visible en diffraction à cause du désalignement aléatoire à 3° près des domaines cristallines, mais peut être observé en spectroscopie XAS^{68,69}.

Ces nanofils, avec ces caractéristiques géométriques singulières, restent largement non étudiés. Le pilotage de leurs propriétés, notamment l'anisotropie magnétique effective, est cruciale pour en envisager une éventuelle application. A ce propos, F. Bonilla *et al.* ont montré qu'il est possible de faire croître des nanofils composés d'un alliage Co_xNi_y ⁶⁵. Il est donc possible de changer finement la composition des fils pour moduler leurs propriétés. La contrainte sur la maille cristalline du nanofil est une deuxième possibilité de moduler les propriétés des nanofils pendant la croissance⁷⁰ car l'anisotropie magnéto-élastique entre en compétition avec l'anisotropie de forme.

Enfin, la structure des nanofils peut être également modifiée par des traitements après croissance : c'est ce que nous avons développé pendant ce travail de thèse, où nous avons employé des recuits en conditions oxydantes et réductrices ⁷¹.

Dans ce manuscrit de thèse, nous présenterons aussi les premières mesures XAFS sur des nanofils d'oxyde de fer produits par la même technique d'auto-assemblage par PLD séquentielle. Ces nanofils de fer, comme on essayera de le décrire, ont une composition très variée et ceci aussi en raison du plus grand nombre possible de phases d'oxydes de fer et de la plus grande facilité à s'oxyder pour le fer(0) métallique par rapport au cobalt(0) et au nickel(0).

Références

- ¹ M.H. Huang, Science **292**, 1897 (2001).
- ² F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, D. Demaille, P. Schio, E. Fonda, and B. Vodungbo, Appl. Phys. Lett. **95**, 152510 (2009).
- ³ H.-S. Woo, I.-S. Hwang, C.W. Na, S.-J. Kim, J.-K. Choi, J.-S. Lee, J. Choi, G.-T. Kim, and J.-H. Lee, Mater. Lett. **68**, 60 (2012).
- ⁴ R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, and L. Guo, Solid State Sci. **11**, 865 (2009).
- ⁵ Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, and D.Y. Goswami, J. Nanomater. **2012**, e624520 (2012).
- ⁶ A. Sugunan, V.K. Guduru, A. Uheida, M.S. Toprak, and M. Muhammed, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 3740 (2010).
- ⁷ G. Kenanakis and N. Katsarakis, Appl. Catal. Gen. **378**, 227 (2010).
- ⁸ A. Fert and L. Piraux, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 338 (1999).
- ⁹ X. Kou, X. Fan, R.K. Dumas, Q. Lu, Y. Zhang, H. Zhu, X. Zhang, K. Liu, and J.Q. Xiao, Adv. Mater. **23**, 1393 (2011).
- ¹⁰ N. Liakakos, T. Blon, C. Achkar, V. Vilar, B. Cormary, R.P. Tan, O. Benamara, G. Chaboussant, F. Ott, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, K. Soulantica, and M. Respaud, Nano Lett. **14**, 3481 (2014).
- ¹¹ A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, R. Mahmoodi, S.M. Peighambari, M.G. Hosseini, and F. Nasirpouri, J. Phys. Conf. Ser. **345**, 012011 (2012).

- ¹² A. Köck, A. Tischner, T. Maier, M. Kast, C. Edtmaier, C. Gspan, and G. Kothleitner, *Sens. Actuators B Chem.* **138**, 160 (2009).
- ¹³ L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2484 (1994).
- ¹⁴ L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3031 (2003).
- ¹⁵ P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A.J.A. de Oliveira, and V.H. Etgens, *Phys. Rev. B* **82**, 094436 (2010).
- ¹⁶ Y. Tian, P. Mukherjee, T.V. Jayaraman, Z. Xu, Y. Yu, L. Tan, D.J. Sellmyer, and J.E. Shield, *Nano Lett.* **14**, 4328 (2014).
- ¹⁷ V.P. Verma, S. Das, S. Hwang, H. Choi, M. Jeon, and W. Choi, *Mater. Sci. Eng. B* **171**, 45 (2010).
- ¹⁸ H.-S.W. Chan Woong Na, *Chem. Commun. Camb. Engl.* **47**, 5148 (2011).
- ¹⁹ J.Y. Park, Y.K. Park, and S.S. Kim, *Mater. Lett.* **65**, 2755 (2011).
- ²⁰ H.E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W.I. Milne, and G.A.J. Amaratunga, *Nanotechnology* **19**, 255608 (2008).
- ²¹ D.-I. Suh, C.C. Byeon, and C.-L. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1454 (2010).
- ²² S. Ashraf, A.C. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, P.R. Chalker, P. Beahan, S. Hindley, R. Odedra, P.A. Williams, and P.N. Heys, *Chem. Vap. Depos.* **17**, 45 (2011).
- ²³ S. Öztürk, N. Kılınc, N. Taşaltın, and Z.Z. Öztürk, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **44**, 1062 (2012).
- ²⁴ N.V. Kaneva, D.T. Dimitrov, and C.D. Dushkin, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8113 (2011).
- ²⁵ W. Baiqi, S. Xudong, F. Qiang, J. Iqbal, L. Yan, F. Honggang, and Y. Dapeng, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **41**, 413 (2009).
- ²⁶ D. Wang, Q. Chen, G. Xing, J. Yi, S. Rahman Bakaul, J. Ding, J. Wang, and T. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3994 (2012).
- ²⁷ I.-S. Hwang, S.-J. Kim, J.-K. Choi, J. Choi, H. Ji, G.-T. Kim, G. Cao, and J.-H. Lee, *Sens. Actuators B Chem.* **148**, 595 (2010).
- ²⁸ A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Adv. Mater.* **15**, 997 (2003).

- ²⁹ E.M. El-Maghraby, A. Qurashi, and T. Yamazaki, *Ceram. Int.* **39**, 8475 (2013).
- ³⁰ D.D. Trung, L.D. Toan, H.S. Hong, T.D. Lam, T. Trung, and N. Van Hieu, *Talanta* **88**, 152 (2012).
- ³¹ Z. Cai and J. Li, *Ceram. Int.* **39**, 377 (2013).
- ³² M.-R. Yang, S.-Y. Chu, and R.-C. Chang, *Sens. Actuators B Chem.* **122**, 269 (2007).
- ³³ V. Kumar, S. Sen, K.P. Muthe, N.K. Gaur, S.K. Gupta, and J.V. Yakhmi, *Sens. Actuators B Chem.* **138**, 587 (2009).
- ³⁴ Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, M. Saito, and M. Mori, *Sens. Actuators B Chem.* **135**, 524 (2009).
- ³⁵ N.S. Ramgir, I.S. Mulla, and K.P. Vijayamohanan, *Sens. Actuators B Chem.* **107**, 708 (2005).
- ³⁶ Y.Y. Xu, X.F. Rui, Y.Y. Fu, and H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 36 (2005).
- ³⁷ J.C. Yunyi Fu, *Chem. Phys. Lett. - CHEM PHYS LETT* **350**, 491 (2001).
- ³⁸ R. Han, W. Li, W. Pan, M. Zhu, D. Zhou, and F. Li, *Sci. Rep.* **4**, 7493 (2014).
- ³⁹ F. Walz, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R285 (2002).
- ⁴⁰ A. Mitra, J. Mohapatra, S.S. Meena, C.V. Tomy, and M. Aslam, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19356 (2014).
- ⁴¹ V.N. Nikiforov, Y.A. Koksharov, S.N. Polyakov, A.P. Malakho, A.V. Volkov, M.A. Moskvina, G.B. Khomutov, and V.Y. Irkhin, *J. Alloys Compd.* **569**, 58 (2013).
- ⁴² C. Terrier, M. Abid, C. Arm, S. Serrano-Guisan, L. Gravier, and J.-P. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **98**, 086102 (2005).
- ⁴³ L. Zhang and Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, L15 (2009).
- ⁴⁴ C.W. Zou, J. Wang, F. Liang, W. Xie, L.X. Shao, and D.J. Fu, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1349 (2012).
- ⁴⁵ M.L. Zhong, D.C. Zeng, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, and W.Q. Qiu, *Acta Mater.* **58**, 5926 (2010).
- ⁴⁶ Q. Yang, Z. Guo, X. Zhou, J. Zou, and S. Liang, *Mater. Lett.* **153**, 128 (2015).
- ⁴⁷ C. Ma, L. Zhu, S. Chen, and Y. Zhao, *Mater. Lett.* **108**, 114 (2013).

- ⁴⁸ H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D.J. Sellmyer, *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
- ⁴⁹ T. Maurer, F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, and C. Gatel, *Phys. Rev. B* **80**, 064427 (2009).
- ⁵⁰ S. Da Col, M. Darques, O. Fruchart, and L. Cagnon, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 112501 (2011).
- ⁵¹ T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen, and T.P. Russell, *Science* **290**, 2126 (2000).
- ⁵² K.S. Shankar and A.K. Raychaudhuri, *Mater. Sci. Eng. C* **25**, 738 (2005).
- ⁵³ M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, and S. Tatarenko, *Nat. Mater.* **5**, 653 (2006).
- ⁵⁴ L. Mohaddes-Ardabili, H. Zheng, S.B. Ogale, B. Hannoyer, W. Tian, J. Wang, S.E. Lofland, S.R. Shinde, T. Zhao, Y. Jia, L. Salamanca-Riba, D.G. Schlom, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **3**, 533 (2004).
- ⁵⁵ J.L. MacManus-Driscoll, P. Zerrer, H. Wang, H. Yang, J. Yoon, A. Fouchet, R. Yu, M.G. Blamire, and Q. Jia, *Nat. Mater.* **7**, 314 (2008).
- ⁵⁶ M. Kröll, W.J. Blau, D. Grandjean, R.E. Benfield, F. Luis, P.M. Paulus, and L.J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 241 (2002).
- ⁵⁷ P.Y. Chen, S.F. Hu, C.Y. Huang, and R.S. Liu, *J. Electromagn. Waves Appl.* **24**, 1609 (2010).
- ⁵⁸ K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, N.V. Yesin, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov, N.A. Grigorieva, S.V. Grigoriev, and H. Eckerlebe, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **37**, 178 (2007).
- ⁵⁹ M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, and U. Ebels, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072508 (2005).
- ⁶⁰ U. Ebels, J.-L. Duvail, P.E. Wigen, L. Piraux, L.D. Buda, and K. Ounadjela, *Phys. Rev. B* **64**, 144421 (2001).
- ⁶¹ J. Azevedo, C.T. Sousa, J. Ventura, A. Apolinario, A. Mendes, and J.P. Araujo, *Mater. Res. Express* **1**, 015028 (2014).

- ⁶² S. Dubois, A. Michel, J.P. Eymery, J.L. Duvail, and L. Piraux, *J. Mater. Res.* **14**, 665 (1999).
- ⁶³ A. S. Samardak, *J. Magn. Magn. Mater.* **383**, 94 (2015).
- ⁶⁴ F. Vidal, Y. Zheng, P. Schio, F.J. Bonilla, M. Barturen, J. Milano, D. Demaille, E. Fonda, A.J.A. de Oliveira, and V.H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 117205 (2012).
- ⁶⁵ F.J. Bonilla, A. Novikova, F. Vidal, Y. Zheng, E. Fonda, D. Demaille, V. Schuler, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage Simkin, Y. Dumont, S. Hidki, and V. Etgens, *ACS Nano* **7**, 4022 (2013).
- ⁶⁶ L. Sun, P.C. Searson, and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **61**, R6463 (2000).
- ⁶⁷ R. López-Ruiz, C. Magén, F. Luis, and J. Bartolomé, *J. Appl. Phys.* **112**, 073906 (2012).
- ⁶⁸ G. Zhang, Z.Y. Wu, A. Li, Y. Wang, J. Zhang, M.I. Abbas, R. Hu, X. Ni, Y. Tong, and Y. Hwu, *Phys. Rev. B* **69**, 115405 (2004).
- ⁶⁹ J. Miyawaki, D. Matsumura, A. Nojima, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Surf. Sci.* **601**, 95 (2007).
- ⁷⁰ V. Schuler, F.J. Bonilla, D. Demaille, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage-Simkin, A. Novikova, E. Fonda, S. Hidki, V. Etgens, F. Vidal, and Y. Zheng, *Nano Res.* **1** (2015).
- ⁷¹ A. Novikova, E. Fonda, Y. Dumont, Y. Zheng, D. Demaille, F. Vidal, *JPhysD*, **48**, (2015).

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Sommaire

II.1 Fabrication des nanofils autoassemblés	18
II.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	19
II.2.1 Théorie d'absorption des rayons X.....	19
II.2.2 Caractéristiques expérimentales de la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL .	22
II.2.3 Traitement des spectres d'absorption des rayons X.....	26
II.3 Mesures magnétiques : étude par magnétométrie DC (par VSM).....	34
II.3.1 Introduction.....	34
II.3.2 Technique expérimentale : VSM	38

Nous décrivons dans ce chapitre les méthodes expérimentales en lien direct avec cette thèse. Il s'agit de la méthode de fabrication des échantillons, le dépôt par laser pulsé (PLD), que je n'ai pas utilisée directement. Puis, nous développerons la spectroscopie d'absorption des rayons X et les techniques de simulation des spectres, enfin la technique de magnétométrie DC par VSM (2K-1000K).

II.1 Fabrication des nanofils autoassemblés

Les échantillons que nous avons étudiés durant cette thèse ont été élaborés à l'Institut des Nanosciences de Paris sur les substrats de SrTiO_3 (001) par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) séquentielle, en utilisant un laser KrF pulsé avec une longueur d'onde de 248 nm et la fréquence de 2Hz. La croissance a été réalisée sous "vide" secondaire (pression de base $<10^{-6}$ mbar) dans le bâti de croissance. Les matériaux à déposer sont ablatés par ce laser à partir de cibles fixées sur un porte-cible tournant qui permet d'alterner les tirs de laser sur les cibles pour mélanger les matériaux des cibles; les éléments ablatés, et constituant le plasma de la plume, se déposent sur le substrat fixé sur un porte-échantillon équipé d'un élément chauffant (Figure II.1-1). En choisissant le nombre de tirs respectifs sur chaque cible, on peut contrôler la composition du film déposé résultant. Pour la croissance de nos échantillons, les cibles sont CeO_2 ou SrTiO_3 pour la matrice, et CoO , NiO , ou Fe_2O_3 pour fabriquer les nanofils de Co, Ni et Fe, respectivement. Dans le cas des alliages CoNi , les cibles de CoO et NiO sont utilisées alternativement, avec la matrice CeO_2 .

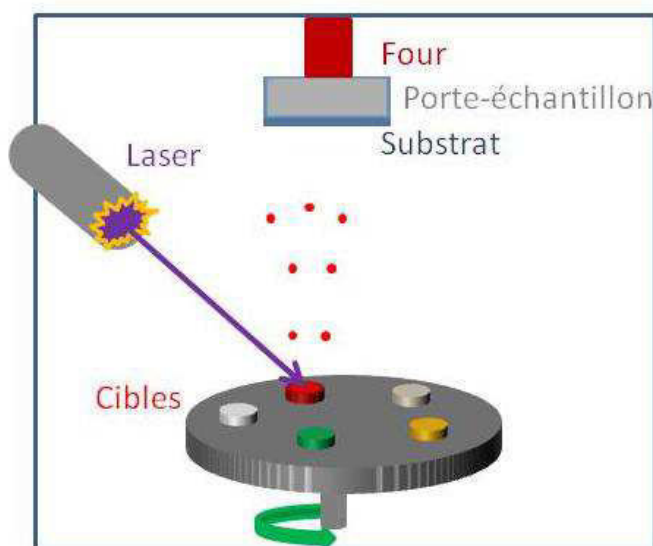
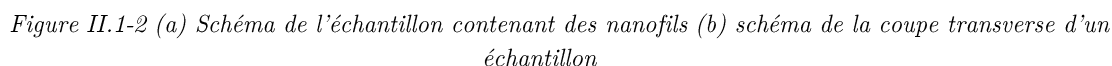


Figure II.1-1 Schéma de principe de la fabrication des échantillons par ablation laser séquentielle sur cibles différentes (ici CeO_2 , NiO , CoO , et Fe_2O_3).

La croissance qui en résulte, est celle de nanofils auto-assemblés perpendiculaires au plan du substrat et incrustés dans la matrice (Figure II.1-2). Ces fils peuvent être aussi inclinés par rapport à l'axe de croissance selon la séquence de tirs choisie. Le(s) mécanisme(s) de cet



La plupart des échantillons sont fabriqués à une température de substrat de 650°C. Certains échantillons sont fabriqués avec une sous-couche ("buffer") de CeO₂ déposée directement sur le substrat et d'épaisseur de quelques nm. Après la croissance de la couche principale avec les nanofils, une couche protectrice ("capping") de CeO₂ peut être déposée pour protéger les nanofils d'une éventuelle oxydation après dépôt à l'air ambiant (vieillessement oxydant).

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de connaître avec précision l'ordre local, à courte distance, autour d'un atome en question : distance entre l'atome et ses voisins, le nombre de voisins, ainsi que la symétrie du site occupé.

Le rayonnement X en passant par la matière peut être absorbé dans un événement photoélectrique. Quand l'énergie du rayonnement est suffisante pour promouvoir les électrons de cœur vers des niveaux inoccupés, la probabilité d'absorption du photon augmente brusquement ce qui se manifeste par l'apparition d'un seuil sur un spectre d'absorption X. Ces seuils correspondent à des transitions différentes des électrons de cœur (état initial, i)

vers les états du continuum (état final, ψ) (Figure II.2-1). Dans l'approximation de la transition dipolaire la probabilité de transition suit la règle d'or de Fermi ¹⁻³ :

$$\mu(E) \sim \sum_f^{E_f > E_F} |\langle \psi | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f) \quad \text{II.2-1}$$

Où $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$ est l'opérateur dipolaire pour l'onde électromagnétique incidente et la somme est faite sur toutes les énergies d'état final E_f , supérieures à l'énergie de Fermi E_F .

Si l'énergie est plus grande que l'énergie correspondante au seuil d'absorption le photoélectron est éjecté de l'atome sous la forme d'une onde sphérique. Dans l'approximation de la diffusion multiple, on peut imaginer le processus sous la forme de la diffusion de cette onde par les atomes voisins (Figure II.2-2). Ce processus peut inclure la contribution de plusieurs sphères de coordination et de nombreux chemins de rétrodiffusion.

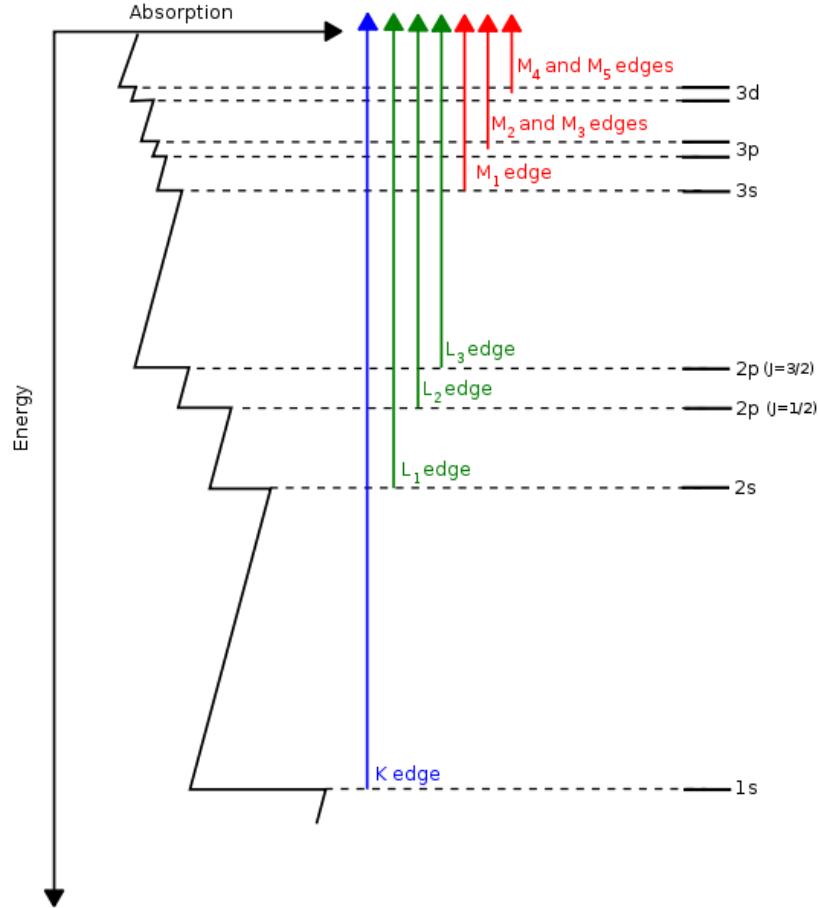


Figure II.2-1 Seuils d'absorption et les transitions électroniques correspondantes

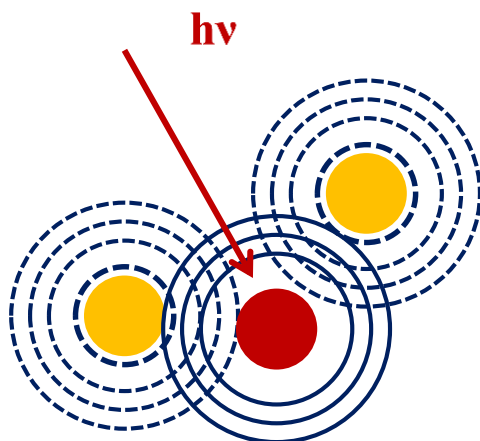


Figure II.2-2 Schéma de la diffusion simple

Le choix du seuil dépend des limitations expérimentales d'une part, de la probabilité de transition (la section efficace est très faible au seuil K du Ce, alors que le seuil L_3 est très intense) et de la nécessité ou non d'observer un spectre étendu en énergie, ou plutôt une transition spécifique comme $s \rightarrow p$ (K, L_1) ou $p \rightarrow d$ ($L_{2,3}$, la transition $p \rightarrow s$ étant aussi permise) selon les règles de sélection. Dans le cadre de mon travail de thèse j'ai étudié le seuil K des métaux de transition et le seuil L_3 du cérium.

Dans un spectre d'absorption nous pouvons distinguer trois régions (Figure II.2-3):

- L'avant-seuil ou pré-seuil correspond à la partie pour laquelle l'énergie des rayons X n'est pas assez importante pour éjecter les électrons de cœur. Cette partie du spectre représente la transition s-d qui est sensible à la symétrie autour de l'atome absorbeur.
- Le domaine XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil. Cette région est sensible à la symétrie locale des atomes à moyenne distance (5 – 10 Å) autour de l'atome absorbeur, ainsi que sur sa structure électronique (i.e. degré d'oxydation).
- La région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil et peut présenter des oscillations qui sont dues à l'interférence entre l'onde sphérique sortante de l'atome absorbeur et les ondes diffusées. Ces oscillations ont des fréquences qui dépendent de la distance entre les atomes absorbeur-diffuseur. Cette partie renseigne donc sur l'organisation (distance interatomique, nombre des voisins) et la nature des atomes des sphères de coordination autour de l'atome absorbeur.

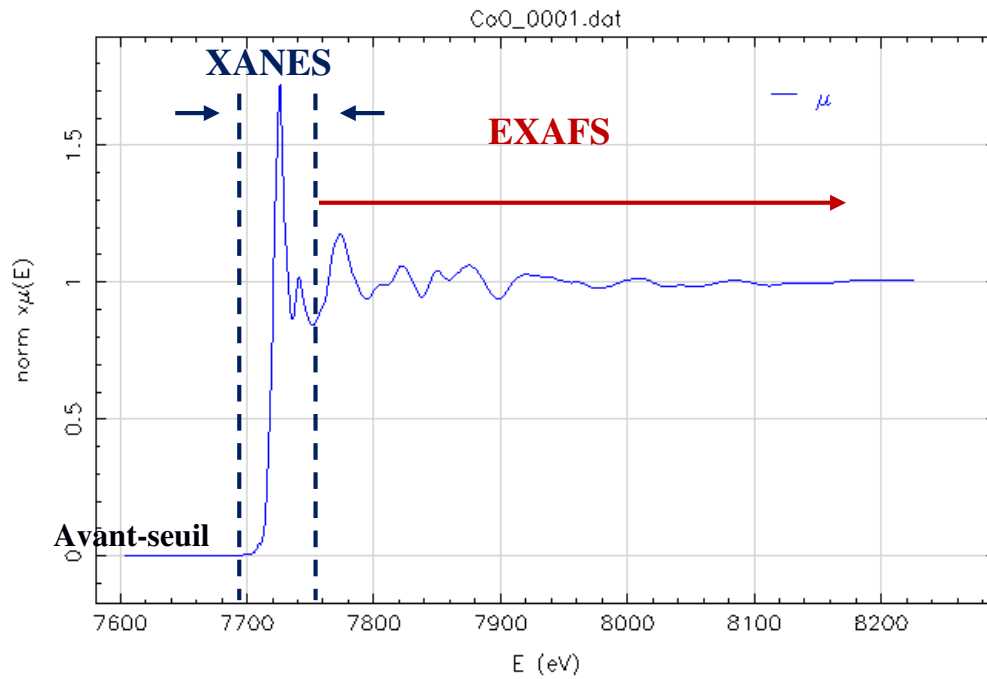


Figure II.2-3 Régions du spectre d'absorption des rayons X de l'oxyde de cobalt CoO .

II.2.2 Caractéristiques expérimentales de la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL

Equipement

La ligne SAMBA ⁴ est une ligne de lumière destinée à l'absorption des rayons X durs (4.3 à 43 KeV). Elle possède une cabine optique, une station expérimentale dédiée aux mesures XAFS et une autre dédiée aux mesures d'EXAFS de surface. La source des rayons X est un dipôle (Dipôle 9, sortie 1°) du synchrotron SOLEIL (Gif sur Yvette, France).

La cabine optique contient deux miroirs cylindriques pour collimater dans le plan vertical le faisceau X avant le monochromateur et pour le focaliser dans le même plan sur l'échantillon après le monochromateur. Le monochromateur utilisé (Figure II.2-4) est composé de deux cristaux de Si (220), le premier est plan et refroidi à l'eau et le deuxième est courbé pour focaliser les rayons X dans le plan horizontal (Figure II.2-5).

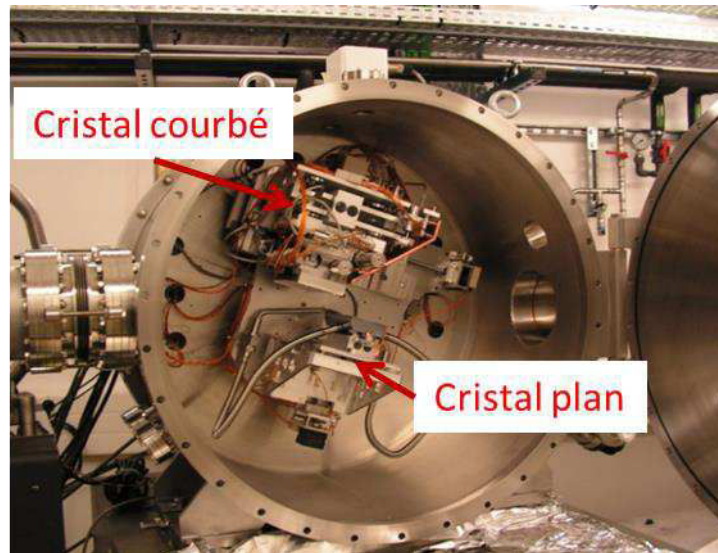


Figure II.2-4 Monochromateur de la ligne SAMBA. D'après <http://www.synchrotron-soleil.fr>

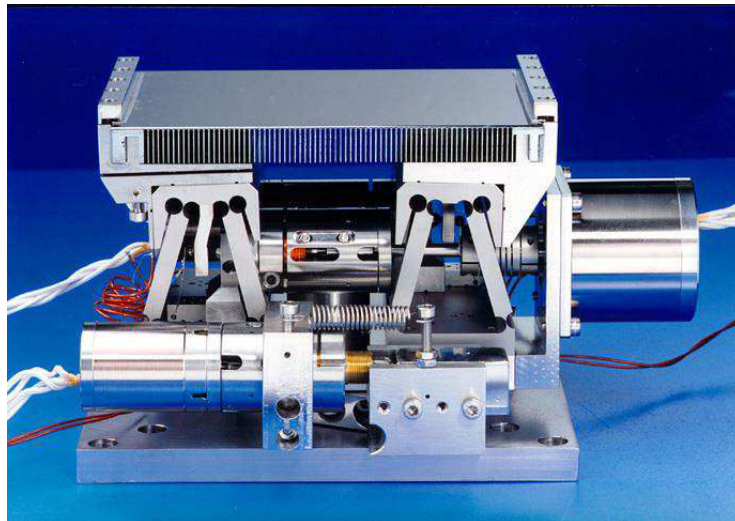


Figure II.2-5 Deuxième crystal du monochromateur de la ligne SAMBA (image de FMB-Oxford™)

La cabane EXAFS permet de faire la mesure en (1) mode transmission et en (2) mode fluorescence en fonction de l'échantillon. L'option TEY (*Total Electron Yield*) est également disponible.

Transmission

En mode de transmission (Figure II.2-6) l'intensité du faisceau incident est mesurée dans la chambre d'ionisation (I_0). Ensuite, il passe à travers l'échantillon et son intensité est mesurée dans une autre chambre d'ionisation (I_1). Puis le faisceau traverse une feuille de

référence (le cas échéant) et son intensité est mesurée dans la dernière chambre (I_2). Ces chambres sont remplies de combinaisons de gaz (argon, azote ou hélium) en volumes qui dépendent du seuil d'absorption étudié et servent des détecteurs de photons. Les signaux de l'échantillon et de la référence sont définis comme $\ln(I_1/I_0)$ et $\ln(I_2/I_1)$ respectivement.

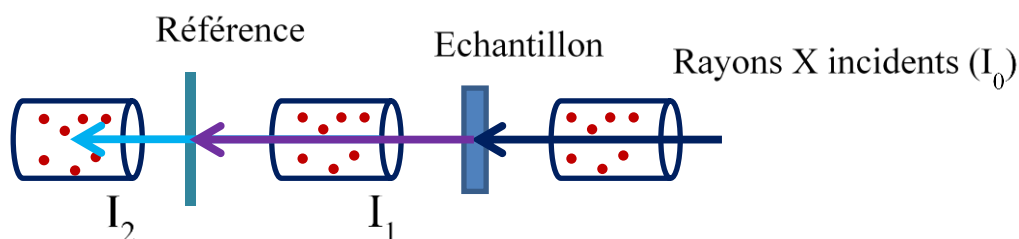


Figure II.2-6 Schéma de XAS en mode transmission

La limitation principale de cette méthode est la suivante:

- L'analyse d'échantillons trop épais ou absorbants est difficile, car cela peut empêcher le faisceau de passer à travers tout l'échantillon. Par contre les échantillons trop dilués n'absorbent pas suffisamment de photons pour pouvoir mesurer le phénomène. Pour décider si ce mode convient pour l'échantillon en question, il est nécessaire de calculer l'absorbance théorique. Cela peut se faire grâce à un logiciel, comme par exemple Absorbix⁵, et nécessite seulement la connaissance de la composition de l'échantillon étudié.

Fluorescence

En mode fluorescence (Figure II.2-7) le coefficient est défini comme II.2-2.

$$\mu \propto \frac{I_f}{I_0} \quad \text{II.2-2}$$

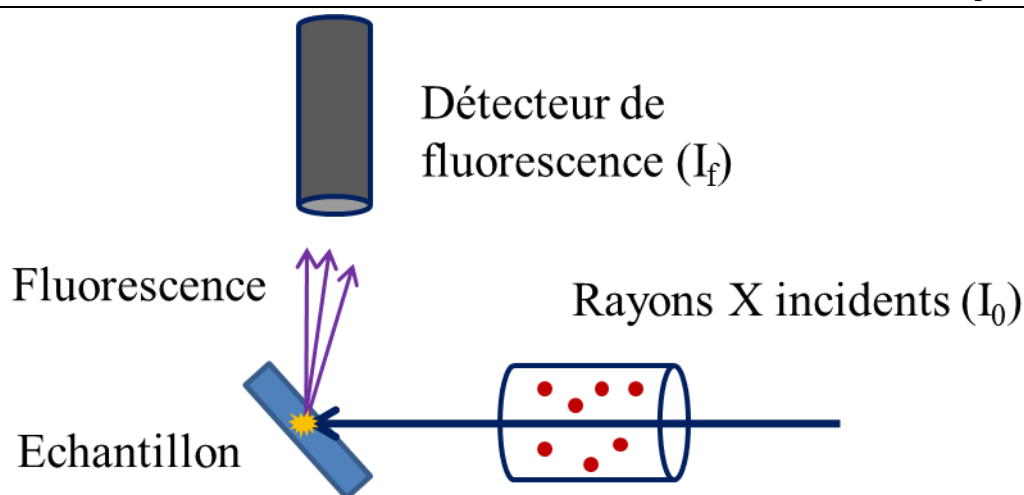


Figure II.2-7 Schéma de principe de mesure XAS en mode fluorescence

Dans ce mode le détecteur Ge à 35 éléments est souvent utilisé. Ce mode de détection évite les problèmes du mode de transmission : même les échantillons très épais ($> 1\text{mm}$) peuvent être étudiés, ainsi que ceux d'une concentration faible. Cependant, cette méthode a aussi certains inconvénients :

- 1) La mesure est indirecte : on obtient l'intensité d'un pic d'émission
- 2) L'effet d'auto-absorption peut avoir lieu. Cet effet consiste dans la réabsorption des photons émis par absorbeur par d'autres atomes de la même espèce et il en résulte une diminution d'amplitude des structures XANES et EXAFS. Une correction supplémentaire qui prend en compte la géométrie de la détection et la composition des échantillons est donc nécessaire ⁶.
- 3) Dans cette configuration et dans le cas des échantillons cristallins, l'angle d'incidence peut correspondre à un angle de Bragg de l'échantillon à une énergie donnée. Ainsi un pic de diffraction peut apparaître et saturer le détecteur. L'utilisation d'un porte-échantillon tournant peut se révéler extrêmement utile pour moyenner cet effet et rendre les mesures possibles.

SAMBA possède un four en croix, en cours de développement (Figure II.2-8), qui peut être installé dans la cabane EXAFS et permet de faire les analyses en fluorescence in-situ. Ce four autorise l'utilisation de gaz comme l'oxygène. Il permet d'aller jusqu'à 10^{-7} mbar en pression et 900°C en température.

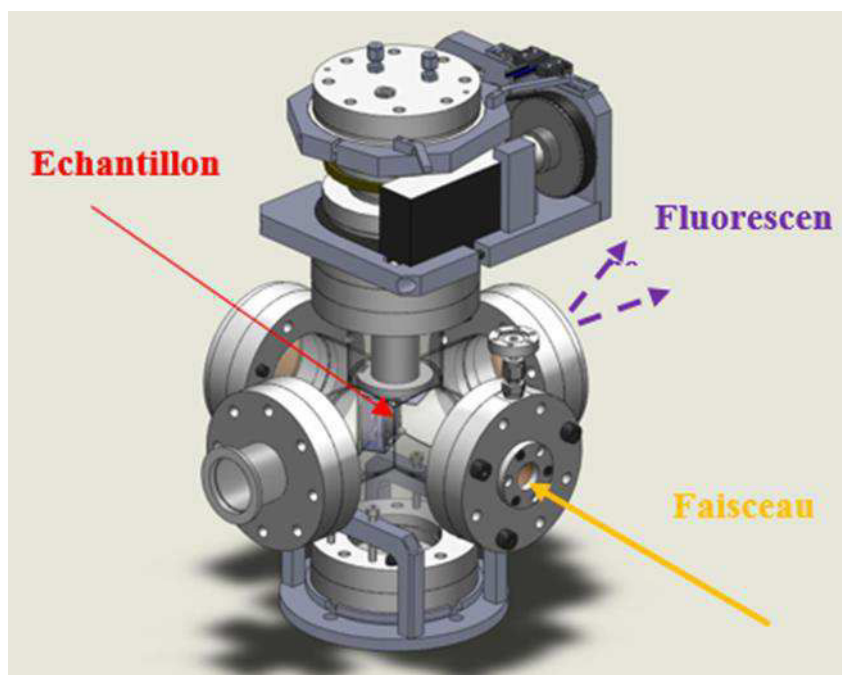


Figure II.2-8 Four en croix permettant la rentrée des gazes

La cabane SurfEXAFS est destinée à l'étude des surfaces. Elle possède une chambre sous vide qui peut atteindre (10^{-10} mbar). Le porte échantillon tourne par rapport au faisceau entrant autour de l'axe z et est équipé d'un élément chauffant qui peut assurer une température maximale de 1200°C . L'entrée de gaz dans l'enceinte est pourtant limitée par la nature de l'élément chauffant: la pression d'oxygène au-delà de 10^{-5} mbar risque de brûler le filament. Il est également possible de réaliser des dépôts de couches minces grâce aux évaporateurs installés à l'intérieur de la chambre.

II.2.3 Traitement des spectres d'absorption des rayons X

Les traitements des spectres XAS ont été effectués avec les logiciels Athena, Artemis ⁷ et FeFF⁸.

Position du seuil et calibration en énergie

La position du seuil est normalement choisie comme la position du maximum de la dérivée première de μ , en fonction de l'énergie. Le dispositif expérimental utilisé peut souffrir d'un décalage allant jusqu'à quelques eV et qui peut varier d'une session des mesures à l'autre. La calibration de l'échelle en énergie s'effectue alors par la mesure dans la même session du spectre d'absorption d'une feuille de référence dont les positions en énergie des pics sont connues.

Normalisation des spectres

Après la calibration en énergie la ligne de base d'avant-seuil est soustraite et les spectres sont normalisés de telle manière que les oscillations du signal dans la région des hautes énergies (région EXAFS) soient autour de 1.

Extraction du signal EXAFS

Le signal EXAFS portant l'information structurale est obtenu par la soustraction du fond atomique du spectre (Figure II.2-9).

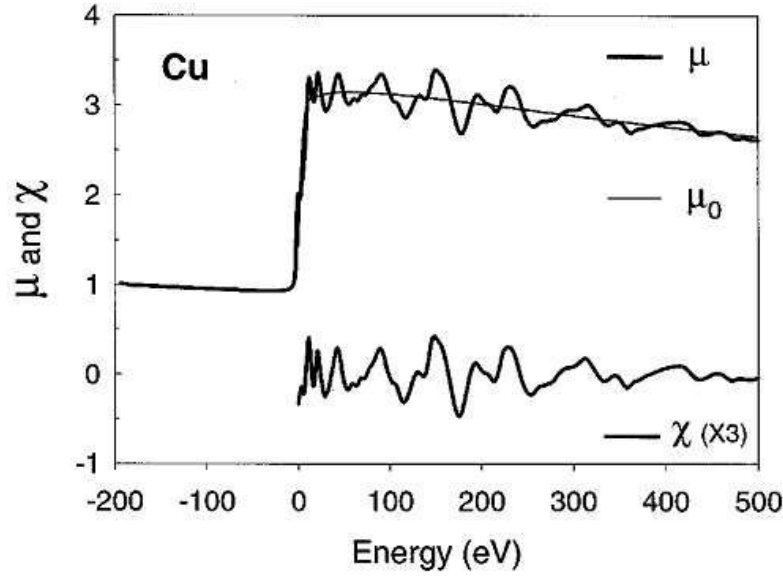


Figure II.2-9 L'extraction du signal EXAFS. D'après ¹

Les oscillations EXAFS contiennent des interférences des contributions des sphères de coordination différentes et peuvent être présentées de la façon suivante ⁹⁻¹¹:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|F(k)|}{k R_j^2} \sin(2k R_j + 2\delta_c + \phi_j) e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad \text{II.2-3}$$

S_0 est le facteur de réduction d'amplitude, N_j le nombre des voisins dans la sphère de coordination j , R_j le rayon de cette sphère, σ^2 le facteur de Debye Waller, $F(k)$ l'amplitude de rétrodiffusion, $2\delta_c$ est le déphasage subi par l'onde dans le potentiel de l'atome absorbeur lui-même, ϕ_j le déphasage entre une onde émise et celle diffusé par l'atome voisin j , $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron.

Facteur de réduction

Il prend en compte les processus inélastiques où les électrons passifs autres que le photoélectron sont impliqués, et habituellement a une valeur entre 0.8 et 1.

Amplitude de la rétrodiffusion

Elle dépend uniquement de l'atome diffuseur et représente la densité de charge qui va contribuer à la rétrodiffusion. La dépendance en k de l'amplitude de la rétrodiffusion pour différents atomes est présentée sur la Figure II.2-10. On peut remarquer les minima sur les courbes de Ge, Sn et Pb qui sont dus aux résonances de Ramsauer-Townsend : à certaines énergies des photoélectrons les diffuseurs lourds deviennent presque transparents ^{2,12}.

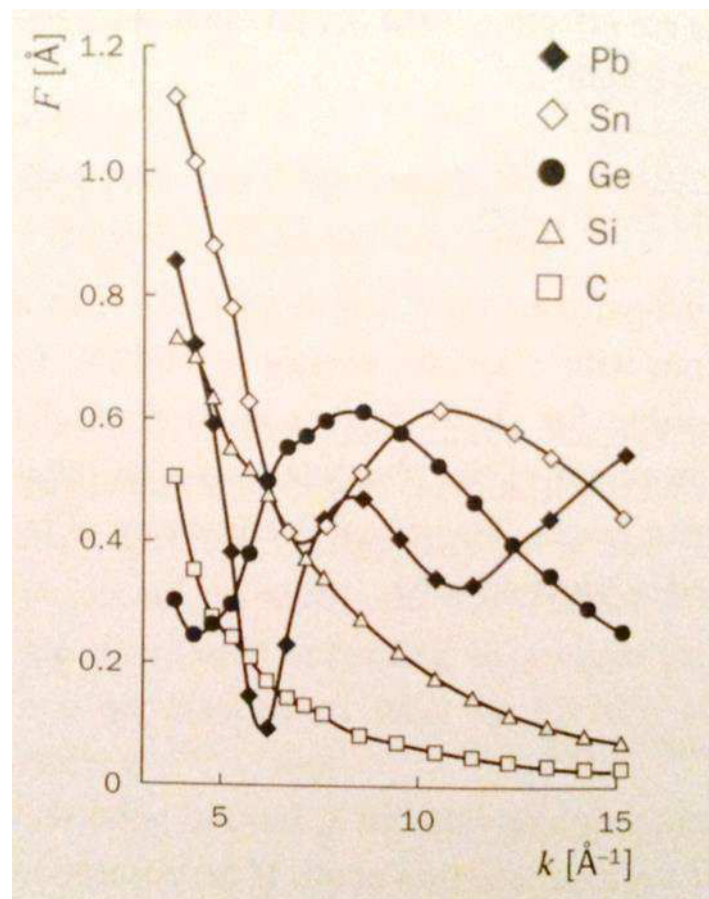


Figure II.2-10 Amplitudes de rétrodiffusion en fonction de k pour différents atomes diffuseurs. D'après ²

Distance et Nombre de voisins

Le nombre de voisins N_j est le nombre d'atomes du même type qui sont placés dans le cas idéal à la même distance R_j de l'atome absorbeur j . Ainsi ils forment une sphère de coordination. On peut parfois observer une distorsion du site occupé ce qui amène à l'apparition de plusieurs distances au sein d'une sphère.

Facteur Debye-Waller

Ce facteur caractérise le désordre dans le système. Il comprend deux parties : celle due au désordre *statique* (e.g. matériaux amorphes) et celle due à l'agitation *thermique* des atomes. Ainsi, à haute température l'amplitude des oscillations sera estompée par un facteur proportionnel à $e^{-2\sigma^2 k^2}$ (Figure II.2-11).

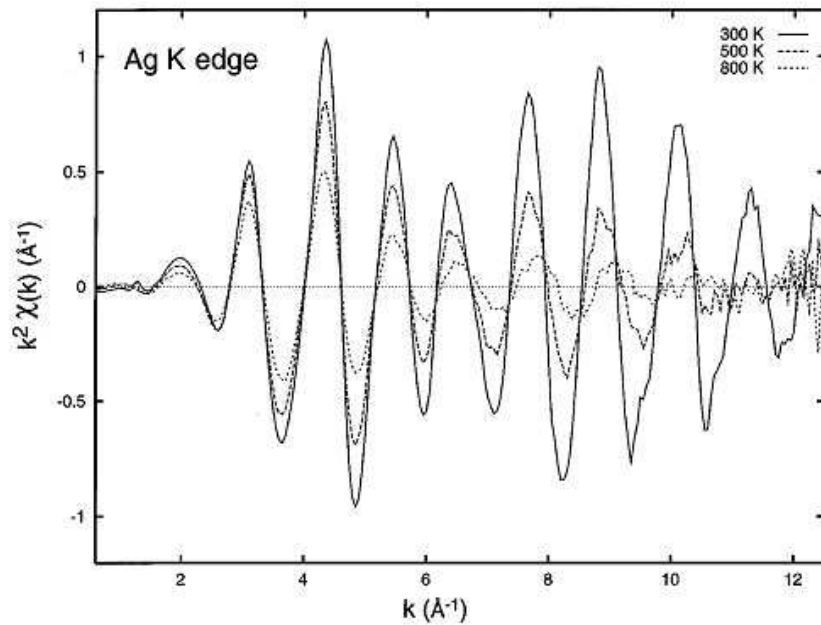


Figure II.2-11 EXAFS en fonction de la température. D'après ¹

La transformée de Fourier de l'EXAFS (Figure II.2-12) donne une idée approximative sur les sphères de coordination, mais à cause de la dépendance en k des termes de phase et amplitude, les distances et la forme des pics ne correspondent pas à des vraies distances ou à une simple somme des modules des contributions. Pour la TF d'un spectre EXAFS, nous parlons ainsi de *pseudo distribution radiale*.

Il est généralement facile de séparer la première sphère de coordination des celles à plus grande distance (Figure II.2-12b). La TF inverse de cette partie est la contribution à l'EXAFS de la première sphère (Figure II.2-12c), elle sera ajustée avec $j=1$ dans la formule II.2-3. Ainsi, connaissant la structure d'un composé de référence (N_j , R_j) nous déterminons S_0 et $F(k)$ qui seront ensuite utilisés pour ajuster le spectre de l'échantillon en question et obtenir ses N et R . Les spectres sont ajustés par la méthode des moindres carrés.

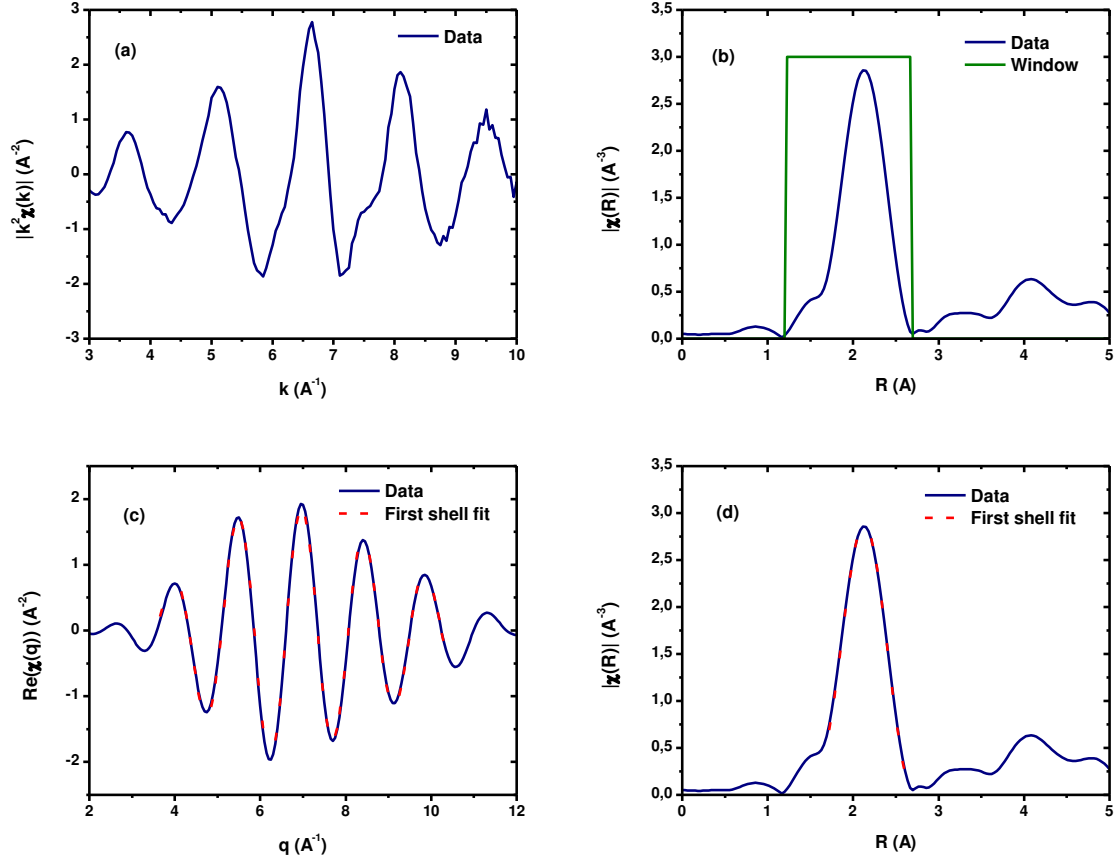


Figure II.2-12 (a) EXAFS, (b) transformée de Fourier (TF) de l'EXAFS avec la fonction « window » sur la première sphère de coordination, (c) ajustement de la contribution dans l'EXAFS de la première sphère et (d) ajustement de la première sphère dans l'espace réel.

Simulation des spectres XANES

La simulation des spectres XANES est effectuée à l'aide du code FeFF⁸. Dans ce travail de thèse, la version utilisée est FeFF8.4. Ce code calcule les spectres d'absorption des rayons X dans le formalisme de la diffusion multiple et des fonctions de Green³ dans l'espace réel. Ce code permet de calculer les spectres EXAFS, XANES, ainsi que les spectres de dichroïsme magnétique.

Pour simuler le coefficient d'absorption défini par la formule II.2-1 il faut d'abord trouver les fonctions d'onde ψ de l'état initial et l'état final. L'état initial ne pose pas de problème car il correspond à l'orbitale s . Le but principal alors est de résoudre l'équation de Dyson pour un électron qui se déplace dans un potentiel effectif $V(E)$ ¹ et de déterminer la fonction ψ de l'état final :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(E) \right] \psi = E \psi \quad \text{II. 2-4}$$

Le potentiel dans lequel l'électron fait sa transition consiste en deux termes : la répulsion de Coulomb V_{Coul} et le terme d'échange et corrélation V_{xc} ¹.

$$V(E) = V_{Coul} + V_{xc} \quad \text{II.2-5}$$

La forme exacte de V_{xc} peut varier ². Cette approche est extrêmement onéreuse en temps de calcul et en mémoire. Elle n'est pas applicable dans la plupart des systèmes avec beaucoup d'atomes comme ceux qu'on étudiera dans cette thèse.

FeFF se base sur un formalisme plus simple et un certain nombre d'approximations. Une des approximations la plus importante est celle de considérer : les potentiels des atomes sphériques et le potentiel constant dans la région entre les atomes. On parle alors de potentiel *muffin tin* (moule à muffins).

Dans cette approximation le cluster simulé contient trois zones de potentiel (Figure II.2-13)

- 1: Région externe où le potentiel tend vers zéro à l'infini
- 2: Région interstitielle où le potentiel est constant
- 3: Sphères atomiques où le potentiel est sphérique. Chaque sphère ne contient qu'un seul atome. La construction commence par la configuration électronique des atomes libres. Le rayon des sphères est choisi de façon à assurer le recouvrement nécessaire des sphères ¹³. L'excès du potentiel est réparti uniformément dans la région 2.

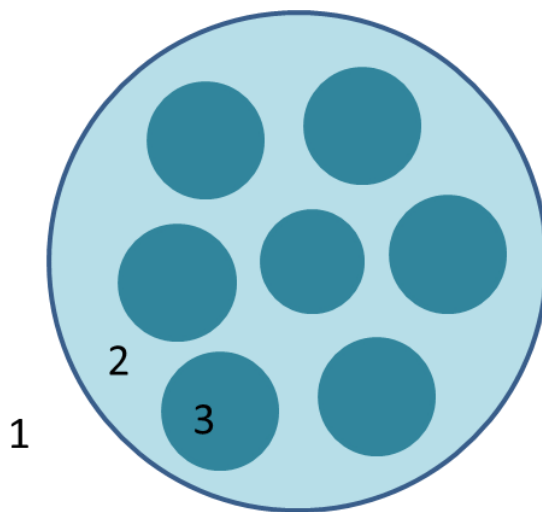


Figure II.2-13 Représentation schématique des différentes zones de l'approximation "muffin-tin".

FeFF se base sur l'approche de la fonction de Green dans l'espace réel. Discuter des dérivations de ces formules et de la théorie de l'absorption X dépasse largement le cadre de cette thèse, ainsi que mes compétences, mais si on pouvait résumer en deux mots ce formalisme, je pourrais dire qu'il permet de séparer le terme des positions des atomes (propagateur G^0) et le terme t qui décrit la diffusion du photoélectron par un atome.

La fonction de Green G est présentée de la façon suivante :

$$G = (1 - G^0 t)^{-1} G^0 \quad \text{II.2-6}$$

et la section efficace est approximé par :

$$\mu(E) \sim -\frac{1}{\pi} \langle i | \hat{\epsilon} \cdot r G(r, r', E) \hat{\epsilon} \cdot r' | i \rangle \theta(E - E_f) \quad \text{II.2-7}$$

Où i est l'état initial, $\hat{\epsilon}$ opérateur dipolaire, E_f énergie de Fermi, θ fonction d'Heaviside. Si on est capable de construire les matrices G^0 et t , ainsi que d'inverser la matrice G , il est possible de calculer μ directement et nous appelons ce calcul *full multiple scattering*.

Sous conditions de convergence, la fonction de Green peut être approximée par un développement en série :

$$G \cong G^0 + G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + \dots \quad \text{II.2-8}$$

Ainsi, le premier terme (après le premier terme G^0 qui ne décrit pas de processus de diffusion) décrit la diffusion simple, le deuxième traduit la propagation de l'électron entre deux atomes, et ainsi de suite les termes à plusieurs centres. Si on limite le développement en série, nous pouvons calculer seulement une partie des termes et on sera alors dans l'approximation *multiple scattering* que nous pouvons utiliser pour les simulations des spectres EXAFS dans un domaine en énergie où la série converge plus rapidement dans la plupart des cas.

Convergence des spectres calculés

En changeant le rayon des calculs, on change le nombre de voisins. La contribution de coquilles supplémentaire se voit sur l'évolution du spectre XANES simulé. Le changement de XANES pour la structure de Co-*fcc* avec le rayon passant de 2.5 à 9 Å est présenté sur la Figure II.2-14. Nous pouvons remarquer qu'à partir de 6 Å la forme du spectre reste la même, il est donc possible et nécessaire de déterminer un rayon minimum à partir duquel le calcul sur un système converge.

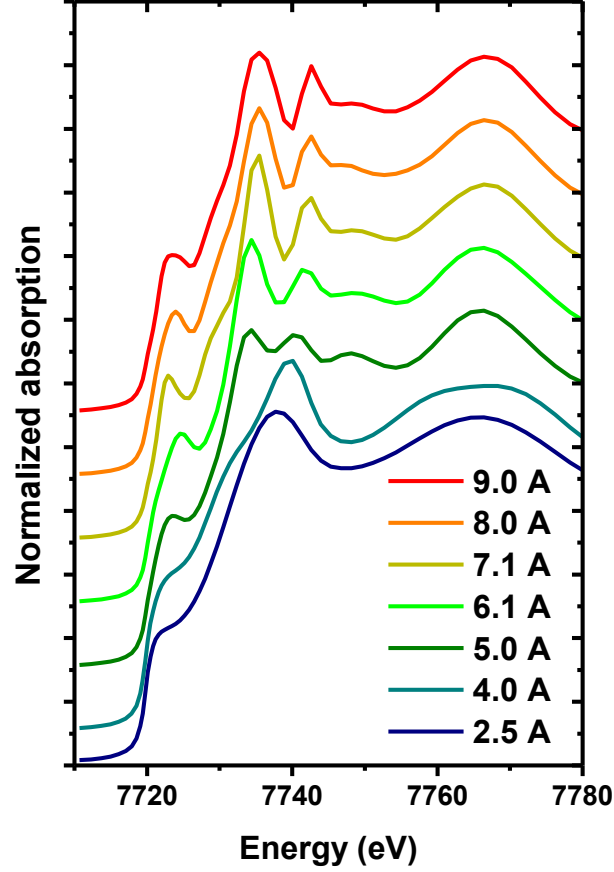


Figure II.2-14 Simulation de spectres XANES de la structure Co-fcc en fonction du rayon de la particule.

Dichroïsme linéaire des rayons X (XLD)

Pour sonder l'anisotropie structurale les mesures de dichroïsme linéaire des rayons X ont été effectuées sur quelques échantillons. Cette méthode consiste en la différence des deux spectres de rayons X pour deux directions perpendiculaires de polarisation du faisceau. Le signal XLD est décrit avec la formule II.2-9, où A est l'absorption isotrope de l'échantillon, indices $\parallel$ et $\perp$ correspondent aux polarisations parallèle et perpendiculaire, respectivement, et θ est l'angle d'orientation du dipôle de la transition par rapport à la normale à la surface¹⁴.

$$XLD = A_{\parallel} - A_{\perp} = \frac{3}{2}A(3\cos^2\theta - 1) \quad \text{II.2-9}$$

La composante électrique du champ électromagnétique est orientée perpendiculairement à la direction du faisceau et appartient au plan du synchrotron. Les nanofils sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon. La direction « normale » du faisceau va donc

sonder la symétrie dans le plan du substrat et donc perpendiculaire à l'axe du nanofil. La direction « rasante » va alors sonder la symétrie le long du nanofil. Au lieu de changer la direction de polarisation du faisceau on change la position de l'échantillon sur le porte-échantillon de façon à ce que le vecteur du champ électrique soit parallèle à l'axe géométrique des nanofils, puis en soit perpendiculaire (Figure II.2-15). Dans l'idéal il sera utile de comparer les spectres enregistrés à presque 90° et à l'angle proche de 0° . En réalité il n'est pas possible de faire des mesures avec ces valeurs car dans le premier cas il y aura très peu de photons qui arriveront à la surface du détecteur et dans l'autre cas il serait difficile de centrer correctement le faisceau sur la tranche de l'échantillon. Ainsi les angles sont choisis pour être proches des valeurs idéales.

Avec cette méthode on a pu, dans le cadre de ce travail de thèse, détecter et caractériser la différence de structure en fonction de la direction dans l'échantillon, notamment la compression ou l'étirement de la maille cristalline.

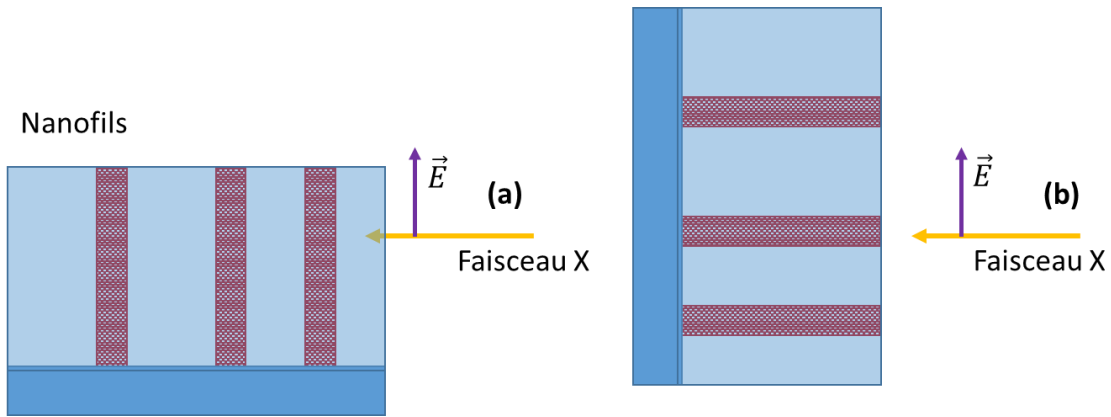


Figure II.2-15 Schéma idéalisé des mesures XLD sur un échantillon contenant les nanofils.

II.3 Mesures magnétiques : étude par magnétométrie DC (par VSM)

II.3.1 Introduction

Au cours de ce travail de thèse nous avons rencontré les principaux types de comportements magnétiques : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, ainsi que le couplage d'échange interfacial entre un ferromagnétique et un antiferromagnétique (ou "exchange bias"), et enfin le superparamagnétisme, observé dans le cas de nano-objets ferromagnétiques.

Dans leur phase massive (ou "bulk"), volumique, les métaux de transition que nous étudierons (Fe, Co, Ni) sont ferromagnétiques itinérants à température ambiante. Ils

possèdent, grâce à (aux) interaction(s) d'échange, un ordre magnétique spontané à longue distance en dessous de la température de Curie T_C et l'aimantation M présente une hystérèse en fonction du champ magnétique appliqué (Figure II.3-1). Les températures de Curie (T_C) du fer, cobalt, nickel massifs, sont respectivement 1043 K, 1394 K and 631 K ¹⁵.

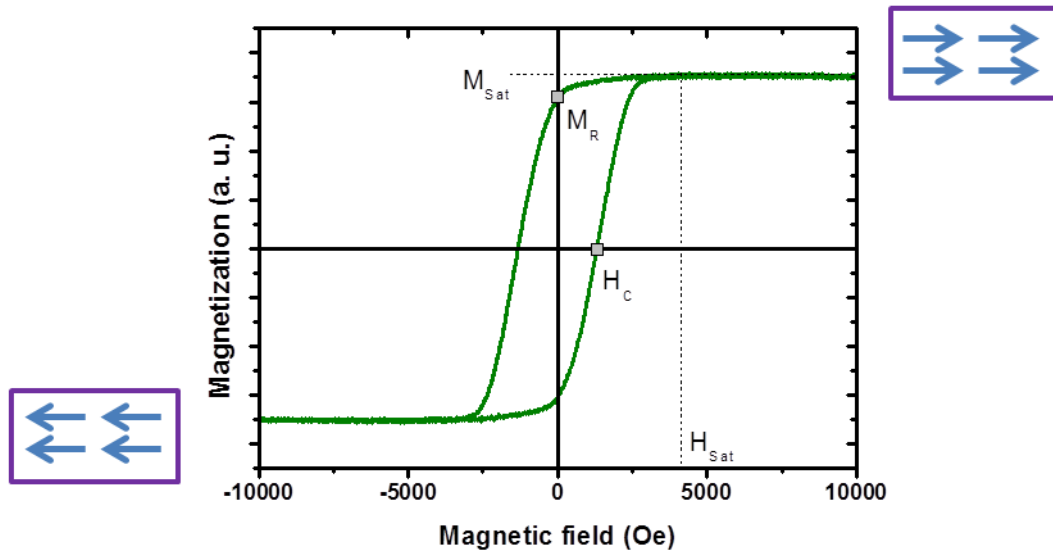


Figure II.3-1 Réponse magnétique de principe d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ appliqué, où M_{sat} est le moment magnétique à saturation, H_{sat} le champ correspondant, H_c le champ coercitif et M_R l'aimantation à rémanence. Le cycle correspond à un des échantillons avec des nanofils de cobalt. Les schémas à saturation positive ou négative représentent l'orientation des domaines magnétiques méso-scopiques.

Les oxydes binaires FeO, CoO et NiO sont antiferromagnétiques avec des températures de Néel T_N respectives de 198 K, 291 K et 525 K, pour les composés massifs ¹⁶. Les valeurs accessibles des champs magnétiques Zeeman de laboratoire ne permettent habituellement pas de dominer l'interaction de super-échange entre cations magnétiques. L'état antiferromagnétique apparaît donc en première approximation insensible et sans réponse au champ magnétique appliqué. Il est très difficile de mettre en évidence directement une phase antiferromagnétique par magnétométrie, sauf à mesurer la disparition de la susceptibilité magnétique quand on franchit la température de Néel depuis la gamme des hautes températures. Il y a un autre moyen de mettre en évidence l'existence d'une phase antiferromagnétique (AF), quand celle-ci est en interaction d'échange avec un ferromagnétique (F) au contact. Alors on peut observer un décalage en champ appliqué (*biais*) du cycle d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ (Figure II.3-2).

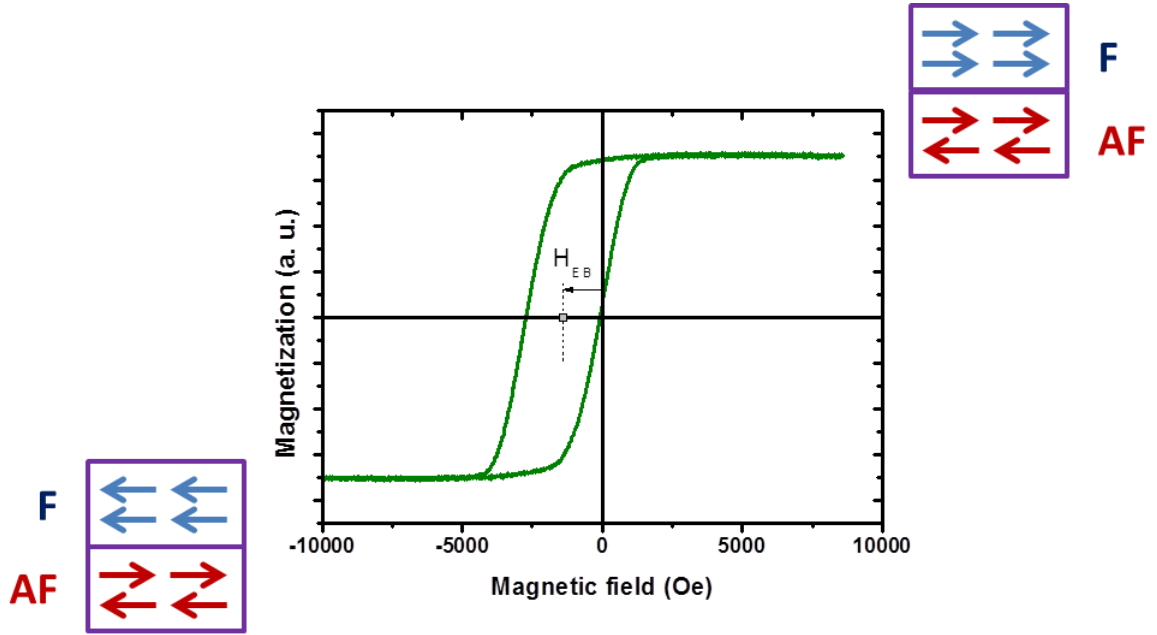


Figure II.3-2 L'apparition d'*exchange-bias* en présence du couplage d'échange interfacial entre deux phases ferro- et antiferromagnétique.

Ce phénomène est appelé dans la littérature anglo-saxonne *Exchange-Bias* (EB)¹⁷. Son observation est possible sous les conditions réunies suivantes: les phases F et AF ont des volumes comparables, l'interaction d'échange interfaciale est uniforme à grande distance le long de l'interface F/AF, et enfin le refroidissement sous champ magnétique appliqué (supérieur au champ de saturation du F) du système F/AF est réalisé depuis des températures au-dessus de la température de Néel de l'antiferromagnétique (refroidissement sous champ). Le décalage est d'autant plus grand que la mesure du cycle $M(H)$ après le refroidissement sous champ est effectuée à basse température. Expérimentalement le champ d'*exchange bias* H_{EB} est la moyenne algébrique des deux champs coercitifs négatif et positif. Le signe de l'*exchange-bias* dépend du signe du couplage d'échange à l'interface: il est négatif (resp. positif) si le couplage à l'interface est ferromagnétique (resp. antiferromagnétique). L'*exchange bias* est souvent négatif. Néanmoins, il peut y avoir des cas où le déplacement est positif¹⁸. Ce phénomène d'*exchange bias* est souvent observé dans le cas d'un système ferromagnétique oxydé en surface (couche mince, particule coeur/coquille).

Dans cette introduction, on doit aussi décrire brièvement les phénomènes nouveaux qui peuvent apparaître dans le cas où les matériaux magnétiques ordonnés, F ou AF, ont des tailles nanométriques. En effet dans le cas des nanoparticules, le rapport surface/volume devient important. Et des effets nouveaux peuvent avoir lieu : les oxydes peuvent avoir une contribution ferromagnétique, due à la présence des spins non compensés en surface¹⁹, on peut également observer une diminution de l'aimantation à saturation et/ou une diminution de la température de Curie (Néel)^{20,21}.

Et en terme de dynamique de retournement magnétique, les très petites particules d'un matériau ferro-, ferri-ou antiferro-magnétiques (alors non compensé) peuvent être "super-paramagnétiques". Les nanoparticules se comportent alors comme des mono-domaines magnétiques sans interaction, qui vont donc se retourner de manière cohérente sous champ magnétique appliqué. La réponse magnétique n'a alors pas de rémanence ni de champ coercitif, et le matériau est « paramagnétique de particules » (et non plus d'atomes ou ions) présentant des moments magnétiques géants (ou macro-moments) par rapport à ceux atomiques avec des valeurs de 10^3 à 10^5 magnéton de Bohr μ_B . D'où la dénomination "super-paramagnétisme". La dépendance de l'aimantation en H/T (champ appliqué / température) est une fonction de Langevin avec la valeur du macro-moment. Si les nanoparticules magnétiques sont en interaction (essentiellement dipolaire si ferro-, ferri-magnétiques et diluées; d'échange si antiferromagnétiques), alors le retournement magnétique n'est plus cohérent et une coercivité magnétique apparaît. Une autre mise en évidence de ces interactions inter-particules consiste en la non-superposition des courbes d'aimantation en fonction de la température croissante depuis les basses températures quand on a préalablement refroidit le système sous champ nul (Zero Field Cooled ou ZFC) ou bien sous champ (Field Cooled FC) ²² (Figure II.3-3).

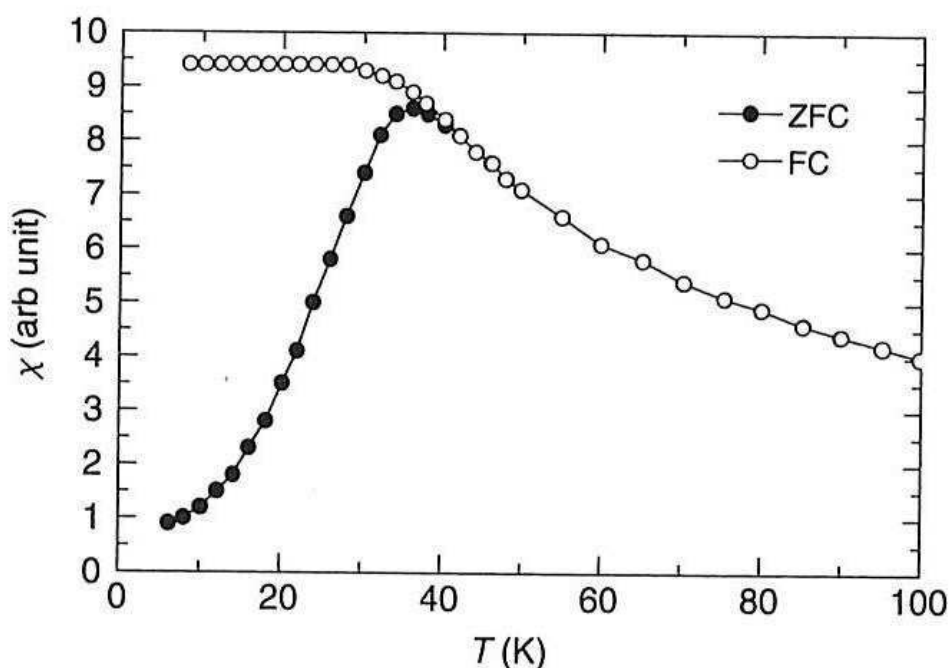


Figure II.3-3 Courbes d'aimantation ZFC-FC de nanoparticules de Fe-C sous un champ appliqué de 0.5 mT. D'après ²¹.

La température de blocage (T_b) correspond à la température où les courbes ZFC et FC se séparent. Le champ appliqué pour les mesures doit être le plus faible possible. Au-dessus de

la température de blocage (T_b), la direction du macro-moment d'une particule est libre. Au cours des thèses de F. J. Bonilla et P. Schio du groupe de l'INSP, il a déjà été montré²³⁻²⁶ que bien que les diamètres des nanofils que nous avons étudiés devraient correspondre à des états super-paramagnétiques à la température ambiante selon la l'expression habituelle pour les nanoparticules $T_B = \frac{KV}{25 k_B}$, où K est la constante d'anisotropie effective de la nanoparticule, V son volume, k_B la constante de Boltzmann, le fait de travailler avec les nanofils qui sont les objets quasi-1D invalide cette formule. Ceci explique que les mesures magnétiques ZFC-FC de ces systèmes montrent des températures de blocage beaucoup plus élevées qu'habituellement attendues.

II.3.2 Technique expérimentale : VSM

Le VSM (Vibrating Sample Magnetometry, Magnétometrie à Echantillon Vibrant) est une méthode utilisée pour mesurer les propriétés magnétiques d'un matériau dans un environnement précisément contrôlé de température et de champ magnétique DC.

Principe

L'échantillon du matériau en question est soumis au champ magnétique DC vertical compris en -9 T et +9 T, à une température fixée. Il est mis en vibration verticalement (direction z) avec une fréquence de 40 Hz entre deux bobines réceptrices « pick-up coils » qui détectent la variation du flux dF/dt provoqué par cette vibration. La tension induite dans les « pick-up coils » par cette vibration est proportionnelle au moment magnétique m du matériau :

$$V = -\frac{dF}{dt} = -m \cdot \frac{dz}{dt} \cdot \frac{dG}{dz} \quad \text{II.3-1}$$

Où G dépend de la géométrie de la bobine réceptrice et du déplacement de l'échantillon (z).

Une chaine d'amplification électronique calibrée permet de relier directement cette tension de manière absolue au moment magnétique porté par l'échantillon.

Acquisition des données

Les cycles magnétiques ont été enregistrés au laboratoire GEMaC en utilisant l'option VSM de l'appareil PPMS (Physical Property Measurement System). Cette installation permet d'effectuer les mesures dans les gammes de température et de champ magnétique de 1.9 à 1000 K et de -9 T à 9 T, respectivement.

L'appareil consiste en un cryostat à double réservoir, l'un rempli d'azote liquide à 77K et l'autre d'hélium liquide à 4,2 K à pression atmosphérique (Figure II.3-4). Le porte-échantillon est fixé au bout d'une canne qui guide l'échantillon dans la chambre au fond du PPMS où règne le champ magnétique généré par une bobine supraconductrice solénoïdale verticale.

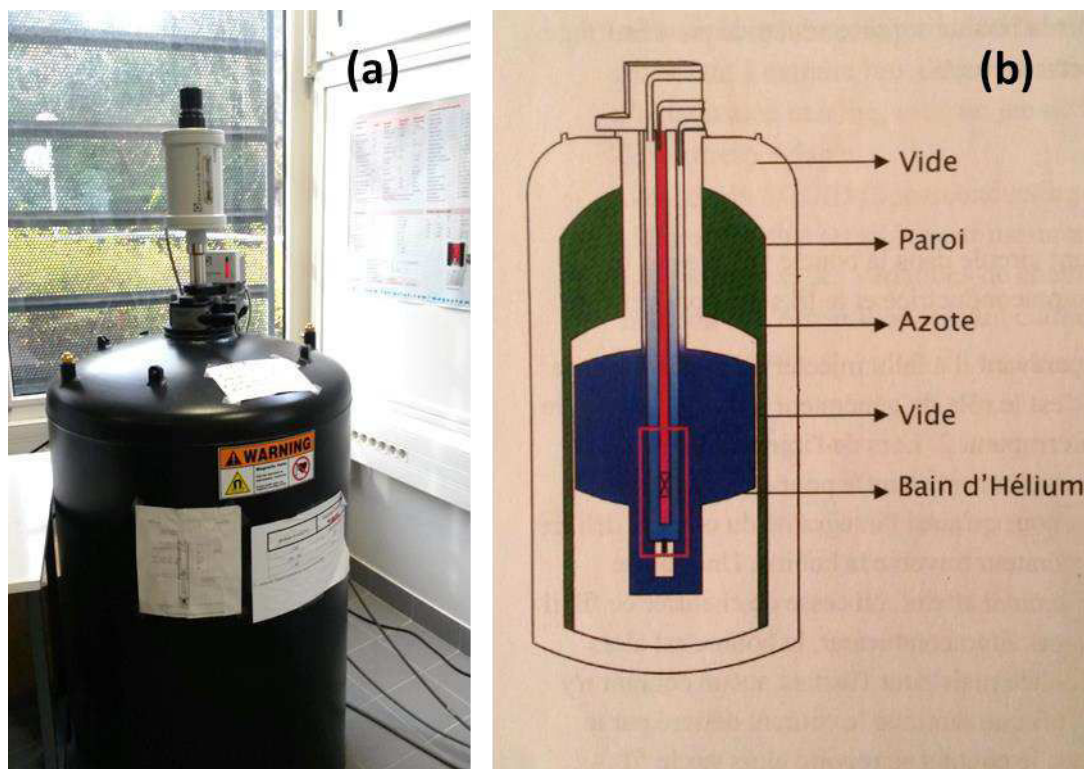


Figure II.3-4 (a) Vue du PPMS avec le module VSM du laboratoire GEMaC (plateforme NOVATECS) et (b) le schéma du cryostat à double réservoir N₂ Liq et He Liq

Deux configurations de mesure ont été utilisées: surface de l'échantillon perpendiculaire et parallèle au champ magnétique. Il s'agit de montages avec des porte-échantillons (PE) différents et un « collage » de l'échantillon différent. En géométrie «perpendiculaire», l'échantillon est placé entre deux cylindres de quartz, et l'ensemble est fixé par du scotch kapton au porte-échantillon cylindrique en Cu ultra-pur (Figure II.3-5a). En configuration « parallèle » l'échantillon est collé avec un ciment de BN sur un porte-échantillon plat alumine avec le four intégré (Figure II.3-5b.), pour les mesures hautes températures 300K-1000K, ou bien avec du scotch kapton sur un PE en quartz.

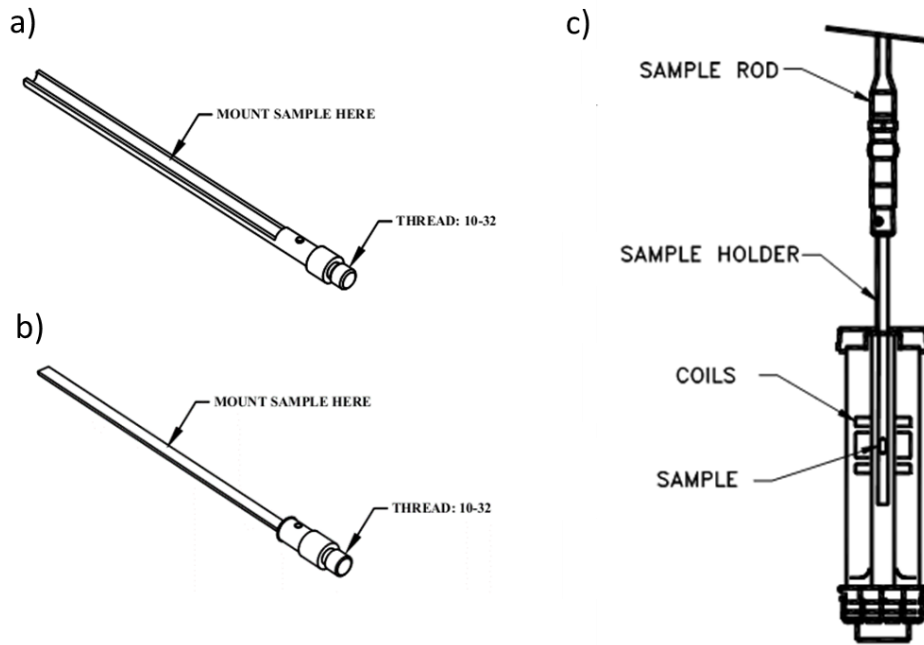


Figure II.3-5 Porte-échantillons pour monter l'échantillon en géométrie "perpendiculaire" (a), "parallèle" (b); (c) échantillon positionné sur un porte-échantillon au centre des « pickup coils » elles-mêmes dans la zone de champ uniforme appliqué DC vertical (bobine supraconductrice).

Correction des données

Les courbes des mesures brutes (moment mesuré en fonction du champ appliqué H) montrent une réponse linéaire négative à forts champs (au-delà de la saturation de la contribution ferromagnétique) correspondant aux contributions diamagnétiques de l'ensemble {porte-échantillon+collage+substrat} (Figure II.3-6a). On « redresse » et extrait le cycle ferromagnétique en soustrayant aux valeurs mesurées une droite passant par l'origine et de pente négative correspondant à cette réponse (Figure II.3-6b).

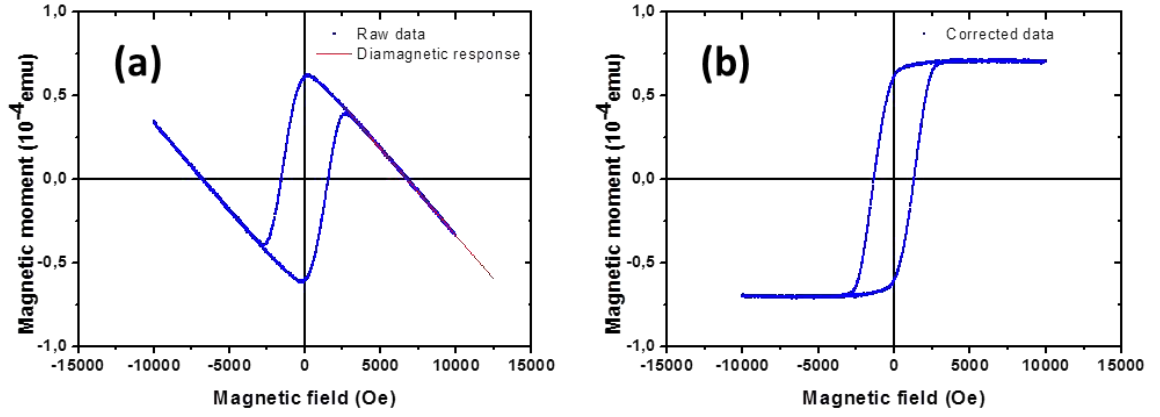


Figure II.3-6 Correction de la courbe du moment magnétique : (a) données brutes (bleu) et la pente de la réponse diamagnétique (rouge), (b) courbe redressée

Conversion du moment magnétique

Le moment magnétique est enregistré en emu (« electromagnetic unit » dans le système CGS). Pour convertir ces valeurs en μ_B/at , il faut calculer le nombre d'atomes ferromagnétiques pour le volume d'échantillon mesuré.

Nous décrivons le cas du Co. Il faut d'abord calculer la concentration d'atomes de Co dans la couche mince qui est égale à la concentration de cérium multipliée par le pourcentage de dopage de la couche mince :

$$n_{Co} = n_{Ce} \cdot \%dopage \quad \text{II.3-2}$$

La concentration d'atomes de cérium est calculée à partir du volume de la maille de CeO_2 , tenant compte qu'il y a 4 atomes de Ce par maille et le paramètre de maille de CeO_2 est de 5.411Å:

$$n_{Ce} = \frac{4}{5.411^3} \text{\AA}^{-3} = 2.5262 \cdot 10^{-28} m^{-3} \quad \text{II.3-3}$$

Nombre total d'atomes de Co dans l'échantillon vaut:

$$N_{tot\ Co} = n_{Co} \cdot V_{éch} \quad \text{II.3-4}$$

Sachant que :

$$[M] = emu = 10^{-3} JT^{-1} \quad \text{II.3-5}$$

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} JT^{-1} = 9.274 \cdot 10^{-21} emu \quad \text{II.3-6}$$

$$N_{Co} = \%at.Co \cdot N_{tot} = 0.12 \cdot 4.95 \cdot 10^{16} \quad \text{II.3-7}$$

On peut maintenant convertir le moment magnétique exprimé en « emu » en unité « μ_B /atome » :

$$M[\mu_b/at.Co] = \frac{M(emu)}{\mu_b N_{Co}} \quad \text{II. 3-8}$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr, N_{Co} – nombre d’atomes de Co dans le film.

Références

- ¹ J.J. Rehr and R.C. Albers, Rev. Mod. Phys. **72**, 621 (2000).
- ² F. Hippert, E. Geissler, J.L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, and J.-R. Regnard, editors , *Neutron and X-Ray Spectroscopy* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2006).
- ³ B. Ravel, J. Alloys Compd. **401**, 118 (2005).
- ⁴ V. Briois, E. Fonda, S. Belin, L. Barthe, C. La Fontaine, F. Langlois, M. Ribbens, and F. Villain, in (EDP Sciences, 2011), pp. 41–47.
- ⁵ A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, and K. Provost, J. Phys. Conf. Ser. **430**, 012016 (2013).
- ⁶ P. Pfalzer, J.-P. Urbach, M. Klemm, S. Horn, M.L. denBoer, A.I. Frenkel, and J.P. Kirkland, Phys. Rev. B **60**, 9335 (1999).
- ⁷ B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12**, 537 (2005).
- ⁸ A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- ⁹ M. Newville, Rev. Mineral. Geochem. **78**, 33 (2014).
- ¹⁰ E.A. Stern, Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974).
- ¹¹ J.J. Rehr and R.C. Albers, Phys. Rev. B **41**, 8139 (1990).
- ¹² A.Z. Msezane, Z. Felfli, and D. Sokolovski, Chem. Phys. Lett. **456**, 96 (2008).
- ¹³ null Mustre de Leon J, null Rehr, null Zabinsky, and null Albers, Phys. Rev. B Condens. Matter **44**, 4146 (1991).
- ¹⁴ G. Garab and H. van Amerongen, Photosynth. Res. **101**, 135 (2009).
- ¹⁵ *Magnétisme.. Volume 2, Matériaux et Applications - Etienne Du Tremolet De Lacheisserie, Collectif* (n.d.).
- ¹⁶ T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo, Adv. Phys. **4**, 1 (1955).
- ¹⁷ J. Nogués and I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- ¹⁸ I.V. Roshchin, O. Petravic, R. Morales, Z.-P. Li, X. Batlle, and I.K. Schuller, EPL Europhys. Lett. **71**, 297 (2005).

-
- ¹⁹ A. Tomou, D. Gournis, I. Panagiotopoulos, Y. Huang, G.C. Hadjipanayis, and B.J. Kooi, J. Appl. Phys. **99**, 123915 (2006).
- ²⁰ L. Sun, P.C. Searson, and C.L. Chien, Phys. Rev. B **61**, R6463 (2000).
- ²¹ R. López-Ruiz, C. Magén, F. Luis, and J. Bartolomé, J. Appl. Phys. **112**, 073906 (2012).
- ²² S. Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, and M.F. Hansen, J. Phys. Condens. Matter **19**, 213202 (2007).
- ²³ F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, D. Demaille, P. Schio, E. Fonda, and B. Vodungbo, Appl. Phys. Lett. **95**, 152510 (2009).
- ²⁴ P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A.J.A. de Oliveira, and V.H. Etgens, Phys. Rev. B **82**, 094436 (2010).
- ²⁵ P.S. de N. Muniz, *Propriétés Magnétiques de Nanofils de Cobalt Auto-Assemblés élaborés Par Ablation Laser Pulsée* (Thèse, Université P&M Curie, 2012).
- ²⁶ F.J. Bonilla, *Nanofils Ferromagnétiques Auto-Assemblés de Co, Ni et D'alliages CoNi: Croissance, Structure et Propriétés Magnétiques* (Thèse, Université P&M Curie, 2013).

Chapitre III

Etude des nanofils au cobalt

Sommaire

III.1 Nanofils de Co : structure et propriétés à la température ambiante.....	46
III.1.1 Croissance sous vide	48
III.1.2 Croissance sous oxygène.....	61
III.2 Nanofils de Co : traitements post-croissance.....	63
III.2.1 Recuit sous vide poussé	63
III.2.2 Oxydation-réduction (0.05 mbar, pression moyenne)	67
III.2.3 Oxydation-réduction (pression atmosphérique).....	75
III.2.4 Oxydation-réduction (10^{-4} - 10^{-2} mbar)	79

III.1 Nanofils de Co : structure et propriétés à la température ambiante.

Les nanofils de Co étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par la technique PLD séquentielle, décrite au Chapitre II, avec les spécificités suivantes : les dépôts sont réalisés sous vide, avec une température de substrat de 650°C. Suivant les échantillons, un "buffer" et/ou une couche de "capping de CeO_2 sont réalisés.

L'exemple d'un échantillon contenant des nanofils détectés par HRTEM est présenté à la Figure III.1-1. Cet échantillon ($\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$) à 4% de Co contient les nanofils de 3.5 ± 0.4 nm de diamètre (Figure III.1-1) et la distance entre les nanofils est de 34 ± 6 nm. La longueur des nanofils correspond à l'épaisseur de la couche de CeO_2 et elle est égale à 350 nm.

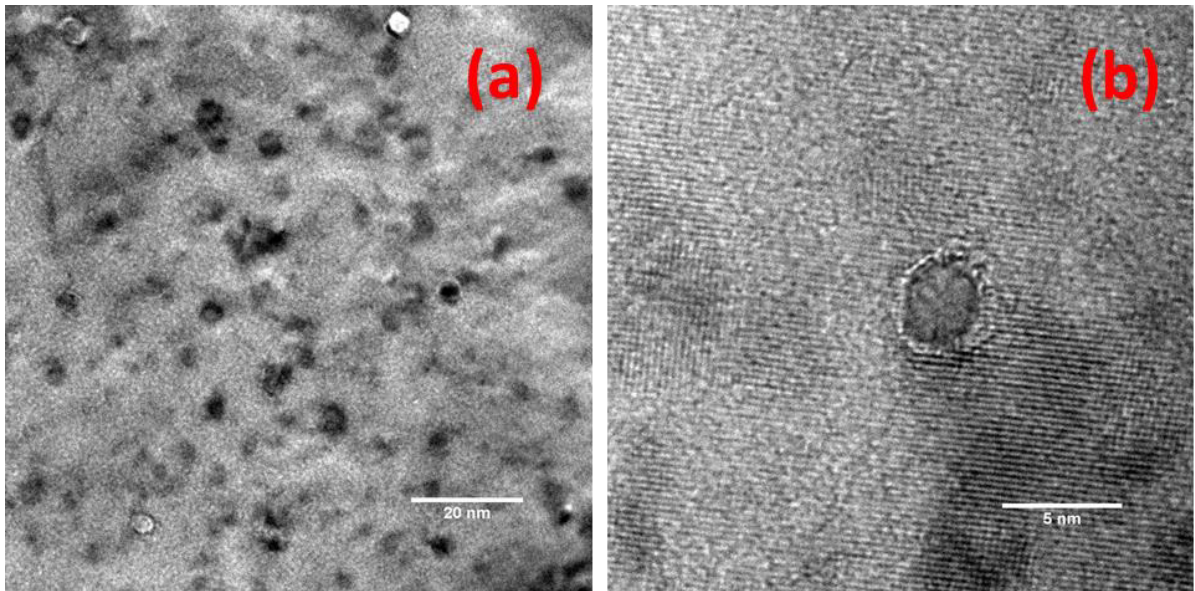


Figure III.1-1 (a) Image TEM en vue plane du dessus de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ avec plusieurs nanofils et (b) agrandissement sur un nanofil.

Avant d'imaginer toute application, il est crucial de comprendre la structure des nanofils et de maîtriser la modification des propriétés, soit par le changement de leur composition à la croissance (voir Chapitre IV et ¹), soit par des traitements post-croissance. Les traitements thermiques semblent être un outil puissant pour piloter les propriétés des nanofils, pourtant leurs effets sur ces systèmes n'ont pas encore été largement étudiés.

Dans cette partie nous décrivons la structure des nanofils de cobalt par XAS à la température ambiante ainsi que les changements qui peuvent être induits lors des traitements thermiques. La sélection des échantillons étudiés est décrite dans le Tableau III.1-1.

Tableau III.1-1 Sélection des échantillons au cobalt

Echantillon	Fabrication, traitement	Substrat/matrice	Co %atomique	Capping	Diamètre des nanofils (nm)
<i>Co12%CeO₂</i>	Fabriqué sous vide, 650°C	STO/CeO ₂	12	Non	
<i>Co7.5%CeO₂</i>	Fabriqué sous vide, 650°C	STO/CeO ₂	7.5	Non	
<i>Co5%CeO₂</i>	Fabriqué sous vide, 650°C	STO/CeO ₂	5	Non	
<i>Co4%CeO₂</i>	Fabriqué sous vide (1), 650°C	STO/CeO ₂	4	Non	3.5
<i>Co4%CeO₂_ox</i>	(1)-> oxydé 0.05 mbar d'oxygène (2)	STO/CeO ₂	4	Non	
<i>Co4%CeO₂_ox_red</i>	(2)-> réduit sous vide 10 ⁻⁸ mbar, 650°C, 4h	STO/CeO ₂	4	Non	
<i>Co15%CeO₂</i>	Fabriqué sous vide, 650°C	STO/CeO ₂	15	Oui	
<i>Oxygen_Co2.5%CeO₂</i>	fait sous oxygène 0.05 mbar, recuit sous vide (4h à 650°C sous 5.10 ⁻⁷ mbar)	STO/CeO ₂	2.5	Non	

Les spectres ont été enregistrés au seuil K de cobalt (7709 eV) et au seuil L₃ du cérium (5723 eV) en mode fluorescence à la température et à la pression ambiante ainsi que sous vide après différents traitements thermiques. Comme références contenant du cobalt, nous avons utilisé les échantillons suivants:

1. feuille de cobalt métallique
2. oxyde de cobalt (II) CoO
3. oxyde de cobalt (II, III) Co₃O₄

Comme références contenant du cérium, nous avons utilisé les échantillons suivants :

1. CeO₂ couche mince déposée sur STO
2. Ce(NO)₃

III.1.1 Croissance sous vide

Etude structurale : XAS

Les mesures XAS ont été effectuées sur des échantillons *as-grown*, élaborés sous vide ($<10^{-6}$ mbar) et les spectres XANES ont été comparés à ceux des références (Co métallique et de CoO) dans la Figure III.1-2. Les spectres des échantillons étudiés se distinguent clairement en deux groupes, selon la forme de la partie XANES. Tous sont différents de celui de CoO et certains ont la même allure que le spectre de la feuille de Co de référence.

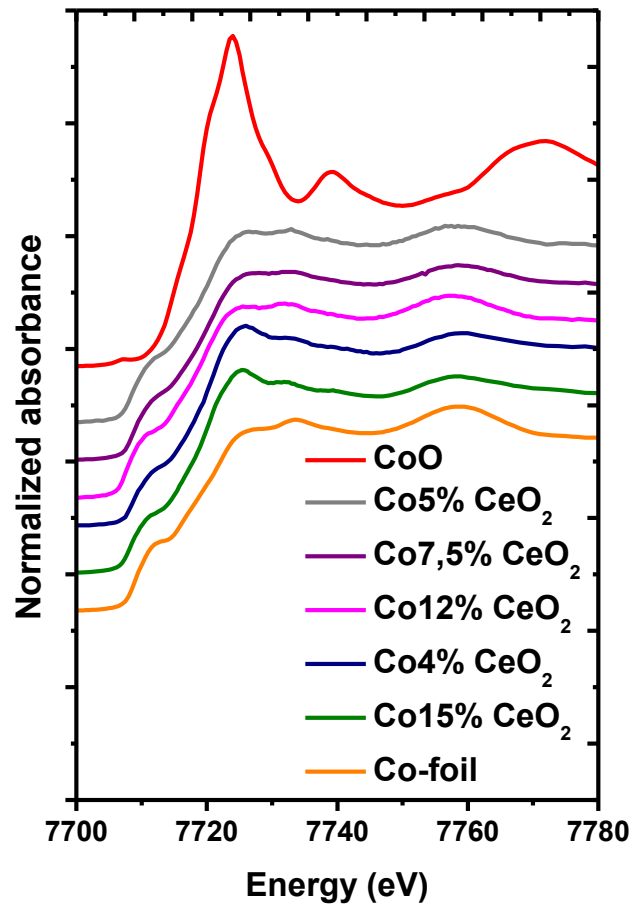


Figure III.1-2 Comparaison entre les spectres XAS des échantillons (vert, bleu, magenta, violet, gris) au cobalt et des références (hcp-Co en jaune et CoO en rouge).

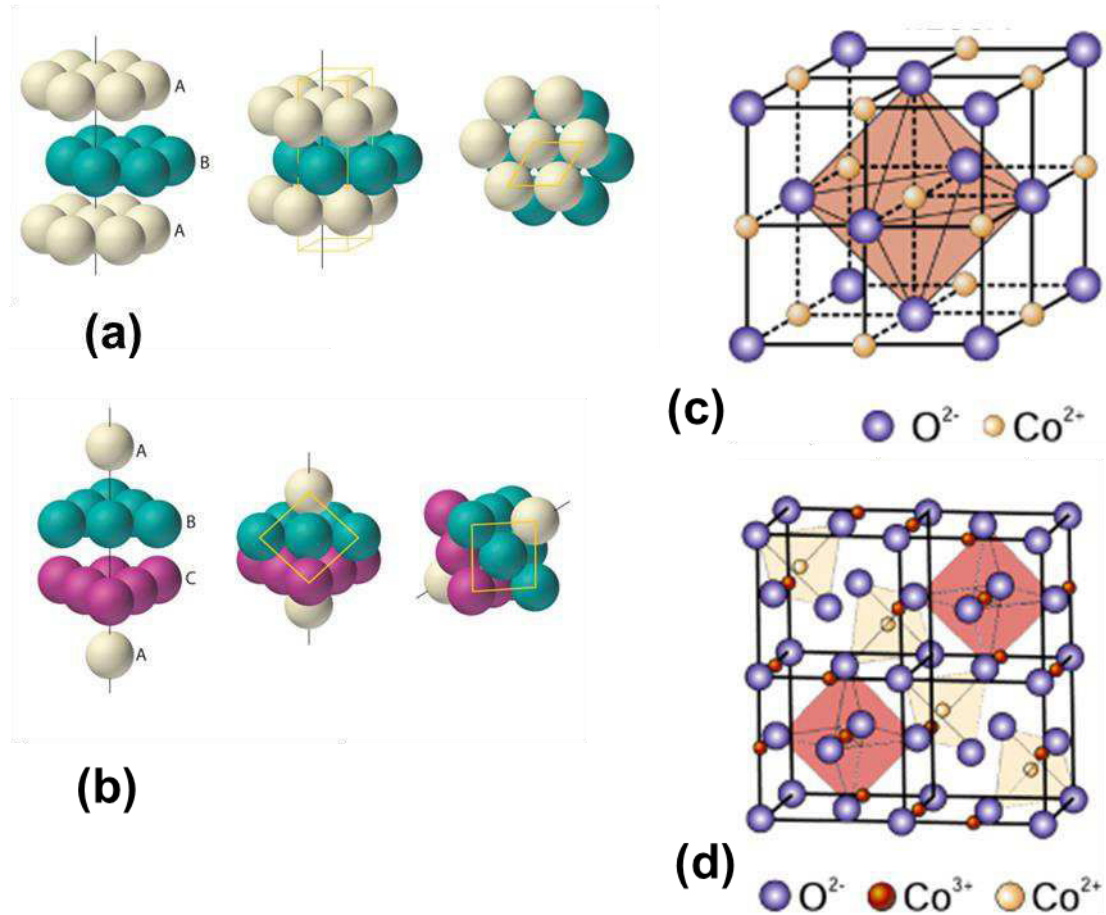


Figure III.1-3 Différences d'empilements entre les phases (a) hcp (AB) et (b) fcc (ABC) (D'après 2012books.lardbucket.org/). Structures cristallines de (c) CoO et (d) Co₃O₄ (D'après ²)

Le cobalt métallique existe sous deux formes cristallines principales à la pression atmosphérique (Figure III.1-3). Dans le cobalt massif la transition *hcp-fcc* est observée à 420°C sous pression atmosphérique ³, la feuille de Co métallique que l'on utilise ici pour la comparaison est donc la référence de la phase Co-*hcp*. La phase *fcc* est souvent observée en XAS, à la température et à la pression ambiantes, dans des systèmes contenant des nanoparticules comme des clusters de cobalt formés par implantations d'ions dans une matrice d'argent⁴ ou par croissance de couches minces sur un substrat de Pd (111)⁵. La croissance des couches *fcc* de cobalt peut être favorisée par épitaxie sur une surface de Cu (111) et elle a été aussi mise en évidence par l'étude du XANES par C. Prieto *et al.* ⁶.

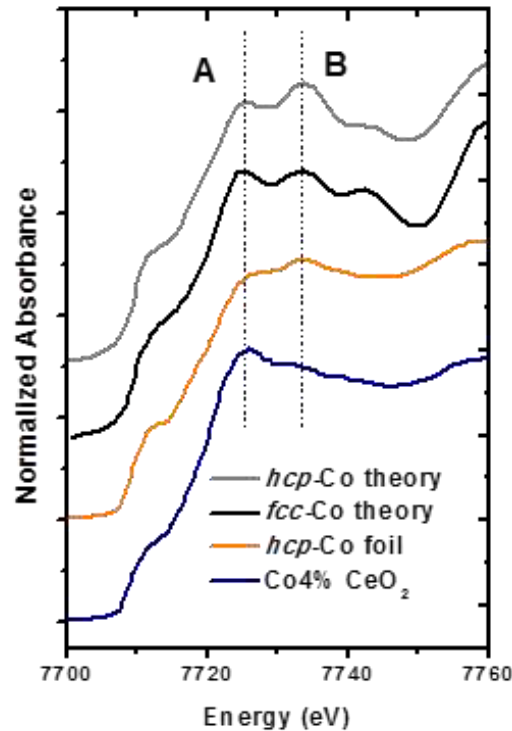


Figure III.1-4 Différence entre les spectres XAS caractéristiques de Co-hcp et Co-fcc, mise en évidence par les calculs théoriques (hcp-Co en gris et fcc-Co en noir).

La simulation des deux structures cristallines par FeFF8 met en évidence la différence des XANES au niveau des pics A et B. Cette différence est en accord avec celle observée sur les spectres des échantillons contenant les nanofils (Figure III.1-4). Néanmoins, le XAS ne peut pas exclure complètement la contribution de CoO : le "spectre de mélange" Co-hcp et CoO dans les proportions atomiques 80% et 20% respectivement, peut ressembler à celui de Co-fcc. Les mesures magnétiques décrites plus bas excluront le contact avec interaction d'échange à l'interface entre la phase d'oxyde et celle du métal.

Pour ôter toute ambiguïté, nous avons réalisé des échantillons protégés par une couche superficielle de protection ("capping" en anglais) afin de faire barrière à la diffusion d'oxygène, oxydant pour les nanofils de Co. Ainsi un échantillon ($\text{Co15\%CeO}_2$) a été synthétisé sous vide et protégé par une couche protectrice de CeO_2 . La Figure III.1-2 montre le spectre XAS de l'échantillon $\text{Co4\%CeO}_2$ (bleu) fabriqué sans la couche protectrice et celui du $\text{Co15\%CeO}_2$ (vert) fabriqué à la même température mais couvert par quelques couches de CeO_2 . Ce dernier spectre montre la même allure que $\text{Co4\%CeO}_2$ ce qui veut dire que cette forme de XANES n'est pas due à la présence de CoO et peut être attribuée à Co-fcc. Ceci sera corroboré dans la section III.2.4, où l'échantillon *as-grown* est comparé aux autres.

Les paramètres structuraux sont résumés dans le Tableau III.1-2 et sont comparés à ceux du Co métallique massif. Le nombre des premiers voisins est inférieur à 12 (Co massif); ce qui suggère l'existence des petits agrégats et en conséquence, un pourcentage d'atomes de surface important. Les paramètres structuraux des échantillons au cobalt dits *hcp* sont diminués par rapport à ceux dits *fcc*. Ceci suggère que la taille moyenne des clusters formant un nanofil *fcc* est légèrement plus grande que celle des clusters *hcp*.

Faisons l'hypothèse que les nanofils sont constitués de clusters sphériques. On fait cette hypothèse car on ne connaît pas la morphologie de chaque nanofil et il n'est pas toujours possible de la connaître par HRTEM car les particules très petites ne seront pas facilement isolables. Nous essayons donc de faire une estimation de la taille moyenne de ces particules en utilisant la formule suivante ⁷ :

$$N = 12 \left(1 - \frac{3R}{2D} \right) \quad \text{III. 1-1}$$

Où N est le nombre moyen de premiers voisins des atomes formant la particule, R est la distance entre les premiers voisins et D le diamètre de la particule. Ainsi, par exemple, pour la coordination de 8.6-8.9 des échantillons « *hcp* » (Tableau III.1-2), nous pouvons estimer un diamètre moyen des particules de 1.4 ± 0.4 nm. De même nous estimons ce diamètre moyen à 1.6 ± 0.4 nm pour les « *fcc* ».

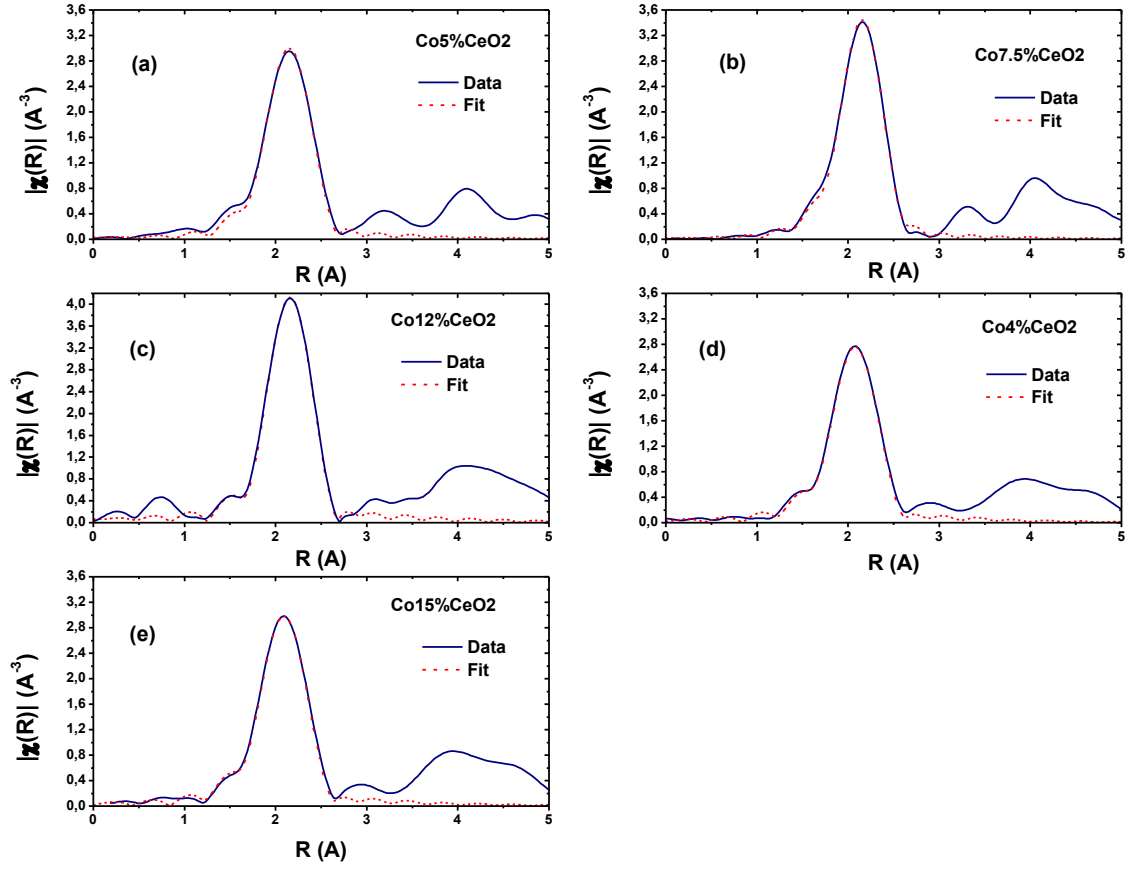


Figure III.1-5 Ajustement des TF d'EXAFS des échantillons $\text{Co5\%CeO}_2$, $\text{Co7.5\%CeO}_2$, $\text{Co12\%CeO}_2$, $\text{Co4\%CeO}_2$, $\text{Co15\%CeO}_2$ avec le modèle de la première sphère de coordination de Co massif

Tableau III.1-2 Comparaison des paramètres structuraux de $\text{Co5\%CeO}_2$, $\text{Co7.5\%CeO}_2$, $\text{Co12\%CeO}_2$, $\text{Co4\%CeO}_2$, $\text{Co15\%CeO}_2$ et de Co massif

	Co bulk	$\text{Co5\%CeO}_2$	$\text{Co7.5\%CeO}_2$	$\text{Co12\%CeO}_2$	$\text{Co4\%CeO}_2$	$\text{Co15\%CeO}_2$
N	12 ± 0.2	8.6 ± 0.7	8.8 ± 0.6	8.9 ± 0.6	9.3 ± 1.2	9.1 ± 1.2
R (Å)	2.494 ± 0.002	2.487 ± 0.008	2.483 ± 0.005	2.488 ± 0.004	2.492 ± 0.006	2.497 ± 0.009
$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	0.0060 ± 0.0002	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.008 ± 0.001

Il faut remarquer que les deux échantillons *fcc* aussi bien que les deux autres contenant le Co-*hcp* ont été fabriqués à la même température et à la même pression (650°C, 10⁻⁶ mbar). Ce qui veut dire que l'état cristallin de Co est contrôlé par d'autres paramètres de croissance que nous ne sommes pas capables d'identifier.

Anisotropie structurale des échantillons

Nous avons mesuré les spectres XAS de l'échantillon *Co15%CeO₂* en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, afin d'étudier l'anisotropie de la structure des nanofils. Ici je compare les spectres mesurés avec le faisceau faisant un angle proche de 70° avec la surface de l'échantillon (« normale ») et un angle beaucoup plus petit, de 15° (« rasante »); Les spectres correspondants à ces deux configurations sont présentés sur la Figure III.1-6a et le signal XLD correspondant sur la Figure III.1-6b. On remarque que les spectres ne sont pas tout à fait identiques, le spectre de la configuration « normale » semble avoir une petite contribution du signal de CoO. En l'ajustant avec une combinaison linéaire du spectre « rasant » et celui de CoO massif (Figure III.1-6, vert) l'on obtient 6% de CoO. Ce petit pourcentage peut provenir des parois des nanofils. Il ne se manifeste pas sur la comparaison des EXAFS (Figure III.1-7) et ne peut pas être réellement ajouté à l'ajustement de la Transformée de Fourier. L'analyse EXAFS (Tableau III.1-3) montre que les distances pour les deux configurations sont presque identiques ainsi que les nombres de voisins (compte tenu de la barre d'erreur).

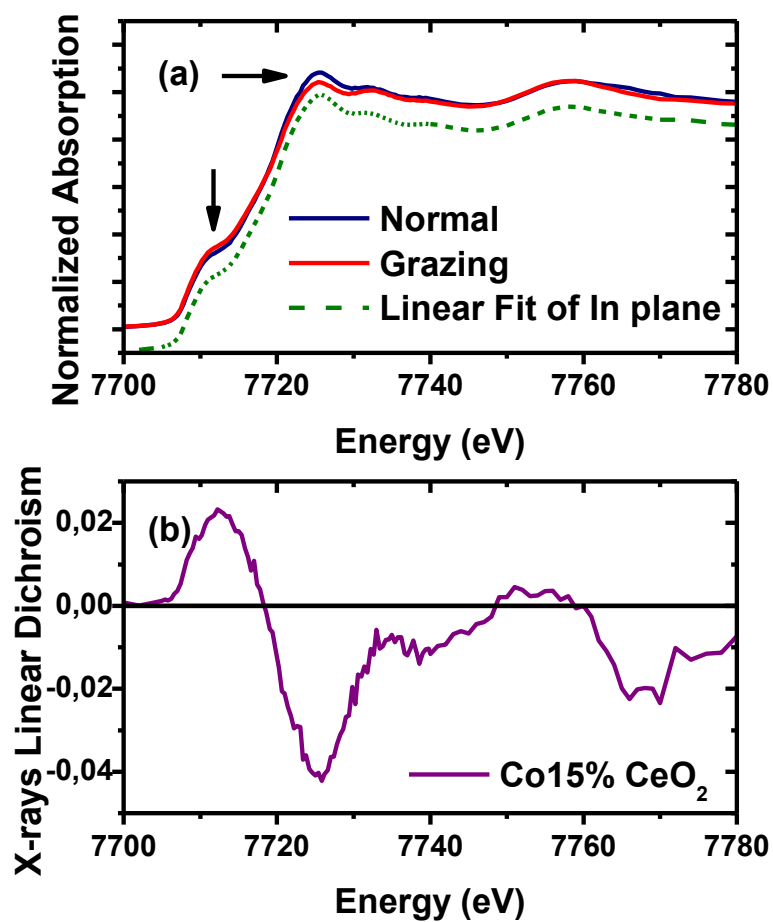


Figure III.1-6 (a) Spectres XAS de l'échantillon $\text{Co15\%CeO}_2$ pour deux directions d'incidence du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon: « normale » (bleu) et « rasante » (rouge) et (b) signal XLD

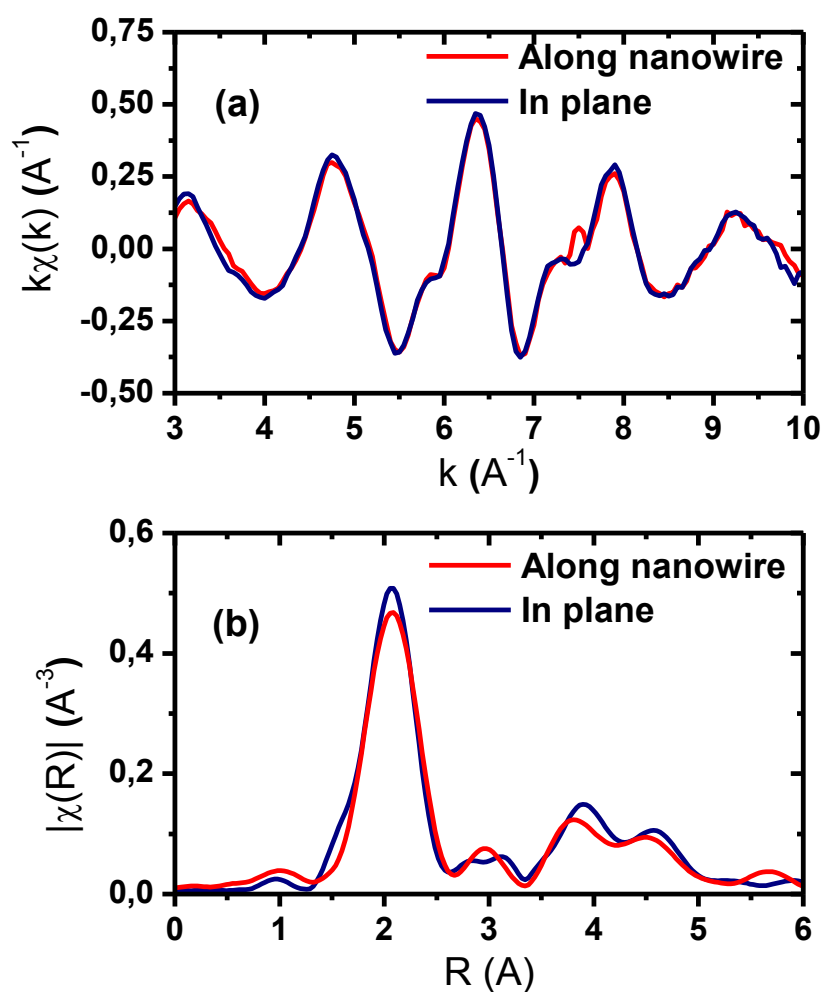


Figure III.1-7 (a) EXAFS et (b) TF d'EXAFS de l'échantillon $\text{Co15\%CeO}_2$ pour deux directions incidentes du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon: « normale » (bleu) et « rasante » (rouge).

Tableau III.1-3 Paramètres structuraux de l'échantillon $\text{Co15\%CeO}_2$ pour les deux incidences du faisceau de rayons X.

	Le long du nanofil	Dans le plan
N	8.9 ± 0.8	9.0 ± 1.5
R ($\text{\AA}$)	2.496 ± 0.005	2.495 ± 0.011
σ^2 ($\text{\AA}^2$)	0.007 ± 0.001	0.008 ± 0.001

Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur la sélection suivante d'échantillons :

Tableau III.1-4 Sélection des échantillons au cobalt

Echantillon	Fabrication, traitement	Substrat/matrice	Co %atomique	Capping	Diametre des nanofils (nm)
$Co_{12\%}CeO_2$	Fabriqué sous vide	STO/ CeO_2	12	Non	
$Co_{4\%}CeO_2$	Fabriqué sous vide (1)	STO/ CeO_2	4	Non	3.5
$Co_{4\%}CeO_{2_ox}$	(1)-> oxydé 0.05 mbar d'oxygène (2)	STO/ CeO_2	4	Non	
$Co_{4\%}CeO_{2_ox_red}$	(2)-> réduit sous vide 10^{-8} mbar, 650°C, 4h	STO/ CeO_2	4	Non	

$Co_{12\%}CeO_2$ (12% de Co)

Le premier échantillon contient 12% de Co. D'après les mesures XAS il contient du cobalt métallique sous forme *hcp* et sans contribution d'oxyde.

Les premières mesures sont faites en configuration du champ magnétique appliqué perpendiculaire et parallèle au plan du film (Cf. Chapitre II). La réponse magnétique est visiblement très différente pour ces deux configurations (Figure III.1-8, Tableau III.1-5) montrant la présence d'un axe de facile aimantation perpendiculaire à la surface du film. Ceci est en accord avec les études précédentes ^{8,9}.

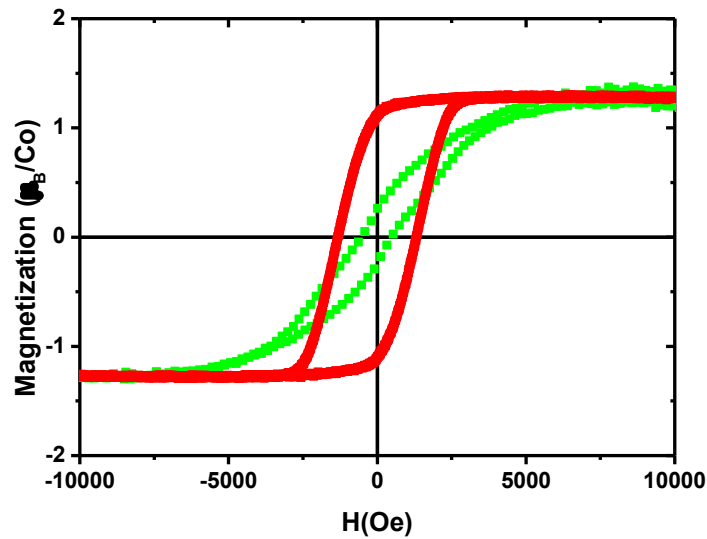


Figure III.1-8 Cycles d'hystérésis magnétique à 300 K pour les deux orientations du champ magnétique appliqué.

Tableau III.1-5 Paramètres des cycles d'aimantation mesurés à 300K pour les configurations perpendiculaire et parallèle (12% de Co).

Configuration	$H_c(\text{Oe})$	$M_s(\mu_B/\text{at})$	$H_s(\text{Oe})$
Parallèle	500 ± 20	1.5 ± 0.1	16000 ± 500
Perpendiculaire	1300 ± 20	1.3 ± 0.1	4100 ± 500

Propriétés magnétiques à haute température : Température de Curie

Pour estimer la température de Curie, le moment magnétique de l'échantillon $\text{Co}12\%\text{CeO}_2$, à 12% de Co en matrice de CeO_2 , a été mesuré en fonction de la température (Figure III.1-9). Pour cela le champ magnétique a été fixé à 1T (valeur qui correspond à la saturation du cycle d'aimantation). Le montage de l'échantillon pour les mesures à haute température (300K-800K) est fait en configuration «parallèle», l'échantillon étant collé sur le porte-échantillon - four avec un ciment diélectrique, conducteur thermique, et faiblement diamagnétique : le nitrure de bore (BN). Dans les conditions de la mesure, il n'est pas possible d'aller au-delà de 800 K, néanmoins le cycle à cette température est ouvert, ce qui veut dire que la température de Curie de cet échantillon est bien plus élevée que 800K.

Pour estimer la température de Curie de l'échantillon, une extrapolation de la courbe $M(T)$ au-delà de 800K a été faite à l'aide du modèle de Bloch associé aux ondes de spin ¹⁰ :

$$\frac{M(T)}{M_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{III. 1-2}$$

Où M_0 est l'aimantation à saturation à 0 K, T_c la température de Curie.

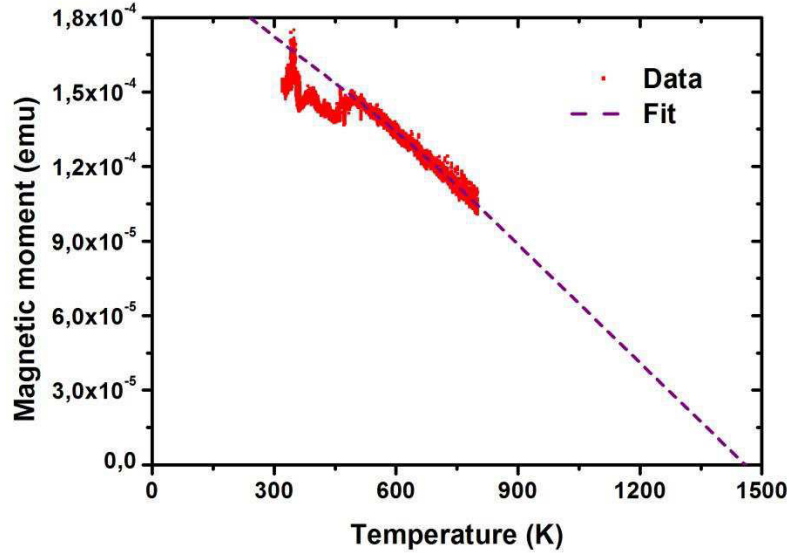


Figure III.1-9 Ajustement et extrapolation de la dépendance en température du moment magnétique du film $\text{Co}_{12\%}\text{CeO}_2$ avec le modèle de Bloch

J'ai ajusté les données expérimentales entre 500K et 800K par la loi de Bloch, et tracé l'extrapolation vers les hautes températures (Figure III.1-9). Par extrapolation, on peut estimer la valeur de T_c , égale à 1448 ± 50 K (point de croisement de la courbe avec l'axe de température à $M = 0$). Ceci n'est pas loin de la température de Curie du cobalt massif à 1380K. La différence entre les valeurs est probablement due à la largeur de la région d'extrapolation par rapport celle de la région de l'ajustement des données.

Cette mesure à hautes températures est trop basse par rapport à la température de Curie à la fois du cobalt massif et par rapport à l'extrapolation comme précédemment, pour en faire l'étude systématique à la fois en fonction des échantillons de nanofils de Co en particulier de leur diamètre. De plus les mesures se font sous vide (0.01 mtorr) dans le cryostat VSM et sont susceptibles de modifier les propriétés des nanofils dans leur matrice comme nous le verrons, par exemple, dans la section III.2.2. Nous n'avons pas donc poursuivi pour les nanofils de Co, cette étude de l'aimantation à haute température.

$\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ (4% de Co).

Les mesures d'aimantation macroscopique par VSM ont été réalisées sur l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ à 4% de Co à la température ambiante. Celui-ci montre également la présence d'un axe facile d'aimantation perpendiculaire au plan du substrat (Figure III.1-10). Les valeurs des caractéristiques des cycles magnétiques mesurés sont résumées dans le tableau (Tableau III.1-6).

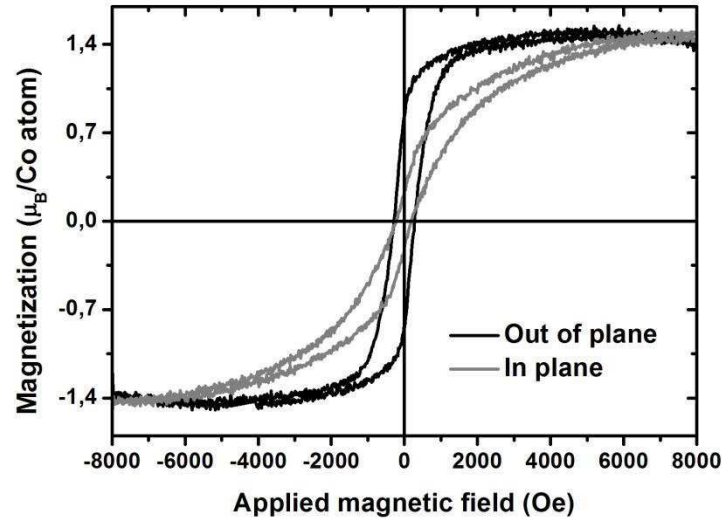


Figure III.1-10 Cycles d'hystérésis magnétique du $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ mesurés à 300K avec le champ magnétique perpendiculaire (noir) et parallèle (gris) au plan du substrat.

Tableau III.1-6 Paramètres des cycles d'hystérésis magnétique mesurés à 300K pour les configurations perpendiculaire et parallèle (4% de Co).

Configuration	M_s (μ_B/atome)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
Parallèle	1.4 ± 0.1	200 ± 20	8000 ± 500
Perpendiculaire	1.4 ± 0.1	280 ± 20	4000 ± 500

L'anisotropie effective des nanofils est formée par trois termes ^{9,11}. Ces termes dépendent de l'aimantation des nanofils à saturation comme M_s , du rayon moyen d'un nanofil r , de la longueur des nanofils L et de la distance moyenne entre les nanofils d de la façon suivante :

- L'anisotropie de forme K_s :

$$K_s = \frac{\mu_0}{4} M_s^2$$

- L'interaction dipolaire entre les nanofils K_{dip} :

$$K_{dip} \sim \frac{\mu_0}{4} M_s^2 r^2 \frac{L}{d^3} < 0$$

- L'anisotropie magnéto-cristalline K_{1u} qui dépend de la structure cristalline. Elle est égale dans le cas du cobalt à $6.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ pour la phase *Co-fcc* et à $5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ pour la phase *Co-hcp*¹².

L'anisotropie de forme est positive et favorise la direction de l'axe facile d'aimantation selon l'axe de croissance des nanofils. L'interaction dipolaire au contraire favorise la direction parallèle au plan du substrat. L'anisotropie magnéto-cristalline quant à elle donne une contribution en fonction de l'orientation des grains dans le nanofil. Comme il a été décrit par F. Vidal *et al.*¹³ dans les nanofils contenant *Co-hcp* l'axe *c* fait un angle de $54,7^\circ$ avec l'axe de croissance, ce qui veut dire que l'anisotropie magnéto-cristalline s'opposera à l'anisotropie de forme.

En utilisant les formules ci-dessus nous pouvons estimer, que pour l'échantillon *Co4%CeO₂* qui contient les nanofils de 3.5 nm de diamètre, 350 nm de longueur (considérant que les nanofils traversent toute l'épaisseur de la couche) et avec l'inter-distance de 35 nm, la valeur de l'interaction dipolaire fera 10% de la valeur de l'anisotropie de forme.

L'échantillon à 4% de cobalt est moins anisotrope que celui à 12%. Ceci peut théoriquement provenir de plusieurs raisons :

- la différence d'anisotropie de forme (diamètre ou longueur des nanofils)
- structure cristalline (*Co-hcp* ou *Co-fcc*). Le *Co4%CeO₂* est sous la phase cristalline *Co-fcc*, le *Co12%CeO₂* est au contraire sous la phase *Co-hcp*

La distance entre nanofils qui contribue au terme de l'interaction dipolaire doit être plus grande pour le pourcentage plus petit de Co car il y a moins de nanofils et contribue donc à la diminution du terme dipolaire et à l'augmentation de l'anisotropie.

L'échantillon à 12% de Co a un champ coercitif plus élevé que celui de l'échantillon à 4%. Ceci peut être dû à plusieurs raisons :

- Qualité cristalline
- Interaction dipolaire. Il a été montré par Das *et al.*¹⁴ comment dans un système de nanoparticules de nickel confinées dans un *template* d'alumine l'interaction dipolaire entre les nanoparticules fait augmenter le champ coercitif.

Malheureusement nous n'avons pas de données sur la morphologie de l'échantillon $Co_{12\%}CeO_2$ par microscopie électronique à transmission pour mieux quantifier les contributions à l'anisotropie magnétique.

III.1.2 Croissance sous oxygène

Etude structurale : XAS

L'échantillon $Oxygen_Co_{2.5\%}CeO_2$ a été fabriqué sous une pression moyenne d'oxygène de 0.05 mbar. Le spectre XANES de l'échantillon résultant est présenté sur la Figure III.1-11(bleu).

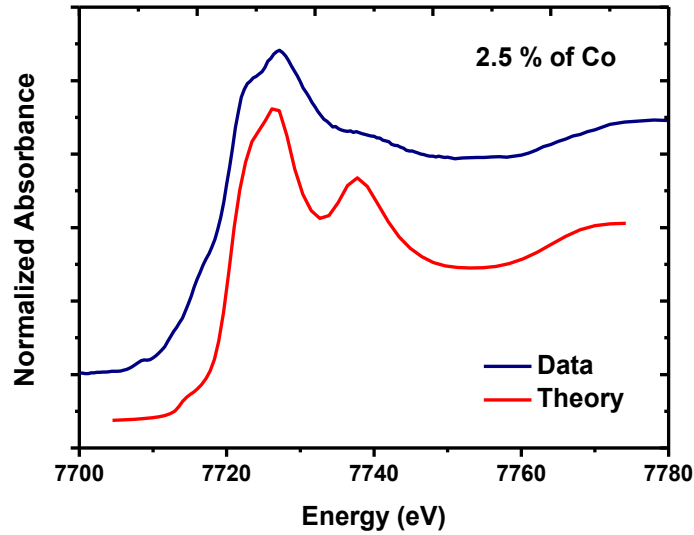


Figure III.1-11 Spectre XAS de l'échantillon $Oxygen_Co_{2.5\%}CeO_2$ (bleu) comparé à la simulation de la structure $CeCoO_3$ (rouge)

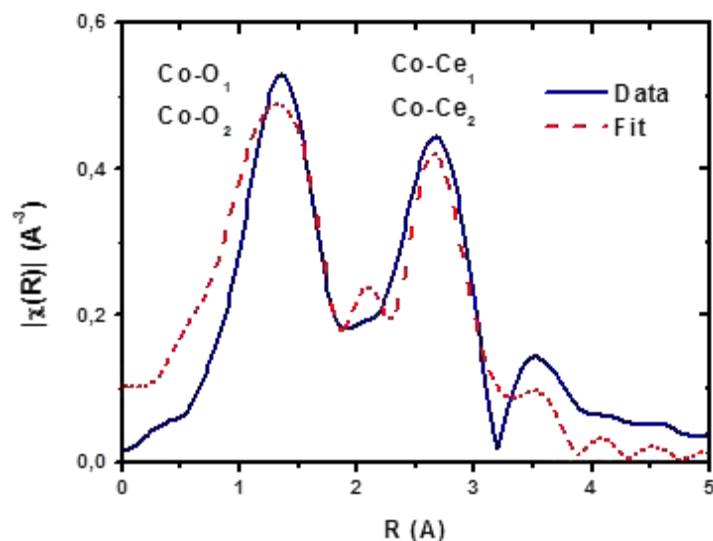


Figure III.1-12 Ajustement de la transformée de Fourier d'EXAFS de l'échantillon *Oxygen_Co2.5%CeO₂*

Tableau III.1-7 Paramètres structuraux de la première sphère de coordination

Couche	Paramètres	<i>Oxygen_Co2.5%CeO₂</i>
Co-O ₁	N	4
	σ^2 (Å ²)	0.022±0.002
	R (Å)	1.905±0.040
Co-O ₂	N	2
	σ^2 (Å ²)	0.022±0.002
	R (Å)	1.926±0.049
Co-Ce ₁	N	2
	σ^2 (Å ²)	0.009±0.002
	R (Å)	3.047±0.014
Co-Ce ₂	N	2
	σ^2 (Å ²)	0.009±0.002
	R (Å)	3.577±0.033

L'analyse d'EXAFS est assez complexe surtout pour la deuxième sphère de coordination où le signal de Ce est présent mais difficilement analysable (Figure III.1-12). Les paramètres de l'ajustement sont résumés dans le Tableau III.1-7. L'atome de cobalt possède dans cette structure 6 oxygènes premiers voisins comme dans CoO avec 4 voisins qui se trouvent à une distance de $1.9051.905 \pm 0.040$ Å et deux autres liaisons étirées symétriquement par rapport à l'atome absorbeur faisant apparaître une deuxième distance de 1.926 ± 0.049 Å. La structure de cet échantillon a été imaginée et simulée à l'aide de FeFF8.4 (Figure III.1-11, rouge). Il s'agit d'un composé CeCoO_3 ayant une structure similaire à la pérovskite avec 6 oxygènes premiers voisins et 8 cériums deuxièmes voisins.

D'après l'ajustement, il y a deux distances Co-Ce qui sont très différentes. De plus le nombre de voisins Ce est diminué par rapport à la structure pérovskite. Cela ne correspond pas à la structure de la matrice CeO_2 avec son paramètre de maille cubique qui est égal à 5.411 Å, ce qui veut dire qu'il ne s'agit pas d'une dilution de Co dans la matrice mais plutôt de la formation d'une nouvelle phase riche en cobalt.

Pendant la croissance sous oxygène, le CoO ablaté de la cible n'est pas complètement réduit et il s'oxyde rapidement à la surface contrairement à une croissance sous vide. Ainsi les atomes de cobalt ne sont pas aussi mobiles pour pouvoir former des agrégats métalliques auto-organisés.

III.2 Nanofils de Co : traitements post-croissance.

Une fois étudiée la structure locale des différents types de nanofils produits, nous en avons suivi la stabilité de leur structure en fonction de la température (recuits sous vide poussé) et nous avons aussi exploré la possibilité de modifier leurs propriétés par des recuits oxydants sous pression partielle d'oxygène et réducteurs sous vide poussé.

III.2.1 Recuit sous vide poussé

Le premier essai de traitement thermique a été le recuit sous vide de l'échantillon $\text{Co}_{7.5}\%\text{CeO}_2$. La transition de phase *hcp-fcc* est attendue vers 420°C comme décrit dans le paragraphe III.1, et nous nous attendons que le XANES soit suffisamment sensible à cette transition. L'échantillon $\text{Co}_{7.5}\%\text{CeO}_2$ que nous avons déjà étudié à l'ambiante (Figure III.1-2) et qui contient le cobalt sous la forme *hcp* a subi un recuit sous vide (10^{-8} mbar) suivant un profil de température schématisé sur la Figure III.2-1.

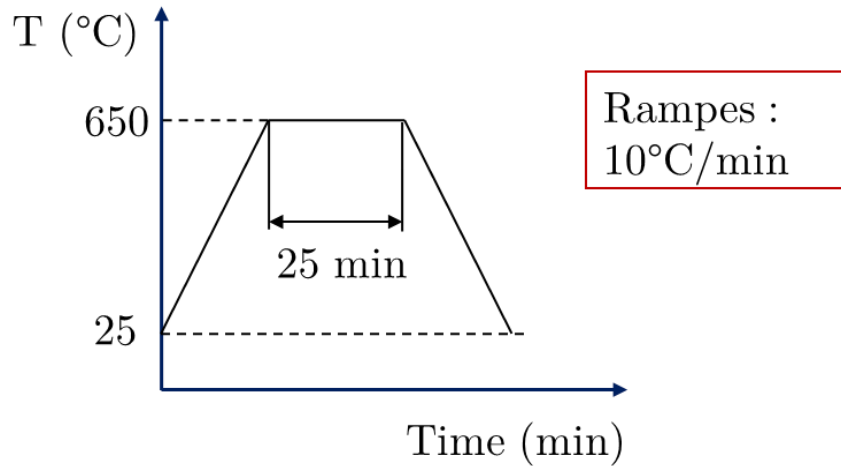


Figure III.2-1 Traitement thermique sous vide ($<10^{-8}$ mbar) de l'échantillon $\text{Co}_{7.5\%}\text{CeO}_2$

Etude structurale : XAS

Les spectres ont été enregistrés séquentiellement à partir de 58°C . Ils ne montrent aucune évolution significative ni pendant le traitement à 650°C (Figure III.2-2, violet) ni après le retour à la température ambiante (Figure III.2-2, rouge). Les signaux EXAFS de l'échantillon « au début », « pendant » et « à la fin » du traitement sont présentés sur la Figure III.2-3, ainsi que les ajustements des TF avec le modèle de Co massif sur la Figure III.2-4. On remarque notamment une différence en amplitude du spectre correspondant à la température maximale. Compte tenu de la barre d'erreur, le N et le R sont très proches pour chaque étape (Tableau III.2-1). Le σ^2 est plus grand à 650°C car il y a une contribution des vibrations thermiques des atomes. C'est pour cette raison que l'amplitude des oscillations EXAFS est estompée pendant le traitement.

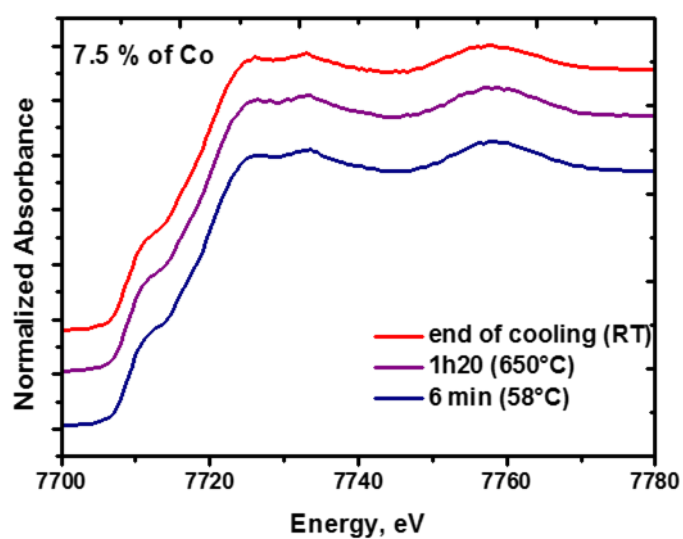


Figure III.2-2 Spectres XANES de l'échantillon $\text{Co}_{7.5\%}\text{CeO}_2$ avant et après recuit.

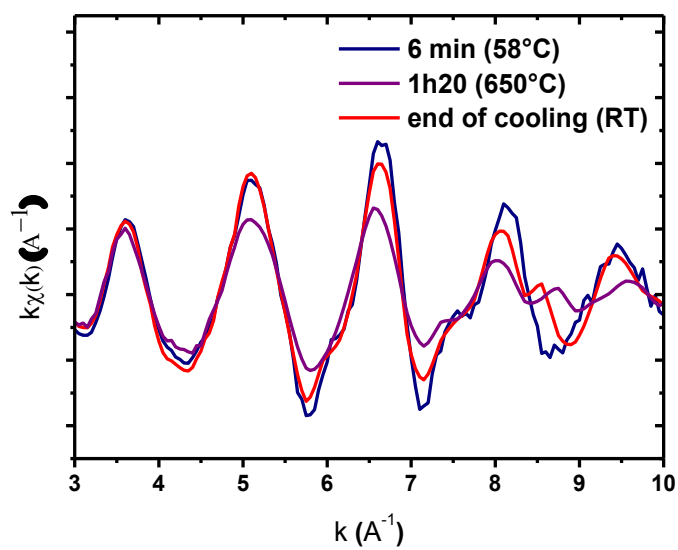


Figure III.2-3 EXAFS de l'échantillon $\text{Co}_{7.5\%}\text{CeO}_2$ « avant », « pendant » et « après » recuit.

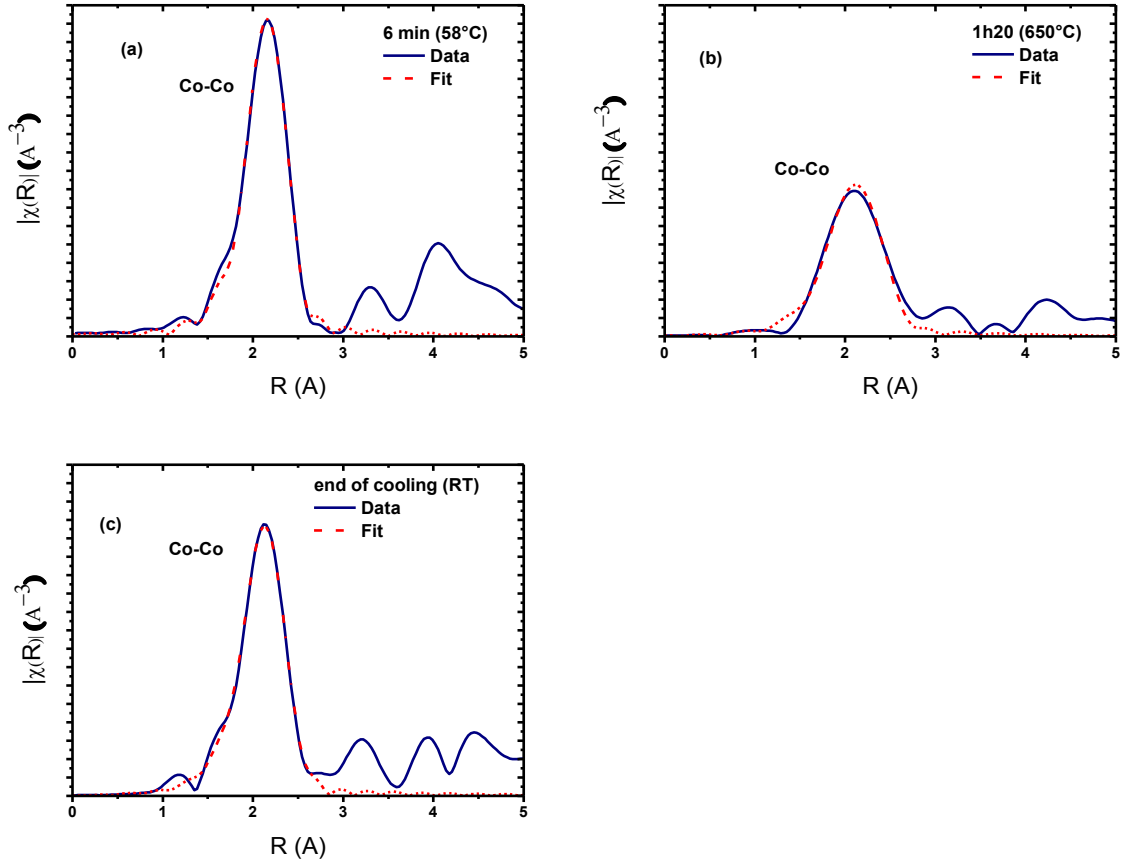


Figure III.2-4 Ajustement des transformées de Fourier d'EXAFS de l'échantillon $\text{Co}_{7.5}\%\text{CeO}_2$ (a) « avant », (b) « pendant » et (c) « après » recuit.

Tableau III.2-1 Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon $\text{Co}_{7.5}\%\text{CeO}_2$ « avant » et « après » recuit

$\text{Co}_{7.5}\%\text{CeO}_2$	“Avant” recuit	“Pendant” recuit	“Après” recuit
N	8.8 ± 0.6	9.1 ± 2.5	9 ± 0.9
R (Å)	2.483 ± 0.005	2.486 ± 0.016	2.481 ± 0.006
σ^2 (Å ²)	0.007 ± 0.001	0.017 ± 0.003	0.008 ± 0.001

L'effet du recuit sous vide poussé sur la structure locale du cobalt est donc très limité, la transition de phase n'a pas lieu et les différences sur les valeurs obtenues sont dans l'incertitude expérimentale.

On peut émettre l'hypothèse que la matrice a un impact sur la stabilisation de la structure des particules constituant ces nanofils, mais comme on verra dans le prochain paragraphe, les nanofils qui au départ sont en prévalence *fcc*-Co resteront aussi sous cette forme. Quel que soit le facteur qui conduit la croissance dans un ou l'autre des deux structures, il est capable de la maintenir.

III.2.2 Oxydation-réduction (0.05 mbar, pression moyenne)

Le traitement d'oxydation-réduction a été effectué avec l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ suivant trois types de traitement (Figure III.2-5) :

1. «As prepared » : $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$
2. Recuit sous oxygène (0.05 mbar, 650°C, 80 min) : $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_ox$
3. $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_ox$ recuit sous vide (10^{-8} mbar) : $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_ox_red$



Figure III.2-5 Schéma des traitements d'oxydation/réduction

Le recuit final sous vide a été effectué dans la chambre principale de SurfEXAFS sous vide (10^{-8} mbar) suivant le profil de la température schématisé sur la Figure III.2-6.

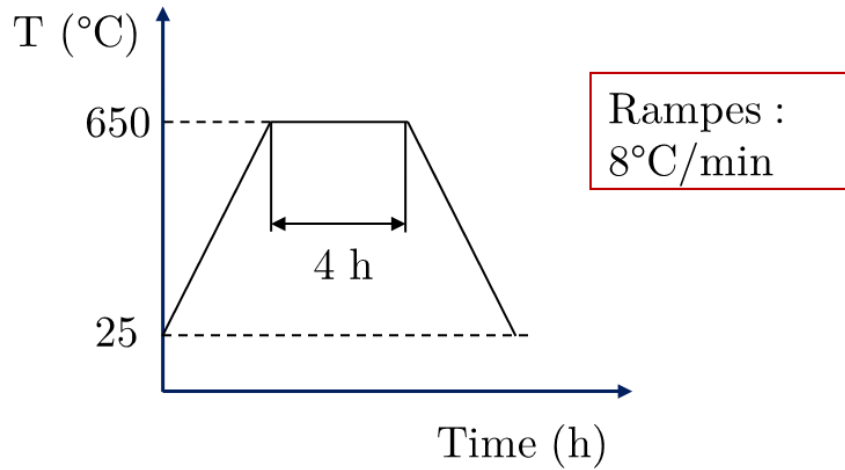


Figure III.2-6 Profil de recuit final de $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ ox sous vide

Le XANES de l'échantillon oxydé est très proche à celui de CoO massif (Figure III.2-7a). Néanmoins, les structures ne sont pas aussi bien prononcées. L'analyse de l'EXAFS effectuée en utilisant le modèle de CoO donne des résultats résumés dans le Tableau III.2-2. Le nombre de premiers voisins ainsi que la distance entre les premiers voisins est réduite par rapport au CoO massif. La distance correspondant à la deuxième sphère est proche à celle de CoO, en même temps le nombre de coordination de la deuxième sphère est réduit par rapport au Co massif, témoignant de la taille nanométrique des cristaux de cette phase CoO. La réduction du premier nombre de coordination est confirmée par l'augmentation de l'intensité du pré-pic XANES. Ce pré-pic correspond à la transition $s-d$ qui est sensible à la symétrie autour de l'atome absorbeur ¹⁵.

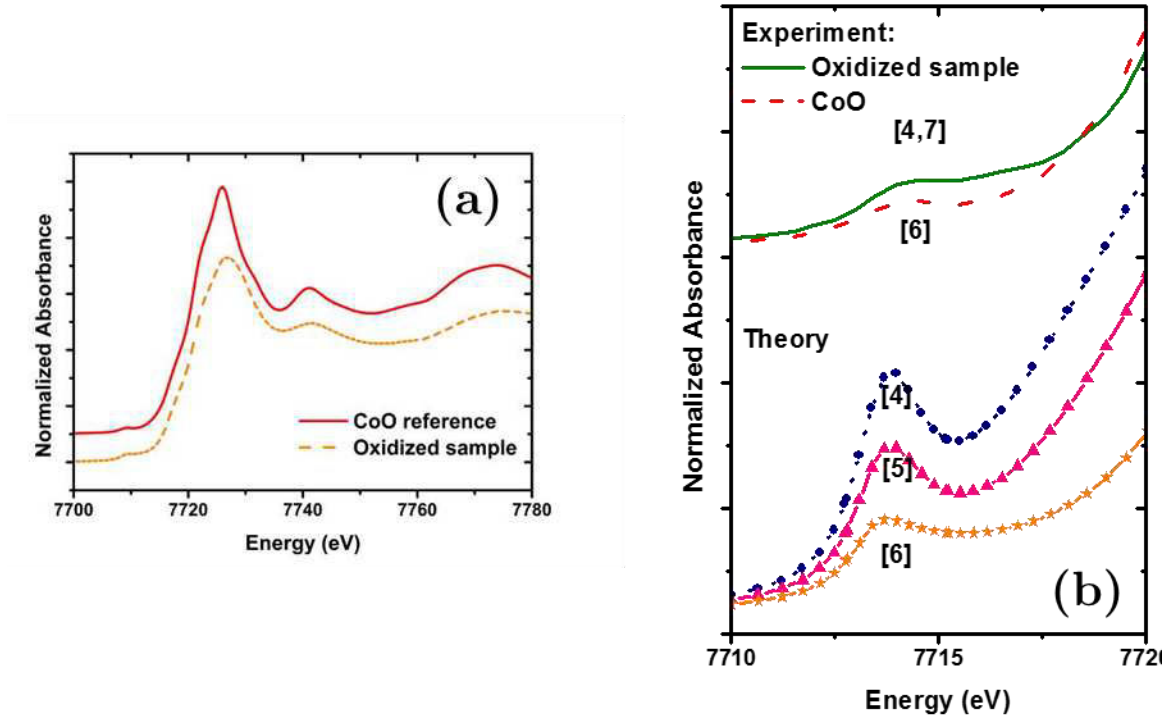


Figure III.2-7 (a) Comparaison des spectres XANES de l'échantillon oxydé (orange) et de CoO massif (rouge) et (b) évolution du prépic en fonction de la symétrie du site : tétraèdre [4] ; pyramide carré : [5] et octaèdre [6]

Tableau III.2-2 Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon oxydé et de CoO massif

Couche	Parameters	CoO massif	Co4%CeO ₂ _ox
Co-O	N	6.0±0.5	4.7±0.1
	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	0.013±0.001	0.017±0.008
	R (Å)	2.120±0.005	2.034±0.015
Co-Co	N	12±1	7±2
	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	0.009±0.001	0.010±0.002
	R (Å)	3.011±0.005	2.98±0.01

Les simulations XANES sur la base de simples structures contenant 4, 5 et 6 voisins dans la première sphère de coordination, indiquent que la tendance est la même : l'intensité de

pré-pic augmente en passant de 6 (octaèdre), 5 (pyramide carré) à 4 (tétraèdre) voisins (Figure III.2-7b).

Le facteur de Debye Waller obtenu par simulation du signal EXAFS de la première sphère de coordination est plus grand dans l'échantillon que dans CoO massif indiquant une structure déficiente et désordonnée (Tableau III.2-2). L'existence de nano-CoO avec la symétrie tétraédrique de l'atome de Co avait été déjà mise en évidence par F. Zheng¹⁶. Cela peut être en accord avec nos études. Bien que l'on ne puisse pas dire que la coordination du cobalt soit purement tétraédrique, la diminution du nombre de coordination et la contraction de la première distance interatomique sont en accord.

L'échantillon oxydé a été ensuite recuit sous vide (10^{-8} mbar) afin de vérifier s'il allait revenir dans l'état initial. Après ce recuit, le spectre de l'échantillon final apparaît identique à celui de l'échantillon initial en XANES (Figure III.2-8, noir et bleu) ainsi qu'en EXAFS (Figure III.2-9). L'analyse des paramètres structuraux correspondants à la première et à la troisième étape du traitement thermique montre qu'ils sont très proches (Tableau III.2-3). Il apparaît donc, selon l'étude XAS, que lors des traitements thermiques oxydant puis réducteur, que l'oxydo-réduction des nanofils de Co est localement réversible.

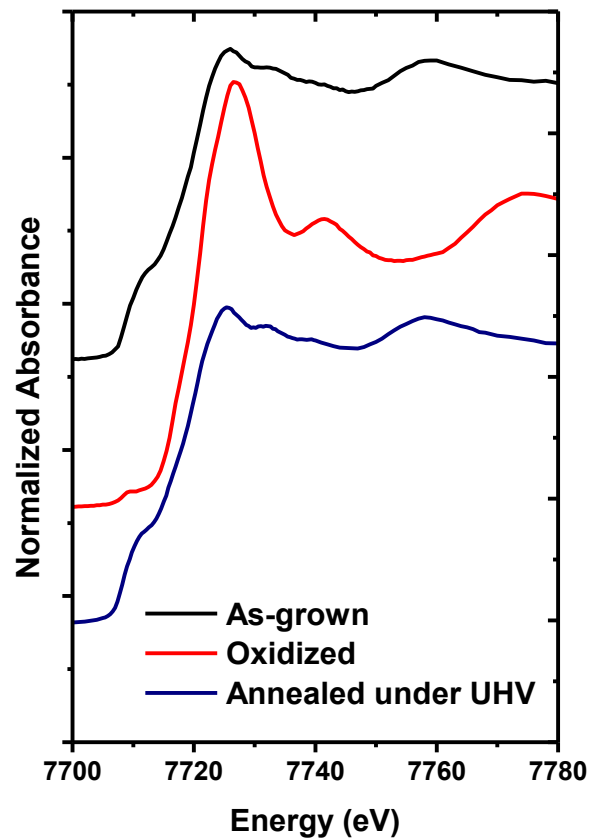


Figure III.2-8 Spectre XAS de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ (noir), $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2\text{_{ox}}$ (rouge) et l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2\text{_{ox_red}}$ (bleu)

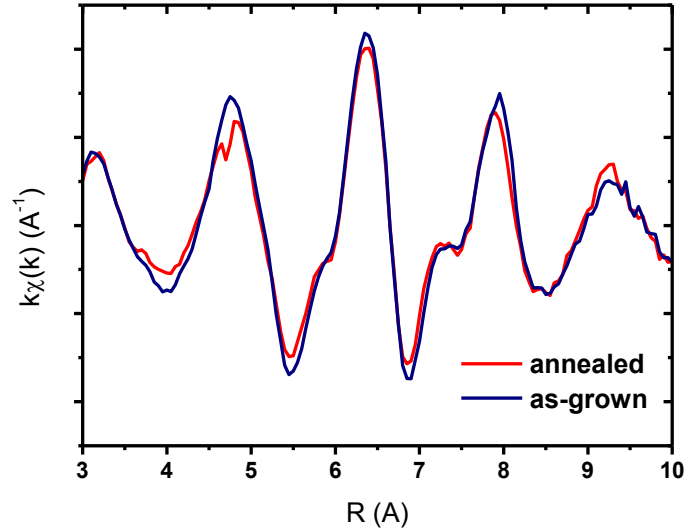


Figure III.2-9 Comparaison d'EXAFS de $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ (bleu) et $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox}}$ (rouge)

Tableau III.2-3 Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ et ce même échantillon après oxydation et réduction sous vide

Echantillon	$\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$	$\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox_red}}$
N	9.3 ± 1.2	9.1 ± 1.0
R (Å)	2.492 ± 0.006	2.482 ± 0.013
σ^2 (Å ²)	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001

Propriétés magnétiques à basse température : effet des traitements réducteur-oxydant

Nous avons déjà décrit les cycles de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ initial "as prepared", à la température ambiante. Maintenant nous allons discuter l'effet des traitements d'oxydation-réduction qui ont été étudiés par XAS dans le chapitre précédent. Nous n'avons pas pu lever l'ambiguïté sur la possible présence de CoO dans cet échantillon. Pour l'exclure ou bien la confirmer des mesures de cycles magnétiques après refroidissement sous champ ont été effectuées à basse température, afin d'observer un éventuel décalage en champ du cycle d'hystérésis ou *exchange bias*. La température de Curie du cobalt massif est égale à 1380 K et la température de Néel de CoO est 291 K. En présence de CoO à la surface des fils de Co, le couplage ferro/antiferro d'interface peut être détecté par l'apparition d'*exchange bias* à des températures plus basses que la température de Néel T_N de CoO ¹⁷. Dans le cas des nanofils avec une couche de CoO des valeurs d'*exchange bias* jusqu'à -1000 Oe à des températures plus basses que 10 K ont même été rapportées ¹⁸. Ainsi pour détecter cet effet, les mesures

ont été effectuées à 5 K. A cette température, nous comparons donc les cycles de l'échantillon $Co_4\%CeO_2$ et $Co_4\%CeO_2_{ox_red}$ (Figure III.2-10). Les deux échantillons sont ferromagnétiques. L'absence de décalage dans le cycle de l'échantillon $Co_4\%CeO_2$ est compatible soit avec l'absence de phase cobalt oxydée, soit si du cobalt oxydé existe alors il n'est pas en interaction d'échange interfacial avec la phase cobalt métallique ferromagnétique. Au contraire, l'échantillon $Co_4\%CeO_2_{ox_red}$ montre une valeur d'*exchange bias* autour de -270 Oe, associée à un couplage d'interface Co/CoO ferromagnétique. Ce qui veut dire que la réduction n'est pas complète. Mais le pourcentage de la phase CoO est inférieur à 5% car elle n'est pas visible sur les spectres XAS. La comparaison des cycles montre également que l'aimantation à saturation est la même après le recuit réducteur. La valeur d'aimantation à saturation déduite est égale à $1.4 \mu_B/at$, ce qui est plus petit que la valeur du massif ($1.5-1.7 \mu_B/at$)^{19,20}. Cet effet a été observé dans des systèmes nanométriques et pourrait provenir du désordre du spin sur la surface²¹, de la couche magnétique morte²² ou d'une réorganisation magnétique de la surface²³.

Le cycle de l'échantillon $Co_4\%CeO_2_{ox_red}$ a une forme différente en "taille de guêpe" dite *wasp-waisted*. Ceci est dû à l'existence de deux populations magnétiques différentes au sein du même système : à des champs magnétiques faibles le retournement est superposable avec celui du $Co_4\%CeO_2$, alors qu'une phase plus "dure" magnétiquement apparaît pour des valeurs de champ magnétique appliqué plus élevées. La comparaison des paramètres des cycles magnétiques de ces deux échantillons est résumée dans le Tableau III.2-4.

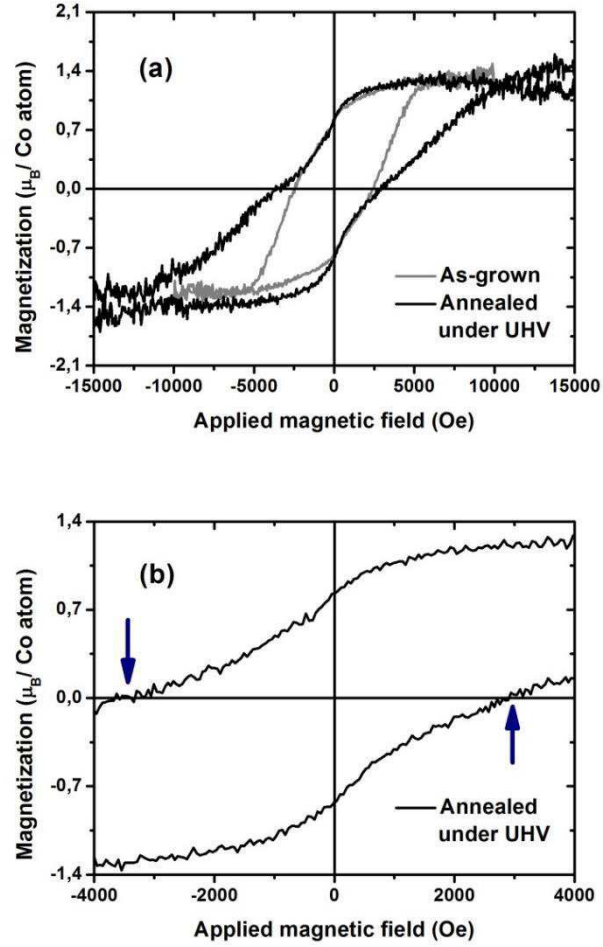


Figure III.2-10 (a) Cycles magnétiques de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ (gris) et $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox_red}}$ à 5K ; (b) agrandissement du cycle du $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox_red}}$ montrant un "exchange bias" négatif (flèches bleues).

Tableau III.2-4 Paramètres des cycles magnétiques de $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ et $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox_red}}$ à 5K: aimantation à saturation M_{sat} , champ coercitif H_c , champ magnétique à saturation H_{sat} , et exchange bias H_{EB} .

	M_{sat} (μ_B/at)	H_c (Oe)	H_{sat} (Oe)	H_{EB} (Oe)
$\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$	1.4 ± 0.1	2480 ± 50	7500 ± 500	0 ± 50
$\text{Co}_4\%\text{CeO}_2_{\text{ox_red}}$	1.4 ± 0.1	3150 ± 50	13000 ± 1000	-270 ± 50

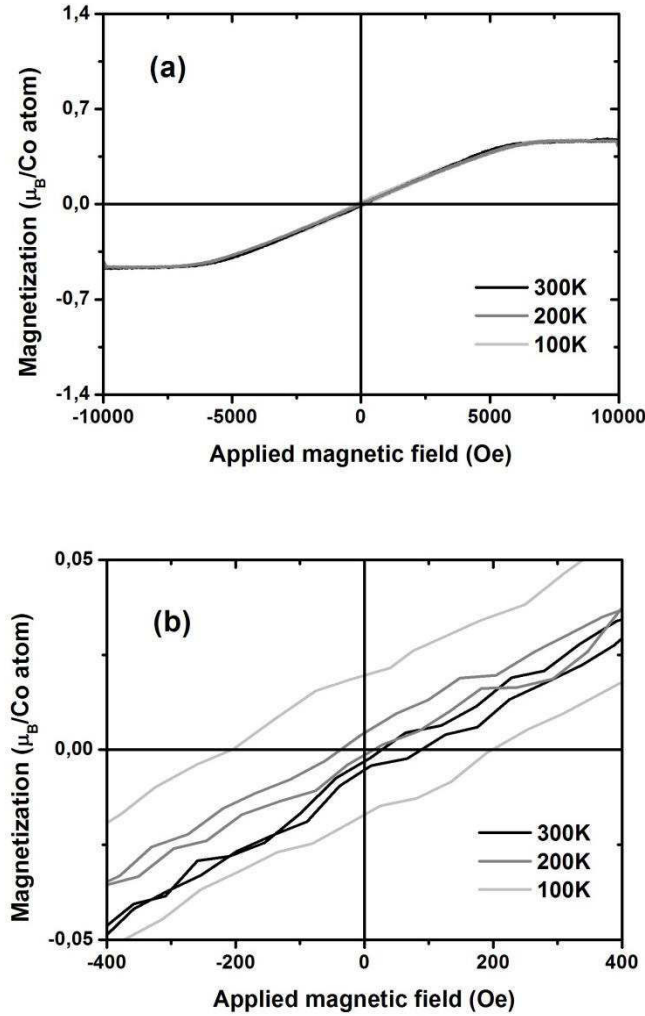


Figure III.2-11 (a) Cycles d'hystérésis magnétique de l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2\text{-ox}$ à des températures différentes et (b) agrandissement de la partie centrale des cycles montrant l'ouverture du cycle à 100K (gris clair).

Un discours à part est mérité par l'échantillon $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2\text{-ox}$, qui est le fragment oxydé de $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$. Les cycles magnétiques en fonction de la température sont présentés sur la Figure III.2-11. A 200 K et 300 K, la réponse magnétique ressemble à celle d'un super-paramagnétique, avec un retournement d'aimantation $M(H)$, champ coercitif zéro et une aimantation à saturation accessible à champ faible et à température ambiante. La valeur de l'aimantation à saturation est divisée par 3 par rapport à $\text{Co}_4\%\text{CeO}_2$ dans les états "as-grown" et "ox-red", en cohérence avec une oxydation des 2/3 du Co en CoO antiferromagnétique. Le super-paramagnétisme observé au-dessus de 200 K, est probablement dû à la taille très petite des particules formant les nanofils. À 100 K, on peut observer l'ouverture du cycle avec un petit champ coercitif de 200 Oe. Comme il a été rapporté dans quelques références ^{24,25}, dans le cas des petites particules (9 nm) les oxydes binaires des métaux de transition peuvent montrer une faible réponse ferromagnétique, due au désordre

de spin en surface et les moments non compensés. En conclusion, cet échantillon contient du CoO et peut-être un peu de Co ($< 5\%$ selon les mesures XAS) sous forme de nanoparticules de taille très petite (moins de 3 nm) ce qui est en accord avec les mesures XAS.

Propriétés magnétiques : vieillissement des échantillons

En remesurant les cycles magnétiques des mêmes échantillons au fil du temps (plusieurs mois d'intervalle), nous avons remarqué que des changements se manifestent (Figure III.2-12). Restant à l'air pendant un an, l'échantillon $Co_4\%CeO_2$ sans couche protectrice de CeO_2 n'a pas changé. En revanche, l'échantillon $Co_4\%CeO_2_{ox_red}$ montre une diminution du moment magnétique ainsi qu'une augmentation du champ coercitif. Ceci est probablement une conséquence de l'oxydation partielle du cobalt. Les recuits d'oxydation et de réduction à des températures élevées ont pu modifier la microstructure de l'échantillon et produire des fissures, canaux d'oxydation du cobalt métallique.

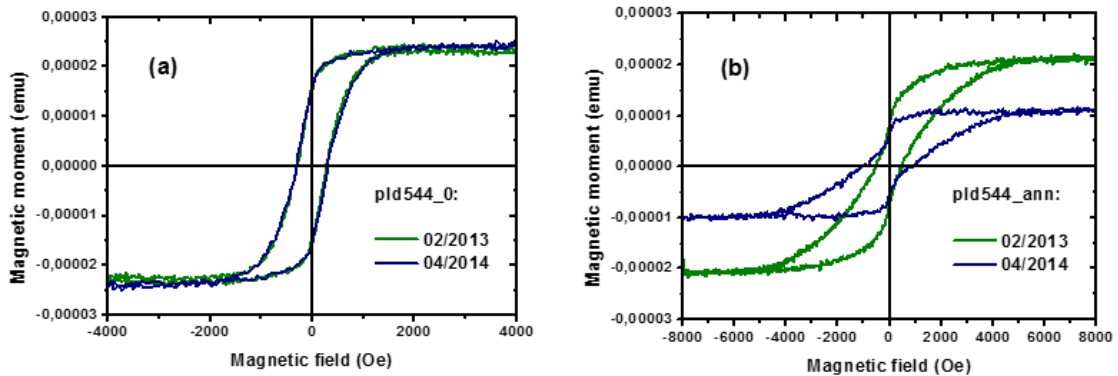


Figure III.2-12 Comparaison du vieillissement de l'échantillon (a) $Co_4\%CeO_2$ et (b) $Co_4\%CeO_2_{ox_red}$ par les cycles magnétiques enregistrés à la température ambiante.

III.2.3 Oxydation-réduction (pression atmosphérique)

Pour continuer d'explorer les effets de l'oxydation, l'échantillon $Co_5\%CeO_2$ a été ensuite oxydé dans un four tubulaire à l'air suivant le traitement thermique dont le profil est présenté sur la Figure III.2-13.

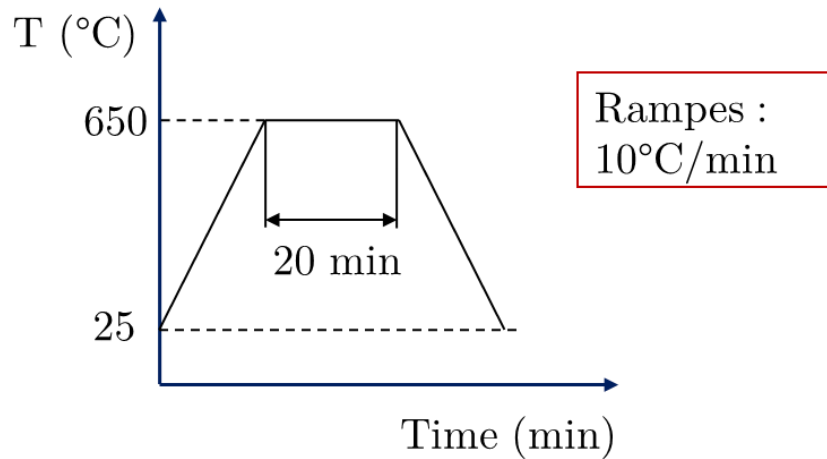


Figure III.2-13 Profil du traitement thermique d'oxydation de $\text{Co5\%CeO}_2$

Ce traitement a converti presque tout le cobalt en Co_3O_4 , comme il est possible de le constater par le spectre enregistré à l'ambiante après l'oxydation (Figure III.2-14).

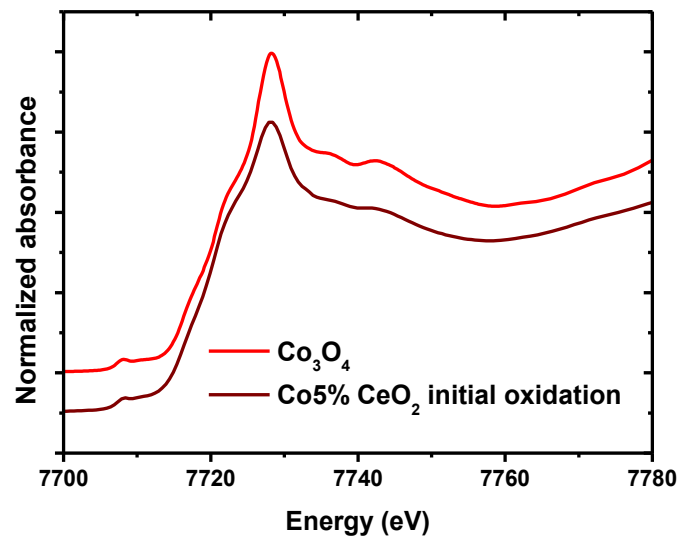


Figure III.2-14 Comparaison des spectres XAS de Co_3O_4 (bleu) et $\text{Co5\%CeO}_2$ après l'oxydation dans le four (rouge)

L'échantillon a été ensuite réduit sous H_2 à 600°C (four). D'après le spectre enregistré à la température ambiante, le Co_3O_4 a été réduit jusqu'au mélange de CoO et Co-hcp en proportion 1 :1 (Figure III.2-15, rouge).

Après la réduction l'échantillon est resté une journée à l'air. Les spectres mesurés ont montré que la quantité de CoO est passée de 50 à 90% (Figure III.2-15, bordeaux). Cela

veut dire que l'oxydation initiale a été si brusque qu'elle a modifié la microstructure du film créant des voies par lesquelles l'oxygène de l'air a pu pénétrer dans la couche et ré-oxyder les nanofils.

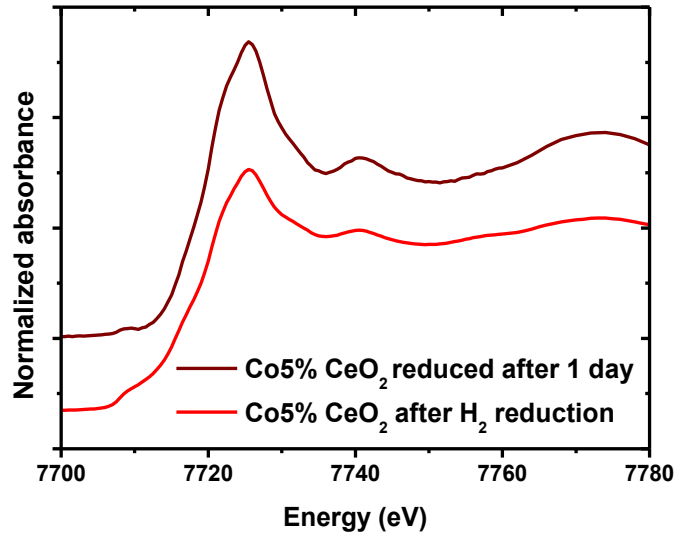


Figure III.2-15 Spectres XAS de $\text{Co5\%CeO}_2$ juste après la réduction sous H_2 (rouge) et une journée plus tard (bordeaux)

Nous avons continué la réduction sous vide (10^{-8} mbar) dans la chambre de SurfEXAFS. Ce traitement a suivi le profil de température en fonction du temps schématisé sur la Figure III.2-16.

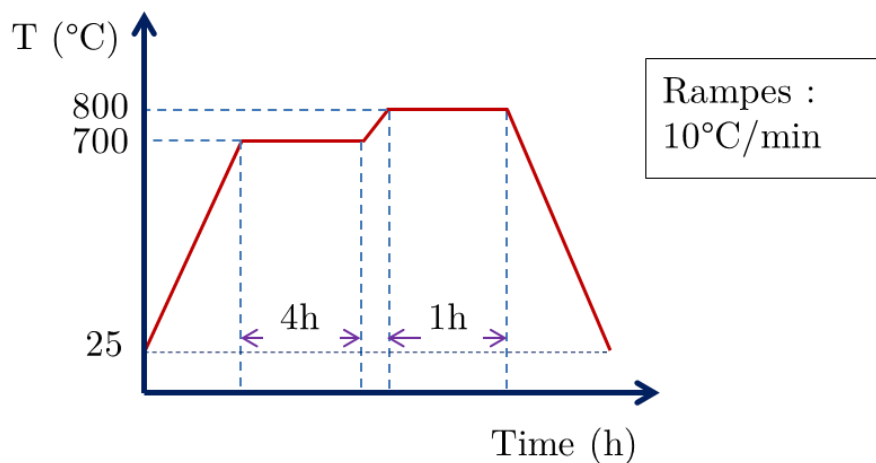


Figure III.2-16 Profil de température du traitement de réduction sous vide de $\text{Co5\%CeO}_2$

Pendant ce traitement, nous avons enregistré plusieurs spectres d'absorption pour suivre l'évolution de la structure. Ces spectres sont présentés sur la Figure III.2-17. Les ajustements de la partie XANES ont prouvé que la proportion de cobalt passe de 0.1 (début de la rampe) à 0.5 (fin de palier à 800°C). La réduction complète n'est donc plus possible dans ces conditions, même à une température supérieure à celle de croissance.

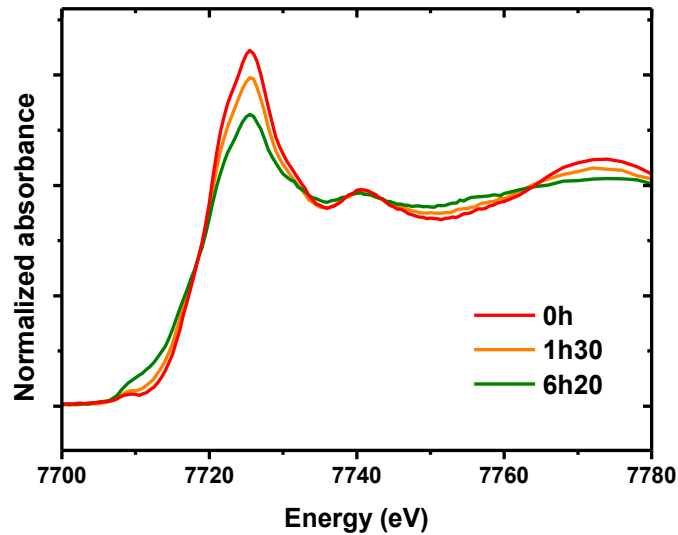


Figure III.2-17 Evolution temporelle des spectres XAS de $\text{Co5\%CeO}_2$ pendant le traitement sous vide : début de rampe (rouge), après 1h30 de traitement (orange), après 6h20 de traitement (vert)

Etat de la matrice

Après la réduction de $\text{Co5\%CeO}_2$ sous H_2 nous avons vérifié l'état de la matrice (Figure III.2-18) en passant au seuil L_3 de Ce. Les spectres de l'échantillon ont été enregistrés à deux angles d'incidence différents du faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon : l'angle rasant proche de 0° qui permet de sonder l'état de la surface et l'angle plus grand (dizaines de degrés) qui montre l'état de l'échantillon en profondeur. Les spectres de l'échantillon sont comparés avec celui de CeO_2 et de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Le spectre de CeO_2 montre les pics A et B caractéristiques de Ce^{4+} et un pic C d'intensité bien inférieure que dans le cas de Ce^{3+} . Souvent ce pic a été attribué à la présence de lacunes d'oxygène, mais la formule à l'équilibre est CeO_{2-x} , où x est <0.01 pour CeO_2 massif ²⁶, donc dans une proportion insuffisante pour être à l'origine de cette structure. Le spectre de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, au contraire, est dominé par le pic C. Le spectre de l'échantillon en profondeur (Figure III.2-18, orange) après traitement sous H_2 ne montre pas d'augmentation du pic C par rapport à la référence de CeO_2 . Le spectre de la surface présente les oscillations beaucoup plus estompées que celui de la profondeur car le signal provient de la couche rugueuse nanométrique de surface. Pendant la réduction, la surface est susceptible d'avoir plus de Ce^{3+} . Néanmoins, on peut remarquer que ce spectre a

le même rapport entre les pics A, B et C que le spectre de CeO_2 massif. Ainsi la matrice n'a pas changé son état sous le traitement thermique ni en profondeur ni en surface.

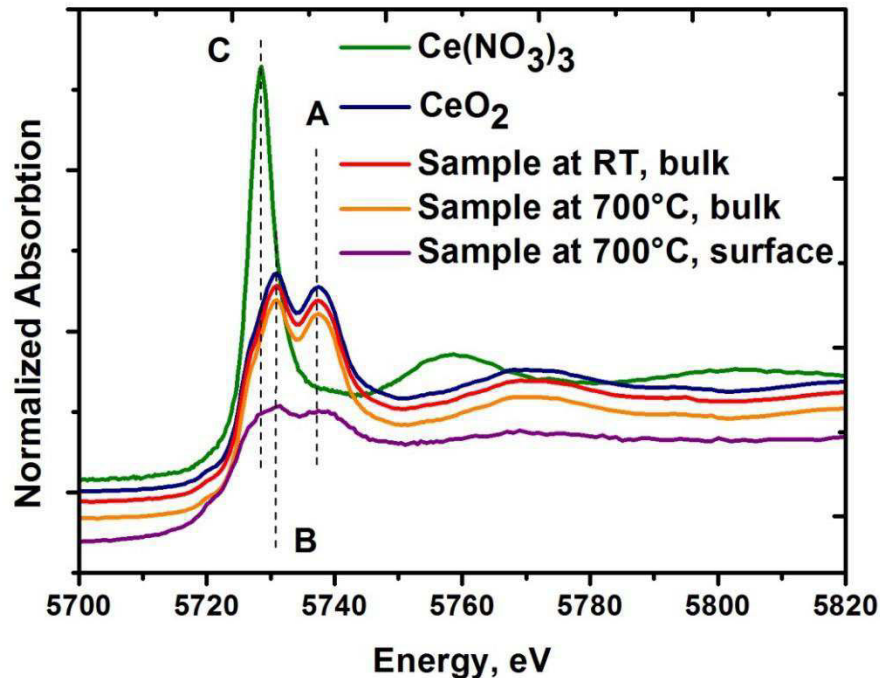


Figure III.2-18 Comparaison des spectres XAS de CeO_2 (bleu), $\text{Ce(NO}_3)_3$ (vert) et $\text{Co5\%CeO}_2$ avant (rouge) et après la réduction (orange)

III.2.4 Oxydation-réduction (10^{-4} - 10^{-2} mbar)

Un traitement thermique oxydant a été aussi appliqué à l'échantillon $\text{Co15\%CeO}_2$, bien que cet échantillon soit protégé par une couche de CeO_2 agissant comme une barrière de diffusion de l'oxygène, ce qui devrait en empêcher l'oxydation.

Le traitement a été effectué dans le four en croix à 650°C avec des rampes de montée et descente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ comme pendant les traitements déjà décrits. Le traitement a commencé sous une pression de 10^{-4} mbar d'oxygène, pression qui a été augmentée au cours du traitement chaque fois qu'un palier stable du $\%\text{Co(II)}$ avait été atteint. L'évolution des spectres XAS lors de l'oxydation est montrée sur la Figure III.2-19. L'évolution du pourcentage d'oxygène ainsi que le schéma du traitement en fonction du temps sont présentés sur la Figure III.2-20. Nous pouvons remarquer qu'à 650°C et à 10^{-3} mbar d'oxygène, l'oxydation commence à devenir visible (10% de CoO), à des températures et pressions plus basses la couche protectrice de CeO_2 protège l'échantillon. Le spectre obtenu à la fin du

traitement (Figure III.2-20c, orange) ne représente pas la phase nano-CoO comme pour $Co_4\%CeO_2_{ox}$ mais plutôt la combinaison de Co-métallique et de CoO conventionnel. A la fin de l'oxydation l'échantillon contient 30% de CoO et aussitôt sorti à l'air il s'oxyde à 100% ce qui signifie, comme dans le cas du traitement d'oxydation excessive de $Co_5\%CeO_2$, que lors du traitement des voies supplémentaires pour la pénétration de l'oxygène se sont produites.

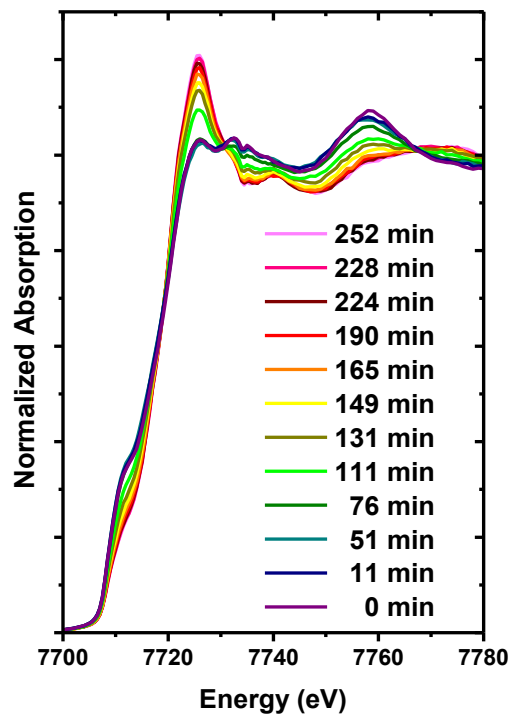


Figure III.2-19 Evolution des spectres XAS de $Co_{15}\%CeO_2$ lors de l'oxydation. 0 min correspond à l'échantillon «as-grown » et 252 min est la fin du traitement.

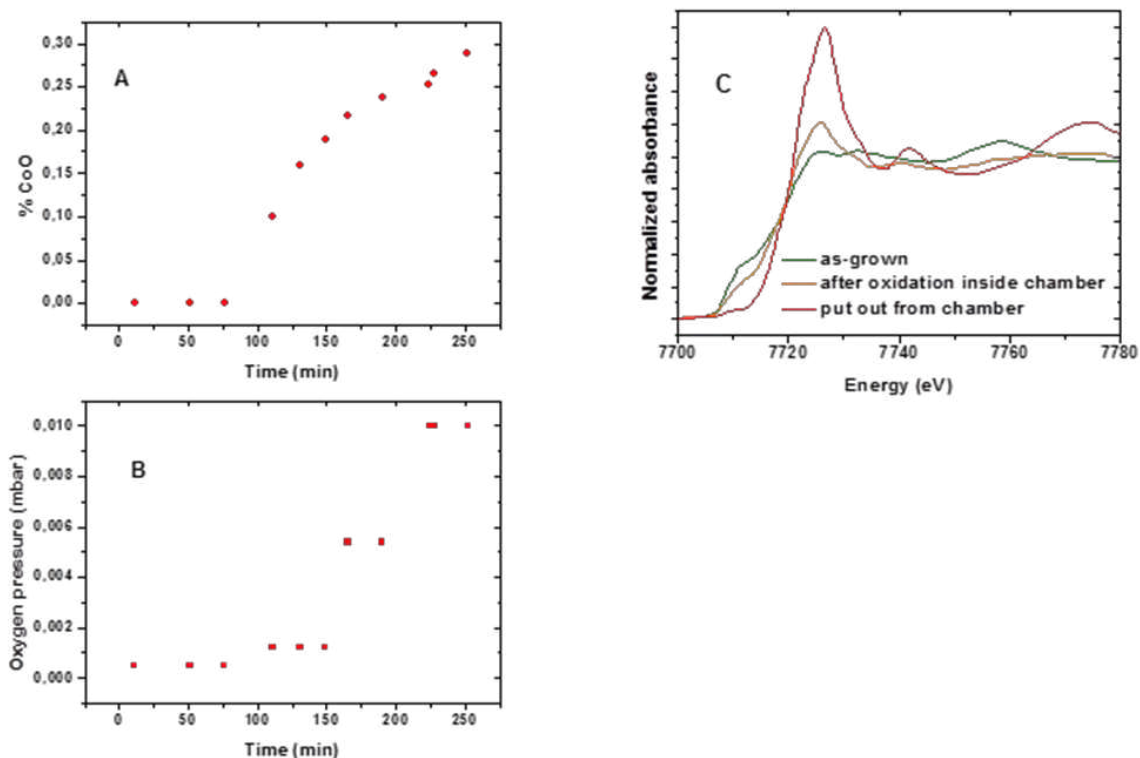


Figure III.2-20 (a) Evolution du pourcentage de CoO pendant l'oxydation (b) changement de pression d'oxygène dans la chambre pendant le traitement et (c) XANES de $\text{Co}_{15}\%\text{CeO}_2$ avant (vert) et après l'oxydation (orange et rouge)

Nous avons procédé ensuite à la réduction. Elle a été effectuée à 10^{-8} mbar à 650°C pendant 5h. Les spectres XAS en fonction du temps de la réduction sont présentés sur la Figure III.2-21. L'évolution du pourcentage de CoO extrait de chaque spectre est présentée sur le graphique (Figure III.2-22). Nous remarquons que, bien que l'oxydation ait produit un fort effet, la réduction est complète. Ceci est dû probablement aux conditions douces d'oxydation.

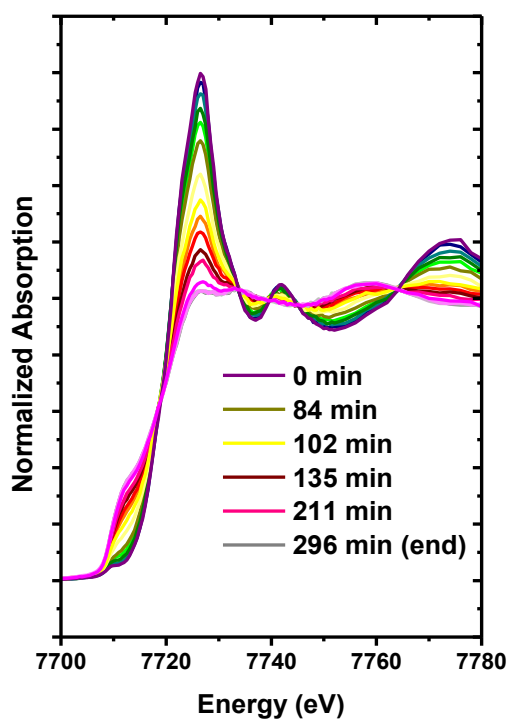


Figure III.2-21 Evolution des spectres XAS de $\text{Co}_{15}\%\text{CeO}_2$ lors de la réduction. 0 min correspond à l'échantillon oxydé et 296 min est la fin du traitement.

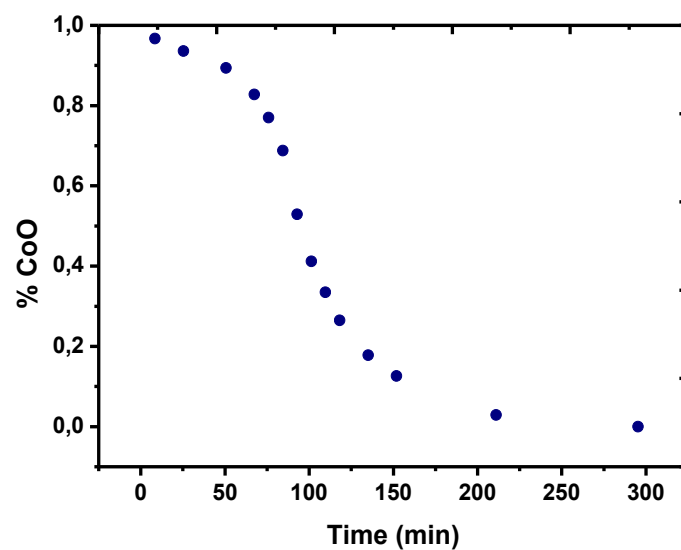


Figure III.2-22 Evolution du pourcentage de CoO dans $\text{Co}_{15}\%\text{CeO}_2$ pendant la réduction

Conclusions

Le cobalt dans les échantillons élaborés sous vide est sous la forme d'un mélange de *Co-hcp* et *Co-fcc*. Ces deux phases se distinguent par des spectres XANES différents. Les mesures des cycles magnétiques, dans les configurations de champ magnétique parallèle et perpendiculaire au plan du film, prouvent bien la présence d'un axe facile selon la direction perpendiculaire au film, selon la direction des nanofils de Co. La température de Curie extrapolée des assemblées de nanofils de cobalt est estimée à 1440 ± 50 K, ce qui est proche de la valeur du Co massif.

La simple réduction à haute température ne permet pas la transformation de *Co-hcp* en *Co-fcc* ; cela est probablement dû aux contraintes exercées par la matrice CeO_2 qui induisent d'autres conditions de température et de pression gazeuse pour le changement de phase *hcp* $\rightarrow$ *fcc* que dans le Co massif. L'influence de la matrice modifie le diagramme de phase du Co en nanofils par rapport au cobalt massif. Dans nos conditions d'expériences ($T < 1000^\circ\text{C}$ et pression < 1 bar), cette transition n'a pas été détectée.

L'échantillon fabriqué sous oxygène contient du cobalt dans une structure de type CeCoO_3 pérovskite distordue.

Le traitement thermique sous oxygène permet de modifier la structure des nanofils. A 650°C , sous une pression de 0.05 mbar d'oxygène et après un traitement de 80 min, la phase de nano- CoO est formée. Cette phase a un comportement au-dessus de 200K de type superparamagnétique. Cette modification est, selon l'analyse XAS, localement réversible par un recuit consécutif sous vide. Néanmoins, ce traitement thermique d'oxydation-réduction ne conduit pas à un retour réversible des propriétés magnétiques. Ce changement se manifeste par une déformation du cycle magnétique tout en conservant l'aimantation à saturation.

A haute pression d'oxygène (1 bar), la structure des nanofils de l'échantillon $\text{Co}5\%\text{CeO}_2$ s'oxyde complètement et cette oxydation n'est pas réversible. Si le traitement d'oxydation est conduit à une pression inférieure à 10^{-2} mbar, la structure des nanofils $\text{Co}(0)$, sur l'exemple de l'échantillon $\text{Co}15\%\text{CeO}_2$, s'oxyde et peut-être à nouveau réduite de manière entièrement réversible, tant que l'échantillon reste sous vide.

Ces traitements thermiques d'oxydo-réduction entraînent un vieillissement accru de la matrice qui conduit à une oxydation totale irréversible des nanofils de cobalt, quand ils sont laissés à l'air et température ambiants. Nous interprétons cela par le fait que le traitement haute température d'oxydo-réduction a endommagé l'échantillon laissant probablement des fissures par lesquelles le cobalt s'oxyde à 100% à l'air.

Références

- ¹ F.J. Bonilla, A. Novikova, F. Vidal, Y. Zheng, E. Fonda, D. Demaille, V. Schuler, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage Simkin, Y. Dumont, S. Hidki, and V. Etgens, *ACS Nano* **7**, 4022 (2013).
- ² K. Heinz and L. Hammer, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 173001 (2013).
- ³ W.F. Lewis, *J. Appl. Phys.* **49**, 2470 (1978).
- ⁴ G. Zhang, Z.Y. Wu, A. Li, Y. Wang, J. Zhang, M.I. Abbas, R. Hu, X. Ni, Y. Tong, and Y. Hwu, *Phys. Rev. B* **69**, 115405 (2004).
- ⁵ J. Miyawaki, D. Matsumura, A. Nojima, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Surf. Sci.* **601**, 95 (2007).
- ⁶ C. Prieto, R. Castañer, J.L. Martínez, A. de Andrés, J. Trigo, and J.M. Sanz, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 31 (1996).
- ⁷ M. Borowski, *J. Phys. IV* **7**, C2 (1997).
- ⁸ F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, D. Demaille, P. Schio, E. Fonda, and B. Vodungbo, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 152510 (2009).
- ⁹ P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A.J.A. de Oliveira, and V.H. Etgens, *Phys. Rev. B* **82**, 094436 (2010).
- ¹⁰ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- ¹¹ G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M. a. A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, and W.J.M. de Jonge, *J. Appl. Phys.* **86**, 5141 (1999).
- ¹² P.Y. Chen, S.F. Hu, C.Y. Huang, and R.S. Liu, *J. Electromagn. Waves Appl.* **24**, 1609 (2010).
- ¹³ F. Vidal, Y. Zheng, P. Schio, F.J. Bonilla, M. Barturen, J. Milano, D. Demaille, E. Fonda, A.J.A. de Oliveira, and V.H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 117205 (2012).
- ¹⁴ R.K. Das, S. Rawal, D. Norton, and A.F. Hebard, *J. Appl. Phys.* **108**, 123920 (2010).
- ¹⁵ L. Galois and G. Calas, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3613 (1993).
- ¹⁶ F. Zheng, S. Alayoglu, J. Guo, V. Pushkarev, Y. Li, P.-A. Glans, J. Chen, and G. Somorjai, *Nano Lett.* **11**, 847 (2011).
- ¹⁷ J. Nogués and I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- ¹⁸ T. Maurer, F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, and C. Gatel, *Phys. Rev. B* **80**, 064427 (2009).
- ¹⁹ J.R. Childress and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **43**, 8089 (1991).

- ²⁰ J. Ahmed, S. Sharma, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, and A.K. Ganguli, *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 814 (2009).
- ²¹ A.G. Kolhatkar, A.C. Jamison, D. Litvinov, R.C. Willson, and T.R. Lee, *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 15977 (2013).
- ²² A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, and P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
- ²³ J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- ²⁴ A. Tomou, D. Gournis, I. Panagiotopoulos, Y. Huang, G.C. Hadjipanayis, and B.J. Kooi, *J. Appl. Phys.* **99**, 123915 (2006).
- ²⁵ V. Staemmler and K. Fink, *Chem. Phys.* **278**, 79 (2002).
- ²⁶ F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, and S.-W. Chan, *Surf. Sci.* **563**, 74 (2004).

Chapitre IV

Etude des nanofils Ni et CoNi

Sommaire

IV.1 Croissance des nanofils de Ni.....	86
IV.1.1 Nanofils de Ni dans CeO ₂	86
IV.1.2 Nanofils de très faible diamètre	90
IV.1.3 Effet de taille sur la température de Curie.....	93
IV.2 Croissance de nanofils alliés CoNi par dépôt alterné de CoO, NiO et CeO ₂	96
IV.2.1 Nanofils de CoNi dans CeO ₂	96
IV.2.2 Nanofils de très faible diamètre	101

IV.1 Croissance des nanofils de Ni.

IV.1.1 Nanofils de Ni dans CeO₂

Les nanofils de Ni sont fabriqués par PLD en utilisant la même méthode (Cf. Chapitre II) que pour les nanofils de Co, mais en utilisant une cible de NiO au lieu de celle de CoO. Les substrats sont toujours des monocristaux de SrTiO₃(001).

Le nickel présente un diagramme de phase qui diffère de celui du cobalt. Ainsi le nickel reste stable en température dans une maille cubique à faces centrées (*fcc*). Son paramètre de maille cubique a vaut 3.524 Å, alors que le paramètre cubique a de la matrice CeO₂ est de 5.411 Å. Une relation d'épitaxie avec la matrice est donc possible si on considère que $3a(\text{Ni}) \cong 2a(\text{CeO}_2)$. Diffraction et microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) confirment l'existence d'objets sous forme de nanofils : l'axe de croissance des nanofils est orienté avec l'axe [001] du Ni parallèle à celui CeO₂(001) de la matrice. Les plans (111) du Ni et de l'oxyde de cérium sont aussi alignés ¹.

Dans le cas des nanofils de nickel la matrice CeO₂ a été aussi remplacée par la matrice SrTiO₃. Comme discuté récemment par V. Schuler, la matrice n'est pas SrTiO₃ stoechiométrique, mais un composé non-stoechiométrique que on pourrait formuler comme Sr_xTiO₃ ou plus brièvement S_xTO ². Les mêmes relations d'épitaxie cube sur cube tiennent pour la croissance des nanofils de Ni dans S_xTO, à la différence près du rapport entre les paramètres de maille : $a = 4.04$ Å pour S_xTO, donc $7a(\text{S}_x\text{TO}) \cong 8a(\text{CeO}_2)$.

La spectroscopie XAS n'est pas sensible à une très petite déformation de la maille cristalline. Cependant la contrainte (ou *strain*) induite par cette relation d'épitaxie sur le nanofil, se reflète sur les propriétés magnétiques ¹ et il est possible de la mettre en évidence par diffraction des rayons X ².

Nous verrons à la fin de ce chapitre que nous pourrions employer la spectroscopie d'absorption des rayons X, pour détecter l'anisotropie structurale des fils les plus petits et le *strain* quand il est important (>1%).

Les échantillons étudiés dans cette partie sont décrits dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau IV.1-1 Sélection des échantillons au nickel

Echantillon	Fabrication, traitement	Substrat/matrice	Ni, %atomique	Séquence	Diamètre des nanofils (nm)
Ni5%CeO ₂	650°C, sous vide	STO/CeO ₂	5		

$Ni15\%CeO_2$	650°C, sous vide	STO/ CeO_2	15		
$Ni25\%CeO_2$	650°C, sous vide	STO/ CeO_2	25	(CeO_2 (30) / NiO (10)) x 800	4
$Ni33\%STO$	700°C, sous vide	STO/STO	33	(NiO (12) + STO (24)) x 450 + STO (1000) de cap layer	2

L'échantillon $Ni25\%CeO_2$ contient des nanofils de 4 nm de diamètre qui sont bien visibles en TEM (Figure IV.1-1a). Les spectres XAS de tous les échantillons sont comparés aux références NiO et Ni massifs (Figure IV.1-1b). Une première inspection visuelle montre la signature spectroscopique du nickel métallique et aucune trace de NiO ne semble détectable.

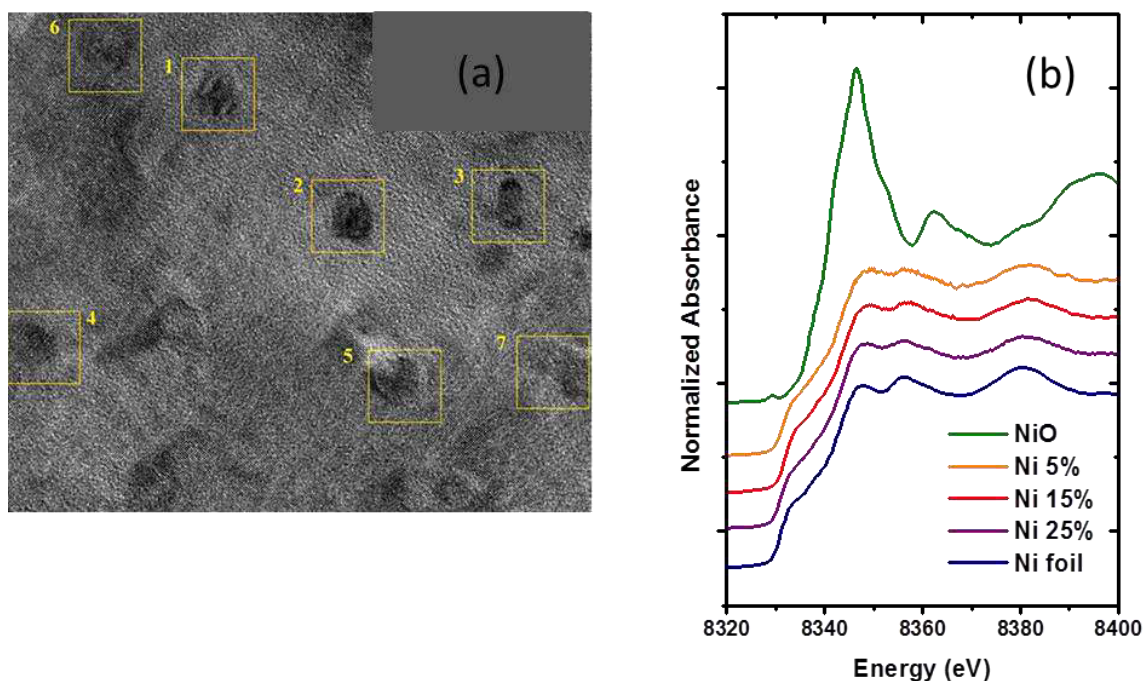


Figure IV.1-1 (a) Image TEM en vue plane de l'échantillon $Ni25\%CeO_2$ montrant les nanofils avec un diamètre de 4 nm et (b) comparaison du spectre XAS de l'échantillon (violet) avec ceux des références massives

L'ajustement des spectres EXAFS est effectué avec le modèle de Ni massif (Figure IV.1 2). Les paramètres structuraux obtenus par les ajustements sont résumés dans le Tableau IV.-2. La distance Ni-Ni de la première sphère de coordination est très proche à celle du massif pour

tous les échantillons, ainsi que le facteur de Debye Waller. Le nombre de premiers voisins est pourtant plus bas, ce qui peut suggérer que les nanofils sont composés de tous petits agrégats ou domaines comme dans le cas du cobalt.

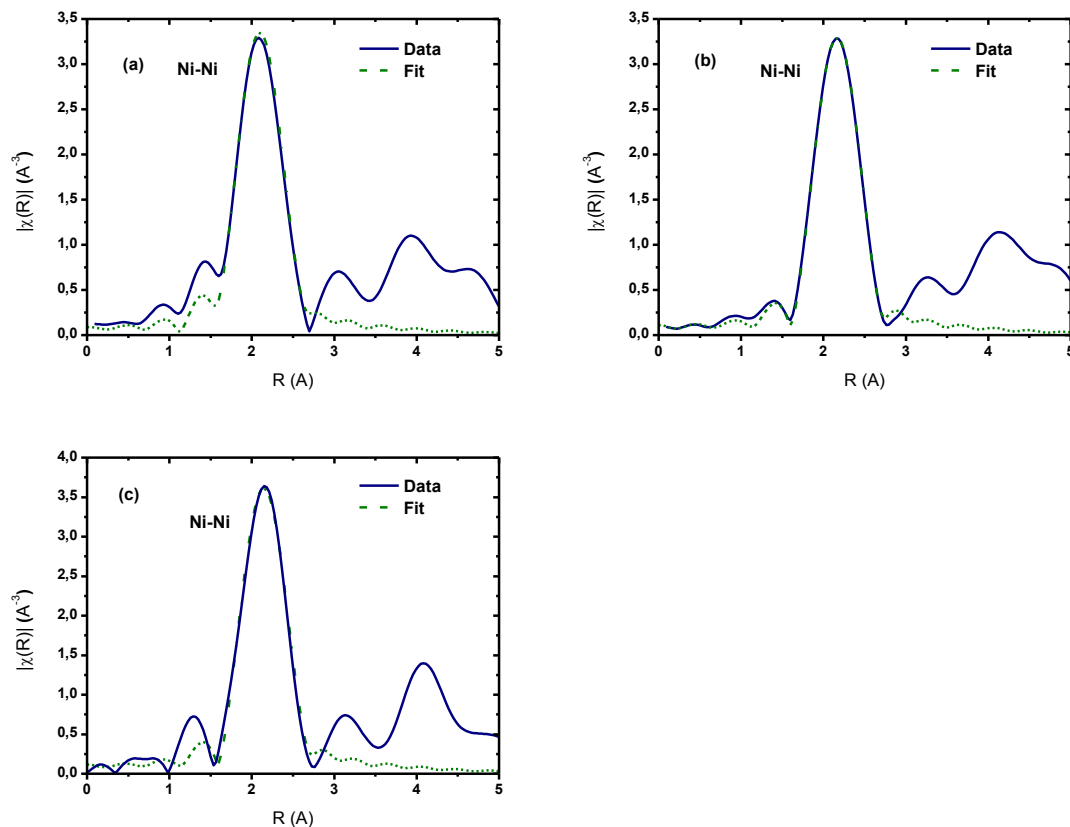


Figure IV.1-2 Ajustement des TF d'EXAFS des échantillons (a) $Ni5\%CeO_2$, (b) $Ni15\%CeO_2$ et (c) $Ni25\%CeO_2$ avec le modèle de la première sphère de coordination de Ni massif

Tableau IV.1-2 Comparaison des paramètres structuraux des échantillons au nickel et de la référence Ni massif

	Ni massif	$Ni25\%CeO_2$	$Ni15\%CeO_2$	$Ni5\%CeO_2$
N	12.0 ± 0.3	8.0 ± 1.6	8.3 ± 1.3	9.0 ± 2.4

Etude des nanofils Ni et CoNi				
R (Å)	2.481±0.002	2.482±0.013	2.479±0.004	2.483±0.014
σ^2 (Å ²)	0.0060±0.0002	0.004±0.002	0.005±0.001	0.006±0.002

Néanmoins, les images TEM et les études XRD obtenues sur ces nanofils montrent que ces derniers sont monocristallins avec un diamètre minimum de 2 nm. Dans ce cas, la diminution du nombre de premiers voisins ne devrait pas être observable : la contribution des atomes de surface, qui ont un nombre de voisins réduit, devient négligeable par rapport à ceux à l'intérieur du fil.

Sur l'exemple de l'échantillon *Ni25%CeO₂* nous analysons les facteurs qui pourraient expliquer cette différence :

- Une anisotropie légère est observée pour les deux directions du faisceau incident : « normale » (sonde la symétrie dans le plan du film) et « rasante » (sonde la structure le long des nanofils.) (Tableau IV.1-3). La différence des deux valeurs de N est trop petite pour expliquer la diminution remarquable de N par rapport au Ni massif. La différence de R est probablement due à l'étirement de la maille selon l'axe de croissance. Comme il a été reporté dans ² les nanofils de Ni montrent une déformation de la maille dans la matrice de CeO₂.
- Une autre raison peut être l'auto-absorption. D'après la figure présentant la correction d'auto-absorption cette dernière n'a pas d'effet sur l'EXAFS (Figure IV.1-3). Le temps mort associé à la détection de fluorescence est égal ou inférieur à 20% et ne peut pas être non plus le facteur dominant. Dans ce cas on peut faire une hypothèse que la diminution du nombre de coordination par rapport au Ni massif est due à la formation de nanofils fragmentés ou de nanoparticules au sein des échantillons.

Tableau IV.1-3 Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon *Ni25%CeO₂* pour deux directions incidentes du faisceau de rayons X.

	Normale	Rasante
N	8.0±1.3	7.6±0.8
R (Å)	2.464±0.016	2.486±0.004

σ^2 ($\text{\AA}^2$)	0.005 ± 0.001	0.006 ± 0.001
-------------------------------	-------------------	-------------------

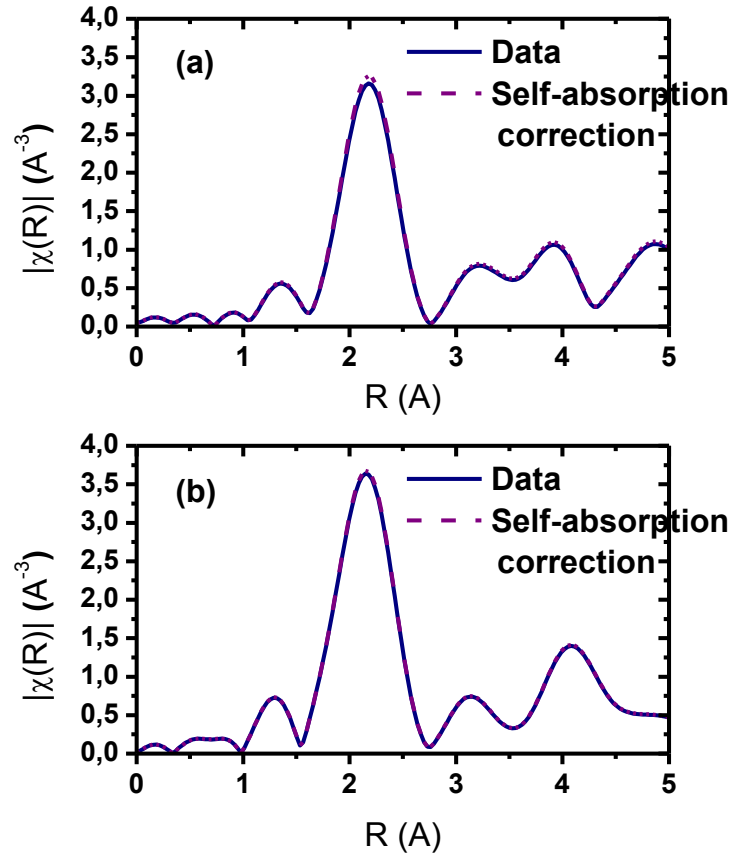


Figure IV.1-3 Correction d'auto-absorption dans la TF de l'EXAFS de l'échantillon $\text{Ni}_{25}\%\text{CeO}_2$ pour la direction (a) rasante et (b) normale.

IV.1.2 Nanofils de très faible diamètre

L'échantillon $\text{Ni}_{33}\%\text{STO}$ est fabriqué avec STO comme matrice. Cet échantillon contient des nanofils de 2 nm de diamètre (Figure IV.1-4). Il montre une anisotropie des spectres XANES (Figure IV.1-5) qui peut être due au diamètre très faible des nanofils avec un étirement de la maille de Ni métallique.

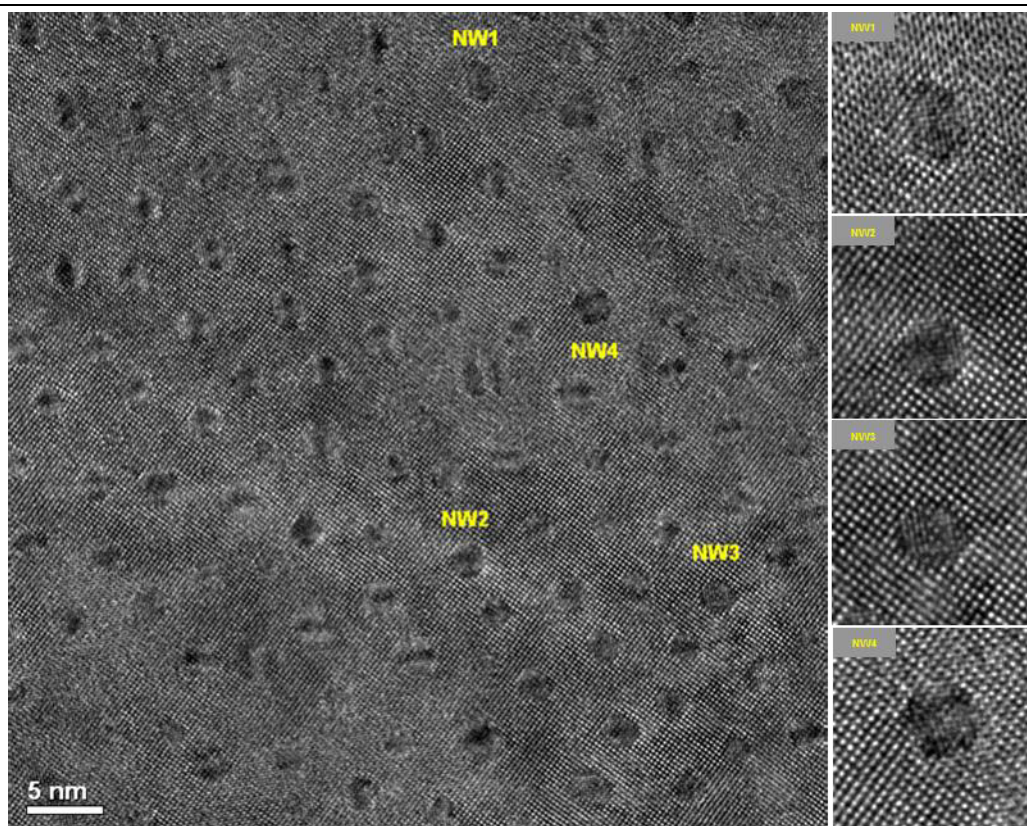


Figure IV.1-4 Image TEM en vue plane de l'échantillon $\text{Ni}_{33}\%\text{STO}$ montrant les nanofils avec un diamètre de 2 nm.

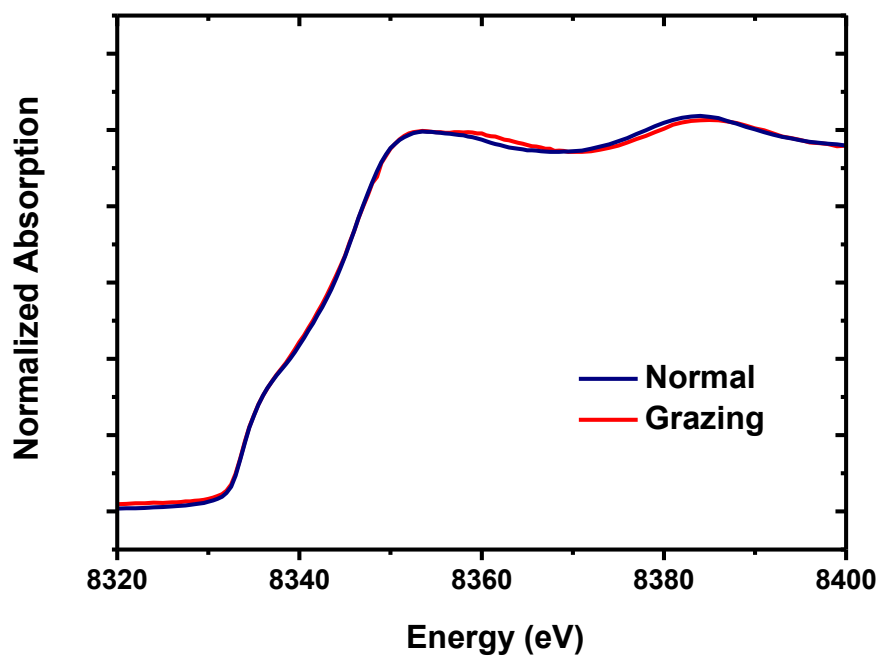


Figure IV.1-5 Spectres XANES de $\text{Ni}_{33}\%\text{STO}$ au seuil du Ni.

L'analyse des spectres EXAFS (Tableau IV.1-4) montre une diminution de N et de R par rapport au Ni massif, ce qui est le signe d'une taille très petite des objets en question. Sondant les nanofils dans la direction parallèle au plan du substrat et la direction le long de l'axe des nanofils, nous pouvons remarquer une différence en R d'environ 0.02 Å. On calcule l'étirement de la maille, en tenant compte que dans la maille *fcc* les distances sondées (liaisons entre les atomes) ont une orientation (45°) par rapport aux axes cristallins. En faisant les calculs géométriques dans une cellule *fcc*, nous obtenons un nouveau paramètre de maille selon l'axe *c*, ce qui nous conduit à 1.7% d'étirement.

Tableau IV.1-4 Comparaison des paramètres structuraux de l'échantillon Ni33%STO selon les deux directions du faisceau incident et pour le Ni massif.

	Ni massif	Normale	Rasante
N	12.0±0.3	8.3±1.8	8.3±0.4
R (Å)	2.481±0.002	2.444±0.017	2.461±0.004
σ^2 (Å ²)	0.0060±0.0002	0.010±0.002	0.0090±0.0004

Le calcul de la structure avec un étirement de 1.7% a été effectué pour respectivement des particules de 6 Å et 3.52 Å de rayon (Figure IV.1-6). 6 Å représente le *bulk* car nous avons vu sur l'exemple du calcul de la structure de Co-*fcc* (section II.2) que les spectres convergent à partir de 5-6 Å. 3.52 Å caractérise l'effet de taille, dans ce cas nous n'avons que 5 plans atomiques. Sur les spectres XANES on observe de légères différences pour les deux polarisations qui sont dues à la déformation. La forme du spectre XANES qui correspond mieux à l'expérience est celle pour le rayon de 3.5 Å.

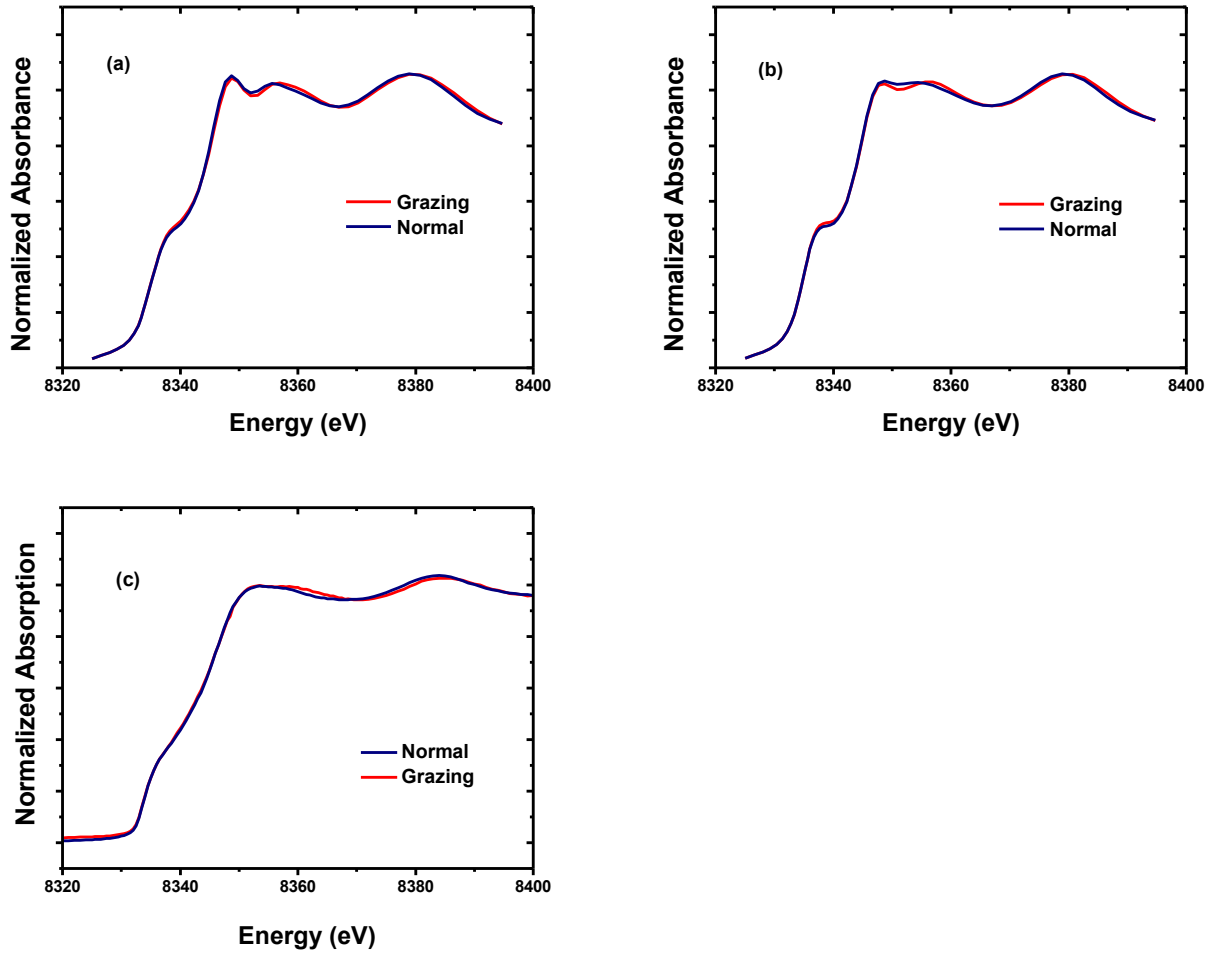


Figure IV.1-6 Simulation des spectres XAS de l'échantillon $Ni_{33\%}STO$ (a) avec un cluster de rayon 6 Å, (b) de rayon de 3.5 Å et (c) spectres expérimentaux.

IV.1.3 Effet de taille sur la température de Curie.

De même que pour le cobalt, un échantillon au nickel $Ni_{25\%}CeO_2$ a été étudié afin de déterminer l'effet du rayon des nanofils sur la température de Curie. Cet échantillon contient des nanofils de 4 nm de diamètre. Le montage d'échantillon pour les mesures à haute température (300K-700K) se fait en configuration «parallèle» (i.e. dans le plan du film) sous un champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ de 2 T. Dans cette configuration on voit à la température ambiante un cycle ouvert prouvant une nature ferromagnétique de cet échantillon (Figure IV.1-7).

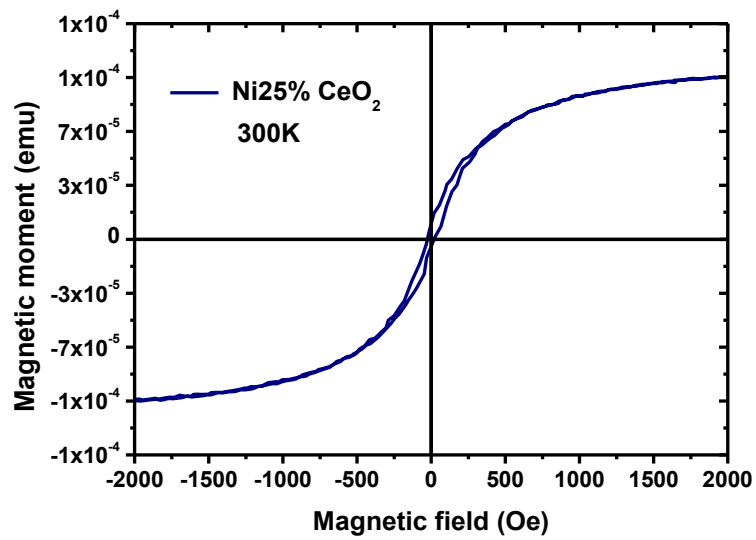


Figure IV.1-7 Cycle d'aimantation de l'échantillon $\text{Ni}_{25\%}\text{CeO}_2$ à la température ambiante

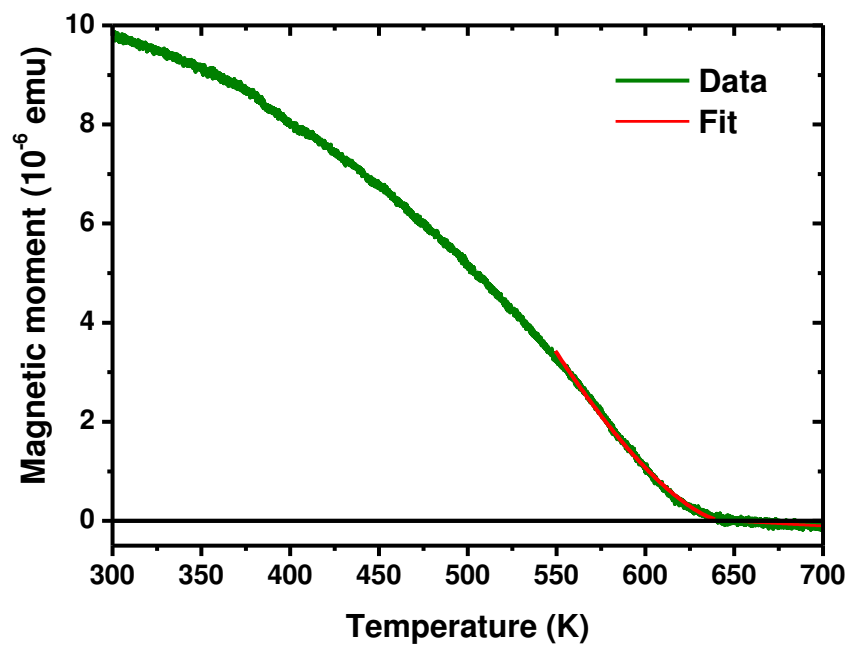


Figure IV.1-8 Moment magnétique de l'échantillon $\text{Ni}_{25\%}\text{CeO}_2$ en fonction de la température sous un champ magnétique appliqué parallèle au plan du film de 2T

Une analyse en lois d'exposant critique de type Landau ³, de la forme

$M(T) = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-\beta}$, où $M(T)$ est présentée sur la Figure IV.1-8, donne pour un ajustement en moindres carrés une valeur de 1.5 ± 0.2 pour β et 643 ± 15 K pour T_C . La valeur du coefficient β est trop importante pour une loi d'échelle en exposant critique au voisinage de la température de Curie pour les modèles classiques où $\beta \leq 0.5$. De plus la valeur de T_C ajustée est supérieure à celle du nickel à l'état massif (631 K). Le coefficient β élevé correspond à une transition $M(T)$ de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique moins abrupte qu'en champ moyen 3D. Deux raisons pour cet élargissement sont possibles : une distribution de températures critiques mais toutes très élevées sur la population des nanofils ; ou bien une loi d'exposant critique différente pour un système avec un effet de taille finie selon 2 dimensions. Une façon plus empirique de déterminer la température de Curie est de faire l'intersection des deux droites ajustant au mieux le comportement dans la phase ferromagnétique au voisinage inférieur de T_C et dans la phase paramagnétique au-dessus de T_C . Par cette méthode, nous trouvons $T_C = 627 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$. La réduction de T_C due à la réduction de taille est très faible par rapport au Ni massif,. Dans toutes les hypothèses d'évaluation de la température de Curie, nos résultats sont en contradiction avec les résultats précédemment publiés dans la littérature sur les nanofils de Ni par Sun et al. ⁴ et Lopez et al. ⁵ (Figure IV.1-9). Ces auteurs ont étudié les assemblées de nanofils de Ni en matrice de mica et d'alumine poreuse respectivement. Pour les nanofils de diamètres les plus faibles, ils ont mesuré des températures de Curie respectivement de 571K pour 30 nm de diamètre (Sun et al. ⁴) et 621K pour 18 nm de diamètre (Lopez et al. ⁵). Si l'on extrapole pour un diamètre de 2 nm, les lois critiques de la T_C en fonction du diamètre (déduites de la divergence de la longueur de cohérence ferromagnétique à T_C), on aurait alors des valeurs de T_C de 120K selon Sun *et al.* et 370K selon Lopez *et al.*. La diminution de T_C que nous observons est bien inférieure. Une différence avec ces deux précédentes études réside dans le fait que nos nanofils de Ni sont épitaxiés alors que les précédents étaient polycristallins. Cela modifie les contributions à l'anisotropie magnétique effective. Peu d'études théoriques existent sur l'influence de la taille finie en 1D sur la température critique. Ces nouveaux résultats que nous avons observés devront être complétés et confortés par les études sur des nanofils de différents diamètres supérieurs à 2 nm, avant modélisation par une loi d'exposant critique.

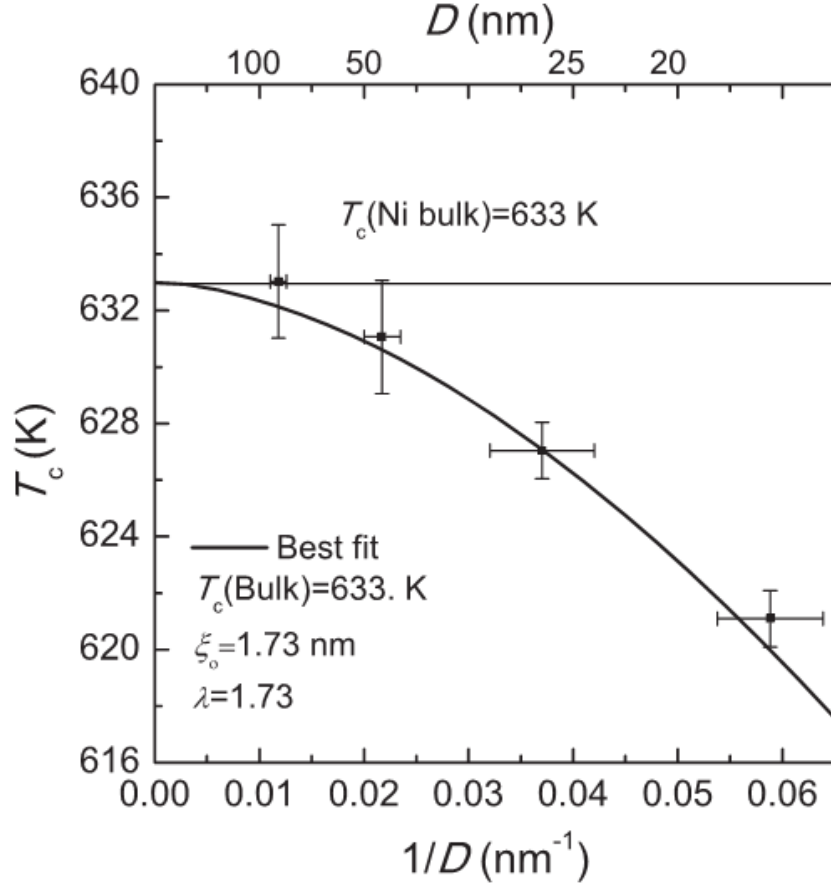


Figure IV.1-9 Température de Curie d'un système des nanofils de Ni polycristallins en fonction du diamètre D des nanofils. D'après ⁵.

IV.2 Croissance de nanofils alliés CoNi par dépôt alterné de CoO, NiO et CeO₂.

IV.2.1 Nanofils de CoNi dans CeO₂

L'augmentation de la proportion de Ni dans les alliages CoNi stabilise la phase *fcc* et module de façon continue la température de Curie de l'alliage résultant ⁶. Le nickel est donc un bon candidat pour fabriquer des nanofils d'alliage sur une plage étendue de compositions. La fabrication de nanofils d'alliages par remplissage des pores d'un *template* a été récemment rapportée par Samardak *et al.* ⁷. Les auteurs démontrent par microscopie électronique que l'augmentation de la quantité de Ni dans l'alliage favorise la structure *fcc* et change ainsi les propriétés magnétiques des nanofils.

Les nanofils de cobalt et nickel ont été fabriqués en alternant les cibles de CoO et NiO pendant la croissance ¹. Le rapport entre Co et Ni est déterminé par le nombre de tirs de laser sur chaque cible. Dans cette partie nous allons voir l'effet de cette méthode de

croissance sur la structure locale du Ni et du Co. Les échantillons que nous avons étudiés sont décrits dans le Tableau IV.2-1. Pour les deux premiers échantillons, le rapport entre le nombre de tirs dopants/matrice est assez élevé, pour assurer une densité des nanofils correcte pour la microscopie.

Tableau IV.2-1 Sélection des échantillons Co_xNi_ySTO

Echantillon	Croissance	Substrat/ matrice	Dopage nominal, % atomique	Composition Co:Ni	Séquence	Epaisseur (nm)	Diamètre des nanofils (nm)
$Co1Ni2CeO_2$	Fabriqué sous vide $4 \cdot 10^{-6}$ mbar, 800°C (four)	STO/CeO ₂	20	1:2	(CeO ₂ (6) + NiO(2) + CeO ₂ (6) + CoO(1)) x 1300	171	4
$Co2Ni1CeO_2$	Fabriqué sous vide $4 \cdot 10^{-6}$ mbar, 800°C (four)	STO/CeO ₂	20	2:1	(CeO ₂ (6) + CoO(2) + CeO ₂ (6) + NiO(1)) x 1300	197	
$Co2Ni3STO$	$5 \cdot 10^{-6}$ mbar, 850°C	STO/STO	8	2:3	((STO(36) + NiO(3)) + (STO(36) + CoO(3)) + (STO(36) + NiO(3)) + (STO(36) + CoO(3)) + (STO(36) + NiO(3))) x 300	281	1.5

Les vue planes en microscopie électronique en transmission filtrées en énergie (EFTEM) de $Co1Ni2CeO_2$ (Figure IV.2-1) aux seuils L du Co (Figure IV.2-1a) et du Ni (Figure IV.2-1b) montrent que les deux espèces forment des nanofils et qu'elles sont réparties de façon homogène au sein de chaque fil : la taille, la forme et la position spatiale des objets observés sont en effet les mêmes aux deux seuils.

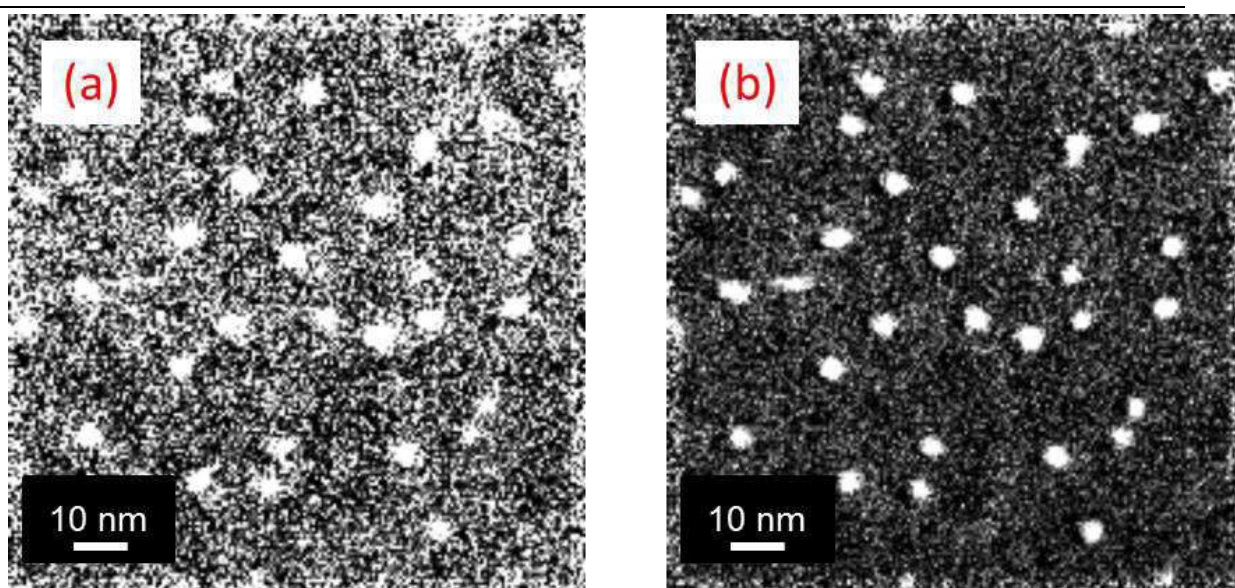


Figure IV.2-1 Cartographies EFTEM de l'échantillon $\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{CeO}_2$ aux seuils L du Co : (a) et du Ni : (b)

Les spectres XANES de deux échantillons $\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{CeO}_2$ et $\text{Co}_2\text{Ni}_1\text{CeO}_2$ sont présentés sur la Figure IV.2-2. Les parties XANES sont légèrement différentes l'une de l'autre et l'on peut remarquer que le pic A croît par rapport au B suivant l'augmentation de la proportion de nickel. Nous avons déjà vu que le XANES de Co-*hcp* est différent de celui de Co-*fcc* (paragraphe III.1.) et ceci se manifeste, entre autres, par un pic B plus haut que le pic A. L'ajout de nickel stabilise la phase *fcc* et le paramètre de maille du Ni ($3.52 \text{ \AA}$) est déjà très proche à celui de l'alliage Co_xNi_y dans la phase α ($3.52 \text{ \AA} < a < 3.54 \text{ \AA}$)⁶.

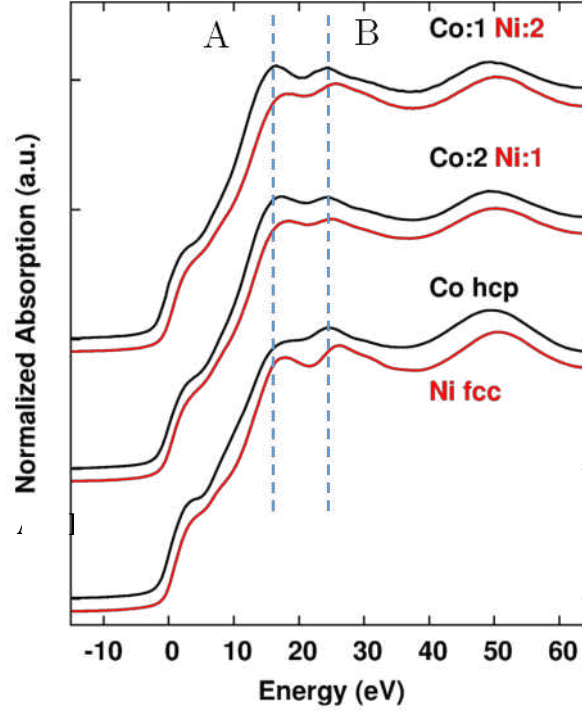


Figure IV.2-2 Spectres XANES des échantillons $Co_1Ni_2CeO_2$ et $Co_2Ni_1CeO_2$ contenant du cobalt et du nickel en proportions 1:2 et 2:1 respectivement au seuil de Co (noir) et au seuil de Ni (rouge). Les énergies sont relatives aux positions du seuil d'absorption du Co (7709 eV).

Les paramètres structuraux extraits de l'analyse des spectres EXAFS (Figure IV.2-3) sont résumés dans le Tableau IV.2-2 et Tableau IV.2-3. Au seuil de Co pour ces deux échantillons $Co_1Ni_2CeO_2$ et $Co_2Ni_1CeO_2$, on observe une réduction de R et de N par rapport au Co massif; ce qui est probablement dû à l'effet de taille. Les R de ces deux échantillons sont très proches, le N de $Co_1Ni_2CeO_2$ est par contre légèrement plus grand. Au seuil du Ni, le N est plus grand pour $Co_2Ni_1CeO_2$ que pour $Co_1Ni_2CeO_2$ par contre au niveau de R c'est l'inverse. Vu ces variations non systématiques entre les paramètres des deux échantillons ainsi que les barres d'erreur, il est difficile de déclarer que ces variations sont réelles et de dire si c'est l'effet d'ajout de Ni qui a changé la structure. Malheureusement, nous ne possédons pas de données en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, qui pourraient éventuellement nous aider à mieux comprendre la structure de ces nanofils CoNi.

Tableau IV.2-2 Paramètres de structure EXAFS des échantillons $Co_1Ni_2CeO_2$ et $Co_2Ni_1CeO_2$ au seuil K du Co

	Co massif	$Co_1Ni_2CeO_2$	$Co_2Ni_1CeO_2$
N	12.0 ± 0.2	9.3 ± 1.5	9.8 ± 0.7
R (Å)	2.494 ± 0.002	2.481 ± 0.014	2.486 ± 0.005
σ^2 (Å ²)	0.0060 ± 0.0002	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001

Tableau IV.2-3 Paramètres de structure EXAFS des échantillons $Co_1Ni_2CeO_2$ et $Co_2Ni_1CeO_2$ au seuil K du Ni

	Ni massif	$Co_1Ni_2CeO_2$	$Co_2Ni_1CeO_2$
N	12.0 ± 0.3	9.3 ± 1.1	9.9 ± 1.0
R (Å)	2.481 ± 0.002	2.477 ± 0.007	2.462 ± 0.006
σ^2 (Å ²)	0.0060 ± 0.0002	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001

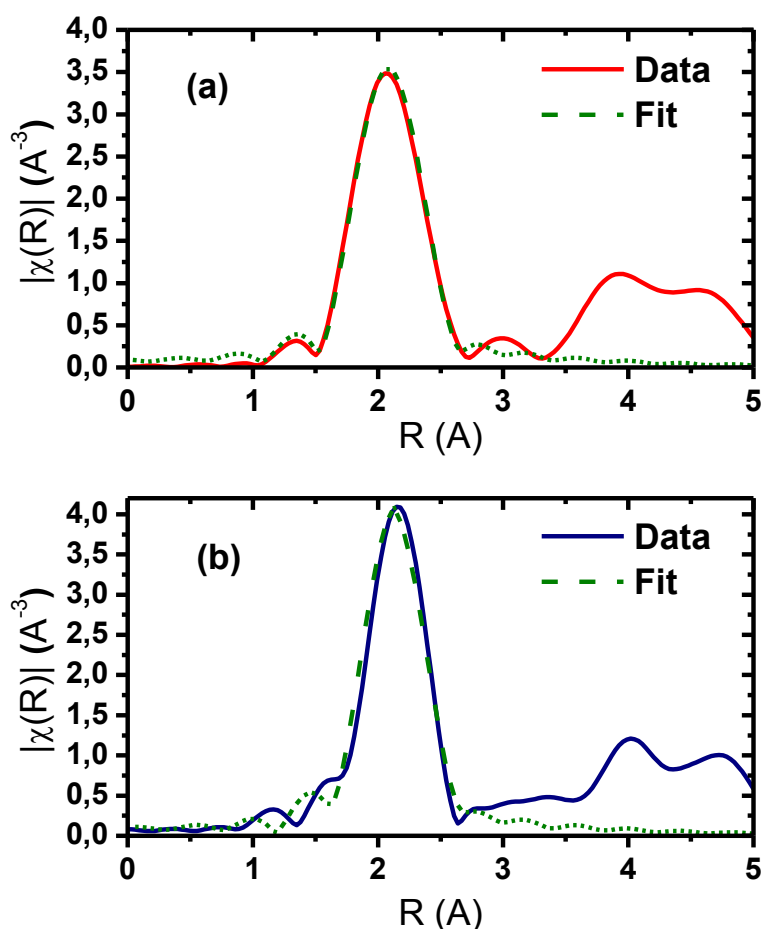


Figure IV.2-3 Ajustement des transformées de Fourier des spectres EXAFS de l'échantillon $\text{Co}_1\text{Ni}_2\text{CeO}_2$ (a) au seuil K de Co et (b) au seuil K de Ni.

IV.2.2 Nanofils de très faible diamètre

L'échantillon $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ est une couche mince de STO dopée de Co/Ni en proportion 0.4/0.6. Dans cet échantillon les nanofils de 1.5 nm sont détectés par TEM (Figure IV.2-5). En XAS, cet échantillon est anisotrope : il montre des spectres différents pour deux directions incidentes du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon: « normale » et « rasante ».

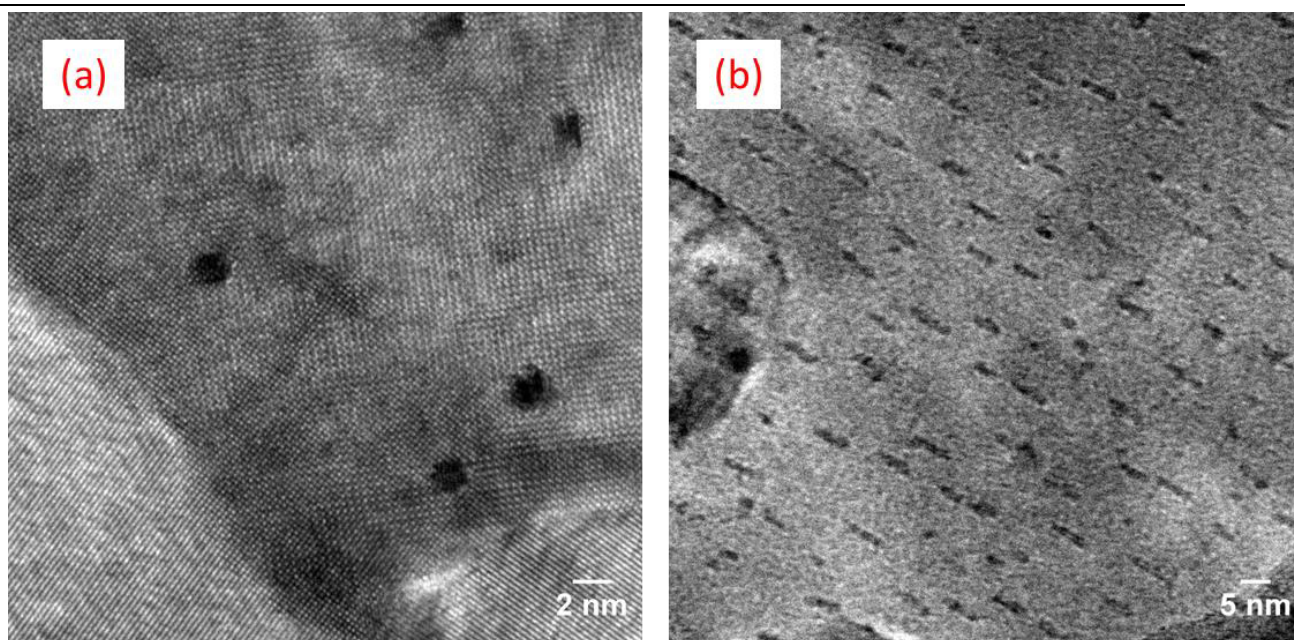


Figure IV.2-4 Image TEM de l'échantillon $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ (a) en vue plane et (b) en vue inclinée.

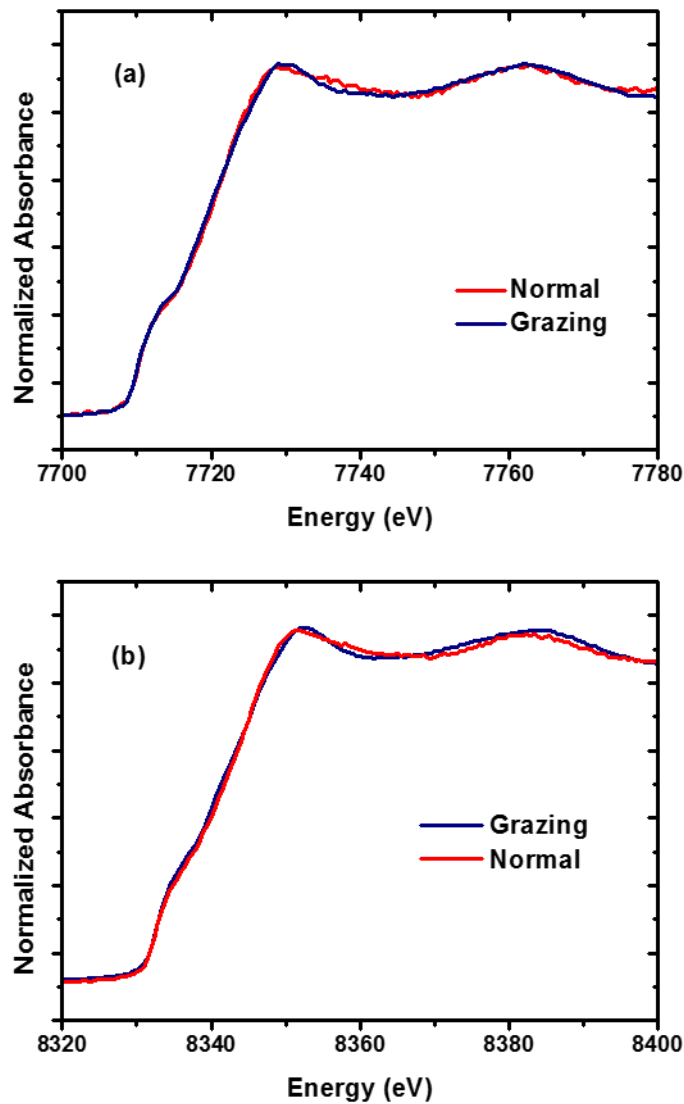


Figure IV.2-5 XANES de l'échantillon $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ pour deux directions incidentes du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon: « normale » (rouge) et « rasante » (bleu) (a) au seuil K du Co, (b) au seuil K du Ni.

La transformée de Fourier du spectre EXAFS est semblable à celle des références métalliques aussi bien au seuil du Co qu'à celui du Ni, bien que très atténuée en amplitude et avec les couches au-delà de la première peu visibles (Figure IV.2-6). Les paramètres structuraux, tels que le nombre des premiers voisins (N) et le rayon de la première sphère de coordination (R), extraits de l'analyse de l'EXAFS, sont résumés dans le Tableau IV.2-4 et Tableau IV.2-5 et sont comparés avec les mêmes paramètres dans le Co et le Ni massifs. Nous remarquons ici une différence apparente du nombre de premiers voisins et de la distance inter-atomique pour les nanofils et pour les phases « *bulk* ». Cela peut s'expliquer par la petite taille des nano-objets où les atomes de surface avec une coordination réduite donnent

une contribution importante. La différence de R entre la direction dans le plan du substrat et perpendiculaire à celui-ci s'explique plutôt par la présence d'un effet de contrainte (ou « *strain* ») comme déjà vu dans le cas des nanofils de Ni très minces.

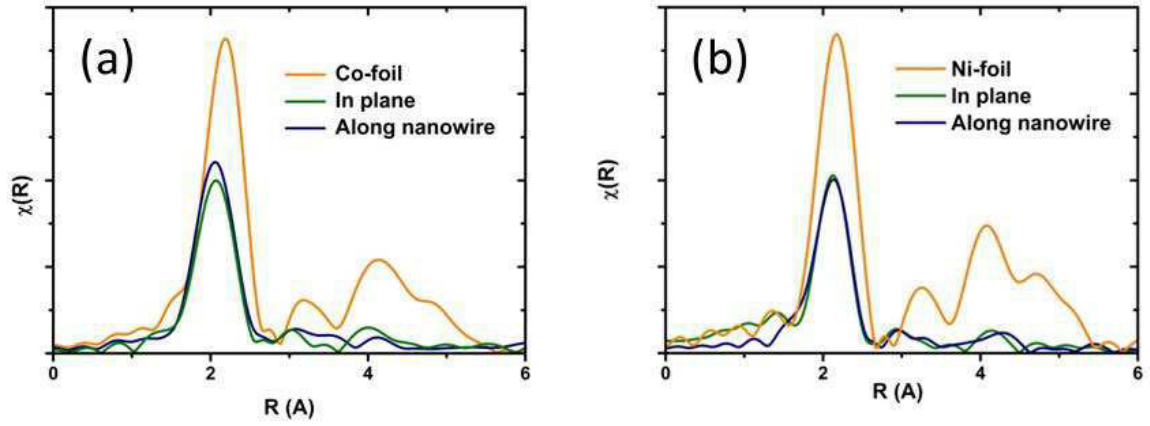


Figure IV.2-6 Transformée de Fourier du spectre EXAFS de $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ comparé aux références (a) au seuil K du Co, (b) au seuil K du Ni.

Tableau IV.2-4 Paramètres de structure EXAFS de l'échantillon $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ au seuil K du Co

	Co massif	Normale	Rasante
N	12.0 ± 0.2	6.0 ± 0.6	7.5 ± 0.3
R (Å)	2.494 ± 0.002	2.460 ± 0.001	2.467 ± 0.006
σ^2 (Å ²)	0.0060 ± 0.0002	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001

Tableau IV.2-5 Paramètres de structure EXAFS de l'échantillon $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ au seuil K du Ni

	Ni massif	Normale	Rasante
N	12.0 ± 0.3	6.8 ± 0.5	7.3 ± 0.4
R (Å)	2.481 ± 0.002	2.445 ± 0.002	2.451 ± 0.003
σ^2 (Å ²)	0.0060 ± 0.0002	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.001

A l'aide de FeFF8 ⁸, nous avons modélisé les spectres XANES et XLD (Figure IV.2-7 et Figure IV.2-8) pour comprendre la raison de l'anisotropie. Le modèle retenu pour la simulation est celui d'un cluster d'atomes de composition Co_2Ni_3 avec une structure *fcc* ayant la forme d'un nanofil de faible diamètre (4.5 Å) et "infiniment" long (suffisamment long pour que la distance entre les atomes plus les éloignés et les absorbeurs soit plus grande que le rayon de calcul). La contrainte de la maille cristalline était au début de la procédure fixée à zéro. La forme des spectres XANES obtenus en fonction de l'angle d'incidence ressemble à celles de l'expérience pour les deux directions. Ensuite, pour mieux voir la différence entre la direction d'incidence rasante du faisceau et la direction normale les spectres de XLD ont été simulés (Figure IV.2-8). La différence entre le spectre correspondant à la direction rasante (bleu) est normale (rouge) est en accord avec la différence entre les spectres expérimentaux.

Les spectres simulés XLD, correspondants à des contraintes différentes de la maille de Ni, sont présentés sur la Figure IV.2-9. Les spectres sont assez semblables, néanmoins, les spectres à zéro contrainte (vert) et à 1% de contraction (bleu clair) semblent être les plus proches de ceux mesurés lors de l'expérience (violet) alors que on s'attend à trouver un meilleur accord pour une plus forte elongation compte tenu des résultats de l'analyse de l'EXAFS. Nous pouvons aussi remarquer que la simulation du signal XLD ne semble pas être d'une qualité suffisante pour une analyse quantitative et que les spectres entre -1% et 1% de déformation sont tous comparables à l'expérience.

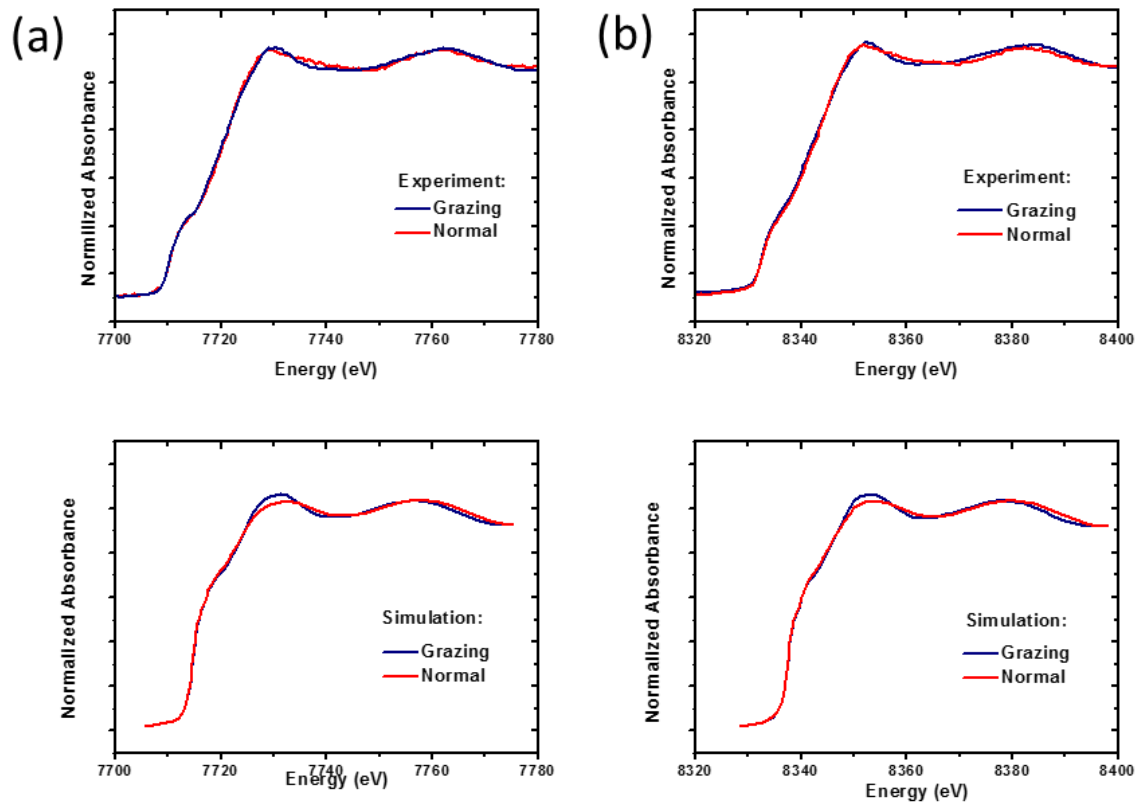


Figure IV.2-7 Spectres XANES de $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ comparé à la simulation de nanofil de très faible diamètre (a) au seuil K du Co, (b) au seuil K du Ni.

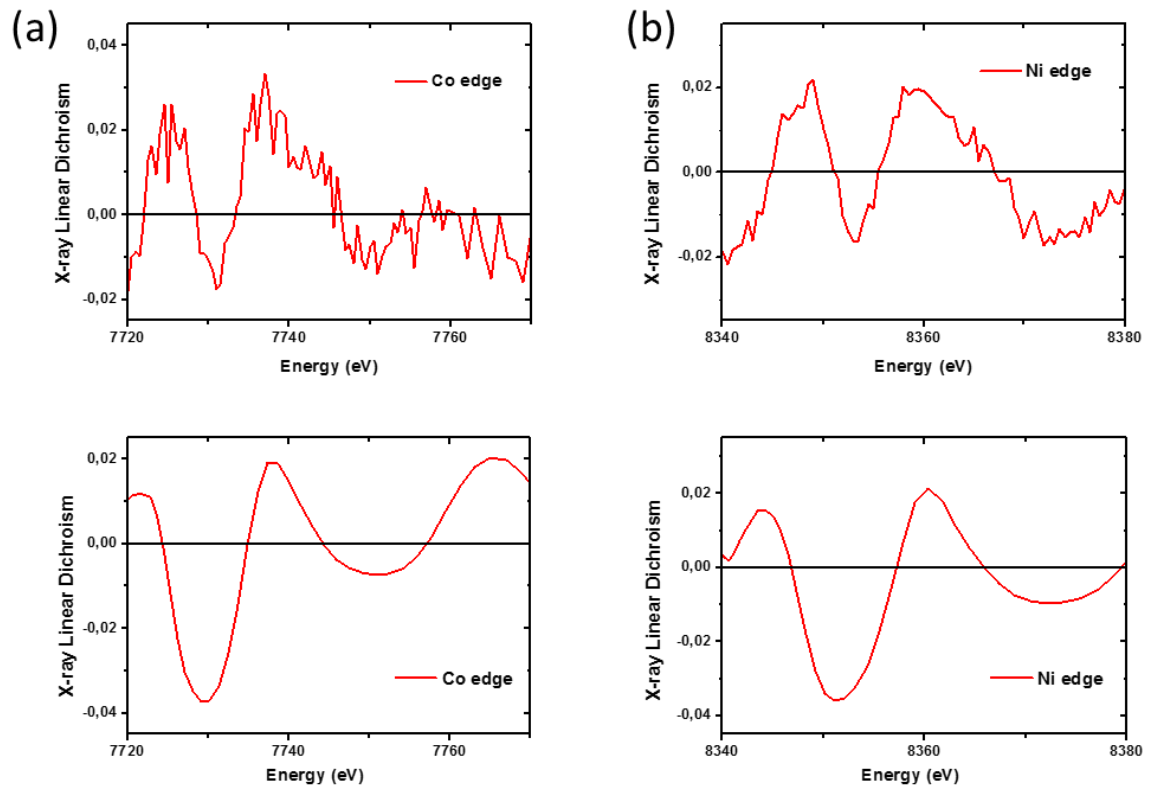


Figure IV.2-8 XLD de $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ comparé à la simulation de nanofil de très faible diamètre (a) au seuil L du Co, (b) au seuil L du Ni.

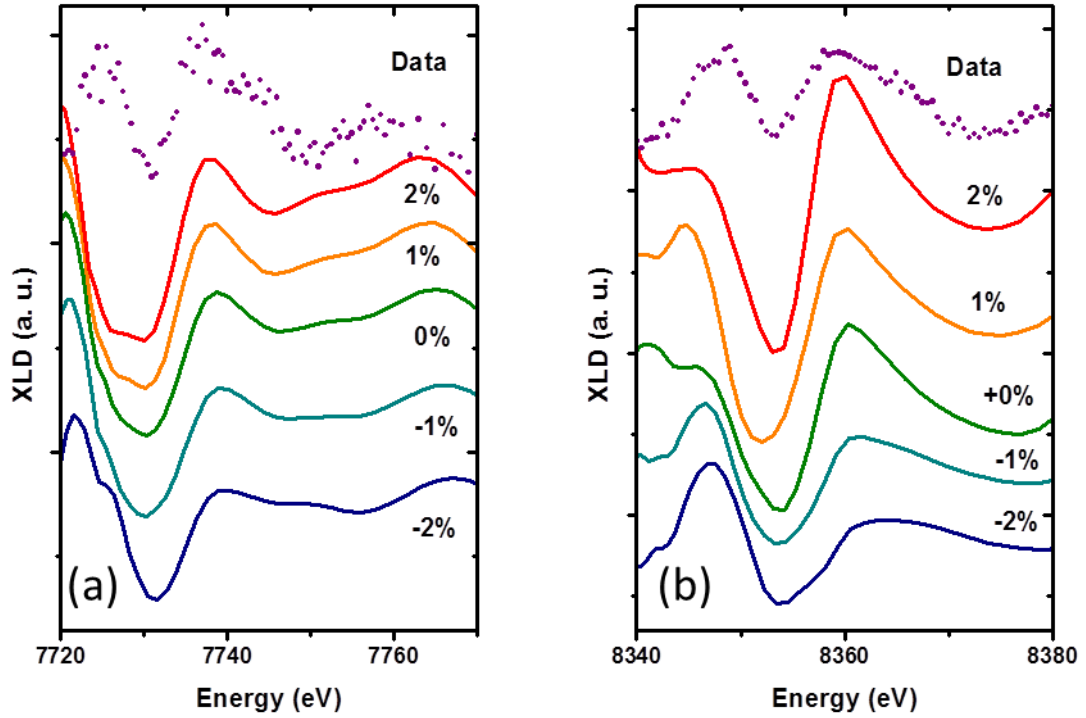


Figure IV.2-9 XLD de $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{STO}$ comparé aux simulations de nanofils de très faible diamètre avec contrainte (a) au seuil K du Co, (b) au seuil K du Ni.

Conclusion

Les nanofils de nickel en matrice de CeO_2 contiennent 100% de Ni métallique avec une incertitude de 5 %. En tenant compte des barres d'erreur, les distances interatomiques ainsi que les facteurs du désordre sont égaux à ceux du nickel massif. La valeur du nombre des premiers voisins est plus basse que celle du nickel massif, la raison exacte de cette diminution est encore inconnue.

L'échantillon en matrice S_xTO montre des spectres différents pour une incidence de faisceau de rayon X parallèle au plan du substrat et le long de l'axe des nanofils. Les valeurs de N sont particulièrement diminuées par rapport à ceux du nickel massif, ce qui est la marque de la taille nanométrique des objets. D'autre part les valeurs de R dans le plan du substrat et le long des nanofils sont légèrement différentes et nous permettent d'émettre l'hypothèse d'une elongation assez importante de l'ordre de 1.7%. D'après les calculs FeFF, cette déformation est l'une des sources d'anisotropie des spectres XAS.

Les mesures VSM montrent que malgré la taille nanométrique la température de Curie des nanofils de nickel dans CeO_2 est très proche à celle de Ni massif, contrairement aux travaux de la littérature sur nanofils polycristallins électrodéposés en matrice de mica ou d'alumine Al_2O_3 poreuse. Ce résultat nouveau doit être approfondi car révolutionnaire par rapport aux théories existantes en champ moyen sur les effets de réduction de taille sur la température d'ordre.

En utilisant trois cibles (CeO_2 , CoO et NiO) en séquence *ad hoc* pendant le dépôt par PLD séquentielle, la croissance des nanofils des alliages CoNi avec des proportions différentes de Co et Ni est réussie. Le nickel, dans ce cas, joue sur la structure des nanofils en stabilisant la phase *fcc* du cobalt, ce qui est vu par XAS. Dans le cas des nanofils de très faible diamètre, on remarque une anisotropie en fonction de l'incidence du faisceau dans les spectres XANES. La simulation à l'aide du programme FeFF l'explique principalement par l'anisotropie de forme, alors que l'analyse EXAFS montre aussi une légère elongation (*strain*) de la structure CoNi, mais aux limites de l'incertitude de mesures.

Références

- ¹ F.J. Bonilla, A. Novikova, F. Vidal, Y. Zheng, E. Fonda, D. Demaille, V. Schuler, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage Simkin, Y. Dumont, S. Hidki, and V. Etgens, ACS Nano **7**, 4022 (2013).
- ² V. Schuler, F.J. Bonilla, D. Demaille, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage-Simkin, A. Novikova, E. Fonda, S. Hidki, V. Etgens, F. Vidal, and Y. Zheng, Nano Res. **1** (2015).
- ³ *Magnétisme. Tome 1, Fondements - Etienne Du Tremolet De Lacheisserie* (Presses Universitaires Grenobloises, Grenoble, 1999).
- ⁴ L. Sun, P.C. Searson, and C.L. Chien, Phys. Rev. B **61**, R6463 (2000).
- ⁵ R. López-Ruiz, C. Magén, F. Luis, and J. Bartolomé, J. Appl. Phys. **112**, 073906 (2012).
- ⁶ T. Nishizawa and K. Ishida, Bull. Alloy Phase Diagr. **4**, 390 (1983).
- ⁷ F.N. A S Samardak, J. Magn. Magn. Mater. **383**, 94 (2015).
- ⁸ A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

Chapitre V

Couches minces dopées au fer

Sommaire

V.1 Introduction.....	112
V.2 CeO ₂ dopé au fer.....	115
V.2.1 Croissance sous vide	115
V.2.2 Croissance sous oxygène	117
V.3 SrTiO ₃ dopé au fer.....	121
V.3.1 Croissance sous vide	121
V.3.2 Croissance sous oxygène	127

V.1 Introduction

Plusieurs études ont été publiées sur les nanofils de fer, qui peuvent présenter une anisotropie magnétique (avec l'axe d'aimantation facile parallèle à l'axe de croissance des nanofils) aussi remarquable ou plus importante que pour les nanofils de cobalt ou de nickel ^{1,2}. Ils peuvent être fabriqués aussi bien par remplissage des pores d'un « *template* » ² que par auto-assemblage ³. Le fer peut former plusieurs types d'oxydes avec des degrés d'oxydation du fer pouvant varier de 0 avec le Fe métallique ferromagnétique, à +II notamment avec FeO qui est antiferromagnétique, jusqu'à +III avec l'hématite α -Fe₂O₃ antiferromagnétique canté, la maghémite γ -Fe₂O₃ ferrimagnétique, en passant par la très célèbre magnétite (ou "pierre d'aimant" de l'antiquité) Fe₃O₄ (à valence mixte +II/+III) qui est ferrimagnétique.

Un nombre significatif d'articles est consacré à l'étude de la transition de Verwey dans Fe₃O₄ en particulier sous forme de nanoparticules ^{4,5}. Cette transition se produit à 125K environ dans la magnétite massive et se manifeste par la brisure de symétrie de la maille cristalline. Son origine n'est pas encore entièrement comprise. Cette transition entraîne des anomalies magnétiques et électroniques à basse température ⁶.

Le Fe₃O₄ a été également fabriqué sous forme des nanofils par remplissage des pores ⁷. Ces nanofils ont montrés une magnétorésistance géante.

Il est ainsi imaginable de fabriquer, grâce à la PLD séquentielle multi-cibles, des couches minces de CeO₂ ou de SrTiO₃ dopées au fer et d'explorer les gammes de température et de pression de croissance où l'on pourrait avoir une auto-organisation des nanofils dans une matrice du type {matrice + Fe} ou {matrice+Fe₃O₄}. La spectroscopie d'absorption X (XAS) est alors une technique de choix pour étudier globalement les couches car elle donnera une mesure du degré d'oxydation moyen du fer et de la symétrie du site occupé par l'atome de fer.

Dans cette partie nous décrivons les propriétés de couches minces de CeO₂ ou de SrTiO₃ dopées au fer. Elles ont été élaborées comme précédemment par la technique PLD séquentielle multi-cibles. Dans ce procédé de dépôt, une cible Fe₂O₃ a été utilisée comme dopant. Des cibles de STO ou de CeO₂ permettent de réaliser les matrices correspondantes. Après la croissance et les mesures décrites dans ce chapitre, il a été découvert que la cible STO et en conséquence la matrice dite « STO » contiennent une contamination non-négligeable en baryum et avec la possibilité de cristallisation de (Sr,Ba)TiO₃. Elle sera notée par la suite : STO'.

Deux séries d'échantillons ont été étudiées selon la matrice CeO₂ ou STO' :

Tableau V.1-1 Sélection des échantillons au fer

Echantillon	Croissance	Substrat/matrice	Composition	Séquence	Capping
<i>Fe14%CeO₂</i>	5 · 10 ⁻⁶ mbar, 850°C	STO/CeO ₂	12/2	(CeO ₂ (12) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Fe10%CeO₂</i>	5 · 10 ⁻⁶ mbar, 850°C	STO/CeO ₂	18/2	(CeO ₂ (18) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Oxygen_Fe14%CeO₂</i>	0.05 mbar, 850°C	STO/CeO ₂	12/2	(CeO ₂ (12) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Fe14%STO'_1</i>	5 · 10 ⁻⁶ mbar, 850°C	STO/STO'	12/2	(STO'(12) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Fe14%STO'_2</i>	5 · 10 ⁻⁶ mbar, 850°C	STO/STO'	12/2	(STO'(12) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Fe10%STO'</i>	5 · 10 ⁻⁶ mbar, 850°C	STO/STO'	18/2	(STO'(18) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui
<i>Oxygen_Fe14%STO'</i>	0.05 mbar, 850°C	STO/STO'	12/2	(STO'(12) / Fe ₂ O ₃ (2)) x 2000	Oui

Les références utilisées pour la comparaison sont les divers oxydes de fer tels que FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃ (Figure V.1-1), ainsi que le Fer métallique. Les spectres XAS de ces références sont présentés sur la Figure V.1-2.

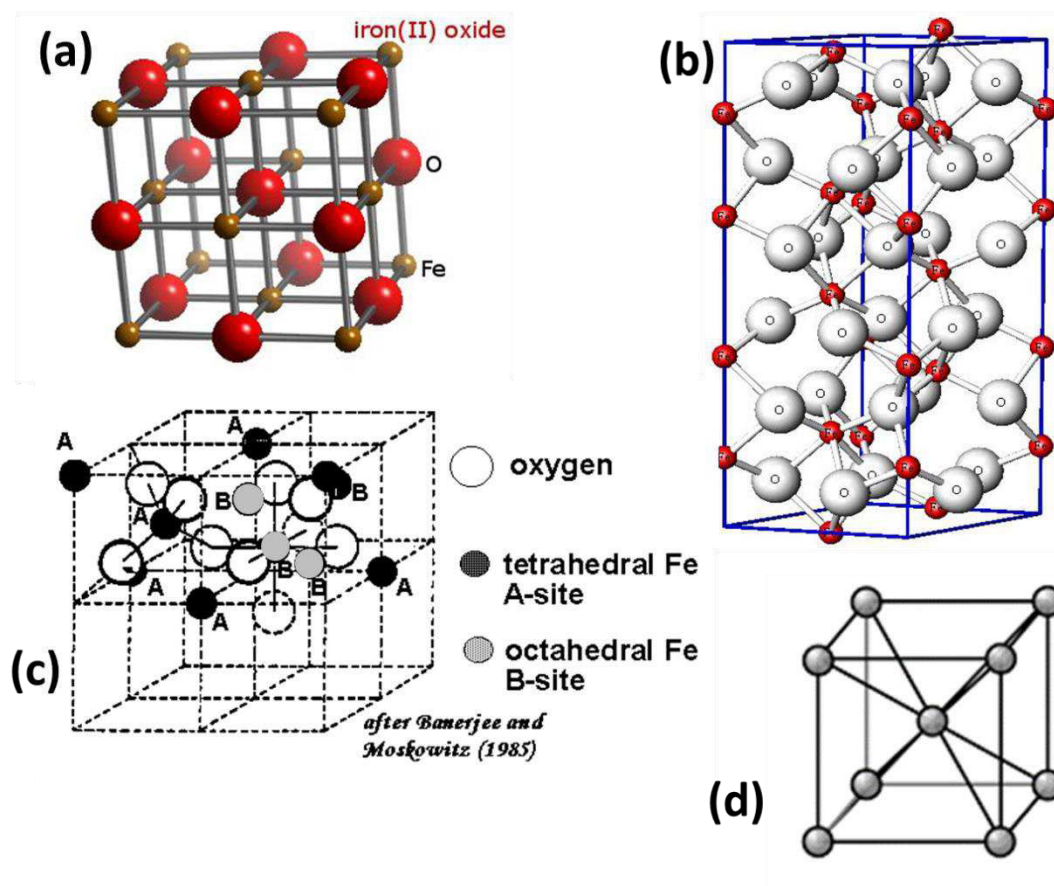


Figure V.1-1 Structures cristallines des références d'oxydes binaires de fer : (a) FeO (d'après www.webelements.com), (b) α -Fe₂O₃ (d'après www.geocities.jp), (c) Fe₃O₄ (d'après www.irm.umn.edu); et (d) α -Fe (d'après en.wikipedia.org).

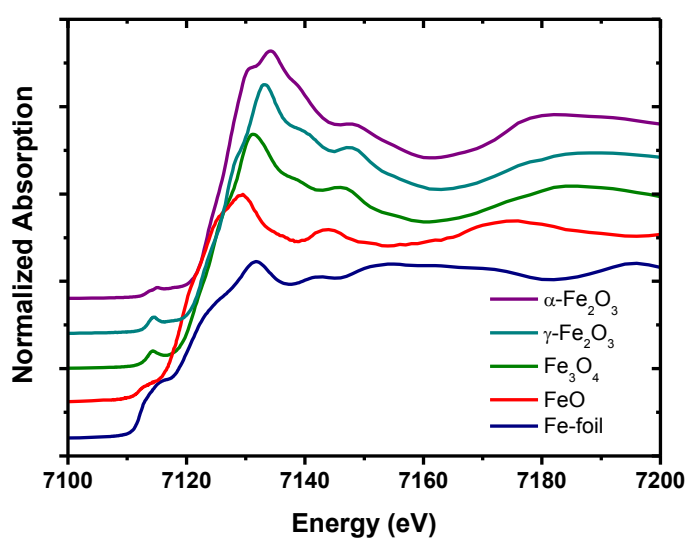


Figure V.1-2 Spectres XAS au seuil K de Fe des références d'oxydes binaires de fer.

Dans la structure de FeO, l'atome de fer est octa-coordonné et se situe dans un site centro-symétrique. Sur le spectre XAS de FeO (Figure V.1-2, rouge), on peut remarquer l'intensité faible du prépic qui est sensible à la symétrie du site occupé par l'atome absorbeur. L'intensité élevée du pré-pic correspond, d'après la théorie des groupes, à un site sans centre de symétrie. Il est légèrement plus prononcé sur le spectre de l'hématite α -Fe₂O₃ où le fer possède également la coordinence 6 mais avec une distorsion du site octaédrique.

La magnétite Fe₃O₄ a une structure spinelle inverse avec les atomes de fer répartis sur les sites tétraédriques (1/3) et octaédriques (2/3). La maghémite γ -Fe₂O₃ est une structure dérivée de Fe₃O₄ par formation de lacunes dans les sites octaédriques et possède également une structure spinelle inverse. Ainsi leurs pré-pics sont plus intenses.

V.2 CeO₂ dopé au fer

V.2.1 Croissance sous vide

Mesures XAS

Les spectres XAS des échantillons fabriqués sous vide sont présentés sur la Figure V.2-1 et leurs EXAFS et TF de l'EXAFS sur la Figure V.2-2. On remarque que les spectres de ces deux échantillons diffèrent. Le fit par combinaison linéaire du spectre XANES de l'échantillon *Fe14%CeO₂* (12/2, matrice texturée) (Figure V.2-1, vert) montre la composition de 62% de Fe métallique plus 38% de Fe₃O₄ (Figure V.2-1, violet). L'échantillon *Fe10%CeO₂* quant à lui ne correspond à aucune combinaison des références. En microscopie aucune trace des nanofils ou de nano-objet quelconque n'est visible. Les paramètres structuraux de ces deux échantillons correspondant à la première sphère de coordination sont résumés dans le Tableau V.2-1. Cette sphère contient les atomes d'oxygène et est caractérisé par des liaisons Fe-O. Les distances de ces liaisons trouvées pour le *Fe14%CeO₂* correspondent à celles de Fe₃O₄ ou γ -Fe₂O₃. La distance trouvée pour le *Fe10%CeO₂* ne peut pas être attribuée à un oxyde de référence. De plus le nombre de coordination Fe-O très faible peut être le signe d'une nano-phase désordonnée. Dans le Tableau V.2-2 sont résumés les paramètres structuraux de l'échantillon *Fe14%CeO₂* correspondants à la deuxième sphère de coordination qui contient les atomes de fer. On voit que la distance caractéristique de cette sphère est très proche de la première distance Fe-Fe de α -Fe ce qui est en accord avec l'ajustement du XANES qui montre une contribution de fer métallique. Cette distance est bien différente des distances Fe-Fe dans les références des oxydes. La deuxième sphère de l'échantillon *Fe10%CeO₂* cachée ou inexistante n'a pas pu être extraite et analysée de façon concluante.

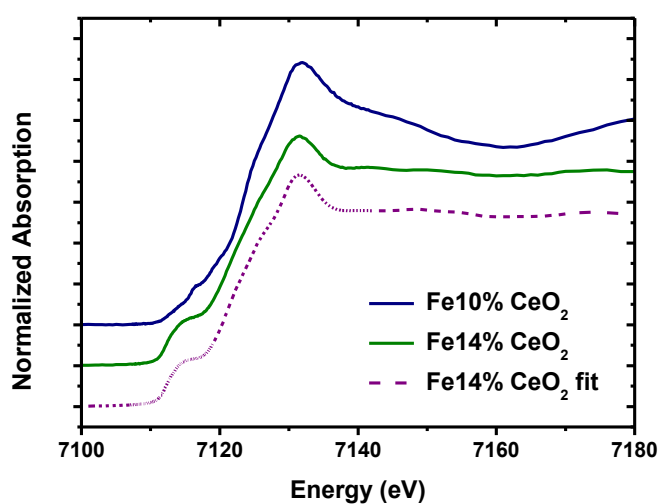


Figure V.2-1 Spectres XAS des échantillons fabriqués sous vide avec la matrice de CeO₂.

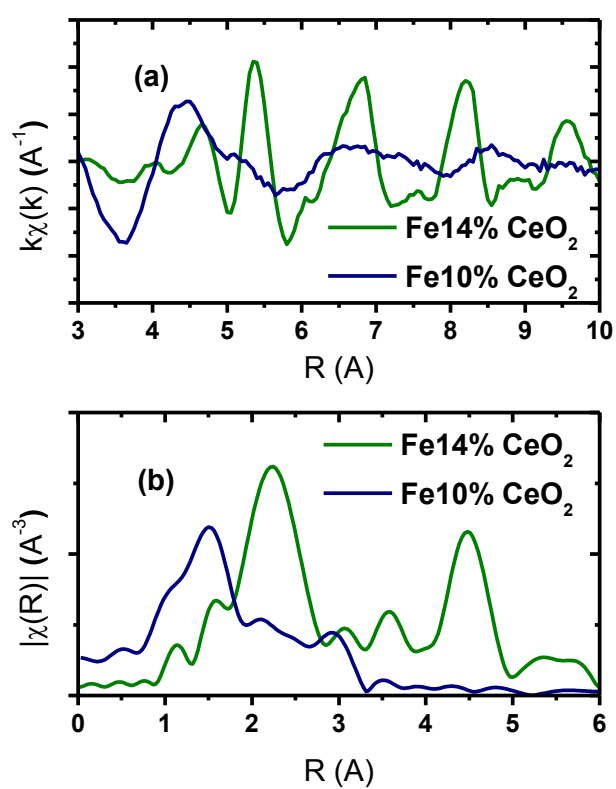


Figure V.2-2. Comparaison des (a) EXAFS et (b) TF d'EXAFS des échantillons Fe14%CeO₂ (vert) et Fe10%CeO₂ (bleu).

Tableau V.2-1 Paramètres structuraux de la première sphère de coordination contenant les atomes d'oxygène trouvés pour les échantillons $Fe14\%CeO_2$ et $Fe14\%CeO_2$.

	FeO	α-Fe₂O₃	γ-Fe₂O₃	Fe₃O₄	$Fe10\%CeO_2$	$Fe14\%CeO_2$
R (Å)	2.13±0.07	1.94±0.02	1.89±0.01	1.89±0.02	1.93±0.01	1.90±0.02
		2.05±0.02	2.06±0.02	2.06±0.02		2.06±0.04
N	6	3	4*0.65	4*0.65	2.7±0.5	(3±0.1)*0.65
		3	6*0.35	6*0.35		(5±0.2)*0.35
σ^2 (Å ²)	0.032±0.004	0.015±0.008	0.016±0.006	0.012±0.002	0.005±0.003	0.016 ±0.009
		0.015±0.008	0.015±0.004	0.013±0.002		0.016±0.009

Tableau V.2-2 Paramètres structuraux de la deuxième sphère de coordination contenant les atomes de trouvés pour l'échantillon $Fe14\%CeO_2$.

	α-Fer	FeO	α-Fe₂O₃	γ-Fe₂O₃	Fe₃O₄	$Fe14\%CeO_2$
R (Å)	2.52±0.01	3.08±0.03	2.95±0.03	2.99±0.01	2.98±0.01	2.53±0.05
N	8	12	4	6	6	4.2±1.7
σ^2 (Å ²)	0.006±0.002	0.019±0.002	0.003±0.001	0.016±0.002	0.012±0.001	0.022±0.009

V.2.2 Croissance sous oxygène

Mesures XAS

Le spectre de l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂* est présenté sur la Figure V.2-3.

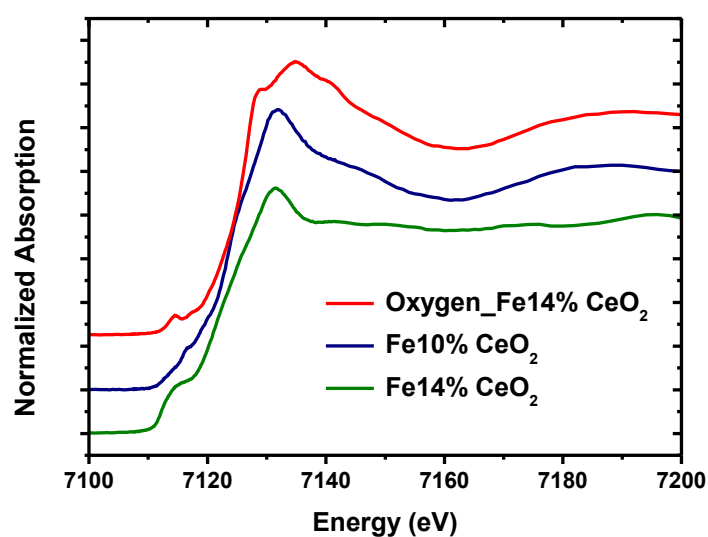


Figure V.2-3 Spectre XAS de l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂* fabriqué sous oxygène (rouge) comparé aux spectres des échantillons fabriqués sous vide.

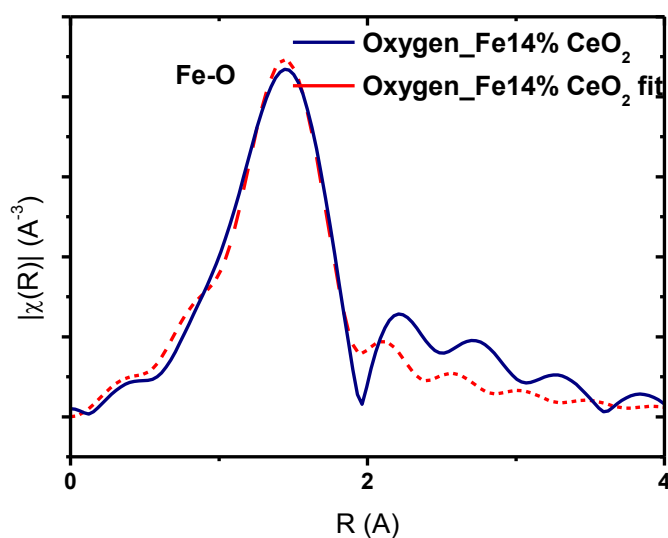


Figure V.2-4 Ajustement de la transformée de Fourier de l'EXAFS pour l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂* avec la première sphère de coordination.

L'analyse de l'EXAFS donne deux distances Fe-O (Tableau V.2-3). En effet au sein d'une sphère de coordination on compte les atomes du même type, le nombre de voisins dans la première sphère sera la somme des oxygènes qui se trouvent à ces distances. La somme du nombre de voisins est égale à 4.5. La deuxième sphère de coordination est peu visible et difficilement ajustable (Figure V.2-4) ce qui veut dire qu'elle est très désordonnée ou n'existe pas. Il n'est donc pas possible de dire que cette structure correspond au composé de type CeFeO_3 qui est une structure pérovskite avec comme prototype de structure cristalline celle

orthorhombique de GdFeO_3 ⁸ où les atomes de fer se trouvent dans les sites octaédriques, et qui contient les atomes de Gd dans la deuxième sphère de coordination ⁹. Néanmoins, en microscopie (Figure V.2-5) on voit des objets de diverses tailles qui ne semblent pas contenir que du fer. Compte tenu de leur grande taille et de la dispersion des tailles, ceux-ci ne semblent pas être des nanofils.

Tableau V.2-3 Paramètres structuraux de la première sphère de coordination contenant les atomes d'oxygène trouvés pour l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂*.

	FeO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	<i>Oxygen_Fe14%CeO₂</i>
R (Å)	2.13±0.07	1.94±0.02	1.89±0.01	1.89±0.02	1.84±0.03
		2.05±0.02	2.06±0.02	2.06±0.02	1.95±0.01
N	6	3	4*0.65	4*0.65	1.8±0.3
		3	6*0.35	6*0.35	2.7±0.3
σ^2 (Å ²)	0.032±0.004	0.015±0.008	0.016±0.006	0.012±0.002	0.016±0.006
		0.015±0.008	0.015±0.004	0.013±0.002	0.008±0.004

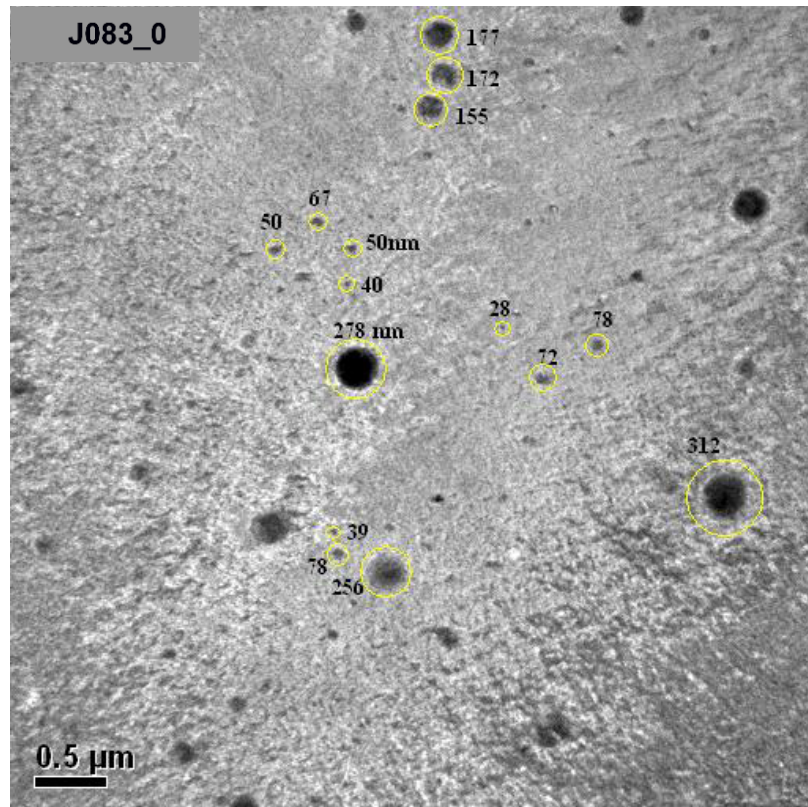


Figure V.2-5 Vue plane TEM de l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂*.

Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques de l'échantillon *Oxygen_Fe14%CeO₂* ont été effectuées en configuration perpendiculaire à 10 K, 50 K et 300 K et parallèle à 10 et 50K (Figure V.2-6). Ces cycles sont fermés même à des températures aussi basses que 10K et isotropes d'un point de vue magnétique. Plusieurs interprétations sont possibles. L'isotropie magnétique peut résulter d'une géométrie sphérique des nano-objets magnétiques. Une image de microscopie électronique en transmission d'une section transverse de l'échantillon serait déterminante, mais n'a pas encore été réalisée. Les cycles se superposent indépendamment de la température, avec une même valeur d'aimantation à saturation. Cette réponse peut être interprétée par un retournement cohérent de nano-objets ferromagnétiques à très haute température de Curie et sans interactions entre eux. En quelque sorte un système super-paramagnétique avec une température de blocage très basse.

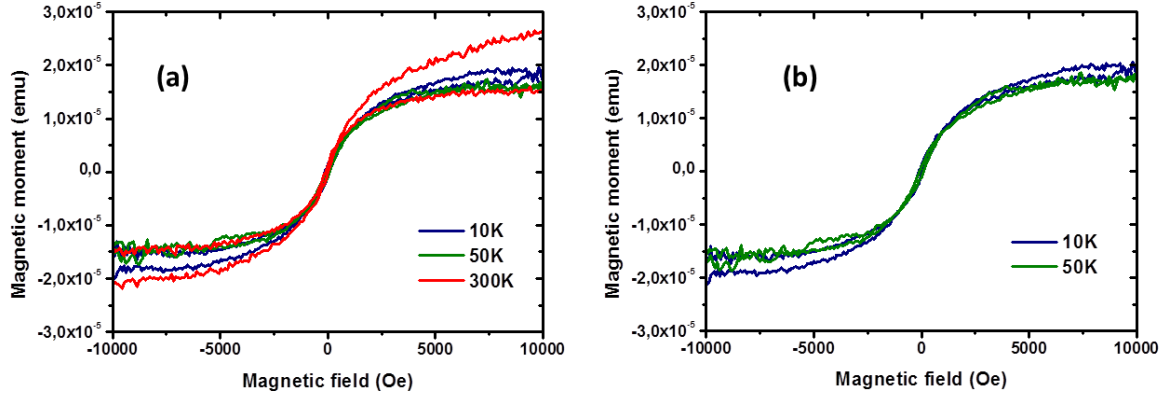


Figure V.2-6 Cycles magnétiques de l'échantillon Oxygen_Fe14%CeO₂ mesurés avec un champ magnétique appliqué (a) perpendiculairement et (b) parallèlement au plan du substrat.

V.3 SrTiO₃ dopé au fer

V.3.1 Croissance sous vide

Mesures XAS

Les trois échantillons fabriqués sous vide montrent des spectres XAS quasiment identiques (Figure V.3-1). L'EXAFS et la TF de l'EXAFS de l'échantillon *Fe10%STO'* sont pourtant légèrement différents en amplitude (Figure V.3-2). D'après le fit par combinaison linéaire de l'EXAFS ces spectres correspondent à 43% de FeO plus 57% de fer métallique (Figure V.3-3). Néanmoins, l'ajustement de la partie XANES n'est pas aussi bon avec cette composition (Figure V.3-1, violet). L'analyse de l'EXAFS des échantillons *Fe14%STO'_1*, *Fe14%STO'_2* et *Fe10%STO'* et les nombres de coordination dans le (Tableau V.3-1) tiennent déjà compte des fractions de fer métallique et de FeO trouvées par les fits linéaires du XANES. Ainsi pour la partie qui correspond à l'oxyde, l'analyse donne un nombre de voisins-oxygènes (4.1 ± 1.8 , 4.7 ± 1.5 et 4.3 ± 1.7) et aussi des valeurs de la première distance (2.04 ± 0.06 , 2.04 ± 0.04 et 2.05 ± 0.04) diminués par rapport à la structure FeO (6 et 2.13 ± 0.07 , respectivement) (Tableau V.3-1). Comme déjà vu pour le nano-CoO, ces valeurs pourraient suggérer l'existence d'une phase nano-FeO riche en défauts. Nous avons déjà vu l'existence de nano-phase d'oxyde pour le CoO (Chapitre 3, ¹⁰). Le FeO présent en nano-phase et ayant donc une symétrie à longue distance différente de FeO massif pourrait expliquer le manque de précision sur l'ajustement du XANES avec FeO massif. Dans le Tableau V.3-2 sont résumés les paramètres structuraux de la deuxième sphère de coordination qui contient les atomes de fer pour échantillons *Fe14%STO'_1*, *Fe14%STO'_2* et *Fe10%STO'* correspondants. On voit que la distance caractéristique de cette sphère est très proche à la première distance de α -Fe.

Cette distance est bien différente des distances Fe-Fe dans les références des oxydes. Parmi les échantillons fabriqués sous vide, il y en a un dont la matrice est texturée (*Fe14%STO'_2*), mais contrairement au cas de CeO_2 cela n'implique pas de différence en XAS. En microscopie électronique en transmission, on observe en vue plane des objets de taille assez petite de section ronde ou elliptique. Deux hypothèses peuvent alors être émises sur ces vues en coupe elliptiques : des objets de section droite (perpendiculaire à l'axe principal du cylindre) elliptiques, ou bien des cylindres de section ronde mais penchés. Une vue TEM en coupe est à réaliser pour élucider la question. La densité de ces objets est faible (3-5%), bien plus petite que le pourcentage nominal de fer dans les échantillons (10-14%). La distribution de taille des objets n'est pas très petite pour l'échantillon *Fe14%STO'_2* (les objets observés varient entre $4 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ et $7 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) elle est encore plus serrée pour le *Fe10%STO'* ($2.5 \text{ nm} \times 3.4 \text{ nm}$ et $3.7 \text{ nm} \times 4.7 \text{ nm}$). Avec ces paramètres les objets observés pourraient être des nanofils (Figure V.3-4).

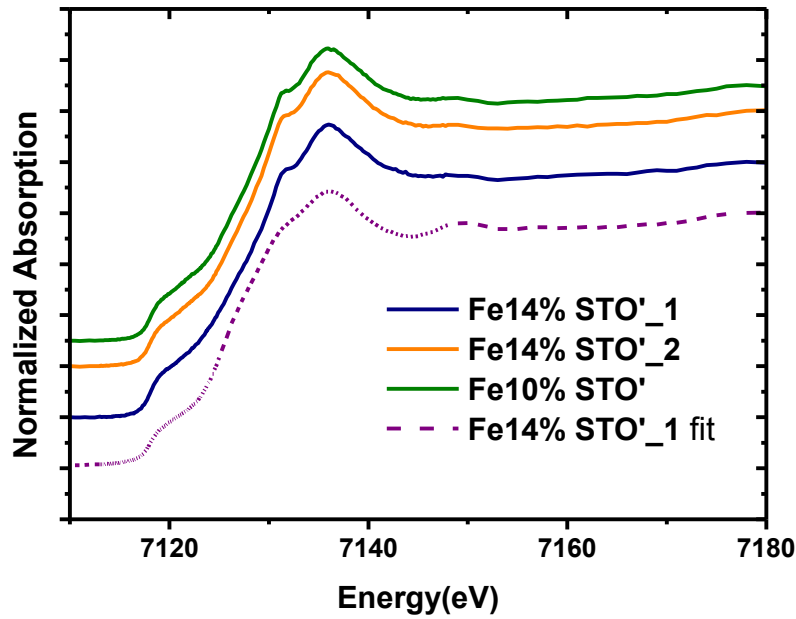


Figure V.3-1 Spectres XANES des échantillons *Fe14%STO'_1* (bleu), *Fe14%STO'_2* (orange) et *Fe10%STO'* (vert) et l'ajustement de XANES du 80 avec 43% de FeO plus 57% de fer métallique (violet).

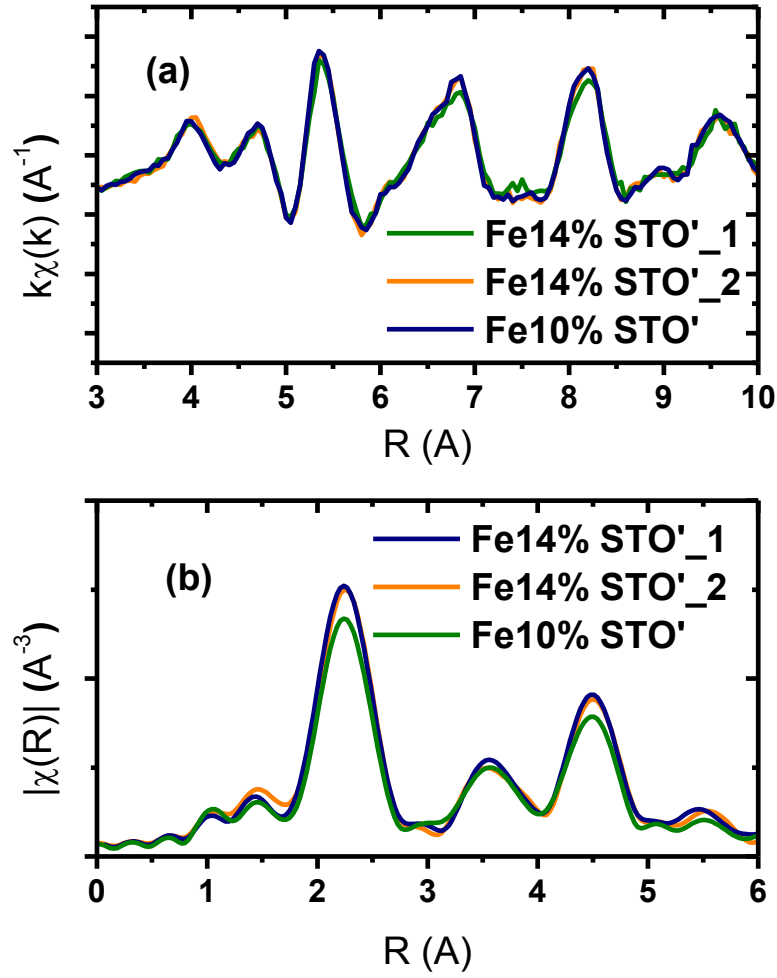


Figure V.3-2 Comparaison des (a) EXAFS et (b) TF d'EXAFS des échantillons Fe14%STO'_1 (bleu), Fe14%STO'_2 (orange) et Fe10%STO' (vert).

Tableau V.3-1 Paramètres structuraux de la première sphère de coordination contenant les atomes d'oxygène trouvés pour les échantillons Fe14%STO'_1, Fe14%STO'_2 et Fe10%STO'.

	FeO	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe14%STO'_1	Fe14%STO'_2	Fe10%STO'
R ($\text{\AA}$)	2.13 $\pm$ 0.07	1.94 $\pm$ 0.02 2.05 $\pm$ 0.02	1.89 $\pm$ 0.01 2.06 $\pm$ 0.02	1.89 $\pm$ 0.02 2.06 $\pm$ 0.02	2.04 $\pm$ 0.06	2.04 $\pm$ 0.04	2.05 $\pm$ 0.04
N	6	3 3	4*0.65 6*0.35	4*0.65 6*0.35	4.1 $\pm$ 1.8	4.7 $\pm$ 1.5	4.3 $\pm$ 1.7
σ^2 ($\text{\AA}^2$)	0.032 $\pm$ 0.004	0.015 $\pm$ 0.008 0.015 $\pm$ 0.008	0.016 $\pm$ 0.006 0.015 $\pm$ 0.004	0.012 $\pm$ 0.002 0.013 $\pm$ 0.002	0.016 $\pm$ 0.009	0.012 $\pm$ 0.006	0.015 $\pm$ 0.008

Tableau V.3-2 Paramètres structuraux de la deuxième sphère de coordination contenant les atomes de fer trouvés pour les échantillons *Fe14%STO'_1*, *Fe14%STO'_2* et *Fe10%STO'*.

	Fer massif	FeO	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	<i>Fe14%STO'_1</i>	<i>Fe14%STO'_2</i>	<i>Fe10%STO'</i>
R (Å)	2.52±0.01	3.08±0.03	2.95±0.03	2.99±0.01	2.50±0.06	2.51±0.04	2.49±0.05
N	8	12	4	6	4.0±1.8	4.1±1.3	4.1 ±1.9
σ^2 (Å ²)	0.006±0.002	0.019±0.002	0.003±0.001	0.016±0.02	0.025±0.001	0.022±0.003	0.023±0.008

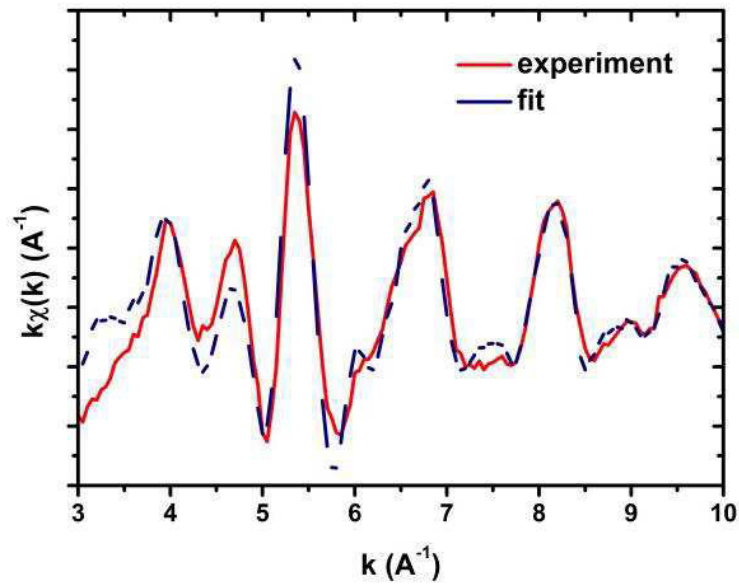


Figure V.3-3 Ajustement de l'EXAFS de l'échantillon *Fe14%STO'_1* avec 43% de FeO plus 57% de fer métallique

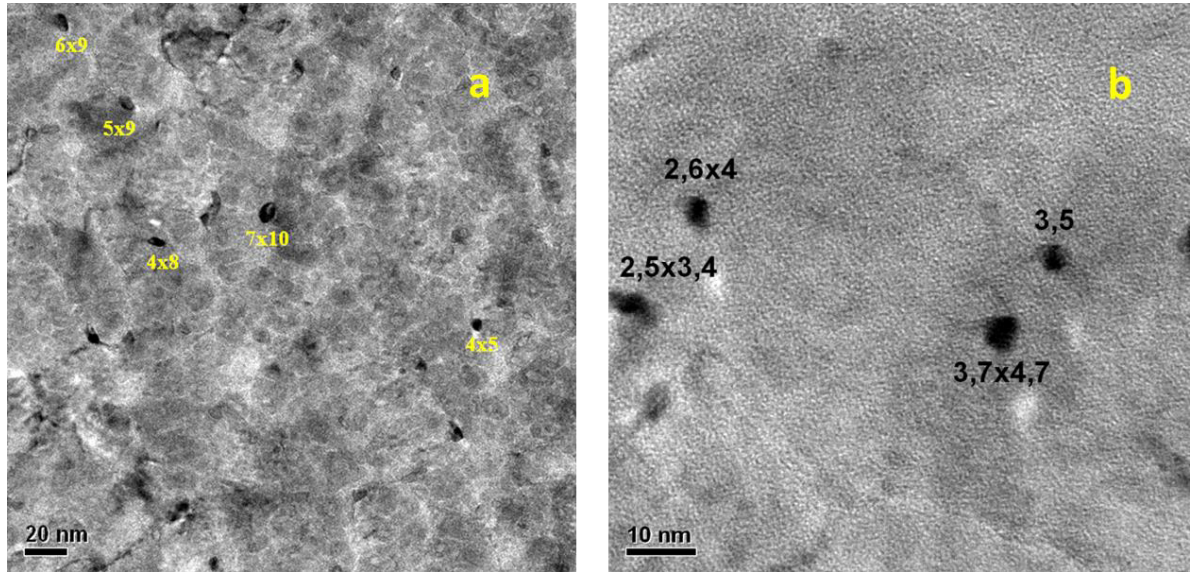


Figure V.3-4 Images TEM en vue plane du dessus de l'échantillon (a) $Fe14\%STO'_2$ et (b) $Fe10\%STO'$

Mesures magnétiques

Les cycles magnétiques de l'échantillon $Fe14\%STO'_1$ mesurés à 10 K, 20 K, 50 K et 100 K (Figure V.3-5) en configuration de champ magnétique appliqué parallèle et perpendiculaire au plan du substrat, montrent que cet échantillon a une réponse ferromagnétique anisotrope avec l'axe d'aimantation facile perpendiculaire au plan du substrat. Cela est probablement le signe de la présence d'objets allongés perpendiculairement au substrat ce qui est en accord avec les mesures TEM qui mettent en évidence dans le plan de l'échantillon des objets ronds de quelques nanomètres en diamètre. En même temps, la forme des cycles magnétiques est dite « wasp-waisted » ce qui est le signe de deux populations magnétiques avec des champs coercitifs différents.

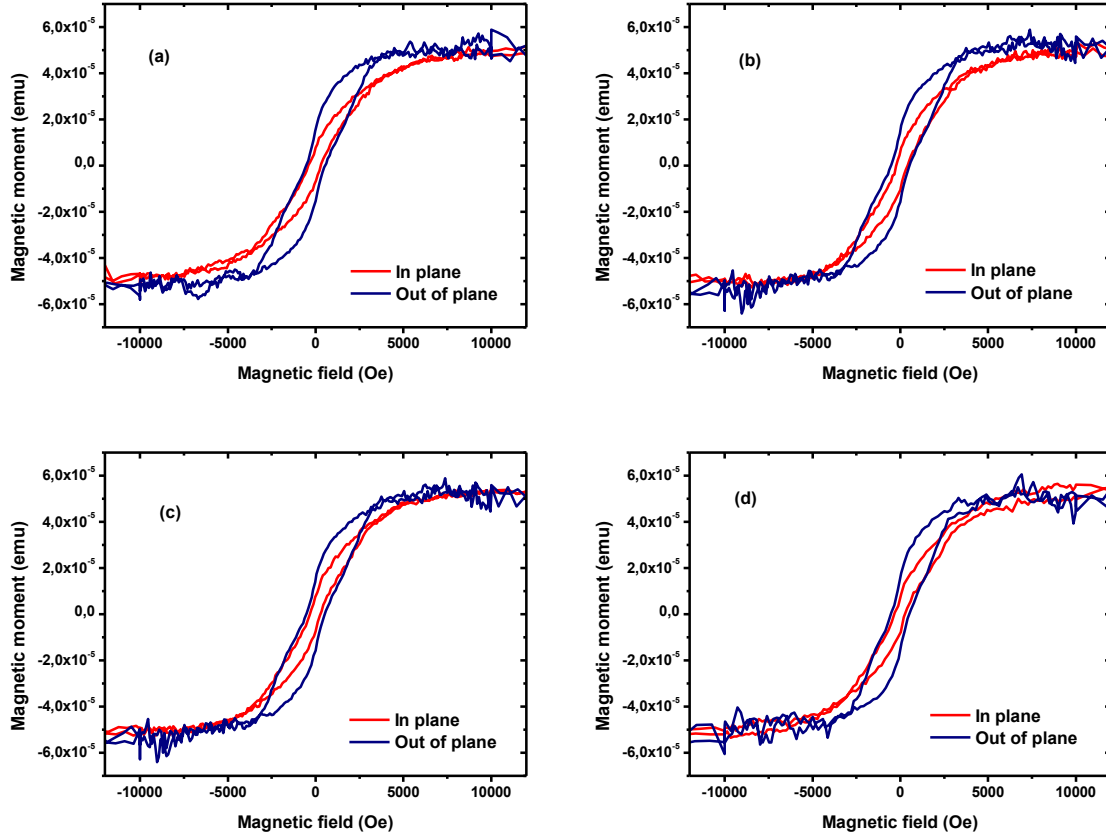


Figure V.3-5 Cycles magnétiques de l'échantillon *Fe14%STO'1* mesurés à (a) 10 K, (b) 20 K, (c) 50 K et (d) 100 K.

L'échantillon *Fe14%STO'2* mesuré dans les configurations perpendiculaire et parallèle à 10 K, 50 K, 100 K et 300K montre le même type de réponse ferromagnétique et anisotrope (Figure V.3-6). Les cycles ont comme dans le cas du *Fe14%STO'1* une forme caractéristique de deux populations magnétiques différentes. L'échantillon reste ferromagnétique au-delà de 300 K. A cette température, la réponse ferromagnétique de la population avec le champ coercitif plus grand disparaît (Figure V.3-6d.).

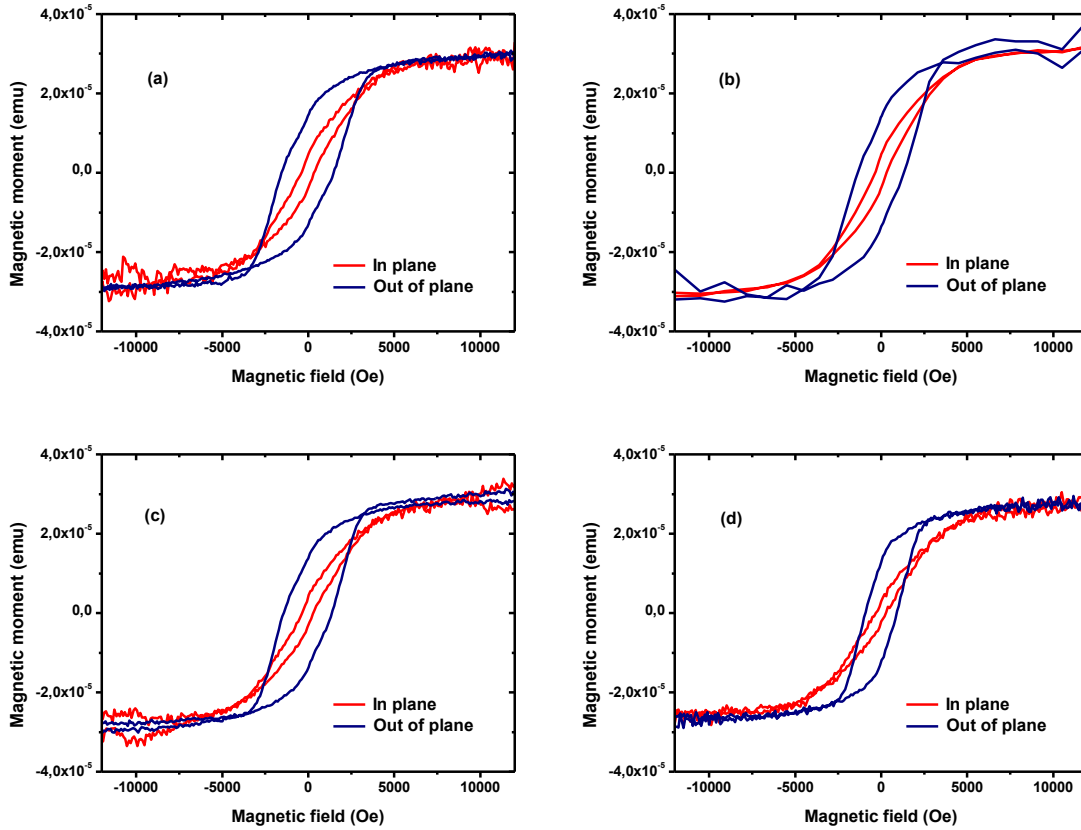


Figure V.3-6 Cycles magnétiques de l'échantillon $\text{Fe}_{14}\%\text{STO}'_2$ mesurés à (a) 10 K, (b) 50 K, (c) 100 K et (d) 300 K.

V.3.2 Croissance sous oxygène

Mesures XAS

Le spectre XAS de l'échantillon fabriqué sous oxygène est présenté sur la Figure V.3-7. Il ne correspond pas à une combinaison linéaire des spectres de références. L'analyse de l'EXAFS (Figure V.3-8) donne des paramètres résumés dans le Tableau V.3-3. Le nombre d'oxygènes dans la première sphère de coordination du fer est proche de 5. La deuxième sphère de coordination plus visible que dans d'autres échantillons, est ajustable (Tableau V.3-4) et contient, d'après le meilleur ajustement de l'EXAFS les atomes de titane au nombre proche de 4 ce qui pourrait suggérer que les atomes de fer forment une structure avec une composition de type $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$. Néanmoins, le XANES ne correspond ni à celui de l'ilménite (FeTiO_3) massive (Figure V.3-9)¹¹ ni à celui de l'ulvöspinel (Fe_2TiO_4) (Figure V.3-10). Plusieurs explications sont possibles sans que l'on puisse à ce stade trancher. La composition complexe de la matrice $\text{STO}'=\text{STO}$ avec du baryum, peut affecter la composition de cette nouvelle phase. Le fait qu'il ne soit pas possible de résoudre les sphères

de coordination au-delà de la deuxième, laisse aussi suspecter un fort désordre, qui affecte la symétrie et la forme de XANES en conséquence.

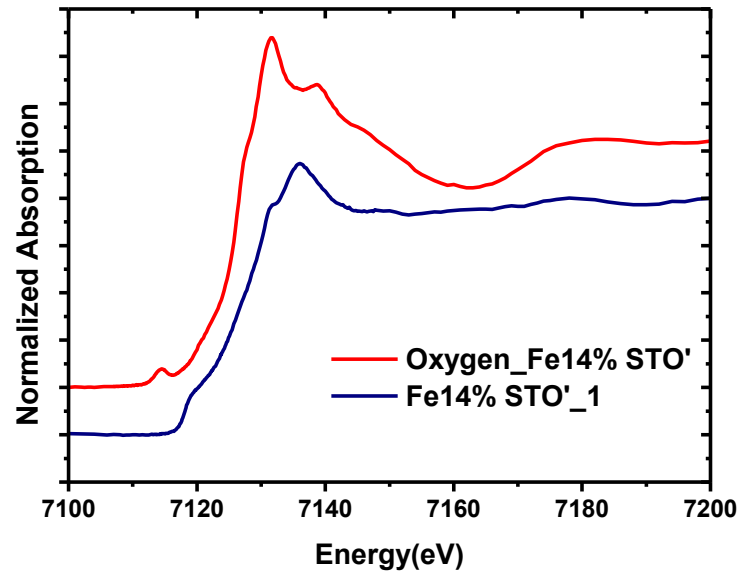


Figure V.3-7 Comparaison des spectres XAS de l'échantillon *Oxygen_Fe14%STO'* fabriqué sous oxygène et de l'échantillon *Fe14%STO'_1* fabriqué sous vide.

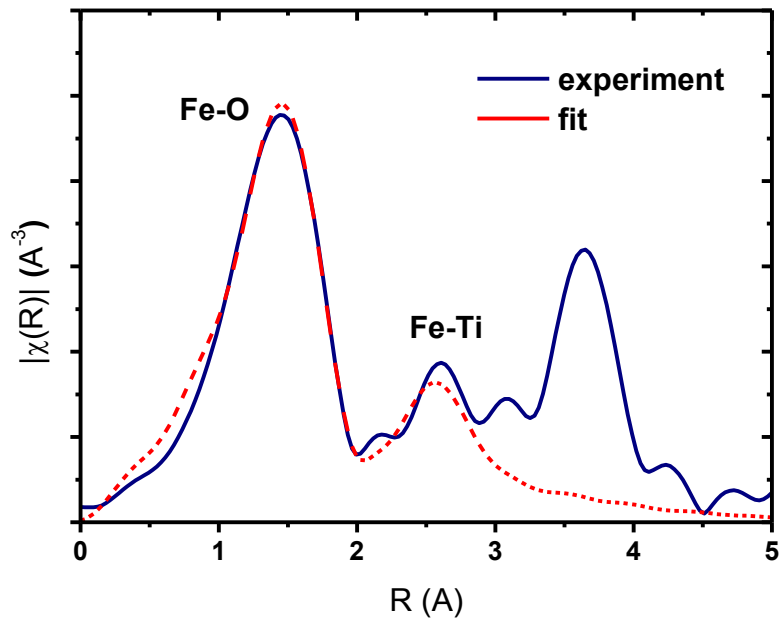


Figure V.3-8 Ajustement de TF du spectre EXAFS de l'échantillon *Oxygen_Fe14%STO'* avec deux sphères de coordination.

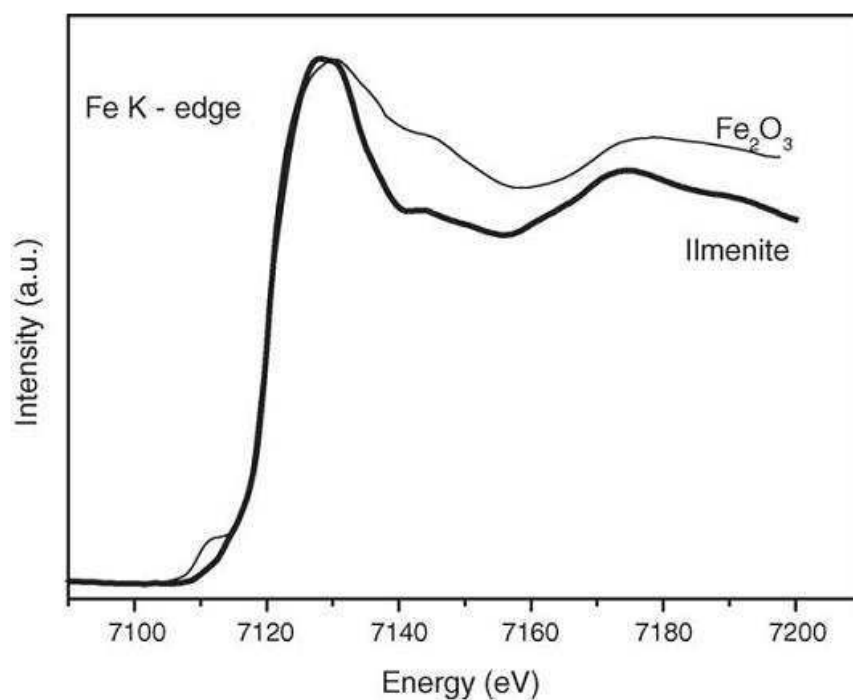


Figure V.3-9 Comparaison des spectres XAS au seuil K de fer de Fe_2O_3 et d'Ilménite (FeTiO_3). D'après ¹¹.

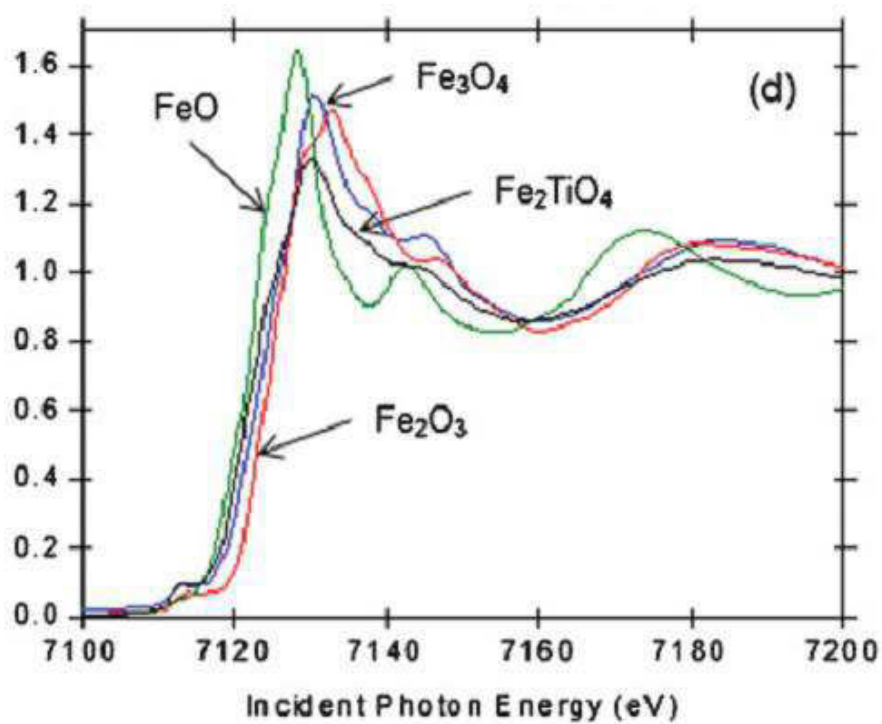


Figure V.3-10 Comparaison des spectres XAS au seuil K de fer de FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et d'ulvöspinel (Fe_2TiO_4). D'après ¹².

Tableau V.3-3 Paramètres structuraux de l'échantillon *Oxygen_Fe14%STO'*.

	FeO	α -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	<i>Oxygen_Fe14%STO'</i>
R (Å)	2.13±0.07	1.94±0.02	1.89±0.01	1.89±0.02	1.98±0.02
		2.05±0.02	2.06±0.02	2.06±0.02	
N	6	3	4*0.65	4*0.65	4.8±0.6
		3	6*0.35	6*0.35	
σ^2 (Å ²)	0.032±0.004	0.015±0.008	0.016±0.006	0.012±0.002	0.013±0.002
		0.015±0.008	0.015±0.004	0.013±0.002	

Tableau V.3-4 Paramètres structuraux des deux sphères de coordination de l'échantillon *Oxygen_Fe14%STO'*.

Couche	Paramètres	Valeurs
Fe-O	N	4.8±0.6
	σ (Å ²)	0.013±0.002
	R (Å)	1.98±0.02
Fe-Ti	N	3.03±0.02
	σ (Å ²)	0.016±0.003
	R (Å)	3.011±0.005

Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques effectuées à 10 K, 20 K, 50 K, 100 K et 300K avec le champ magnétique perpendiculaire et à 10 K et 20 K avec le champ parallèle au plan du substrat (Figure V.3-11) montrent des cycles fermés. Comme dans le cas de l'échantillon

Oxygen_Fe14%CeO₂ cette réponse, compte du bruit de mesure et de l'incertitude sur la normalisation, est identique pour les deux configurations et à toutes les températures. La non-diminution de l'aimantation à saturation entre 10 K et 300 K laisse présager des températures de Curie très élevées sur des objets ferromagnétiques à retournement d'aimantation cohérente ultra-douce (champ coercitif < 10 Oe). En quelque sorte un système super-paramagnétique avec une température de blocage très basse.

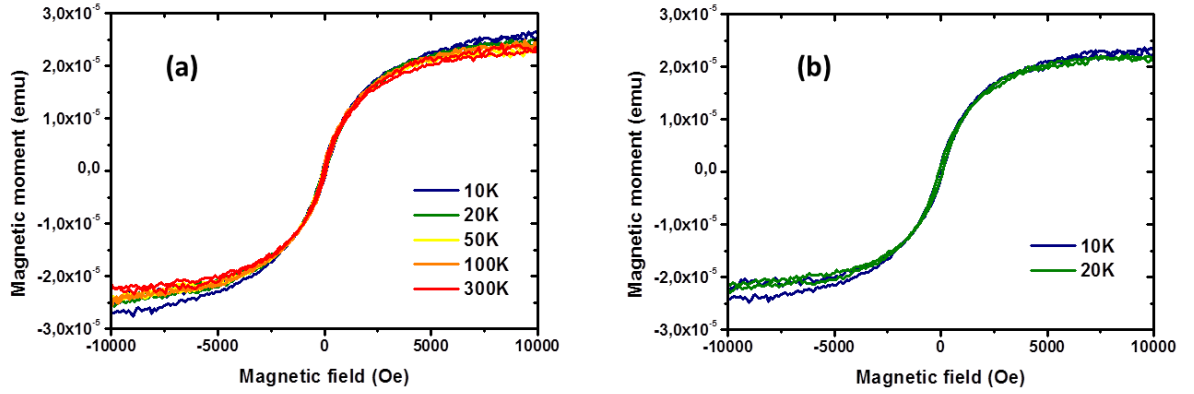


Figure V.3-11 Cycles magnétiques de l'échantillon *Oxygen_Fe14%STO'* mesurés (a) perpendiculairement et (b) parallèlement au plan du substrat.

Conclusion

Pour la croissance sous vide des échantillons au CeO₂, nous avons obtenu deux structures différentes. La première est une phase inconnue désordonnée avec un nombre de premiers voisins très petit, la deuxième est un mélange de 0.62 de fer métallique et 0.38 de Fe₃O₄ qui peuvent exister soit sous la forme de phases séparées, soit présenter un système de type cœur-coquille. Des nanofils n'ont pas été obtenus d'après les vues planes de microscopie électronique en transmission. Il faut compléter par une étude en magnétométrie (avec notamment des refroidissements sous champ magnétique appliqué afin de rechercher un couplage d'échange interfacial entraînant un effet "d'échange bias") pour tirer des conclusions sur ce système.

Dans le cas de la matrice de STO' avec croissance sous vide, contrairement à CeO₂ les trois échantillons fabriqués à la même température mais avec des séquences de tirs PLD différentes ont la même structure. Ces échantillons sont magnétiquement anisotropes avec un axe d'aimantation facile perpendiculaire au plan du substrat. De plus les images TEM en vue plane de ces échantillons mettent en évidence des objets ronds de taille nanométrique qui pourraient être des nanofils vus en coupe. D'après le XAS ces échantillons contiennent 57% de fer métallique et 43% de FeO.

Pendant la croissance sous oxygène pour les deux matrices, on obtient des structures avec une réponse ferromagnétique ultra-douce (avec un champ coercitif < 10 Oe), et une aimantation à saturation qui ne décroît pas entre 10K et 300K. Cette réponse peut être interprétée par un retournement cohérent de nano-objets ferromagnétiques à très haute température de Curie et sans interactions entre eux. En quelque sorte un système super-paramagnétique avec une température de blocage très basse.

Ce chapitre montre des résultats préliminaires qui devront être complétés, mais assez nouveaux. C'est pourquoi nous les avons présentés dans cette thèse.

Références

- ¹ P.M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, and L.J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 180 (2001).
- ² M. Kröll, W.J. Blau, D. Grandjean, R.E. Benfield, F. Luis, P.M. Paulus, and L.J. de Jongh, *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 241 (2002).
- ³ L. Mohaddes-Ardabili, H. Zheng, S.B. Ogale, B. Hannoyer, W. Tian, J. Wang, S.E. Lofland, S.R. Shinde, T. Zhao, Y. Jia, L. Salamanca-Riba, D.G. Schlom, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **3**, 533 (2004).
- ⁴ F. Walz, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R285 (2002).
- ⁵ A. Mitra, J. Mohapatra, S.S. Meena, C.V. Tomy, and M. Aslam, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19356 (2014).
- ⁶ V.N. Nikiforov, Y.A. Koksharov, S.N. Polyakov, A.P. Malakho, A.V. Volkov, M.A. Moskvina, G.B. Khomutov, and V.Y. Irkhin, *J. Alloys Compd.* **569**, 58 (2013).
- ⁷ C. Terrier, M. Abid, C. Arm, S. Serrano-Guisan, L. Gravier, and J.-P. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **98**, 086102 (2005).
- ⁸ P. Villars, [Http://materials.springer.com](http://materials.springer.com) (n.d.).
- ⁹ S. Geller, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
- ¹⁰ F. Zheng, S. Alayoglu, J. Guo, V. Pushkarev, Y. Li, P.-A. Glans, J. Chen, and G. Somorjai, *Nano Lett.* **11**, 847 (2011).
- ¹¹ M. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, M. Jablonski, A. Wolska, R. Minikayev, W. Paszkowicz, A. Przepiera, Z. Spolnik, and R.V. Grieken, *J. Alloys Compd.* **401**, 281 (2005).
- ¹² C.I.P. T. C. Droubay, *Phys Rev B* **84**, (2011).

Conclusions et perspectives

Cette thèse a porté sur les études structurales et magnétiques de nanofils ferromagnétiques et fait partie du projet de recherche « programme blanc » financé l'Agence Nationale pour la Recherche intitulé "EMA" (Embedded Magnetic Nanowires ». Nous avons pu voir que par PLD il est possible de fabriquer des nanofils de très faibles diamètres ainsi bien de Co, de Ni que des alliages CoNi avec des proportions ajustables. A l'aide de la spectroscopie XAS couplée avec les mesures magnétiques par VSM nous avons pu déterminer la structure et les propriétés de ces systèmes ainsi que de suivre l'effet des traitements thermiques sur celles-ci.

Nous avons montré que les nanofils de cobalt dans la matrice de CeO_2 sont métalliques avec des traces éventuelles de CoO en proportion qui ne dépasse pas 5%. En utilisant l'ensemble des mesures XAS et VSM, nous avons pu distinguer les phases cristallines *hcp* et *fcc* de cobalt dans les nanofils. Aucune transition entre ces deux phases n'a été observée pendant les traitements thermiques sous vide et ceci est peut-être dû à l'interaction avec la matrice CeO_2 qui entoure les nanofils. La matrice quant à elle, reste stable pendant les traitements thermiques.

Les traitements thermiques d'oxydation/réduction ont été effectués sur les échantillons au cobalt à des pressions d'oxygène diverses pour explorer la stabilité des systèmes et pour pouvoir moduler leurs propriétés. A la pression atmosphérique le traitement thermique produit l'oxydation du cobalt jusqu'à Co_3O_4 . Cette forme se réduit difficilement et une fois réduite, le Co reste instable à l'air. A une pression moyenne (0.05 mbar) nous observons l'apparition d'une nano-phase de CoO avec une coordination réduite Co-O. Cette oxydation est réversible sous un simple traitement sous vide. A basse pression (10^{-4} mbar) le cobalt ne s'oxyde pas. En montant la pression jusqu'à 0.01 mbar nous obtenons une contribution de CoO massif qui se réduit sous vide. Ainsi, le nano-CoO apparait dans une fenêtre très étroite de pression d'oxygène.

Les nanofils de cobalt montrent une anisotropie magnétique avec l'axe facile d'aimantation perpendiculaire au plan du substrat et parallèle à l'axe géométrique des nanofils. Cette anisotropie est due à la contribution dominante de l'anisotropie de forme.

Pendant le traitement d'oxydation (à 0.05 mbar) / réduction qui apparait en analyse XAS comme réversible. Cependant ses propriétés magnétiques, comme observé par VSM. Ce changement se traduit par l'apparition de deux populations magnétiques avec des champs coercitifs différents et par l'apparition d'effet d'*exchange-bias*, associé à l'interaction d'échange interfaciale entre une phase antiferromagnétique (ou très très faiblement

ferromagnétique) avec un champ coercitif relativement fort et une phase ferromagnétique à plus faible champ coercitif. Le traitement d'oxydation/réduction est donc un outil pour moduler les propriétés des nanofils étudiés. En ce qui concerne la température de Curie des nanofils de cobalt, elle est très proche de celle du cobalt massif malgré la taille nanométrique des objets. Ce résultat est en contradiction avec les études sur nanoparticules ferromagnétiques métalliques sphériques et les études sur des films ultraminces (systèmes 2D) et doit être approfondi notamment d'un point de vue théorique sur ces nano-objets 1D.

Le XAS montre que les nanofils de nickel sont métalliques. Les trois échantillons fabriqués avec CeO_2 comme matrice présentent des spectres XANES correspondant bien à la feuille de Ni métallique de référence. Le dernier échantillon fabriqué dans STO est anisotrope et montre des spectres différents des trois autres échantillons. L'échantillon en matrice SrTiO_3 montre une anisotropie des spectres pour une incidence de faisceau de rayon X parallèle au plan du substrat et le long de l'axe des nanofils. Les valeurs de N sont particulièrement diminuées par rapport à ceux du nickel massif, ce qui est la marque de la taille nanométrique des objets. D'autre part les valeurs de R dans le plan du substrat et le long des nanofils sont légèrement différentes et nous permettent d'émettre l'hypothèse d'une elongation assez importante de l'ordre de 1.7%. D'après les calculs FeFF, cette déformation est l'une des sources d'anisotropie des spectres XAS.

Les mesures magnétiques des nanofils de nickel montrent que la température de Curie est très proche à celle de Ni massif ce qui est en contradiction avec la littérature existante qui décrit des systèmes des nanofils dans l'alumine. L'origine de cette contradiction n'est pas encore comprise et nécessite une étude théorique plus approfondie de nos systèmes en tenant compte de la cristallinité fine des nanofils.

Les nanofils d'alliages CoNi ont été étudiés en fonction des proportions de Co et Ni. La contribution du nickel dans ce cas, joue sur la structure des nanofils en stabilisant la phase *fcc* du cobalt ce qui est vu par XAS. Dans le cas des nanofils ultraminces on remarque une anisotropie de XANES qui a été simulée à l'aide de FeFF. Cette anisotropie est due principalement à l'effet de taille, mais sans exclure une distorsion de la maille selon l'axe de croissance.

Récemment les essais de fabrication de couches minces de CeO_2 et de SrTiO_3 dopés au fer ont été effectués. Bien que l'on se soit rendu compte que très récemment que la matrice STO contient aussi du barium (provenant de la cible PLD de composition non nominale), il semble que les nanofils peuvent exister dans cette matrice de STO' ce qui n'est pas le cas pour CeO_2 . L'analyse des spectres XAS de ces échantillons se complique dû aux nombreuses structures oxydes de fer qui peuvent coexister.

Les études XAS de ces nombreux systèmes de nanofils en matrice, associées aux mesures de magnétométrie, qui ont été réalisées au cours de cette thèse ont permis de découvrir de nombreux aspects nouveaux des nanofils ferromagnétiques dans les matrices de STO et de CeO₂. Ceux-ci doivent être complétés par des mesures de dynamique de retournement de type résonance ferromagnétique. Il reste encore des choses à comprendre, notamment l'origine de la non-diminution de la température de Curie.

Au-delà de ce travail de thèse, dans une logique d'électronique de spin, une perspective de transport électronique mésoscopique sur un seul nanofil ferromagnétique de très faible diamètre (quelques nanomètres) peut être envisagée, car la longueur des nanofils en général est de la centaine de nanomètres. Il faudra alors déposer les nanofils auto-organisés en matrice sur substrat de SrTiO₃ conducteur et contacter électriquement un fil en surface.